Conception raisonnée de catalyseurs bifonctionnels : élaboration de catalyseurs Pt0/zéolithe-Alumine

Olfa Ben Moussa

▶ **To cite this version:**

Olfa Ben Moussa. Conception raisonnée de catalyseurs bifonctionnels : élaboration de catalyseurs Pt0/zéolithe-Alumine. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066700 . tel-01629059

HAL Id: tel-01629059

https://theses.hal.science/tel-01629059

Submitted on 6 Nov 2017

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 de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Ecole Doctorale de Physique et Chimie des Matériaux - ED 397

Laboratoire de Réactivité de Surface / Laboratoire chimie de la matière condensée de Paris

Conception raisonnée de catalyseurs bifonctionnels : Elaboration de catalyseurs Pt^0/zéolithe-Alumine

Par Olfa BEN MOUSSA

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par Mme. Juliette Blanchard

Soutenance prévue le 4 novembre 2016 devant le jury composé de :

M. Y. Pouilloux (U. Poitiers)	Professeur	Rapporteur
Mme. N. Essayem (IRCELyon)	Directeur de recherche	Rapporteur
Mme. C. Louis (UPMC)	Directeur de Recherche	Examinateur
M. M. Digne (IFPEn)	Ingénieur IFPEn	Examinateur
M. O. Durupthy (UPMC)	Maître de conférences	Co-directeur de thèse
Mme. J. Blanchard (UPMC)	Chargée de Recherche	Directeur de thèse
Mme. C. Sayag (UPMC)	Maître de conférences	Invitée

Résumé

Les catalyseurs bifonctionnels pour l'hydrocraquage nécessitent à la fois des sites acides de Brønsted et des sites métalliques. L'intimité entre sites acides et sites métalliques peut donc influer sur l'activité et la sélectivité de la réaction. Nous nous sommes proposés d'explorer l'effet de la distance sites métalliques-sites acides sur la conversion du n-heptane en concevant des catalyseurs à base de platine supportés sur des nanostructures alumine-zéolithe. Pour cela, nous avons étudié la synthèse de suspensions colloïdales nanométriques de zéolithes NaY (20 nm) beta (30 nm), ZSM-5 (50 nm). Des matériaux composites ont ensuite été préparés, soit par synthèse directe en présence d'un support, soit par mise en contact de ces suspensions colloïdales (dans les conditions appropriés de pH) avec des suspensions de boehmite (se transformant en γ-alumina par calcination). Des composites cœur-zéolithe@couronne(alumine) ont ainsi été obtenus. Les particules de platine ont été par la suite sélectivement formées sur les domaines alumine ou zéolithe de ces composites en utilisant le précurseur approprié de platine dans un domaine de pH adapté (pH=5-8). Les catalyseurs ainsi préparés ont été comparés à d'autres catalyseurs pour lesquels la distance entre sites acides et sites métalliques varie entre le nm et le μm, pour former une série de catalyseurs avec des distances métal-acide et des accessibilités aux sites différentes. L'étude catalytique a permis de conclure que l'amélioration de l'accessibilité aux sites actifs (Pt^0/Alumine-nanozéolithe) améliore la sélectivité a vers les produits d'isomérisation, alors que la distance ne joue un rôle inhibiteur que quand elle atteint une échelle de plusieurs μm.

Mots clés : Synthèses de nanozéolithes, suspensions colloïdales, hétérocoagulation, composite cœur-coquille, catalyse bifonctionnelle, conversion n-heptane.

Abstract

Bifunctional hydrocracking catalysts require both Brønsted acid sites and metal sites. Hence, the intimacy between acid sites and metal sites can influence the activity and selectivity of the reaction. We intended to explore the effect of metal sites-acid sites distance on the conversion of n-heptane by designing platinum catalysts supported on alumina-zeolite nanostructures. For this, we studied the synthesis of nanoscale colloidal suspensions of zeolite NaY (20 nm) beta (30 nm), ZSM-5 (50 nm). Composite materials were then prepared either by direct synthesis in the presence of a support, or by contacting these colloidal suspensions (at appropriate pH conditions) with suspensions of boehmite (turning into γ-alumina by calcination). Zeolite-core@alumina-crown composite crown) were thus obtained. The platinum particles were thereafter selectively formed on the alumina or zeolite domains of these composites using the appropriate precursor of platinum in a suitable pH range (pH = 5-8). The thus-prepared catalysts were compared with other catalysts, for which the distance between the acid sites and the metal sites varies between nm and μm scales, to form a series of catalysts with variable acid-metal distances and accessibilities. Catalytic study concluded that improving accessibility to the active sites (Pt0 / Alumina-nanozéolithe) improves the selectivity to isomerization, while the distance plays an inhibitory role only when it reaches a scale of several microns.

Keywords : Nanozeolites synthesis, colloidal suspensions, heterocoagulation, core-shell composite, bifunctional catalysis, n-heptane conversion.

Remerciements

Cette thèse de Doctorat a été réalisée au sein du Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) de l'UPMC en collaboration avec le Laboratoire Chimie de la Matières Condensées de Paris (LCMCP). A ce titre, je remercie Madame Hélène Pernot directrice du LRS, Monsieur Clément Sanchez, directeur du LCMCP pour m'avoir accueilli au sein des deux laboratoires.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Madame Juliette Blanchard, chargée de recherche au LRS, qui a suivi ce travail en tant que directrice de thèse. Je tiens à le remercier de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche, et surtout pour sa disponibilité. A ce sujet je suis très reconnaissante du fait que j'étais souvent la priorité de ses activités scientifiques. Je la remercie également pour la confiance et la liberté d'initiative qu'elle m'a témoignée durant ces trois années et de m'avoir permise de participer à des congrès internationaux pour présenter mes travaux. Enfin, je lui dois beaucoup, notamment d'avoir était prête à m'aider même quand il ne s'agissait pas de science.

Le suivi de ces travaux de thèse a été assuré aussi par Monsieur Olivier Durupthy, maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), en tant que co-directeur de thèse. Je profite de ces pages « libres et personnelles » pour lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir toujours suivi avec détails l'avancée de ces travaux même si ça lui a coûté des déplacements collège de France/Ivry sur seine. Sa disponibilité, sa grande expertise scientifique ainsi que ses conseils avisés ont constitué une aide précieuse au cours de la thèse. Je lui dois beaucoup pour m'avoir mis alaise avec sa bonne humeur et son sourire qui m'ont toujours donné de l'énergie positive. Je remercie vivement Madame Céline Sayag, maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), qui malgré un détachement professionnel, a été présente au cours de ces travaux de thèse, en gardant contact avec moi et en mettant son expertise sur les tests catalytiques à mon service. J'étais aussi honorée du privilège qu'elle m'a fait dans le cadre du monitorat en me choisissant pour encadrer des étudiants de licence sur des projets durant une semaine au laboratoire. Aussi, je ne peux oublier combien elle m'a aussi donné de sa personne et de son temps pour m'écouter dans les moments les plus difficiles.

Mes remerciements vont également au Labex MATISSE pour leur support financier, mais aussi pour m'avoir donné la chance de bénéficier de deux stagiaires master dans le cadre de ma thèse. A cette occasion, je tiens à présenter un grand merci à Ilef Borghol, qui a travaillé

sur la synthèse de composites en une étape (one-pot) et Lionel Tinat, qui a travaillé sur la préparation et caractérisation des catalyseurs bifonctionnels. Tous les deux ont beaucoup contribué à la progression de ces travaux de thèse. Surtout que leur motivation et leur engagement étaient un vrai coup de pousse dans les périodes de blocages. Je leur souhaite beaucoup de courage et de réussite dans leurs thèses respectives.

Je remercie beaucoup Madame Nadine Essayem (IRCELyon) et Monsieur Yannick Pouilloux (Université de Poitier) d'une part pour l'honneur qu'ils me font d'être rapporteur de ce travail, d'autre part, pour avoir patienté et toléré mon retard pour l'envoie du manuscrit. Egalement Madame Catherine Louis et Monsieur Mathieu Digne pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Au LRS comme au LCMCP je souhaite remercier les personnes qui ont contribué à ces travaux de thèse en apportant leur expertise scientifique et technique. Je tiens en tout premier à remercier Dalil Brouri et Sandra Casale pour la réalisation des clichés de microscopie électronique même dans les délais les plus urgents. Mes remerciements vont également à Patrick Le Griel et Gervaise Mosseur pour la cryo-microscopie électronique à transmission, Mohamed Selimane et David Portehault pour m'avoir fait confiance et laissé utiliser leurs portes échantillons à fond de silicium indispensables pour mes conclusions par rapport à la cristallinité de mes zéolithes synthétisées. Je souhaite également remercier Vincent Losinho pour les traitements thermiques et Yannick Millot pour la réalisation et l'interprétation des résultats de RMN. Enfin, je souhaite remercier le personnel administratif qui m'a toujours aidé à résoudre les soucis du quotidien ; Sabine Meme pour sa bienveillance et son accueil chaleureux aussi bien à mon stage de master qu'au début de ma thèse. Annie Mettendorff pour son aide au nombre incalculable de commandes, de devis, de remboursements. Plus particulièrement je tiens à remercier Sonia M'Barek ma voisine de bureau qui, en plus de m'avoir bien guidé dans la gestion de mon dossier, est une personne qui m'a beaucoup touché par sa gentillesse, son écoute, sa patience, sa bonne humeur et qui a vraiment égaillé mes journées.

Particulièrement, je voudrais exprimer ma reconnaissance à Stanislaw Dzwigaj qui, malgré l'absence de lien professionnel, m'a beaucoup touché par ses encouragements et son soutien affectif dans les moments les plus difficiles. Scientifiquement, il m'a épaulé par des discussions constructives et ce depuis mon stage de master. D'autant plus sur le plan personnel je garde des souvenirs d'émotions, de fous rires, et beaucoup d'aventures fantastiques de notre

voyage au Brésil. J'ai également reçu beaucoup d'aide sur le plan pédagogique et académique de la part d'Hervé Portales qui, par sa gentillesse et son sens de l'humour, m'a porté beaucoup de motivation surtout quand il s'agit d'enseigner les étudiants travailleurs à des soirées de vendredi. Mes remerciements vont également à Xavier Carrier et Sophie Cassaignon pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me permettant d'enseigner au sein de leurs unités d'enseignement.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à rendre ces années de thèse vraiment spéciales et sans doute inoubliables ; mes amis du LRS qui m'ont soutenu jusqu'à la fin et avec qui on a pu partager d'agréables moments, je pense notamment à la première que j'ai rencontré à mon arrivée au LRS, Jane, une de ces rares personnes qui s'investit énormément quand il s'agit de penser aux autres, j'ai partagé avec elle humour et confidences, elle était toujours de bonne écoute et surtout de bons conseils. Malheureusement l'ironie du destin veut que nos soutenances soient programmées pour le même jour, je ne pourrai être présente pour elle et elle ne pourra être présente pour moi, mais nos pensées seront plus que jamais solidaires. Et puis Mariame, à l'égard de son attitude très directe (méchante selon certains) j'ai découvert une amie sincère et qui a vraiment un cœur énorme, elle était toujours à mes côtés prête à essuyer mes larmes et me porter beaucoup de réconfort, et c'est surement pour ces qualités que nous venons souvent se réunir dans son bureau avec Marie-Nour. Plutôt Nour-Marie (j'adore l'appeler ainsi), une amie fort sympathique qui restera pour moi la maman poule, tellement tendre, joyeuse et d'une sagesse exaltante. Et pour compléter la «dream team» je ne peux oublier Achraf, le benjamin, le gâté de la bande, j'espère qu'il ne se sentira pas seul quand les doctorants-seniors auront soutenu leurs thèses cette année. C'est d'ailleurs mon cas vis-à-vis des ex-doctorants que j'ai vu partir avec leur diplôme ; Tesnim, Camella, Chyrine, Manel, Antonio et Cédric, je ne vous oublie pas et je vous souhaite beaucoup de réussite là où vous êtes en espérant vous revoir bientôt. Enfin, je finirai par remercier une des personnes que j'aime d'un amour profond et qui doit vraiment m'aimer pour m'avoir supporté ces dernières semaines où je pense avoir été exécrable. Oui c'est bien toi Mounir, toi qui a su me remotiver dans les périodes de forte rédaction, me donner un équilibre indispensable à ma bonne humeur même dans les moments les plus critiques.

Je terminerai ces remerciements par une grande pensée pour mes parents et mes proches en Tunisie qui ont cru en moi et qui m'ont donné la force et la détermination de continuer la route de la recherche. Cette thèse, je vous la dois en grande partie et pour ça je vous remercie du fond du cœur et j'espère pouvoir vous le rendre un jour.

Introduction générale

Les catalyseurs bifonctionnels hétérogènes (acide/métal, base/métal, acide/base…) sont par essence des systèmes complexes pour lesquels l'optimisation des performances catalytiques nécessite la maîtrise de nombreux paramètres. Cependant, les études effectuées jusqu'à présent ont majoritairement porté sur deux paramètres : la nature chimique de chacun des sites et les proportions des différents sites. La distance entre sites et leur accessibilité, deux paramètres qui pourraient jouer un rôle majeur dans l'activité et/ou la sélectivité des réactions catalysées, ont, par contre été souvent laissés de côté.

Parmi les catalyseurs, bifonctionnels, les catalyseurs métal/acide jouent un rôle clé dans les procédés de raffinage et en particulier dans les réactions d'hydrocraquage et d'hydroconversion. Pour ces catalyseurs, la fonction acide est généralement apportée par une zéolithe, c'est-à-dire un aluminosilicate cristallin microporeux qui jour également le rôle de support de la phase métallique (le plus souvent des nanoparticules d'un métal noble tel que le platine).

Nous souhaitons explorer, dans le cadre de cette thèse, une **stratégie de synthèse innovante** visant au développement de **nouveaux catalyseurs bifonctionnels acide/métal** pour lesquels la **distance** entre **sites** acides et sites métalliques et l'**accessibilité** des **sites** seront modulées. La réaction que nous avons sélectionnée pour mettre en évidence l'influence de ces deux paramètres est l'hydroconversion du n-heptane à pression atmosphérique. L'hydroisomérisation d'alcanes linéaires en alcanes branchées joue en effet un rôle clé dans le raffinage. Elle est réalisée le plus souvent sur des catalyseurs composés de nanoparticules de Pt, Pd, Ir (qui apportent la fonction métallique) supportées sur zéolithe (aluminosilicates microporeux cristallins qui apportent la fonction acide). Elle nécessite, comme le montre la Figure *0-1*, l'intervention en cascade de sites métalliques et de sites acides. Sa sélectivité devrait donc dépendre de l'accessibilité de ces sites et de la proximité entre sites acides et sites métalliques (étapes de diffusion entre sites métalliques et sites acides).

L'approche que nous avons choisie pour développer de tels catalyseurs consiste à déposer des particules précurseurs d'alumine (boehmite ca. 10 nm) sur des colloïdes de zéolithe (ca. 50 nm) de manière à obtenir une série d'oxydes mixtes nanométriques alumine-zéolithe puis à former les particules métalliques sélectivement sur les domaines zéolithe ou alumine. De cette manière il est possible, non seulement de contrôler simplement les densités

de sites acides (en contrôlant le rapport zéolithe/alumine) et métalliques mais également l'accessibilité des sites métalliques (selon leur localisation sur l'un ou l'autre des domaines, (voir Figure 0-2). Les activités et les sélectivités des catalyseurs obtenus après réduction sont comparées et discutées en fonction de la distance entre sites acides et sites métalliques et de l'accessibilité de ces sites.

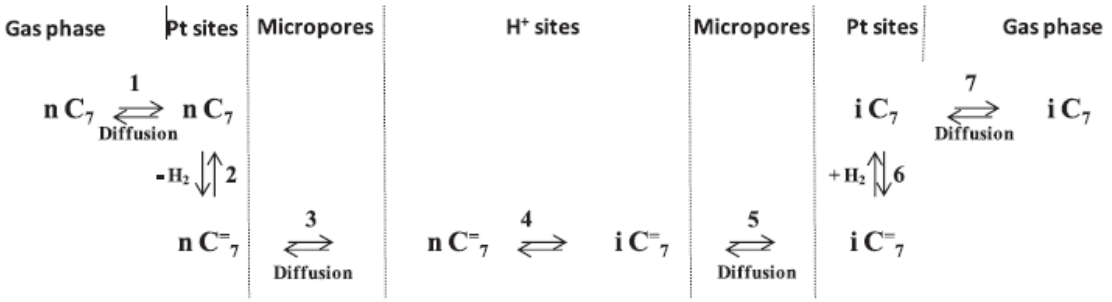


Figure 0-1*: schéma de la conversion du n-heptane sur des catalyseurs bifonctionnels Pt/HZéolithe(d'après [1])*

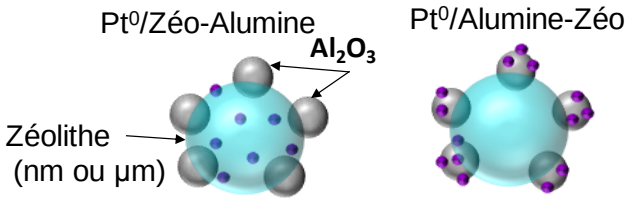


Figure 0-2 : représentation schématique des catalyseurs Pt°/Zéolithe-Alumine et Pt°/Alumine-Zéolithe

Ce travail comporte, trois volets :

(i) Préparation de suspensions colloïdales nanométriques (≈50 nm) de zéolithe à partir des procédures adaptées de la bibliographie

(ii) Préparation de composites nanométriques à base de zéolithe et d'un autre support en procédant, soit par synthèse directe des nanoparticules de zéolithe en présence du support, soit par hétérocoagulation entre suspension colloïdale de zéolithe et suspension colloïde de boehmite (oxyhydroxyde d'aluminium, précurseur de l'alumine).

(iii) Préparation de catalyseurs bifonctionnels par dépôt sélectif d'un précurseur de platine sur un des oxydes des composites alumine-zéolithe, puis caractérisation de l'activité catalytique de ces matériaux. Pour mettre en évidence l'influence de la proximité et de l'accessibilité des sites actifs, des catalyseurs présentant des caractéristiques différentes pour ces paramètres ont été préparés et leurs activités et sélectivités comparées.

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1. Introduction **5**

I.2. Les zéolithes **5**

I.2.1 Structures, propriétés, limitations 5

I.2.2 Nouvelles stratégies de synthèse 8

I.2.3 Synthèse de suspensions colloïdales de zéolithe 9

I.2.3.1. Paramètres permettant de contrôler de la taille des nanoparticules 9

I.2.3.1.a Synthèse en « solution limpide » 9

I.2.3.1.b Sursaturation de la solution de synthèse 11

I.2.3.1.c Composition chimique de la solution de synthèse 12

I.2.3.1.d Agitation de la solution de synthèse 13

I.2.3.1.e Synthèse en milieu confiné 14

I.2.3.1.f Effet de la température 15

I.2.3.1.g Durée du traitement hydrothermal 16

I.2.3.1.h Chauffage conventionnel vs. chauffage micro-onde 16

I.2.3.2. Zéolithe faujasite 17

I.2.3.2.a Structure 17

I.2.3.2.b Synthèses sous forme de nanoparticules (Tableau I-3) 18

I.2.3.3. ZSM-5 22

I.2.3.3.a Structure 22

I.2.3.3.b Synthèses sous forme de nanoparticules (Tableau I-4) 22

I.2.3.4. Zéolithe beta 25

I.2.3.4.a Structure 25

I.2.3.4.b Synthèses sous forme de nanoparticules (Tableau I-4) 26

I.2.4 Conclusion 27

I.3. Composites nanométriques à base de zéolithe **28**

I.3.1 Composites zéolithe alumine par co-malaxage 28

I.3.2 Synthèse directe 29

I.3.3 Concept d'hétérocoagulation 30

I.3.3.1. Suspensions colloïdales d'oxydes 30

I.3.3.1.a Origine de la charge de surface des oxydes 30

I.3.3.1.b Echelle colloïdale 31

I.3.3.1.c Stabilisation des particules en suspension 31

I.3.3.1.d Potentiel zeta 32
I.3.3.1.e Suspensions colloïdales de zéolithe 33
I.3.3.2. Hétérocoagulation entre deux oxydes 33
I.3.3.2.a Choix du domaine de pH 34
I.3.3.2.b Contrôle de la composition et de la morphologie des hétéroagrégats ; formation d'hétéroagrégats cœur coquille 35
I.3.3.2.c Application aux nanoparticules de zéolithe 37
I.3.4 Conclusion 38

I.4. Préparation des catalyseurs 38
I.4.1 Méthodes de préparation des catalyseurs supportés 39
I.4.1.1. Adsorption du précurseur de la phase active 39
I.4.1.1.a Les différentes méthodes de dépôt, en solution, de la phase active 39
I.4.1.1.b Adsorption électrostatique forte et échange ionique 40
I.4.1.2. Etapes ultérieures de préparation : la calcination 41
I.4.2 Adsorption sélective sur un oxyde mixte 42

I.5. La catalyse bifonctionnelle métal/acide 44
I.5.1 Introduction 44
I.5.2 Catalyseurs bifonctionnels métal-acide pour le raffinage 44
I.5.3 Mécanisme 45
I.5.4 Mécanisme bifonctionnel idéal 47
I.5.4.1. La « balance » entre fonctions acides et fonctions métalliques 48
I.5.4.2. L'accessibilité aux sites actifs : effet de la porosité de la zéolithe. 50
I.5.4.3. Le degré d'intimité entre les sites métalliques et les sites acides 51
I.5.4.4. Influences mutuelles sites métalliques sites acides. 54
I.5.5 Conclusion 56

[illegible] 56

Références bibliographiques 57

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes attachés à analyser la bibliographie scientifique sur les différents aspects de cette thèse. L'objectif de ce projet est, rappelons-le, de préparer des catalyseurs bifonctionnels métal-acide pour lesquels la distance entre sites métalliques et sites acides pourra être contrôlée, puis d'étudier l'influence de cette distance sur les propriétés catalytiques de ces matériaux pour une réaction d'hydroconversion d'alcanes linéaires. L'approche que nous avons choisie a été de préparer des composites nanométriques zéolithe-support puis de former sélectivement les particules métalliques sur les domaines zéolithe ou sur le support. Pour mener à bien ce projet, il s'agit donc de bien maîtriser les différentes étapes de la préparation des catalyseurs qui vont consister à synthétiser des nanoparticules de zéolithe sous forme de suspension colloïdale puis à préparer des composites de ces zéolithes avec un autre matériau et finalement à déposer sélectivement la phase métallique, en l'occurrence le platine soit dans la zéolithe, soit sur l'autre support. La dernière étape consistera à comparer les activités et sélectivités dans une réaction d'hydroconversion modèle. Les quatre chapitres qui vont suivre reprennent la bibliographie sur ces différents points en partant de la synthèse des nanoparticules de zéolithe puis la préparation de composites suivie de la préparation de catalyseurs supportés pour finir par la catalyse bifonctionnelle métal-acide

I.2. Les zéolithes

I.2.1 Structures, propriétés, limitations

Les zéolithes sont des oxydes cristallins microporeux de formule générale : $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$ où M est un cation de valence n, qui compense la charge induite par la substitution d'un Si^{4+} par un Al^{3+}. Le rapport x/y correspond au rapport Si/Al. La charpente des zéolithes est constituée d'un enchaînement de tétraèdres TO_4 (où T = Al ou Si) reliés par des ponts oxygène. Cette charpente délimite un réseau de micropores (sous forme de cages, ou de canaux), c'est-à-dire de pores dont le diamètre est inférieur à 2 nm (généralement de 0,5 à 1,2 nm). Sur le site de l'IZA (International Zeolite Associate) on dénombre plus de 200 zéotypes (c'est-à-dire non seulement les aluminosilicates mais toute autre structure poreuse minérale, cristalline et à base de tétraèdres). Parmi ces plus de 200 zéotypes seulement 40 correspondent à des zéolithes naturelles, alors que le nombre de zéolithes synthétiques augmente chaque année, ce qui témoigne de l'activité scientifique dans ce domaine.

Les caractéristiques chimiques et physiques des zéolithes sont à l'origine de leur grande variété d'applications [2] (Tableau I-1) : Ainsi, du fait de la présence de canaux microporeux de dimension moléculaire et de taille très contrôlée, les zéolithes ont des propriétés de tamis moléculaire et donc des applications dans le domaine de la séparation des gaz et dans les procédés d'adsorption. A cela s'ajoute des propriétés d'échange cationique, liées à la présence d'atomes d'aluminium en substitution tétraédrique dans la charpente zéolithique, qui sont à l'origine de l'utilisation des zéolithes comme adoucisseur d'eau dans les lessives et pour l'élimination des cations de métaux lourds.

La présence d'aluminium en substitution tétraédrique résulte également en des propriétés acides (de Brønsted) ou basiques (selon que le cation compensateur de charge est un proton ou un cation alcalin ou alcalino-terreux), qui sont à l'origine de l'utilisation des zéolithes en catalyse. A ces propriétés acido-basiques s'ajoutent une surface spécifique élevée (qui permet d'utiliser les zéolithes comme support de phase active, par exemple des nanoparticules métalliques pour des applications en catalyse bifonctionnelle redox/acide) et une porosité moléculaire contrôlée qui peut orienter la sélectivité de la réaction (« sélectivité de forme »). L'acidité de Brønsted forte des zéolithes est en particulier responsable de leur rôle clé dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie pour le clivage des liaisons C-C [3].

Type	Structure	Applications
LTA	NaA	détergents, dessiccation & séparation
FAU	NaX	dessiccation, purification, séparation
FAU	NaY	séparation, catalyse
MOR	Mordenite	adsorption and catalyse
LTL	KL-type zeolite	catalyse: aromatisation
MFI	silicalite & ZSM-5	adsorption and catalyse
BEA	Zéolithe béta	catalyse: cumène
MTW	zéolithe MCM-22	catalyse: éthylbenzene, probablement cumène
CHA	SAPO-34	Procédé méthanol -> oléfines (MTO) (unité de démonstration)
FER	ferrierite	isomérisation des n-butènes (unité de démonstration)
AEL et/ou TON	SAPO-11 & peut-être ZSM-22	Abaissement du point d'écoulement des coupes pétrolières par isomérisation des n-paraffines à chaine longue

Tableau I-1 : Applications industrielles des zéolithes (d'après [3])

Cependant la taille moléculaire des pores des zéolithes peut également être un frein pour certaines applications en catalyse. En effet la taille réduite des pores va non seulement empêcher certaines molécules, trop larges, d'accéder aux sites actifs (mise à part ceux qui sont en surface des particules) mais aussi ralentir la diffusion des molécules qui peuvent pénétrer dans les micropores. La diffusion des molécules dans les pores des zéolithes peut ainsi être

réduite de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la diffusion dans les macropores (diffusion moléculaire) et dans les mésopores (diffusion de Knudsen) (Figure I-1, gauche). Les conséquences sont doubles : d'une part la diffusion lente des produits favorise les réactions secondaires et en particulier la formation de précurseurs du coke dont l'accumulation, au cours du temps, conduit à la désactivation du catalyseur par blocage des micropores ; d'autre part la diffusion lente des réactifs fait que même les molécules de réactif de petites tailles n'auront accès qu'à une fraction des sites de la zéolithe, ce qui se traduit par une vitesse de réaction plus faible que celle attendue. Le coefficient entre la vitesse intrinsèque de la réaction et la vitesse observée, appelé coefficient d'efficacité, peut être relié au module de Thiele ( ) $L\sqrt{\frac{k_m c_s^{n\ 1}}{D_{A,eff}}}$, k_m=constante de vitesse de la réaction, c_s=concentration à la surface du grain, n=ordre de la réaction, $D_{A,eff}$ =coefficient effectif de diffusion et L un coefficient directement proportionnel à la taille du grain et dépendant de sa géométrie) (Figure I-1, droite). Il apparait donc clairement que le moyen le plus immédiat d'améliorer le facteur d'efficacité est de réduire la longueur de diffusion dans les canaux microporeux et donc la longueur de ces canaux. C'est ce qui a conduit à développer de nouvelles stratégies de synthèses détaillées brièvement dans le paragraphe suivant [4].

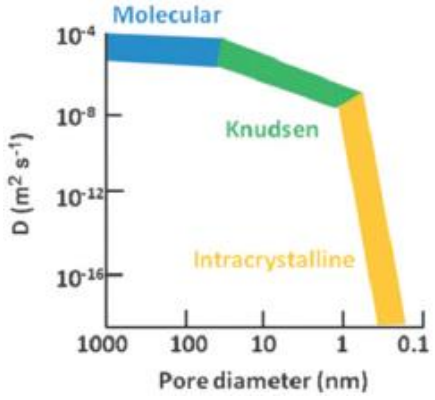


Figure I-1 : à gauche, mode de diffusion et coefficients de diffusion dans les matériaux poreux en fonction du diamètre des pores ; à droite : facteur d'efficacité en fonction du module de Thiele pour différentes géométries de cristaux (plaquette, cylindre, sphère). A faible facteur d'efficacité (module de Thiele élevé), seule une fration du cristal (en orange) est effectivement utilisée pour la réaction ; à facteur d'efficacité élevé (module de Thiele faible), l'ensemble du cristal est utilisé [4].

I.2.2 Nouvelles stratégies de synthèse

Il existe de nombreuses stratégies pour améliorer la diffusion des réactifs et des produits dans les zéolithes. Elles sont représentées schématiquement sur la Figure I-2 (extraite de la référence [5]) ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients. Ainsi la méthode la plus évidente, qui consiste à préparer des structures de zéolithe présentant une porosité cristalline plus grande, est très difficile à mettre en œuvre et nécessite l'utilisation d'agents structurants moléculaires très coûteux. A l'autre extrémité, la génération de mésopores dans des microcristaux de zéolithes, est généralement réalisée par démétallation (c'est-à-dire par attaque chimique pour éliminer des atomes de Si ou d'Al du réseau). Cette technique, beaucoup moins coûteuse, ne permet cependant pas de bien contrôler la nature de la mésoporosité générée (tailles des pores, connectivité, pores ouverts ou fermés). La préparation de nanoparticules ou de nanofeuillets de zéolithe est également une approche utilisée. La diffusion est alors améliorer par la présence d'une porosité intergranulaire. La difficulté dans ce cas est de préserver cette porosité extragranulaire pendant les étapes ultérieures de préparation du catalyseur. Finalement, la préparation de composites de zéolithe est également une approche prometteuse. Les méthodes rapportées dans la bibliographie conduisent généralement à un mélange de silice-alumine amorphe et de zéolithe. Ces composites peuvent être obtenus par de nombreuses méthodes telles que : l'assemblage de solutions contenant des germes de zéolithe autour d'un agent structurant supramoléculaire, la recristallisation un aluminosilicate amorphe en présence de l'agent structurant moléculaire de la zéolithe, l'attaque basique de microcristaux de zéolithe en présence d'un agent structurant supramoléculaire...

Figure I-2 : classification des différentes stratégies pour la préparation de matériaux zéolithiques avec des meilleures propriétés de diffusion (d'après [5])

I.2.3 Synthèse de suspensions colloïdales de zéolithe

Comme mentionné ci-dessus, les composites à base de zéolithe ont, grâce à leur mésoporosité, de meilleures propriétés de diffusion que les zéolithes pures. Ces composites sont, le plus souvent à base de silice-alumine amorphe. Dans le cadre de cette thèse, nous avons pour objectif de préparer des composites différents, puisqu'il s'agit de composites zéolithe-alumine. Leur préparation (voir §I.3. p28) nécessitera la synthèse préalable de suspensions colloïdales de zéolithe. Nous allons donc, dans ce chapitre, nous intéresser plus particulièrement à la bibliographie portant sur la préparation de nanoparticules de zéolithe FAU, MFI et BEA avec des tailles de cristallites inférieurs à 50 nm en nous attachant à mettre en évidence les paramètres qui permettent de contrôler cette taille et d'éviter (limiter) l'agglomération des cristallites. Dans la bibliographie portant sur la synthèse de nanoparticules de zéolithe, il est bien souvent difficile de savoir si les nanoparticules sont fortement agglomérées ou si elles sont obtenues sous forme de suspensions colloïdales constituées de nanocristaux isolés de zéolithe. Nous avons donc mis de côté dans cette analyse de la bibliographie les références pour lesquelles il était clairement établi que les particules de zéolithe formaient des agglomérats de taille supérieure à 100nm. Nous nous sommes également limités, en particulier pour la structure ZSM-5, aux synthèses avec aluminium, puisque l'acidité de Brønsted est nécessaire à l'application que nous envisageons.

I.2.3.1. Paramètres permettant de contrôler de la taille des nanoparticules

La première chose qu'il est important de mentionner est que, pour obtenir des suspensions colloïdales de zéolithe, il faut non seulement contrôler la taille des cristallites mais aussi éviter leur agglomération. La taille des cristallites de zéolithe étant régie par la compétition entre leur nucléation et leur croissance, il faut, pour la réduire, favoriser la nucléation par rapport à la croissance. Cela ne peut être obtenu qu'en changeant les conditions de synthèses par rapport à celles utilisées pour la préparation de particules conventionnelles (micrométriques).

I.2.3.1.a Synthèse en « solution limpide »

Les nanoparticules de zéolithe sont généralement obtenues par traitement hydrothermal d'une « solution limpide » (« clear solution »). Ce terme, qui traduit l'aspect transparent de la solution (par opposition aux gels de synthèse conventionnels qui sont généralement turbides), ne doit pas être interpréter comme signifiant que tous les solutés sont dissous. Des analyses TEM effectuées sur ces solutions (après centrifugation haute vitesse) ont clairement mis en évidence la présence de particules amorphes de taille nanométrique. Ainsi Mintova et al. ont

observé, dans la solution de synthèse de zéolithe Y, la présence, avant traitement hydrothermal de particules amorphes de 25-30 nm [6]. La caractérisation des particules présentes dans la solution après des traitements hydrothermaux de différentes durées montre que ces particules amorphes sont progressivement converties en particules de zéolithe Y bien facettées et de même taille (Figure I-3).

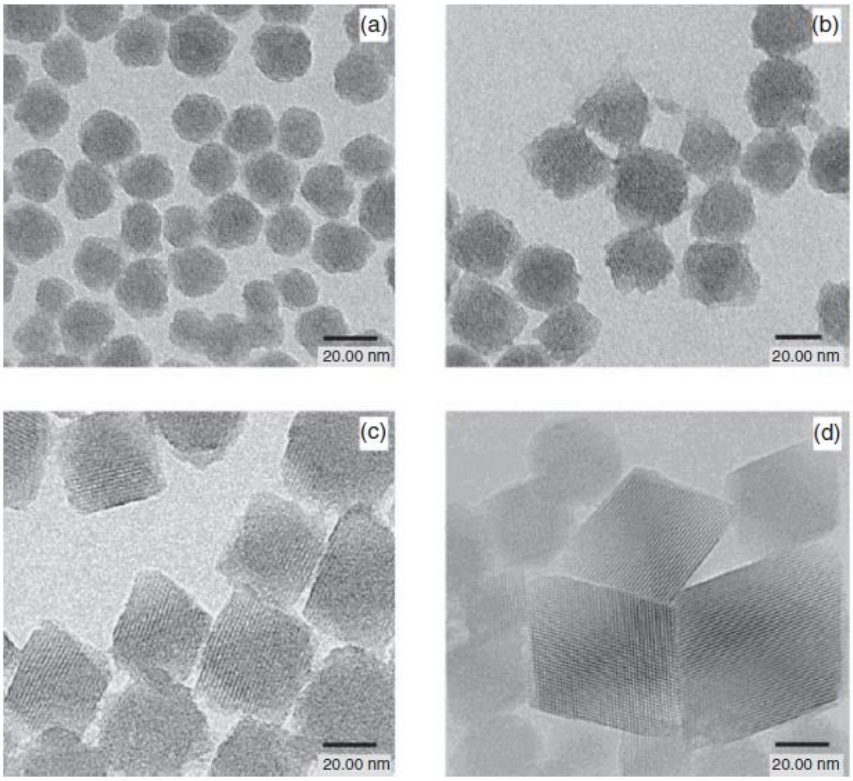


Figure I-3 : particules obtenues après centrifugation : de la solution claire (a), puis après un traitement hydrothermal de 28 h (b) ; 48 h (c) ; 75 h (d) [6]

Ceci a conduit à proposer que la cristallisation de la zéolithe Y se faisait dans les particules amorphes de gel (avec un nuclei de zéolithe par particule de gel).

L'obtention de ces solutions limpides se fait généralement en utilisant des précurseurs moléculaires comme sources d'Al et Si (par exemple de l'isopropoxyde d'aluminium et du tétraethylorthosilicate).

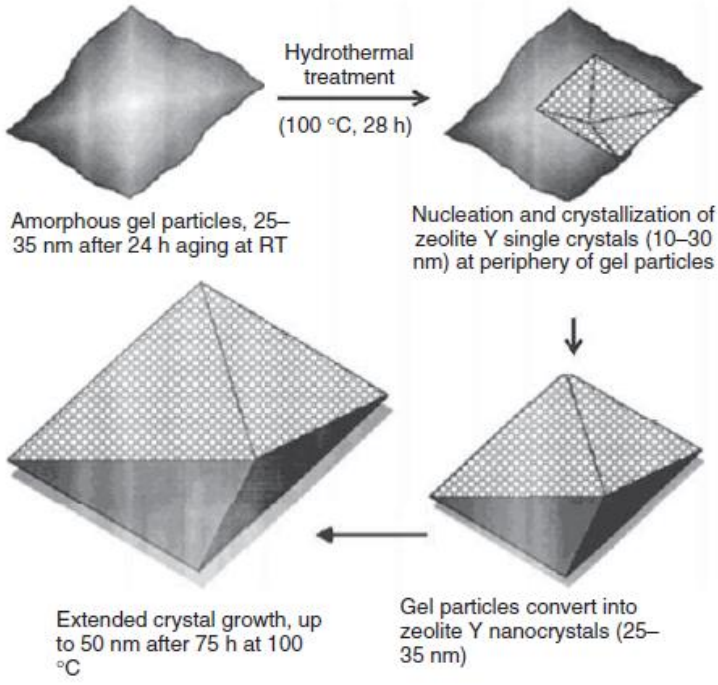


Figure I-4 : proposition de mécanisme pour la cristallisation des nanoparticules de zéolithe Y en solution limpide [6]

I.2.3.1.bSursaturationde la solution de synthèse

La formation des particules de zéolithe suit un mécanisme classique de nucléation et de croissance. La nucléation correspond à l'apparition d'une interface solide liquide. Elle n'est donc possible que si l'augmentation d'enthalpie due à la formation de cette interface est compensée par une diminution d'enthalpie associée à la création d'un volume de solide. De ce fait, il existe une taille critique r* en deçà de laquelle le nuclei n'est pas stable (Figure I-5, gauche). Cette taille dépend, entre autres paramètres, du degré de sursaturation, α, de la solution. Ainsi, une augmentation de la sursaturation abaisse les valeurs de r* et ΔGr* et favorise donc la nucléation, d'une part parce que la taille critique des nuclei est plus faible et d'autre part parce que, si l'on assimile que ΔGr* à une énergie d'activation, son abaissement se traduit par une augmentation de la vitesse de nucléation (Figure I-5, droite). Attention cependant que l'augmentation de la sursaturation peut conduire à une augmentation de la viscosité, ce qui ralentit la diffusion des solutés et inhibe la nucléation [7].

Une sursaturation élevée est d'autant plus favorable pour obtenir des cristallites de petite taille qu'elle favorise également la nucléation par rapport à la croissance. Ainsi, pour une sursaturation faible, la vitesse de croissance est plus élevée que celle de nucléation, ce qui conduit à des cristallites de grande taille. Inversement, à sursaturation élevée, la vitesse de nucléation surpasse celle de croissance et les cristallites sont de petite taille [8] (Figure I-7).

A noter, que, au cours de l'avancement de la réaction, la sursaturation va graduellement

diminuer. Nécessairement, au bout d'un certain temps, la croissance va l'emporter sur la nucléation.

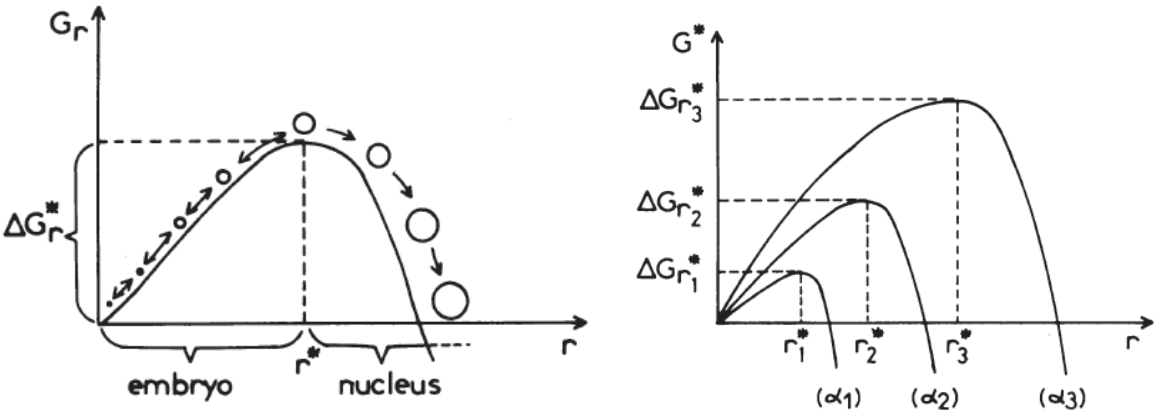


Figure I-5 : à gauche : représentation de la variation de l'enthalpie pour une particule sphérique de rayon r en fonction de r: si r<r le nuclei peut se dissoudre, alors que si r>r* le nuclei peut croitre ; à droite varitation de r* et ΔGr* en fonction du degré de sursaturation de la solution ([8]).*

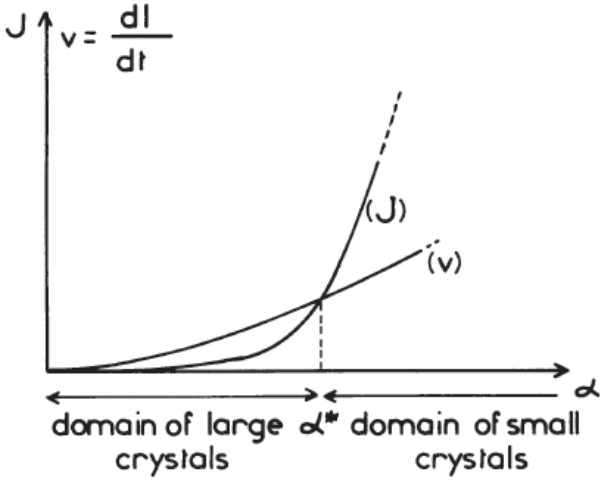


Figure I-6 : comparaison de la vitesse de nucléation J et de croissance v en fonction de la sursaturation α [8].

I.2.3.1.c Composition chimique de la solution de synthèse

Bien évidemment la composition chimique de la solution de synthèse joue également un rôle sur la taille des cristallites. Les paramètres à contrôler sont les suivants [9]:

- l'alcalinité de la solution : une concentration élevée en ion HO^- conduit généralement à des particules de plus petite taille. Ceci est attribuée à une augmentation de la solubilité des silicates (et donc à une augmentation de la sursaturation de la solution) ;

- les cations alcalins. Ces cations favorisent la croissance de la zéolithe. Ils ne doivent donc être présents dans la solution qu'en faible concentration ;

- le structurant moléculaire. Son rôle initial est d'orienter la synthèse vers la structure zéolithique désirée, mais, dans le cas de synthèses de nanoparticules de zéolithe et pour des

cations structurants tels que le tetrapropylammonium, il sert également à apporter l'alcalinité de la solution en étant introduit sous forme d'hydroxyde de tétrapropylammonium (puisqu'il faut réduire la teneur en cations alcalins) et contribue à stabiliser les suspensions colloïdales par effet stérique (aux pH de synthèse des zéolithes, les particules portent une charge négative due à la déprotonation des hydroxyls de surface. Les cations structurants créent une double couche électrique sur la surface externe des particules et réduisent ainsi leur agglomération).

I.2.3.1.dAgitation de la solution de synthèse

L'effet de l'agitation pendant le traitement hydrothermal sur la formation des nanoparticules de zéolithe est moins étudié, probablement parce qu'il n'est pas toujours simple de réaliser cette étape de traitement hydrothermal sous agitation. L'agitation contribue à améliorer la diffusion des réactifs en diminuant l'épaisseur de la couche de diffusion ce qui peut expliquer son effet sur la cinétique de la nucléation (et donc aussi sur la taille des particules). Cependant, il n'est pas toujours conseillé de réaliser cette étape sous agitation puisque certaines zéolithes ne cristallisent pas sous agitation [8].

Zhan et al. ont étudié l'effet de l'agitation sur la formation de nanoparticule de zéolithe NaX et observé une taille plus grande des cristallites quand la cristallisation est effectuée en absence d'agitation [10]. Un effet de l'agitation sur la taille des particules de zéolithe beta (pour des synthèses conventionnelles) a été rapporté par Lee et al. qui ont observé une diminution nette de la taille des cristallites (de 5 µm à 1 µm) quand la synthèse est effectuée sous agitation plutôt qu'en mode statique [11].

Par contre Kuechl et al. n'ont pas observé d'effet de l'agitation sur la taille des nanoparticules lors de la synthèse de zéolithe beta mais ont observé une accélération de la cristallisation lorsque la synthèse est faite sous agitation [12]. Cet effet de l'agitation sur la nucléation a été étudié en détails dans le cas de la synthèse de particules micrométriques de zéolithe ZSM-5 par Costa et al. [13]. Ces auteurs ont observé que l'agitation diminuait le temps nécessaire à l'apparition des nuclei sans pour autant modifier la suite de la cinétique de la cristallisation. Cependant, au-delà d'une certaine vitesse d'agitation, la formation des nuclei se retrouve ralentie (voir Figure I-7).

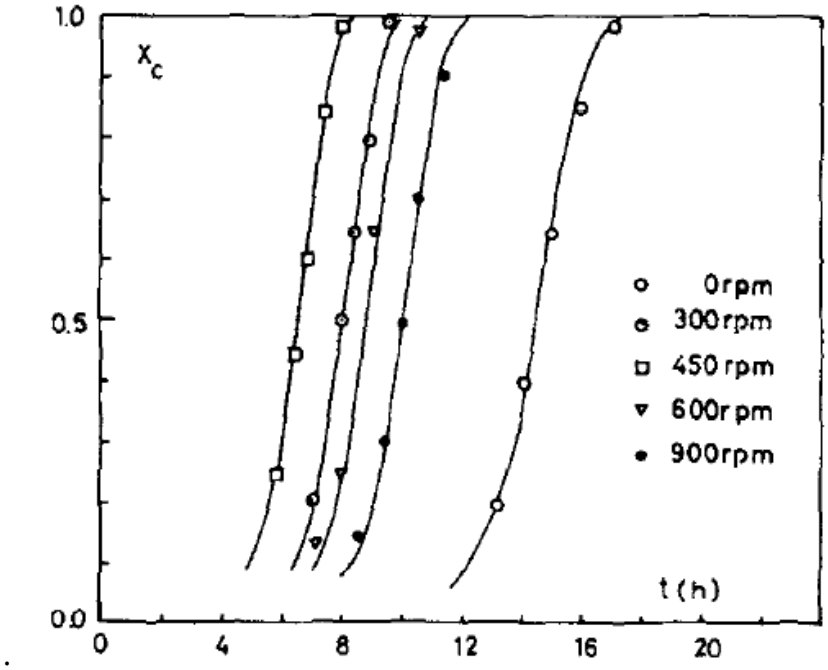


Figure I-7 : influence de l'agitation sur la formation de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 (x_c est le rendement de particules de ZSM-5) [13]

I.2.3.1.eSynthèse en milieu confiné

Une approche également souvent utilisée pour préparer des nanoparticules est de les synthétiser dans une enceinte de confinement de taille nanométrique. Il peut s'agir d'un matériau solide, apportant alors un confinement rigide (le plus souvent un charbon poreux qui pourra être éliminé par calcination) ou d'un agent structurant organique, par exemple un surfactant, qui apporte un confinement plus flexible. On peut citer par exemple les travaux de Pham-Huu et al. qui ont utilisé les canaux présents au cœur des nanotubes de carbone (confinement rigide) comme milieu de confinement pour la synthèse de particules de zéolithe beta. Ils ont ainsi pu obtenir des nanofils de zéolithe [14]. Schmidt et al. ont également utilisé un matériau carboné comme milieu de confinement pour la synthèse d'une large variété de zéolithe (ZSM-5, beta, X et A). En éliminant le matériau carboné par calcination ils ont obtenus des nanoparticules de zéolithe dont la taille varie entre 7 et 77 nm selon la structure [15]. On peut également citer comme exemple les travaux de Srivastava et al. [16] qui ont utilisé des silanes greffés à la surface de germes de zéolithe comme une barrière souple pour inhiber la croissance de nanoparticules de zéolithe ZSM-5[16]. Ces méthodes sont intéressantes puisqu'elles offrent un contrôle très efficace de la croissance des particules. Elles restent cependant coûteuses et complexes à mettre en œuvre puisqu'elles nécessitent l'utilisation de molécules ou de matériaux sacrificiels (qui devront ensuite être éliminés par calcination).

I.2.3.1.f Effet de la température

Le moyen le plus couramment utilisé pour réduire la taille des cristallites est d'abaisser la température de cristallisation. Cette approche est basée sur le fait que l'énergie d'activation pour la formation des nuclei est nettement plus faible que celle de la croissance des cristallites. Par exemple, dans le cas de la zéolithe LTA, des valeurs d'environ 15 kJ/mol pour la nucléation contre environ 60 kJ/mol pour la croissance ont été rapportées [17]. En abaissant la température du traitement hydrothermal on favorise donc la nucléation par rapport à la croissance, ce qui permet d'obtenir des particules de plus petite taille. Ceci a été vérifié expérimentalement par Hu et al. pour des synthèses zéolithe MFI et LTL utilisant le chauffage par microondes (Figure I-8,[18]).

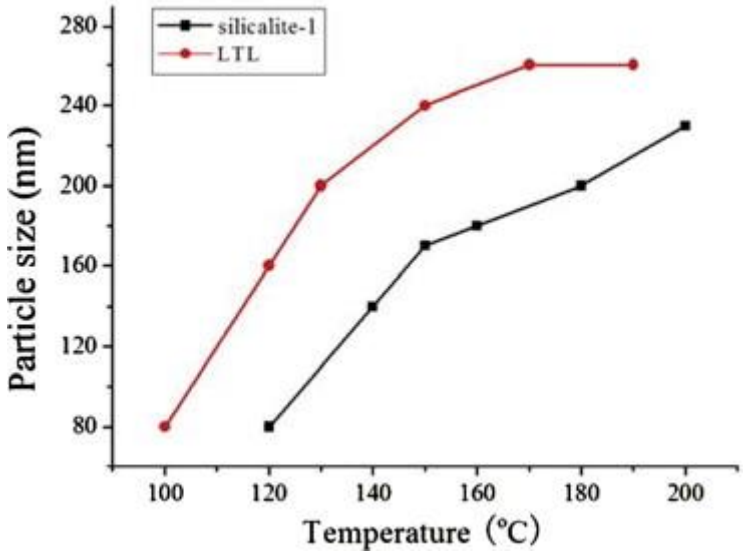


Figure I-8 : effet de la température de traitement hydrothermal sur la taille de particules de silicalite et de LTL (les autres paramètres de synthèse sont constant [18]).

Une autre approche basée sur le même paramètre est de laisser, préalablement au traitement hydrothermal, maturer la solution de synthèse à plus basse température (le plus souvent à température ambiante). Chaves et al. ont ainsi observé que la taille des cristallites de FAU diminuait de 23 à 14 nm quand la durée de maturation à température ambiante passait de 24 à 72 h (Tableau I-2). Selvin et al. ont montré que, pour la préparation de particules colloïdales de ZSM-5, il était possible de réduire la durée de cette étape de maturation en augmentant la température de maturation [19]. Ainsi, une maturation de 1 jour à 75 °C conduisait à la même taille de particules (50 nm par DLS) qu'une maturation de 30 jours à 25 °C. Par contre, une maturation à une température de 100°C, même pour une durée courte, conduit à la formation de particules de taille nettement plus grande (100 nm).

Sample	B8.5	B8.5-A24	B8.5-A48	B8.5-A72
Crystallinity (%)[a]	15.9	25.5	20.4	13.5
D_{hkl} (nm)[b]	23	22	19	14
S_{Ext} (m^2/g)[c]	27	87	106	115
D_{Ext} (nm)[d]	146	46	38	35
V_{Micro} (cm^3/g)[c]	0.063	0.268	0.211	0.235
Relative microporosity (%)[e]	19.1	81.2	63.9	71.2
V_{Meso} (cm^3/g)[f]	0.062	0.107	0.268	0.285

A24, A48, A72 indiquent une maturation à température ambiante pendant, respectivement 24, 48 et 72 h

Tableau I-2 effet de la durée de maturation [20]

I.2.3.1.g Durée du traitement hydrothermal

Comme déjà mentionné, l'avancement de la réaction de formation des particules de zéolithe provoque un abaissement de la sursaturation de la solution de synthèse, ce qui va, au cours du temps, favoriser la croissance par rapport à la nucléation et donc conduire à l'augmentation de taille de nucléi existants plutôt qu'à la création de nouveaux. Cet effet de la durée du traitement hydrothermal a été étudié par Hu et al. pour la synthèse par chauffage micro-onde de la zéolithe ZSM-5. Ainsi un allongement de la durée du traitement hydrothermal (30, 40, 50, 60 min) conduit à un accroissement régulier de la taille des particules (89, 150, 180, 200 nm). Il s'agit donc de trouver un compromis entre un rendement maximal (qui en conduisant à un appauvrissement de la solution de synthèse, risque de favoriser la croissance) et une taille de cristallite minimale (favorisée à faible avancement de la réaction de cristallisation). Par ailleurs, un allongement de la durée du traitement hydrothermal peut favoriser le mûrissement d'Ostwald (c'est-à-dire la dissolution des cristallites n'atteignant pas un rayon critique au profit des plus grands) [21].

I.2.3.1.h Chauffage conventionnel vs. chauffage micro-onde

L'utilisation du chauffage assisté par micro-ondes pour la synthèse de zéolite est rapportée dès 1988 dans les brevets de Mobil. Le point fort de cette méthode de chauffage par rapport aux modes de chauffage plus conventionnels est qu'il permet de réduire les temps de synthèse jusqu'à un facteur 10 selon la structure visée et le mode opératoire utilisé [22]. Une revue de Tompsett et al. recense à la fois les avantages observés de ce mode de chauffage et les justifications apportées pour les différences observées. En effet, en plus du gain de temps (et donc parfois une réduction du coût énergétique de la synthèse), une amélioration de l'homogénéité des particules formées (taille et composition) ainsi qu'une plus large gamme de compositions peuvent être obtenues par chauffage micro-onde. En revanche, peu d'études se sont penchées spécifiquement sur un effet de réduction de taille des particules de zéolithes par

ce mode de chauffage [18]. La justification la plus communément évoquée est une modification des cinétiques de réaction en compétition par une montée en température beaucoup plus rapide en four micro-onde et une homogénéité du chauffage dans le milieu réactionnel. Les étapes de nucléation et croissance étant impactées, le rendement de synthèse, la taille des particules obtenues et leur homogénéité le sont également. Pour s'affranchir de la différence de vitesse de montée en température et regarder précisément l'effet des micro-ondes sur les étapes de nucléation et croissance, Jhung et al. ont préparé des zéolites en réalisant ces étapes soit en four classique soit en four micro-onde [23]. L'observation de plus petites particules par chauffage micro-onde, et plus particulièrement si la nucléation se fait par ce mode de chauffage, est attribuée à une plus importante nucléation. Un facteur 5 de réduction de taille est observé dans le cas de silicalite-1. Mais ce contrôle de la taille des cristallites est aussi dépendant de la nature de la zéolithe visée et l'apport du chauffage micro-onde n'est pas avéré dans tous les systèmes [22].

I.2.3.2. Zéolithe faujasite

I.2.3.2.a Structure

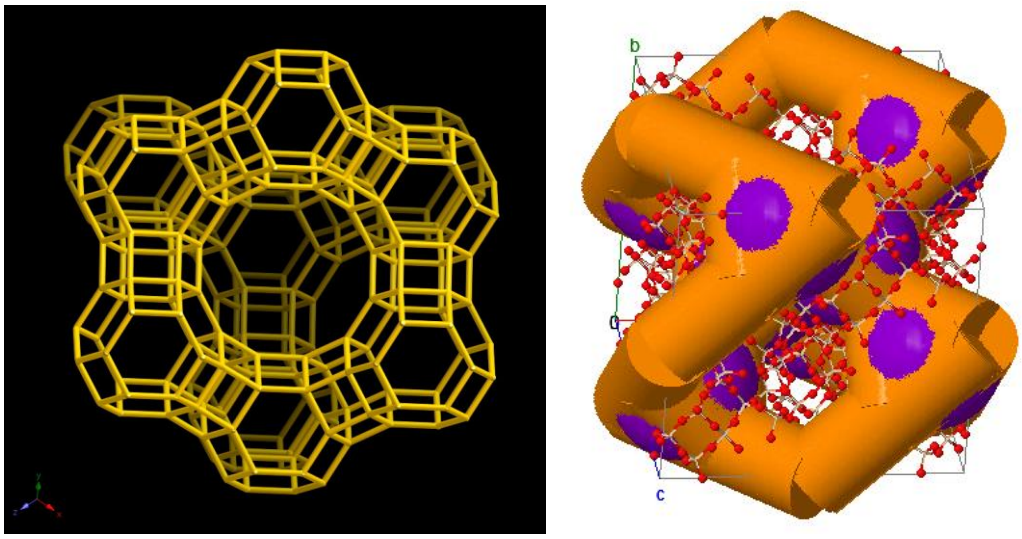


Figure I-9 : à gauche : structure de la zéolithe FAU(seuls les atomes T (Si ou Al) sont représentés (les atomes d'oxygène sont omis pour simplifier la structure)) ; à droite : représentation de son réseau de canaux (représentation obtenue au moyen de ZEOMICS [24]). Les cages sodalites ne sont pas représentées. Les supercages sont représentées en violet et les canaux qui les relient entre elles en orange

Les faujasites sont des zéolithes naturelles. Leur charpente est composée de cages sodalites reliées entre elles par des extensions au niveau des anneaux à 6 atomes T. L'assemblage des cages sodalite résulte en une supercage de 1.3 nm. Les supercages sont reliées entre elles par des anneaux de 12 atomes T (diamètre 0.74 nm) qui forment ainsi un réseau tridirectionnel. Les zéolithes X et Y sont les homologues synthétiques de la faujasite (X

pour des rapports Si/Al compris entre 1 et 1.5 et Y pour Si/Al compris entre 1.5 et 3)

I.2.3.2.b Synthèses sous forme de nanoparticules (Tableau I-3)

De l'analyse de la bibliographie, on peut distinguer deux types d'approches utilisées pour réduire la taille des cristallites de zéolithe Y. La première méthode consiste à modifier la composition du gel de synthèse et les conditions de traitement hydrothermal mais sans ajouter de molécules organiques. Ainsi Chaves et al. ont réussi à obtenir de petites particules de zéolithe Y (jusqu'à 14 nm) avec un rendement d'environ 20% en ne modifiant que légèrement la procédure classique (c'est-à-dire le mode opératoire décrit sur le site de l'IZA et reporté sur la première ligne du tableau) [20]. Ils ont, en particulier, augmenté la durée de maturation et l'alcalinité, deux paramètres qui favorisent la nucléation (§I.2.3.1.b et I.2.3.1.c). Ils ont également réduit la durée du traitement hydrothermal, ce qui favorise la nucléation par rapport à la croissance (§I.2.3.1.g). Les particules obtenues présentent néanmoins une agglomération non négligeable. Awala et al. ont également réussi à obtenir une suspension colloïdale de particules de NaY (taille : jusqu'à 10 nm, rendement 80%) sans utiliser d'additif organique. Les paramètres qui ont été modifiés par rapport à la synthèse standard sont la composition du gel de synthèse (avec une alcalinité encore bien supérieure à celle utilisée par Chaves et al.) et la température du traitement hydrothermal (abaissée à 50°C au lieu de 100°C) associée, bien sûr, à une augmentation de sa durée. Cet abaissement de la température de traitement hydrothermal permet, comme mentionné plus haut (§ I.2.3.1.f) de favoriser la nucléation par rapport à la croissance. A noter que, à la différence de Chaves et al. qui décrivent leur précurseur comme un gel, Awala et al. ont réussi à obtenir une solution limpide de précurseurs, ce qui semble être à l'origine de l'absence d'agglomération des particules de zéolithes dans leur étude. A la suite des travaux de Awala et al., et en utilisant des composition et des conditions expérimentales similaires, Khaleel et al. ont entrepris une étude détaillée des paramètres de synthèse permettant d'obtenir des nanoparticules de structure FAU la plus pure possible (c'est-à-dire contenant la plus faible proportion possible d'EMT) [25]. Ils ont ainsi montré qu'il n'était pas possible de former des cristaux de structure purement FAU (les cristaux présentent tous une alternance de plans FAU et EMT, même si la proportion de ces plans peut être changée). Les conditions optimales pour obtenir une suspension colloïdale de nanoparticules de zéolithe pauvres en EMT sont celles reportées dans le Tableau I-3. Elles comportent en particulier une étape de vieillissement de la solution de synthèse, puis une lyophilisation pour concentrer la solution de synthèse et finalement un traitement hydrothermal à 50 °C pour former les nanoparticules. Ces auteurs ont également mieux détaillé le protocole opératoire permettant de préparer la solution de synthèse initiale sous une

forme limpide.

L'autre approche couramment utilisée pour synthétiser des particules colloïdales de faujasite consiste à remplacer la majeure partie de NaOH par une base organique, TMAOH [6]. Il s'agit alors, comme expliqué plus haut, de réduire la teneur en sodium de la solution de synthèse de manière à réduire la croissance des cristallites et également de limiter leur agglomération par effet stérique (§I.2.3.1.c). Cette méthode a cependant un inconvénient majeur puisque le cation Na^+ joue le rôle d'agent structurant pour la zéolithe Y (c'est d'ailleurs pour cette raison qu'une faible quantité de NaOH doit toujours être ajoutée à la solution de synthèse). La conséquence de ceci est que le rendement de ce type de synthèse est très faible, de l'ordre de 3-4% [26]. A noter que, quand cette composition de la solution de synthèse est utilisée, du TMA^+ est présent dans la zéolithe (en compensation de charge, à la place des cations Na^+). Seuls les TMA^+ présents dans les supercages peuvent être éliminés par lavage et une étape de calcination à relativement haute température (500°C) est nécessaire pour éliminer les TMA^+ présents dans les cages sodalite [6, 27]. Trois études portent sur l'augmentation de ce rendement : tout d'abord les travaux de Song et al. qui aboutissent un rendement global de 43% en réutilisant 10 fois la solution de synthèse. Il s'agit, après chaque étape de traitement hydrothermal de séparer (par centrifugation rapide) les particules formées de la solution de synthèse puis d'ajouter, dans la solution, du NaOH (pour compenser celui qui a été consommé par la formation des particules de FA) avant de lancer un nouveau traitement hydrothermal. C'est donc seulement au prix d'une procédure longue et fastidieuse que ce rendement de 43% est obtenu. Très récemment, Wang et al. ont, en partant d'une solution de composition proche, augmenté le rendement en zéolithe Y et apporté des améliorations à la procédure [28]. Il s'agit, là encore, d'une procédure avec plusieurs recyclages mais, à la différence de la procédure proposées par Song et al., elle ne nécessite pas d'isoler, entre chaque recyclage, les particules de zéolithes. Le rendement plus élevé de cette synthèse est probablement dû au mode opératoire utilisé qui consiste à concentrer la solution de synthèse pendant 30 min, la laisser sous reflux pendant 30 min puis la réhydrater la solution de synthèse (en ajoutant du NaOH) pendant 30 min. Vuang et al. proposent également une solution intéressante pour augmenter le rendement qui repose sur une sililation des germes de zéolithes [29] : après l'étape de maturation à 100 °C, la solution de synthèse est mise en contact avec une solution d'hexadecyltrimethoxysilane dans le formamide. Les organosilanes greffés sur la surface des germes de zéolithe jouent ensuite un rôle de barrière souple et empêche le collage des particules. Ceci conduit à une solution homogène qui subit un traitement hydrothermal à 160 °C pendant 5 jours pour former les nanoparticules de zéolithe sililées.

Finalement, il est important de mentionner qu'il est difficile d'obtenir des zéolithes Y avec un rapport Si/Al plus élevé que 2 (ce qui est pourtant souhaitable pour des applications en catalyse puisqu'un rapport Si/Al élevé augmente la stabilité et la force des sites acides). La formation d'une autre phase, la zéolithe LTA est à l'origine de cette difficulté. En effet la zéolithe LTA peut cristalliser dans les mêmes conditions que la zéolithe Y et est parfois formée lors de synthèses de nanoparticules de zéolithe Y. La formation de cette phase est en particulier favorisée par la présence de sodium mais aussi pour les rapports Si/Al plus faibles. Ainsi Shen et al. ont observé, pour une solution de synthèse 0.078 Na_2O: x SiO_2: 1.0 Al_2O_3 : 2.35 $(TMA)_2O$: 248 H_2O que, pour un rapport SiO_2/Al_2O_3 = 5,4, 90% des produits étaient de la zéolithe Y (et seulement 10% de la zéolithe A), alors que, pour un rapport Si/Al = 7,6, le produit ne contenait plus que 10% de zéolithe Y (et donc 90% de zéolithe A) [30]. Ce rapport Si/Al très faible peut représenter un problème pour une utilisation des nanoparticules de zéolithes Y en catalyse. En effet, cela implique, avant utilisation, de procéder à une désalumination post-synthèse pour augmenter le rapport Si/Al (pour atteindre des rapports Si/Al supérieurs à 5) et ainsi leur stabilité et leur acidité, comme ce qui est fait pour les particules micrométriques de zéolithe Y. Cependant, aucun traitement de désalumination n'a, à ce jour, été appliqué avec succès sur les nanoparticules de faujasite : Holmberg et al. ont tenté de désaluminer des nanoparticules de zéolithe en utilisant de l'hexafluorosilicate d'ammonium, une méthode développée avec succès pour désaluminer les zéolithe Y micrométriques en substituant les Al éliminés par les Si de l'hexafluorosilicate (cette technique a été préférée au traitement plus classique de steaming parce qu'un tel traitement conduirait probablement à une agglomération des nanoparticules) [27]. Le traitement conduit effectivement à une augmentation du rapport Si/Al mais aussi à une amorphisation importante des particules de zéolithe, mise en évidence par une perte d'intensité des pics de diffraction (perte de 2/3 de l'intensité pour une quantité d'hexafluorosilicate d'ammonium correspondant à la demi-stœchiométrie des atomes d'Al de la zéolithe).

Type	Composition molaire	maturation	Taille cristallites	Agglomération	Temp (°C)	durée	Agitation (rpm)	Si/Al	rendement[a]	ref
FAU	4.62 Na_2O : Al_2O_3 : 10 SiO_2 : 180 H_2O	24 h	<1 µm	?	100	7 h		2,4	98%	IZA[b]
FAU	8.5 Na_2O : Al_2O_3 : 10SiO_2 :180 H_2O	72 h	14 nm	150 nm	100	6 h	?	1,83	20%	[20]
FAU	12.9 Na2O: 1 Al2O3: 14.2 SiO2: 180 H2O	24 h	10 nm	non	50	45 h		2,1	80%	[31]
FAU	8 Na2O: 1 Al_2O_3 : 9 SiO2: 41 H2O[d]	24 h[e]	10-20 nm	faible[f]	50	10 h	non	1,3	?	[25]
FAU	0.06 Na_2O: 4.8 TMAOH :1 Al_2O_3: 4.3 SiO_2: 247 H_2O	30 min	25-30 nm	non	100	48 h		?	?	[6]
FAU	0.07 Na_2O : 4.8 TMAOH : 1 Al_2O_3 : 4 SiO_2 : 264 H_2O : 6 i-PrOH :16 EtOH	16 h	20 nm 31 nm	non	90	144 h 24 j		1,8	4% 43%[g]	[26]
FAU	0.048 Na_2O : 4.8 TMAOH: 2.4 TMABr : 4.35 SiO_2: 1.0 Al_2O_3 : 249 H_2O	72 h	31 nm	60 nm	≈100[h]	9 h		1,5	76%[i]	[28]
FAU	0.07 Na_2O : 2.3 TMAOH : 1 Al_2O_3 : 4.1 SiO_2 : 142 H_2O : 6 i-PrOH :16 EtOH	90 °C 48 h	25 nm		160	5 j		?	41%	[29]

[a] Sur la base de la teneur en Si du gel de synthèse ; [b] Synthèse utilisant des germes, http://www.iza-online.org/synthesis/ ; [c] gel de synthèse (pas de solution claire) ; [d] composition obtenue après lyophilisation d'une solution plus diluée ; [e] maturation faite sur la solution initiale, avant concentration par lyophilisation ; [f]le produit de synthèse se présente sous la forme d'une solution colloïdale claire ; [g] Rendement cumulé obtenu en recyclant 9 fois la solution de synthèse pendant 48 h et en réintroduisant du sodium ; [h] reflux ; [i] Rendement cumulé obtenu en recyclant 5 fois la solution de synthèse et en ajoutant (à chaque fois) du sodium

Tableau I-3 : Synthèse de nanoparticules de zéolithe Y: composition des solutions de synthèse, conditions de synthèse et caractéristiques des cristallites.

I.2.3.3. ZSM-5

I.2.3.3.a Structure

Les zéolithes ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil- five) sont des zéolithes de synthèse, généralement obtenues en utilisant un agent structurant moléculaire (le plus souvent le tetrapropylammonium TPA^+). Leur structure (type cristallin MFI) est représentée en Figure I-10 avec son réseau de canaux. Les canaux forment un réseau bidirectionnel avec des canaux rectilignes constitués d'anneaux de 10 atomes T entrecoupés de canaux sinusoïdaux dans une direction perpendiculaire, également constitués de canaux à 10 atomes T. Le diamètre de ces canaux est estimé à 0,55 nm.

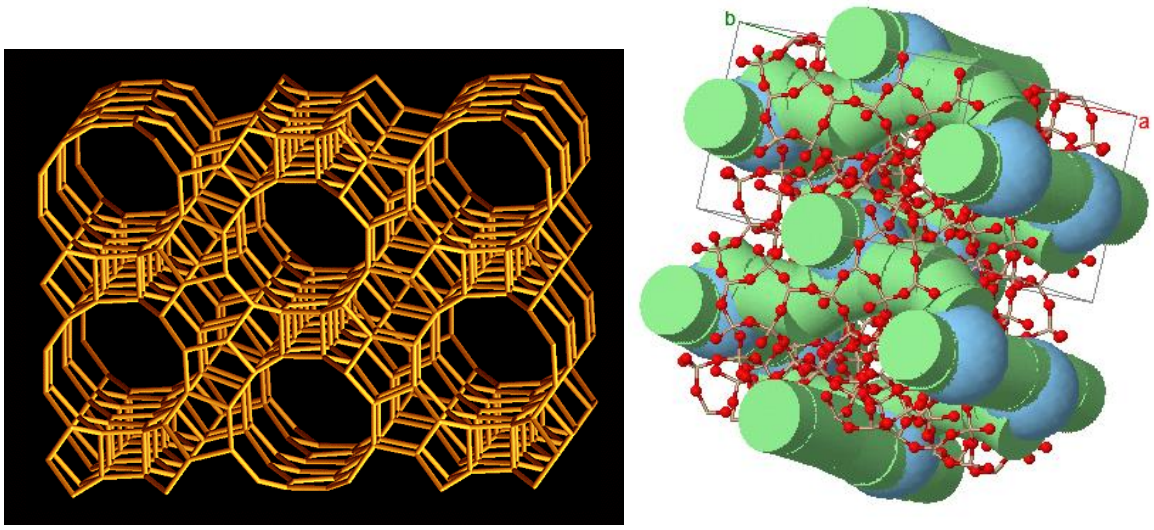


Figure I-10: à gauche : structure de la zéolithe ZSM-5(seuls les atomes T (Si ou Al) sont représentés (les atomes d'oxygènes sont omis pour simplifier la structure)) ; à droite : représentation de son réseau de canaux (représentation obtenue au moyen de ZEOMICS [24])

I.2.3.3.b Synthèses sous forme de nanoparticules (Tableau I-4)

L'analyse de la bibliographie a mis en évidence trois approches pour réduire la taille des particules de ZSM-5. La plus simple consiste à utiliser un gel de synthèse assez proche de celui des synthèses classiques mais en augmentant la maturation et en réduisant la durée du traitement hydrothermal [32], deux paramètres qui permettent effectivement (voir respectivement les § I.2.3.1.f et I.2.3.1.g) de favoriser la nucléation par rapport à la croissance. Des cristallites de 12 nm sont obtenus en suivant ce mode opératoire. Malheureusement, il n'est pas possible de savoir, à la lecture de l'article, si ces cristallites sont agglomérés.

Type	Composition molaire	maturation	Taille cristallites	Agglomération	Temp (°C)	durée	Agitation (rpm)	Si/Al	rendement[a]	ref
MFI	3.25 Na_2O : Al_2O_3 : 30 SiO_2 : 958 H_2O	1 h	6 µm	-	180	40 h	non	12	≈90%	IZA[b]
MFI	**6Na_2O: 1Al_2O_3 : 50 SiO_2: 1250 H_2O**	**12 h**	**15 nm**	**?**	**180**	**24 h**	**?**	**?**	**?**	**[32]**
MFI	18 TPAOH / 0.32 NaOH / Al_2O_3 / 50SiO_2 / 990 H_2O / 200 EtOH	16 h	15 nm	?	165	120 h	non	20	?	[33]
MFI	11 TPAOH : 1 Al_2O_3 : 60 SiO_2 : 900 H_2O	?	10-20 nm	oui	70-90	200-400 h	?	45-60	20-25%	[34]
MFI	36.48 TPAOH : 1 Al_2O_3 : 120 SiO_2 : 1872 H_2O .	?	30 nm	?	80	216 h	non	?	?	[35]
MFI	25 TPAOH : 1 Al_2O_3 : 200 SiO_2 : 400 H_2O	80 °C 43 h	30 nm	non	175[c]	30 min	?	100	91%	[36]
BEA	1.97 Na_2O : 1.00 K_2O : 25 TEAOH : Al_2O_3 : 50 SiO_2 : 750 H_2O: 2.9 HCl	non	200 nm	-	135	15 h		13	≈70%	IZA
BEA	(0.52*x*+2) TEAOH : 1 Al_2O_3 : x SiO_2 : 15*x* H_2O (14<x<800)	?	10-115 nm	?[d]	140	5-30 j	60	49-7	20-90%[e]	[12, 37, 38]
BEA	0.7 Na_2O : 18 TEAOH : x Al_2O_3 : 50 SiO_2 : 590 H_2O (0<x<1)	24 h	30-50 nm	100 nm	100	1-11 j	?	14-42	8-45%[e]	[39]
BEA	(5+Y) Na_2O /50 TEAOH / Y Al_2O_3 /100 SiO_2 / 8000 H_2O / 400 EtOH / (0<Y<1)	1 h	25-70 nm	100 nm	120	8-18 j	Non	?	35%[e]	[40]
BEA	18 TEAOH / 50 SiO_2 / 1 Al_2O_3 / 280 H_2O	24 h	10 nm	57 nm	90	6 j	?	18	61 %[e]	[41]

Tableau I-4: Synthèse de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 et beta : composition des solutions de synthèse, conditions de synthèse et caractéristiques des cristallites.

[a] Sur la base de la teneur en Si du gel de synthèse ;[b] Synthèse utilisant des germes préparés en présence de TPAOH, http://www.iza-online.org/synthesis/ ; [c] traitement microonde ; [d] Selon les échantillons sédimentation faible ou pas de sédimentation ; [e] Les rendements en Si des synthèses de zéolithe beta sont limités par la teneur en Al dans la solution de synthèse (l'aluminium est le réactif en défaut)

Une autre approche, utilisée par Song et al., consiste à modifier fortement la composition de la solution de synthèse et les conditions du traitement hydrothermal [33]. Ainsi, dans la composition de leur solution de synthèse, on remarque surtout l'ajout d'une grande quantité de TPAOH (rapport TPAOH/SiO_2 élevé) qui va à la fois augmenter l'alcalinité de la solution de synthèse et apporter une barrière stérique à l'agglomération des particules, ce qui favorise la nucléation (voir §I.2.3.1.c) et une légère augmentation de la concentration (rapport H_2O/SiO_2 plus faible) ce qui augmente à la fois la sursaturation et l'alcalinité (I.2.3.1.b). A cela s'ajoute une diminution de la température de traitement hydrothermal (165°C au lieu de 180°C). La conséquence de cette diminution de la température du traitement hydrothermal est une forte augmentation de la durée de la synthèse (120 h au lieu de 40). La taille de cristallites obtenus par cette voie de synthèse est de l'ordre de 15 nm mais leur état d'agglomération n'est pas commenté et est difficile à estimer sur la base des clichés de microscopie.

Aguado et al. puis Morales-Pacheco et al. ont utilisé une approche similaire mais en allant encore plus loin puisque la solution de synthèse est exempte de cations alcalins et encore un peu plus concentrée [34, 35]. A cela s'ajoute une nette diminution de la température de traitement hydrothermal (80°C pour Morales-Pacheco et 70-90°C pour Aguado au lieu de 180°C). La conséquence de cette diminution de la température du traitement hydrothermal est une forte augmentation de la durée de la synthèse (216h pour Morales-Pacheco et al. et de 200 à 400 pour Aguado et al. au lieu de 40h pour la synthèse standard). Des cristallites de petites tailles (30 nm pour Morales-Pacheco et al. et 10-20 nm pour Aguado et al.) sont obtenus mais, Aguado et al. concluent à une forte agglomération des nanoparticules (alors que Morales-Pacheco et al. ne discutent pas de cette caractéristique).

Selvin et al. proposent une approche très intéressante qui consiste à jouer sur presque l'ensemble des paramètres qui permettent de favoriser la nucléation par rapport à la croissance : tout d'abord sur la composition de la solution de synthèse : elle contient, comme dans les travaux de Morales-Pacheco et al. du TPAOH et pas de sodium (pour bloquer l'agglomération des particules par effet stérique) mais elle est aussi beaucoup plus concentrée en silice. A noter que cette concentration élevée en silice est obtenue en évaporant sous vide une solution de synthèse initialement beaucoup plus diluée. Pour ce qui est des conditions de synthèse, Selvin et al. ont, dans une autre étude, montré que l'on pouvait accélérer la maturation de la solution de synthèse en effectuant une maturation à une température supérieure à la température ambiante [19]. La maturation est donc effectuée à 80°C pendant 43h et est suivie d'un traitement hydrothermal très court à haute température (180°C, 30 min) (la solution de synthèse est re-diluée préalablement à ce traitement hydrothermal). Cette voie de synthèse permet d'atteindre un rendement très élevé

(91%) en un temps raisonnable et conduit à des particules non agglomérées.

Comme mentionné dans le §I.2.3.1.e la synthèse de nanoparticules de ZSM-5 dans des milieux confinés a également fait l'objet de publications, que ce soit en utilisant un confinant rigide (synthèse à l'intérieur de nanotubes de carbone, [14] ou dans des particules de noir de carbone [15]) ou un confinant souple (greffages de silane sur la surface de germes de zéolithe préalablement à un traitement hydrothermal à haute température [16]). Cependant, dans le cas de l'étude de Pham-Huu, l'absence de pic de diffraction correspondant à la phase ZSM-5 (attribuée à la formation de particules de zéolithe de très petite taille (<8nm)), soulève des questions quant à la cristallinité des particules obtenues. Par ailleurs, dans les travaux de Srivastava et al., les images MEB semblent indiquer la formation d'agglomérats sphériques des particules de zéolithes.

I.2.3.4. Zéolithe beta

I.2.3.4.a Structure

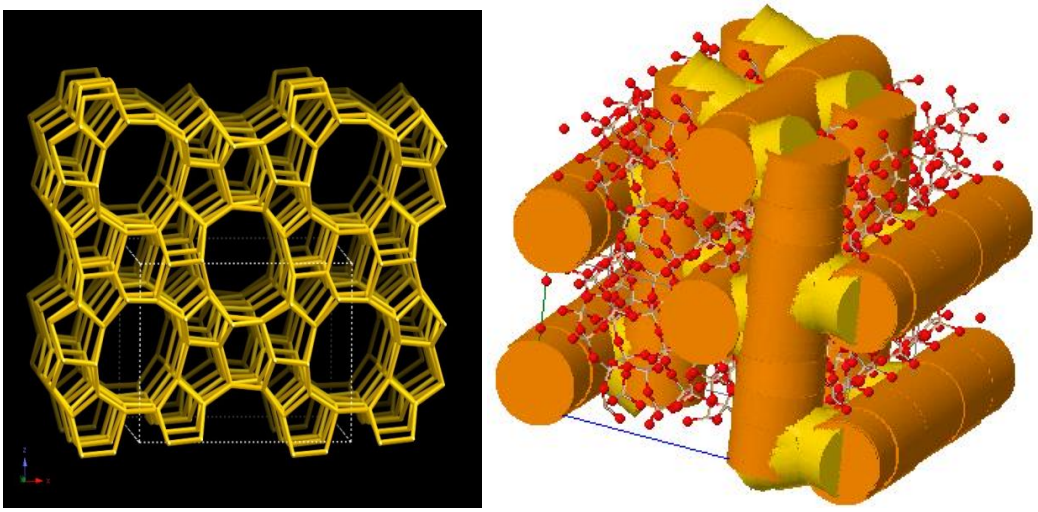


Figure I-11 : à gauche : structure de la zéolithe beta (seuls les atomes T (Si ou Al) sont représentés (les atomes d'oxygènes sont omis pour simplifier la structure)) ; à droite : représentation de son réseau de canaux (obtenue au moyen de ZEOMICS [24])

Les zéolithes beta sont des zéolithes de synthèse, généralement obtenues en utilisant un agent structurant moléculaire (le plus souvent le tetraethylammonium TEA^+). Leur structure (type cristallin BEA) et leur réseau de pores sont représentés sur la Figure I-11. Les canaux forment un réseau tridirectionnel constitués d'anneaux de 12 atomes T (Si ou Al) avec deux séries de canaux rectilignes perpendiculaires l'une à l'autre (0.76 nm x 0.64 nm) et des canaux tortueux, de diamètre plus petit, dans la troisième dimension (0.55nm x 0.55 nm). A noter que la zéolithe beta cristallise sous forme de deux polymorphes. L'intercroissance de ces deux polymorphes au sein d'un même cristal conduit à des défauts d'empilements qui est mise en

particulier en évidence par l'élargissement de certains pics de son diffractogramme [37].

I.2.3.4.b Synthèses sous forme de nanoparticules (Tableau I-4)

Les premiers travaux portant sur la synthèse de nanoparticules de zéolithe beta ont été réalisés par Camblor et al. [37]. En partant du protocole de synthèse de la zéolithe beta conventionnelle, ils sont parvenus à réduire la taille des cristallites en augmentant fortement l'alcalinité de la solution de synthèse et en supprimant les cations alcalins de sa composition (utilisation de TEAOH uniquement). Lors de cette étude, ils ont également mis en évidence un rôle important de la teneur en Al sur le temps de cristallisation et sur la taille des cristallites (augmentation du temps de cristallisation, diminution de la taille des cristallites quand le rapport Si/Al dans la solution de synthèse diminue). Ces auteurs rapportent également une augmentation du rendement par rapport à Si quand le rapport Si/Al diminue mais cela est surtout dû au fait que l'aluminium est en défaut dans la solution de synthèse (les rendements reportés sont toujours entre 85 et 100 % par rapport à la teneur en Al de la solution de synthèse).

Mintova et al. sont partis d'une solution de synthèse dont la composition est assez similaire à celle utilisée pour la préparation conventionnelle de particules de zéolithe beta [39]. Ils ont modifié les conditions de synthèse et, en particulier, abaissé la température de traitement hydrothermal (100 °C au lieu de 135 °C) et ajouter une étape de maturation de 24 h à température ambiante, ce qui leur a permis d'obtenir des nanoparticules de zéolithe beta faiblement agglomérées et avec des rendements raisonnables en Si (là encore, l'Al étant en défaut dans la composition de la solution de synthèse, c'est sa teneur qui gouverne le rendement). Ces auteurs ont également étudié l'influence de la teneur en Al dans la solution de synthèse sur la formation des nanoparticules de zéolithe. A la différence de Camblor et al., ils ont observé un ralentissement de la cristallisation pour les rapports Si/Al les plus élevés et n'ont pas non plus observé une augmentation notable de la taille des cristallites quand le rapport Si/Al augmente (mais les clichés de microscopie révèlent un légère augmentation de la taille des particules formées par leur agglomération).

Hould et al se sont plus spécialement intéressés au mécanisme de formation des nanoparticules de zéolithes beta.[40] Leur étude a été réalisée sur une solution de synthèse dont la composition est assez similaire, bien que nettement plus diluée, à celle de la solution de synthèse conventionnelle. Ils ont observé trois stades dans la formation des particules de zéolithe beta : initialement, la solution de synthèse (avant tout traitement hydrothermal) contient des particules primaires, amorphes, dont la taille est d'environ 3 nm. Durant les premiers jours de traitement hydrothermal ces particules primaires s'agrègent pour former des particules

secondaires (6-50 nm), là encore amorphes. Au-delà de 6 jours des particules tertiaires, cristallines sont observées (taille < 200 nm) et la turbidité de la solution augmente. Les particules secondaires disparaissent totalement de la solution au bout de 20 jours. A noter que cette étude a été réalisée sur une solution de synthèse assez diluée et en présence de sodium, ce qui ne correspond probablement pas aux conditions optimales pour former des nanoparticules de zéolithe non agglomérées.

L'équipe de A. Chiang a publié entre 2009 et 2011 plusieurs travaux sur la préparation de suspensions colloïdales de zéolithe beta [41-43]. L'approche est similaire à celle utilisée par la même équipe pour la préparation de particules colloïdales de zéolithe ZSM-5, à savoir de préparer une solution de synthèse exempte de cations alcalins et très concentrée (cette solution concentrée étant obtenue par évaporation sous vide d'une solution plus diluée) et de procéder à un traitement hydrothermal à plus faible température (90 °C). Ils ont en particulier étudié l'influence de l'étape de concentration de la solution de synthèse et observé une nette diminution de la taille des particules avec la concentration (de l'ordre de 100 nm pour un rapport H_2O/SiO_2 = 20 contre 55 nm pour un rapport SiO_2/H_2O= 5,6). L'utilisation d'une solution de synthèse plus concentrée permet également de réduire significativement la durée du traitement hydrothermal (6j contre plus de 14j pour la synthèse utilisant la solution diluée).

Pour ce qui est de la synthèse de nanoparticules de zéolithe beta dans des milieux confinés, on peut citer les travaux de Schmidt et al. qui ont pu synthétiser des nanoparticules de zéolithe beta de taille comprise entre 7 et 30 nm en utilisant comme milieu de confinement sacrificiel (éliminé par calcination sous air à 550 °C) un noir de carbone[15].

I.2.4 Conclusion

L'examen des Tableau I-3 et Tableau I-4 montre en premier lieu que, pour les trois structures que nous avons sélectionnées, le choix de protocoles pour synthétiser des nanoparticules de zéolithe est assez large. Cependant, il montre également qu'il est souvent difficile, sur la base d'une simple lecture des publications, de connaître toutes les caractéristiques des nanoparticules et tous les détails des protocoles de synthèse. L'état d'agglomération des cristallites n'est, en particulier, souvent pas rapporté et pour un certain nombre de publications, le rendement n'est pas indiqué. C'est une complication supplémentaire dans la sélection des synthèses les plus appropriées pour l'application que nous envisageons. Si l'on ajoute à cela les difficultés que l'on rencontre généralement pour reproduire les protocoles de synthèse des zéolithes, il apparait clairement que cette partie du projet nécessite de tester plusieurs protocoles et d'éventuellement les adapter.

A contrario des difficultés mentionnées plus haut, la mise en œuvre de la synthèse de zéolithes sous forme de nanoparticules peut également présenter un avantage par rapport aux synthèses traditionnelles. C'est en particulier le cas de la synthèse de la zéolithe beta qui nécessite, même dans le protocole classique, une grande quantité de tetraéthylammonium. Cette molécule, dans les conditions classiques de synthèse (soit un traitement hydrothermal prolongé à 135°C) subit une réaction de décomposition, l'élimination d'Hofmann (en éthylène et triéthylamine) qui conduit à une augmentation importante de la pression dans l'autoclave et rend cette synthèse plus difficile à mettre en œuvre[12]. Par contre si on applique des protocoles de synthèse de nanoparticules de zéolithe qui sont basés sur une température plus faible de traitement hydrothermal pour favoriser la nucléation par rapport à la croissance, cette réaction n'a plus lieu et la synthèse devient donc beaucoup plus facile à mettre en œuvre, puisqu'une augmentation de pression au cours de la synthèse ne sera plus à craindre. Par ailleurs, une synthèse basse température ne requiert pas nécessairement l'utilisation d'autoclaves et pourra être réalisée dans des flacons en verre ou en polymères (teflon par exemple). L'utilisation de flacons de verre sera un avantage majeur pour l'optimisation des conditions de synthèse puisque cela permettra un suivi visuel de l'avancement de la réaction sur la base de l'évolution de l'opalescence de la solution de synthèse avec le temps.

I.3. Composites nanométriques à base de zéolithe

I.3.1 Composites zéolithe alumine par co-malaxage

Il est important de mentionner que les catalyseurs à base de zéolithe utilisés pour des applications industrielles sont généralement des composites. En effet, pour mettre en forme ces catalyseurs (préparation d'extrudés, de billes ou de monolithes), on utilise un liant qui peut être une argile, une silice ou une alumine. La préparation de l'extrudé (malaxage, extrusion, séchage, calcination) conduit à un contact intime entre les deux composantes. Whiting et al. ont ainsi mis en évidence l'interaction et le contact intime entre les deux composantes et leurs conséquences sur les propriétés catalytiques du composite [44].

Un exemple de 2015 doit être cité ici car il concerne la préparation de catalyseur bifonctionnel utilisant un extrudât de zéolithe Y et d'alumine dans lequel les domaines des deux composantes sont mélangés à une échelle sub-micrométrique [45]. En effet, la microscopie électronique filtrée en énergie montre des domaines de l'ordre que quelques centaines de nanomètres. Il s'agit cependant de composites à une échelle du micromètre. Les composites à

l'échelle nanométrique (50-100 nm) sont beaucoup plus rares.

I.3.2 Synthèse directe

Une méthode utilisée pour de très nombreux oxydes mais beaucoup moins pour les zéolithes est la synthèse directe en solution d'un oxyde, sur un autre support pré-existant. Cela engage un mécanisme de nucléation hétérogène qui peut présenter un certain nombre d'avantages pour le contrôle de la nucléation et de la croissance de la phase supportée [46]. En effet la cristallisation de la phase supportée peut se produire dans des conditions de sursaturation moins grandes que pour une nucléation homogène et il est également possible d'ajuster la quantité d'interface disponible pour modifier la balance entre nucléation et croissance et donc les tailles de particules supportées obtenues. Le support peut assurer un rôle supplémentaire de confinement des précurseurs pour modifier leur réactivité et surtout limiter la croissance des particules formées à la dimension des cavités du support. Un exemple de ce type de synthèse est la préparation d'une zéolithe ZSM-5 dans les pores d'un noir de carbone [47]. Des nanoparticules de 50 nm en taille avec un ratio Si/Al pouvant aller jusqu'à 10 ont ainsi été obtenues. Le rôle du noir de carbone dans cette étude n'était pas de participer à la formation d'un composite mais plutôt de service de moule sacrificiel pour la formation de nanoparticules.

On peut également mentionner les travaux de Wang et al. [48] qui ont fait croitre une couche de nanoparticule de zéolithe Y sur la surface d'une zircone sulfatée (cliché à gauche de Figure I-12, la forme particulière de la porosité est due à l'utilisation de sphères de PPMA comme template) en imprégnant la zircone avec une solution de précurseur de nanoparticules de zéolithe Y) et effectuant un traitement hydrothermal de cette zircone imprégnée. Les clichés MEB et MET des échantillons après traitement hydrothermal mettent en évidence le bon recouvrement de la surface de la zircone par les nanoparticules de zéolithe et la formation de nanoparticules de zéolithe bien cristallisées (clichés au centre et à droite de la Figure I-12).

Bathala et al. ont également étudié la croissance de particules de zéolithe (zéolithe beta) sur un support (alumine-α) [49]. Ils ont fait un choix différent en ce qui concerne les conditions de synthèse de la zéolithe puisqu'ils sont partis d'un protocole plus conventionnel (synthèse à température élevée, et présence de NaOH dans le gel de synthèse). Sur la base de clichés TEM montrant la présence de particules de zéolithe à la surface des particules d'alumine, ils concluent à la formation d'un composite. Ces auteurs reportent également une caractérisation par cartographie EDX de ces échantillons qui met en évidence une bonne homogénéité du matériau mais à une échelle proche du micromètre. On peut noter la difficulté qu'il y a à mettre en évidence la formation d'un composite homogène à l'échelle nanométrique. En effet, la plupart

des techniques qui peuvent être utilisées pour caractériser ces matériaux ne permettront pas de différencier un composite homogène d'un mélange des deux composantes.

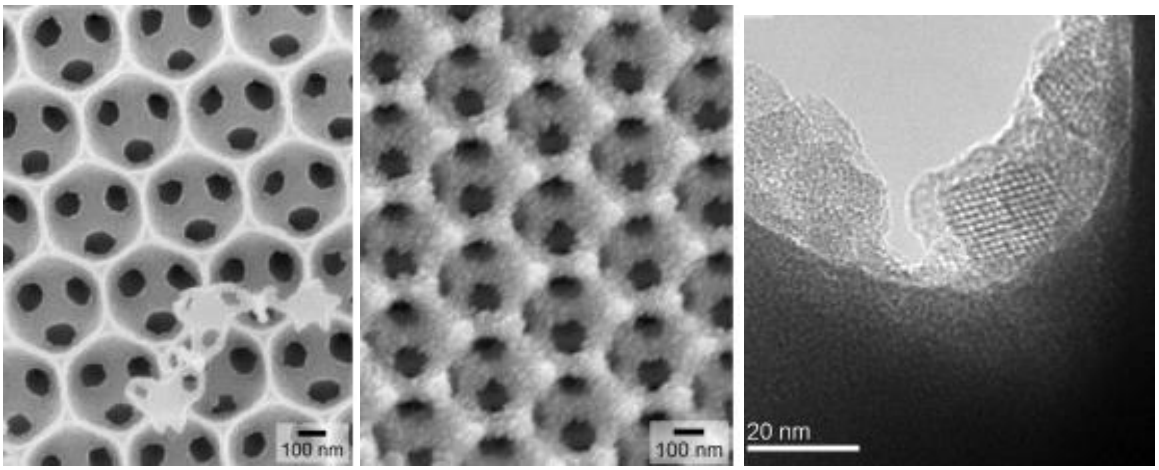


Figure I-12 : clichés MEB du support (zircone sulfatée, à gauche) et du support recouvert de nanoparticules de zéolithe Y (au milieu) et un cliché MET montrant la formation de particules cristallines de zéolithe Y (à droite)

On peut mentionner, que la zéolithe est souvent plutôt utilisée comme support sur (ou dans) lequel on fait croitre une phase métallique ou oxyde (voire même polymère). Bien qu'il s'agisse également de matériaux composites, leur structure est très éloignée de notre objectif.

Un frein à la synthèse directe de nanoparticules de zéolithes sur support reste cependant que le support doit être stable dans les conditions très alcalines de préparations de la zéolithe ce qui n'est pas forcément le cas si le support est finement divisé. C'est pourquoi les méthodes d'hétérocoagulation sont largement employées dans la préparation de composites car elles ne nécessitent pas a priori de retravailler sur la synthèse de chacune des composantes.

I.3.3 RQHSWpKWpURFRDXDWLRQ

I.3.3.1. Suspensions colloïdales d'oxydes

I.3.3.1.a Origine de la charge de surface des oxydes

Les cations métalliques sous-coordinés en surface des oxydes réagissent avec l'humidité atmosphérique pour former des hydroxyls. Ces hydroxyls ont, en solution dans l'eau, un comportement amphotère, c'est-à-dire que, selon le pH de la solution dans laquelle l'oxyde est placé, les hydroxydes de surface peuvent être protonnés ($M\text{-}OH_2^+$ Q $M\text{-}OH + H^+$, constante d'équilibre Ka_1) ou déprotonnés ($M\text{-}OH$ Q $MO^- + H^+$, constante d'équilibre Ka_2). Les valeurs de ces Ka dépendent de la géométrie des cations de surface ainsi que de leur nature. Ainsi, il est possible d'avoir différents types de sites acido-basiques sur une même surface. De plus, la charge

des cations de surface n'est pas exactement compensée par les groupements hydroxyl adsorbés et la charge globale de surface est donc une résultante des charges des différents sites de surface. Une description plus précise de cette interface oxyde-solution est donnée dans le livre de J.P. Jolivet 'De la solution à l'oxyde'.[50] La grandeur qui permet de prédire le signe de la charge de la surface d'un oxyde en fonction du pH est son point de charge nul (PCN, ou en anglais PZC pour « point of zero charge »). En dessous de ce pH la charge de surface de l'oxyde est positive et augmente quand le pH diminue. Au-dessus de ce pH, la charge de surface est négative et augmente (en valeur absolue) avec le pH [51]. L'intensité de ces charges positives et négatives peut être modulée par la force ionique du milieu qui permet d'écranter les répulsions entre charge de surface de même signe.

I.3.3.1.bEchelle colloïdale

Si on néglige les interactions des particules entre elles, les particules en solution sont soumises d'une part à la gravitation qui va favoriser leur sédimentation et, d'autre part, au mouvement brownien, c'est-à-dire à un mouvement erratique causé par leur choc avec les molécules de solvant. Cette agitation brownienne va pouvoir, à conditions que les particules soient suffisamment petites, éviter leur sédimentation. Ainsi par exemple, pour des particules de masse volumique 2.10^3 kg/m^3 en suspension dans l'eau, la taille limite (appelée limite colloïdale) est de l'ordre de 1 μm [52].

I.3.3.1.cStabilisation des particules en suspension

Les forces de Van der Waals, qui sont causées par des fluctuations de la densité électronique des atomes, sont à l'origine d'une attraction entre corps de même nature dont la force varie en 1/d (avec d la distance entre les deux corps). Quand des particules sont suffisamment proches, cette attraction devient plus importante que l'agitation thermique et les particules vont se coller de manière irréversible (coagulation). Il faut donc, pour stabiliser une suspension colloïdale, tenir les particules à distance les unes des autres en ajoutant une barrière, soit électrostatique, soit stérique.

Comme expliqué plus haut, la charge de surface d'un oxyde en solution dans l'eau peut être modulée en modifiant le pH de la solution. Cette charge de surface est à l'origine d'interactions électrostatiques entre les particules présentes dans la suspension. Dans une suspension qui ne contient qu'un seul type de particules ces interactions seront nécessairement répulsives et contribueront à maintenir les particules à distance. Le potentiel ainsi créé n'est pas un simple potentiel coulombien puisqu'il faut tenir compte des ions présents dans la solution : ces ions vont limiter la portée de la répulsion sur une longueur appelée longueur de Debye qui

varie comme l'inverse de la racine carrée de la concentration en électrolyte et joue ainsi un rôle d'écran de charges (plus la concentration en électrolyte est élevée plus la longueur de Debye est réduite, moins la suspension est stabilisée). La théorie DLVO (Derjaguin, Verwey, Landau and Overbeek) est utilisée pour déterminer, en première approximation (faibles charges, et distances d'interaction grandes devant les tailles ioniques) la stabilité de suspensions colloïdales [52]. Cette barrière électrostatique pourra être modulée via le pH de la solution. Il est également possible d'ajouter, à cette barrière électrostatique, une barrière stérique. Dans le cas de nanoparticules de zéolithe, l'agent structurant organique pourra jouer ce rôle [53].

I.3.3.1.dPotentiel zeta

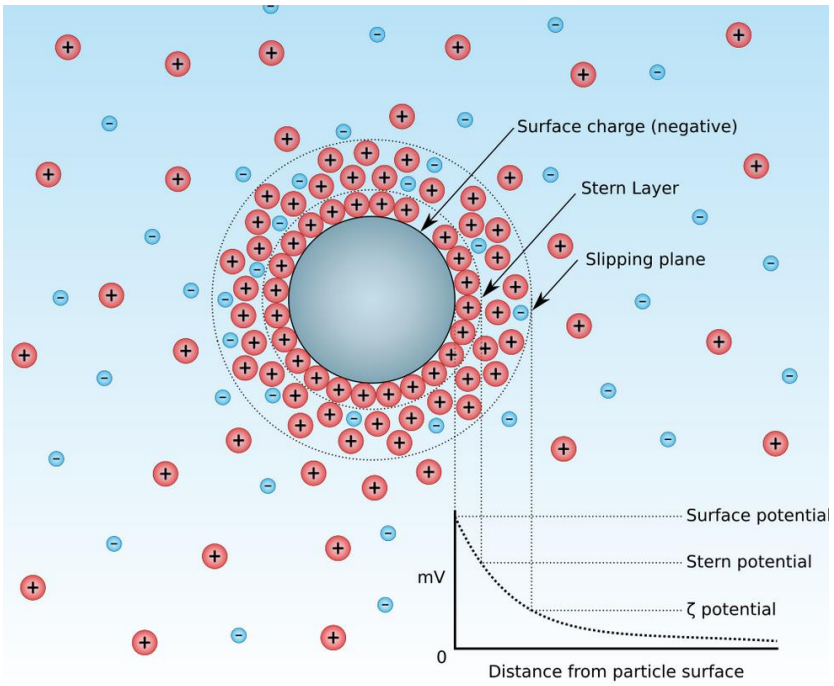


Figure I-13 : Représentation schématiques des différentes couches autour d'un colloïde chargé en solution aqueuse[1]

La couche de liquide qui entoure la particule peut être divisée en plusieurs zones (Figure I-13) : La première zone est constituée de molécules d'eau fortement structurée par la charge de surface et un réseau de liaisons H. Elle est a priori imperméable aux ions sauf quelques ions structurants suffisament petits et chargés. Cette couche est appelée couche de Stern-Helmoltz et le potentiel électrostatique décroit linéairement dans cette zone. Au-delà, le potentiel décroit (mais plus de manière linéaire) en fonction de la présence de contre-ions hydratés eux aussi relativement solidaires de la surface. On peut définir un plan de glissement au-delà duquel ions et molécules d'eau ne suivent pas la diffusion de la particule. Le potentiel au niveau de ce plan est

[1] https://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential

appelé potentiel zêta et constitue la seule valeur de potentiel accessible expérimentalement par mesure de mobilité électrophorétique. Il est possible de se baser sur cette grandeur pour estimer le domaine de stabilité d'une suspension colloïdale. Il est généralement admis que si le potentiel zeta d'une suspension dépasse, en valeur absolue 20 mV celle-ci peut être stable. En revanche à un pH donné appelé point isoélectrique (PIE), le potentiel zêta est nul et, dans une gamme de pH qui entoure cette valeur la suspension colloïdale est déstabilisée et flocule.

I.3.3.1.eSuspensions colloïdales de zéolithe

Les zéolithes sont des matériaux microporeux qui présentent, tout comme les matériaux oxydes denses, des groupements de surface dont la charge dépend du pH.[54] Il est donc possible de définir des conditions de pH (et de force ionique) qui assurent une stabilité colloïdale à une suspension de zéolithes (à condition que les particules ne soient pas trop grosses). Maurer et al. [54] ont étudié les facteurs influençant la valeur du PIE des zéolithes, de leur potentiel zêta et de leur capacité à peptiser (ie. former un sol stable à partir d'un agrégat réversible de particules). Ils notent d'abord que l'étude de mesure de potentiel est limitée à la gamme de pH 2-10 pour éviter une évolution en solution de la zéolithe par dissolution ou désalumination. Ensuite le point iso-électrique est affectée, à structure constante par le ratio Si/Al qui change les propriétés de la surface extérieure des zéolithes en ajoutant des sites d'acidité plus forte. Ainsi, le PIE est abaissé quand le taux Si/Al diminue. La calcination des échantillons de structure MFI pour enlever le structurant organique a pour effet d'abaisser le potentiel des particules à tous les pH et le PIE est repoussé en dehors de la gamme d'étude (vers une valeur extrapolées de pH = 0). Cette observation est liée à la création d'un potentiel supplémentaire liée à la différence de diffusion des cations et anions dans la zéolithe calcinée et est appelé l'effet Donnan. Un PIE de ZSM-5 avec un rapport Si/Al = 39 non calciné est alors trouvé à pH = 4,8.

I.3.3.2. Hétérocoagulation entre deux oxydes

La littérature fourmille d'exemples utilisant l'hétérocoagulation (on utilisera ce terme indifféremment avec celui d'hétéroagrégation) pour un nombre croissant d'applications où on souhaite tirer profit des propriétés des deux composantes ou simplement améliorer celle d'une des deux en la rendant plus accessible. Le domaine de la photocatalyse en est une illustration parfaite : la formation de composites permet de réaliser une séparation physique des porteurs de charges photogénérés entre les deux matériaux semi-conducteurs impliqués. Cependant, les études sont assez élusives sur le choix des conditions expérimentales d'hétérocoagulation ainsi que leur justification. Nous avons donc sélectionné, pour illustrer cette partie, un nombre limité

d'études complètes ; c'est-à-dire décrivant correctement les suspensions colloïdales utilisées ainsi que les produits obtenues après hétérocoagulation [55-59]. Le principe de l'hétérocoagulation et d'utiliser des interactions électrostatiques attractives pour déstabiliser un sol composé de deux types de colloïdes présentant des charges de surface opposées. Pour contrôler cette déstabilisation il s'agit de maîtriser la charge de surface des colloïdes (via le pH du mélange) mais aussi le ratio entre les deux composantes de l'hétéocoagulat. De plus, les morphologies de particules impliquées peuvent avoir un effet sur l'hétérostructure obtenue. Enfin selon les conditions expérimentales, il est possible de réaliser des hétéroagrégats stables en solution c'est-à-dire présentant une charge de surface suffisante pour assurer une stabilisation électrostatique de la suspension.

I.3.3.2.a Choix du domaine de pH

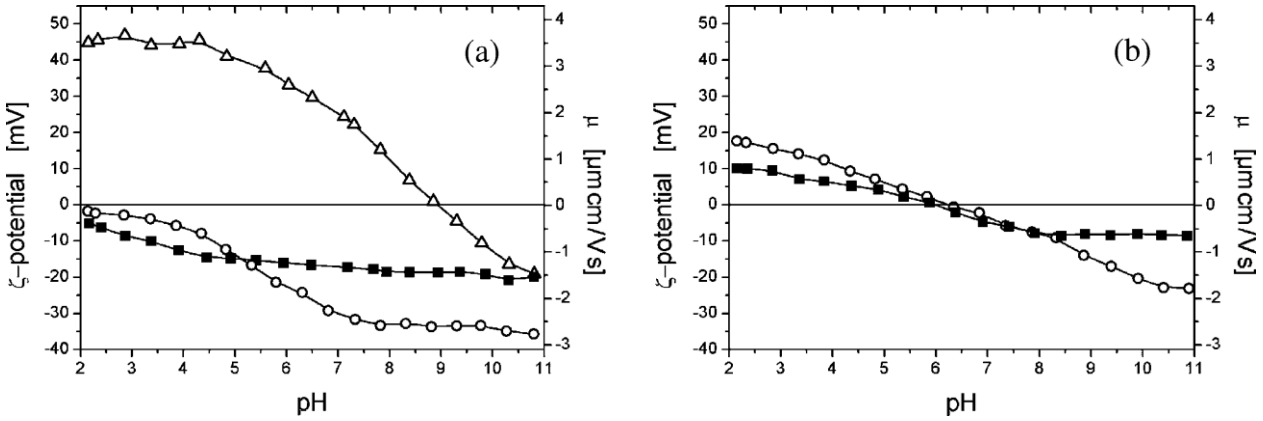


Figure I-14 : Courbes de potentiel z fonction du pH ; A gauche : courbes des particules de gibbsite ($Al(OH)_3$, Δ), Latex (O) et Ludox ( ) ; à droite : courbe de particules de gibbsite recouverte de Latex(O) ou de Ludox („)[57]

En mélangeant une zircone stabilisée à l'yttrium et une alumine alpha, Geuzens et al. ont préparé différents types d'hétéocoagulats de type cœur-coquille [56]. Une étude préliminaire au mélange leur a permis de déterminer les PIE des suspensions par mesure du potentiel z à différents pH et a ainsi mis en évidence des PIE de zircone de l'ordre de 5,5 et d'alumine de 8,5. Les auteurs ont donc choisi un pH = 6,6 pour l'hétérocoagulation, soit un pH pour lequel les particules de zircone sont négativement chargées alors que celles d'alumine le sont positivement. De même Voorn et al. mélangent des plaquettes de Gibbsite (PIE mesuré à 8,5) et des sphères de silice (Ludox HS40 PIE < 2) ou de latex (C156 PIE < 2 aussi) [57]. Ainsi une gamme de pH= 3-6 a été choisie pour la coagulation (Figure I-14). D'un point de vue cinétique, le temps de coagulation (évolution de la taille des particules suivi par diffusion de lumière) peut dépasser les deux heures.

I.3.3.2.b Contrôle de la composition et de la morphologie des hétéroagrégats formation

[Z š Œ } P Œ P š • ^ µ Œ } ‹ µ] o o

Le contrôle du rapport entre les quantités de matière des deux composantes utilisées va impacter la structuration de l'hétérocomposite formé. Ainsi, sur l'exemple zircone alumine, l'ajout de deux fois plus d'alumine que de zircone dans le milieu conduit à l'obtention d'un système cœur-coquille où l'alumine couvre entièrement la zircone. L'hétéroagrégat présente alors, en fonction du pH, un profil de potentiel ζ similaire à celui de l'alumine. Dans la configuration inverse 4 équivalents molaires de zircone sont ajouté à l'alumine et le PIE du composite est abaissé à celui de la zircone. Dans une étude de matériaux pour la photocatalyse, Kamarruddin et al. ont préparé des sols de nanoparticules de TiO_2 en présence de sphères de silice (préparées par la méthode Stöber) [55]. Une étude préliminaire au mélange a montré que le PIE de la silice était de 3,9 et celui du dioxyde de titane utilisé à 6,4. Il en résulte que, selon la quantité de titane mise à réagir, la surface des billes de silice se couvre progressivement de TiO_2 et le PIE de l'hétéroagrégat remonte avec le taux de TiO_2 dans le matériau final. Ainsi, en se plaçant à des ratios pour lesquels la composante en excès est capable de couvrir entièrement la surface de l'autre composante (masquer la charge du cœur vis-à-vis de l'extérieur) une solution stable de composite peut être obtenue. D'un point de vue morphologique, si les particules qui s'agrègent ne sont pas isotropes et ne présentent pas une charge homogène sur toute leur surface, il est possible d'orienter l'agrégation d'une composante sur l'autre. Ainsi, sur l'exemple de la gibbsite, une étude AFM et de microscopie en Cryo-TEM a montré un schéma d'empilement par les faces basales des plaquettes (Figure I-15).

Figure I-15 : schéma d'association des particules de gibbsite ($Al(OH)_3$) et de latex selon la quantité de bille de latex ajoutées (gauche) et image AFM d'un échantillon à faible taux de latex (droite) selon [57]

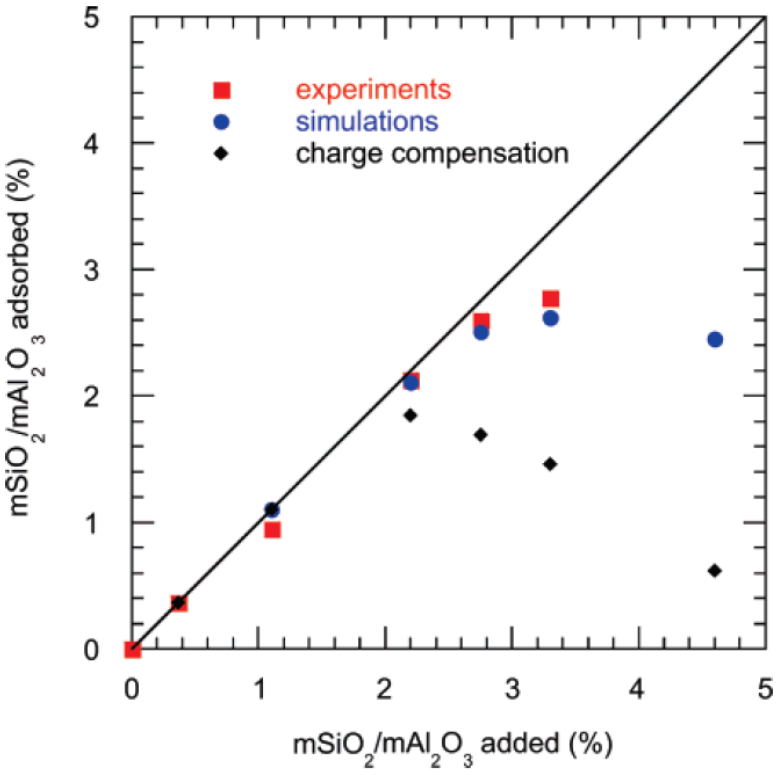


Figure I-16 : comparaison entre l'isotherme expérimentale d'adsorption de nanoparticules de silice sur des particules d'alumine avec des isothermes calculés selon différents modèle. La ligne noire représente le cas limite d'une adsorption totale.

Il est intéressant de noter qu'il n'est pas possible de former des composites cœur/coquille homogènes pour toutes les proportions des deux oxydes. Cerbelaud et al. ont déterminé, dans le cas de composite silice-alumine, [58], les isothermes d'adsorption de particules nanométriques de silice sur des particules micrométriques d'alumine et ont comparé ces données expérimentales à différents modèles permettant de prédire la quantité de silice adsorbées en fonction de la quantité de silice en solution (Figure I-16). Les différents modèles envisagés sont ceux d'un recouvrement totale de la surface de l'alumine par la silice, d'une adsorption gouvernée par la compensation de charge et un modèle plus complexe prenant en compte la répulsion qui s'exercent entre les particules de silice adsorbées sur la surface de l'alumine. Ils ont ainsi pu vérifier que la quantité de silice adsorbée était nettement plus faible que celle qui correspondrait à un recouvrement total de la surface de l'alumine (environ 20% du recouvrement total) et que le modèle de compensation de charge (c'est-à-dire que la charge des particules de silice déposées sur la surface de la particule d'alumine vient compenser la charge de cette dernière) ne reflète pas non plus les résultats expérimentaux puisque ce modèle conduirait, dans les conditions dans lesquelles les expériences ont été réalisées (sans ajustement du pH) à une chute de la quantité de silice adsorbée à teneur élevée de silice dans la solution (du fait de la dimnution de la charge de surface de l'alumine avec l'augmentation du pH de la suspension). Le seul modèle qui reflète

correctement les résultats expérimentaux est celui qui prend en compte la répulsion entre particules de silice adsorbées. La composition des composites peut donc être modulée sur une certaine plage seulement (qui peut néanmoins être étendue en jouant sur le pH de la solution).

I.3.3.2.c Application aux nanoparticules de zéolithe

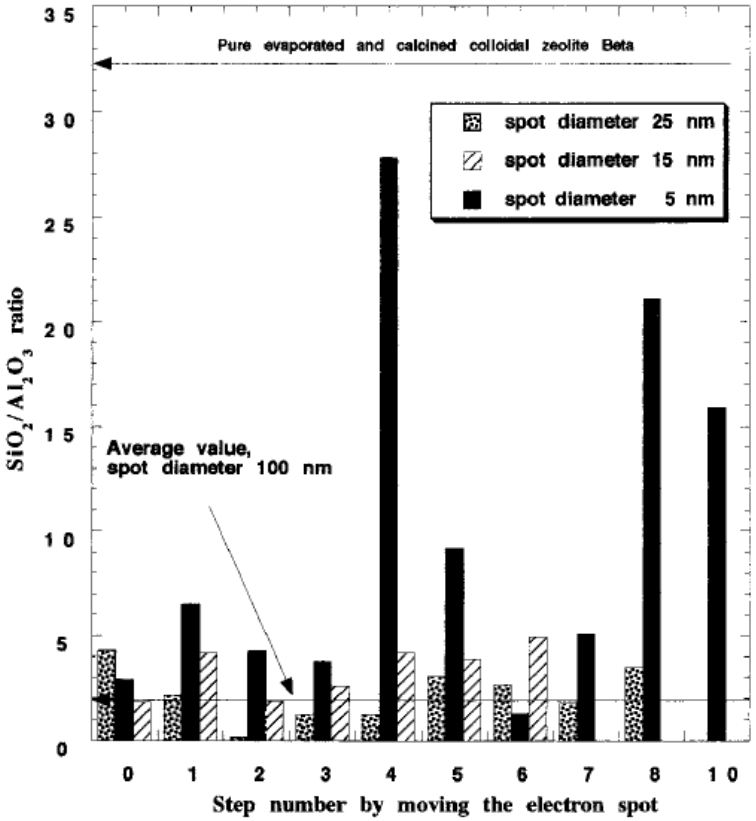


Figure I-17 : évaluation de l'homogénéité du composite zéolithe alumine (48% de zéolithe) par EDX en balayant l'échantillon avec un faisceau de largeur variable [60]

Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie d'étude rapportant l'utilisation de l'hétérocoagulation pour la préparation d'oxydes mixtes à base de zéolithe. On peut néanmoins mentionner les travaux de Landau et al. qui ont proposé de préparer un oxyde mixte zéolithe alumine par mélange d'une suspension colloïdale de nanoparticules de zéolithe beta (taille 100-200 nm par DLS) et d'un gel « repulpé » d'alumine [60]. Les conditions de pH telles que décrites dans la publication ne correspondent pas vraiment à une hétérocoagulation puisque les deux suspensions sont à un pH supérieur au point de charge nulle de l'alumine. Ils décrivent d'ailleurs la formation de l'oxyde mixte comme une adsorption des nanoparticules de zéolithe sur le gel d'alumine. L'homogénéité du mélange entre les deux oxydes a été évaluée par analyse EDX en utilisant des spots de taille variables. Cette analyse met en évidence une certaine homogénéité du matériau puisque, à part pour la taille de spot la plus petite la valeur du rapport SiO_2/Al_2O_3 n'est pas très différente de la valeur moyenne.

I.3.4 Conclusion

Cette étude bibliographique sur la préparation d'hétérocomposites a confirmé la faisabilité des deux approches que nous avons envisagées, à savoir, la préparation d'hétérocomposites zéolithe-support par synthèse directe des particules de zéolithe sur un support pré-existant ou par hétérocoagulation entre une suspension colloïdale de zéolithe avec une suspension colloïdale d'un autre oxyde. Elle a également montré que ces sujets avaient, jusqu'à présents été assez peu étudiés.

Cette étude a également mis en évidence les difficultés qui pourraient être rencontrées dans la préparation de ces composites. Dans le cas de la synthèse directe de particules de zéolithe supportées, la pré-existence d'une interface solide/liquide devrait, selon la théorie, favoriser la nucléation. Cependant, le support pourrait jouer dans certains cas un rôle plus complexe (par exemple en modifiant la composition de la solution par sa dissolution). Par ailleurs, les conditions de pH pour la synthèse des nanoparticules de zéolithe sont des conditions très basiques qui ne sont pas applicables à tous les matériaux et pourrait conduire à une perte de surface importante ou à la formation d'une phase différente. Concernant la préparation de composites par hétérocoagulation, il n'y a, à ce jour et à notre connaissance, pas de travaux antérieurs portants sur la préparation de composites à base de zéolithe par cette méthode. Nous devrons donc nous baser sur des études portant sur la préparation d'autres composites par hétérocoagulation. L'étude de la bibliographie sur ces autres matériaux montre que la préparation de composites à base de zéolithe par cette méthode sera faisable à condition de sélectionner, comme partenaire à la zéolithe, un matériau ayant les propriétés de surface adaptées, à savoir, un point de charge nulle suffisamment élevé (puisque les suspensions colloïdales de zéolithe ont un point de charge nulle plutôt bas. Par ailleurs, il faudra que ce matériau soit disponible (ou puisse être synthétisé) sous forme de suspension colloïdale.

I.4. Préparation des catalyseurs

Rappelons que, en ce qui concerne la préparation de catalyseurs, l'objectif de ce travail est d'obtenir des catalyseurs bifonctionnels métal-acide présentant des distances bien différenciées entre sites acides et sites métalliques. L'approche que nous avons choisie est d'utiliser comme support un matériau zéolithe-alumine composite à l'échelle nanométrique et de former les particules de platine sélectivement sur les particules de zéolithe ou d'alumine (Figure I-18).

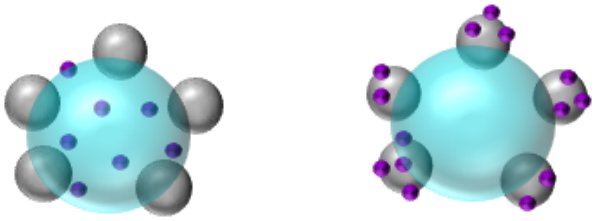


Figure I-18 : représentation schématique de l'objectif de cette étape : en gris les nanoparticules d'alumine (<20 nm), en bleu clair les nanoparticules de zéolithes (<50 nm) et en violet les nanoparticules de platine métalliques (<2 nm). A gauche catalyseur avec les nanoparticules de platine placées au plus près des sites acides, dans la porosité de la nanoparticule de zéolithe ; à droite le catalyseur avec les nanoparticules de platine déposées sur les nanoparticules d'alumine, donc à une distance de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres des sites acides.

I.4.1 Méthodes de préparation des catalyseurs supportés

I.4.1.1. Adsorption du précurseur de la phase active

I.4.1.1.a Les différentes méthodes de dépôt en solution de la phase active

De nombreux catalyseurs hétérogènes sont préparés en déposant la phase active sur un support. Ce support peut ne pas avoir d'autre rôle que d'assurer une dispersion élevée de la phase active et de limiter son frittage. Cependant, il peut aussi jouer un rôle actif dans la réaction (c'est en particulier le cas des catalyseurs bifonctionnels métal-acide ou la fonction acide est souvent apportée par le support). Si on laisse de côté les propriétés catalytiques, les caractéristiques requises pour un support sont généralement: (i) une surface spécifique élevée, pour assurer une bonne dispersion de la phase active ; (ii) si possible des propriétés de surface (point de charge nulle, propriétés d'échange ionique) qui vont favoriser la dispersion et l'ancrage de la phase active (iii) de bonnes stabilités thermique et mécanique; (iv) une porosité d'une taille suffisante pour assurer la diffusion des réactifs ou des produits [61].

Les quatre méthodes les plus couramment utilisées pour le dépôt de la phase active sur un support sont : l'imprégnation « à sec » (également nommée imprégnation à humidité naissante) ou en excès de solution, la déposition précipitation, l'échange ionique et l'adsorption électrostatique qui ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients (Tableau I-5). Ainsi, les deux premières ne requièrent pas une interaction spécifique entre le précurseur de la phase active et le support (point (ii)) et permettent d'introduire autant de phase active qu'on le souhaite. Cependant l'absence d'interaction spécifique est souvent un frein quand l'objectif est de déposer une petite quantité de phase active parfaitement dispersée ce qui est le cas des catalyseurs à base de particules de métaux nobles. Dans ce cas l'insertion du précurseur de la phase active se fait généralement par adsorption électrostatique ou par échange ionique [61].

Type of impregnation	Distinguishing characteristics	Advantages/disadvantages
Dry impregnation (DI)*	Use sufficient metal solution to fill pore volume of catalyst support; adjust metal concentration for desired weight loading	A: Simplest to employ; no filtering; metal content is fixed D: Strong precursor-support interaction is not guaranteed
Wet impregnation (WI)	Amount of solution in excess of pore volume of support; precursors that interact weakly with support are washed/filtered away	A: Mixing is improved D: Filtering required; metal loading must be measured; metal wasted if it does not strongly interact with support
Strong electrostatic adsorption (SEA)**	Excess solution; pH held at optimal value for strong precursor interaction with support	A: Strong; monolayer adsorption of metal precursor D: Optimal pH must be determined and achieved during preparation
Deposition-precipitation (DP)	Excess solution; pH slowly and homogeneously increased to precipitate precursor at support surface	A: High metal loadings are most easily achieved D: pH must be altered during preparation
Ion exchange (IE)	Exchange of cationic metal precursors with counterions in zeolite framework	A: Strong interaction of precursor with zeolite is assured D: Limited to cationic precursors
Reactive adsorption	Driving force exists for reaction of precursor with support	A: Strong interaction of precursor with support is assured D: Limited in applicability to certain systems

* Also known as *pore filling* and incipient wetness.
** Also known as *ion adsorption*.

Tableau I-5 : modes de préparation de catalyseurs supportés ([62])

I.4.1.1.b Adsorption électrostatique forte et échange ionique

Ces deux techniques de préparation sont assez voisines sur le principe et dans leur mise en œuvre.

L'adsorption électrostatique forte repose sur l'interaction électrostatique entre un précurseur ionique de la phase active à déposer et la surface du support. Il faut donc que ces deux partenaires aient, dans les conditions de l'adsorption, des charges opposées. Le paramètre qui permet de prédire la charge de la surface d'un oxyde en fonction du pH est son point de charge nulle (PCN). Le contrôle de l'adsorption repose donc sur le contrôle du pH de la solution et sur le choix d'un précurseur portant la charge adéquate, comme résumé sur la Figure I-19 (gauche).

Si l'on prend l'exemple d'un oxyde de point de charge nulle élevé tel que l'alumine gamma (PCN=8-9) et d'un complexe anionique tel que $[PtCl_6]^{2-}$ (Figure I-19 droite), l'oxyde va porter, en dessous son PCN (donc sur un domaine large de pH), une charge positive qui augmente au fur et à mesure que l'on s'écarte du PCN. Le recouvrement de surface par $[PtCl_6]^{2-}$ augmente également avec la diminution du pH puis atteint un plateau qui correspond à

l'adsorption d'une monocouche de complexe $[PtCl_6]^{2-}$ hydraté (la diminution du potentiel de surface et du recouvrement à pH très bas sont dus à la forte force ionique associée à de telles valeurs de pH). Cette adsorption électrostatique simple correspond à une adsorption de sphère externe. Elle peut être éventuellement suivie d'une adsorption de sphère interne, c'est-à-dire que les groupes –OH ou $–O^-$ à la surface du support entrent dans la première sphère de coordination de l'ion métallique [63].

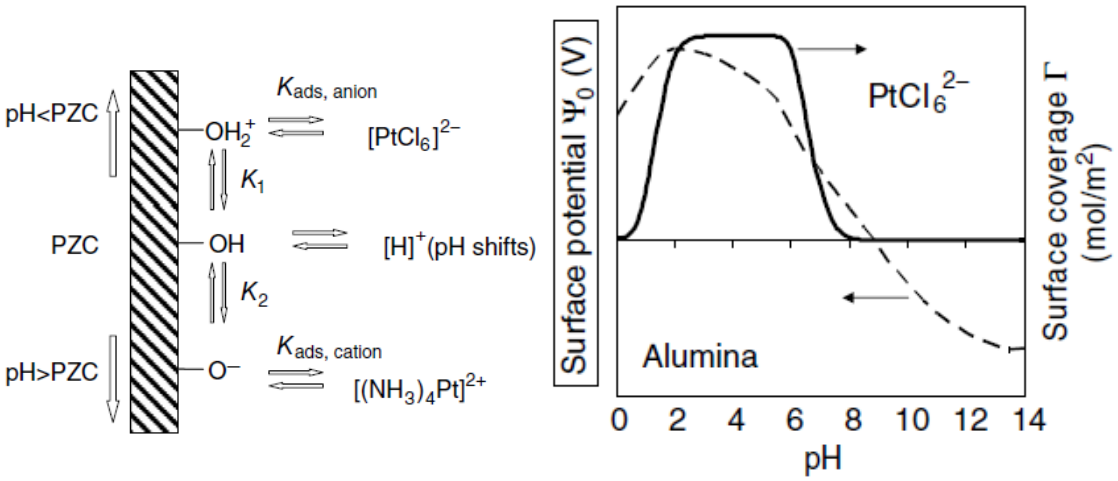


Figure I-19 : à gauche : protonation-déprotonation d'un oxyde amphotère en fonction du pH et adsorption de complexes métalliques anionique ou cationique résultantes (pH shift : modification du pH de la solution par l'addition d'oxyde) ; à droite : exemple de l'adsorption de $[PtCl_6]^{2-}$ sur une alumine gamma : potentiel de surface (courbe pointillée) et recouvrement de surface (courbe continue) en fonction du pH [64].

L'échange ionique diffère de l'adsorption électrostatique par le fait qu'il ne nécessite pas que la surface soit chargée pour avoir lieu (l'échange a lieu entre l'ion compensateur de charge de la surface et l'ion à adsorber). Il a donc lieu quelque soit le pH. Dans la préparation de catalyseurs, l'échange ionique n'est utilisé que dans le cas des zéolithes. Comme mentionné plus haut, les zéolithes sont des échangeurs de cations du fait de la substitution d'un Si^{4+} par un Al^{3+} dans la charpente de la zéolithe. Il est donc possible d'y insérer des complexes métalliques cationiques (la stœchiométrie maximale étant liée au rapport Si/Al de la zéolithe et à la charge du cation).

I.4.1.2. Etapes ultérieures de préparation : la calcination

L'adsorption du précurseur de la phase active sur le support n'est que la première étape de la préparation du catalyseur supporté. D'autres étapes sont ensuite nécessaires (séchage, calcination, réduction) pour former la phase active. Dans le cas de catalyseurs métalliques, l'objectif est d'obtenir une phase métallique avec la dispersion la plus élevée possible, c'est-à-dire pour laquelle la migration des précurseurs est contrôlée. Ce facteur est particulièrement

important pour l'étude que nous avons entreprise, d'une part parce qu'il s'agira de conserver la localisation initiale du platine et donc d'éviter la migration du platine d'un support à l'autre et, d'autre part, parce qu'une étude très récente a mis en évidence un frittage beaucoup plus important de la phase métallique (précurseur cationique de platine déposé par échange ionique dans la zéolithe) quand la taille des particules de zéolithe est nanométrique [65].

Pour cela il est nécessaire d'ancrer le complexe métallique sur la surface, pour limiter sa diffusion lors de l'étape de réduction. En effet, lors de l'adsorption d'un complexe métallique ou de son échange ionique, il n'y a, le plus souvent, pas d'ancrage du complexe métallique sur la surface (adsorption de sphère externe, pas de liaison autre qu'électrostatique entre la surface et le complexe métallique). Celui-ci est donc susceptible de migrer pendant les étapes ultérieures ce qui conduit à une faible dispersion de la phase métallique. On applique donc généralement des étapes de séchage et de calcination de manière à faire entrer les –OH et –O- du support dans la première sphère de coordination du complexe métallique. Plusieurs équipes ont étudié l'influence des étapes de séchage et de calcination sur la préparation de catalyseurs Pt° et Pd°/Zéolithe [66-68]. Elles ont en particulier montré que, quand ces catalyseurs sont préparés par échange ionique d'un complexe cationique aminé du cation métallique, une absence de séchage conduit à une faible dispersion qui est attribué à la formation d'hydroxyde de platine pendant la calcination [68]. En outre, une réduction directe sans calcination conduit également à une faible dispersion (attribuée à la formation d'espèces mobiles du type $Pt(NH_3)_2H_2$), alors qu'un prétraitement sous gaz neutre conduit à des réactions d'autoréduction ($3\ [Pt(NH_3)_4]^{2+} \rightarrow 3\ Pt^0 + N_2 + 10\ NH_3 + 6\ H^+$), là encore défavorables à une bonne dispersion de la phase métallique. Une étape de calcination sous O_2 est donc indispensable car son rôle est d'éliminer les ligands amines (pour permettre au support de jouer son rôle de ligand) en les oxydant (suppression de l'autoréduction du platine) [67]. Des conditions de débit d'O_2 et de montée en température très précises (fort débit de $1L.min^{-1}$ et montée en température à 0.2°C) sont ainsi requises pour s'assurer de la complète élimination de NH_3[68]. Le précatalyseur ainsi préparé présente une coloration vert pâle caractéristique des ions Pt^{2+} coordinés par les atomes d'oxygènes de la zéolithe [67].

I.4.2 Adsorption sélective sur un oxyde mixte

La possibilité d'adsorber sélectivement un sel métallique sur un oxyde mixte a été mise en évidence par Contescu et al. dans le cas de l'adsorption du cation palladium tetraammine sur une silice-alumine [69]. Ces auteurs ont calculé que, en fonction du pH de la solution d'adsorption et compte tenu des PCN éloignés de ces deux oxydes, ce complexe cationique de platine allait soit

s'adsorber sélectivement sur la silice ($PCN(SiO_2)<pH=6<PCN(Al_2O_3)$) soit majoritairement sur la silice mais aussi sur l'alumine ($PCN(SiO_2<PCN(Al_2O_3))<pH=10.2$). Ce résultat a été confirmé par une détermination du pourcentage de particules métalliques de platine sur chacun des oxydes (sur la base d'une étude TPR de la quantité d'hydrogène « spilled over » (c'est-à-dire de l'hydrogène qui, après avoir été dissocié sur les sites acides, diffuse et s'adsorbe sur le support)). Plus récemment, l'équipe du professeur Regalbuto a généralisé ce résultat au cas de deux oxydes ayant des points de charge nulle suffisamment éloignés. Comme le montre la Figure I-20, si l'on se place à un pH d'environ 4, des oxydes ayant des PCN de 8 et plus absorberont une quantité élevée d'un complexe métallique anionique alors qu'un oxyde de PCN inférieur à 5 n'en adsorbera qu'une quantité négligeable. La réciproque est vraie si l'on utilise un complexe cationique et que l'on se place à pH=8. Regalbuto et coll. ont ainsi préparé des catalyseurs $Mn/Co/TiO_2$ (catalyseurs de Fischer-Tropsch) par adsorption sélective de MnO_4^- sur Co_3O_4 ($PCN(Co_3O_4)$=7-9 ; $PCN(TiO_2)$=4-5) [70]. Dans le cadre, d'une collaboration entre le LRS et J. Regalbuto, l'adsorption sélective de précurseurs de platine sur des silice-alumines a été utilisée pour placer des particules de platine soit sur les domaines d'alumine (précurseur $[PtCl_6]^{2-}$, pH acide) soit sur les domaines de silice $Pt(NH_3)_4]^{2+}$(pH basique) [71].

Figure I-20 : simulation de la quantité de platine adsorbée en fonction du pH pour des oxydes présentant desPZC compris entre 3 et 11. En rouge : adsorption de $[PtCl_6]^{2-}$ en bleu : adsorption de $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ [63].

Pour les catalyseurs schématisés sur la Figure I-18, une approche sensiblement similaire peut être envisagée qui utiliserait l'échange cationique (précurseur $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$) pour former des particules de platine dans la porosité de la zéolithe et l'adsorption électrostatique anionique (précurseur $[PtCl_6]^{2-}$) pour placer les particules de platine sur la surface des particules d'alumine.

A noter qu'une approche identique a été tout récemment utilisée avec succès par Zecevik et al. [45].

I.5. La catalyse bifonctionnelle métal/acide

I.5.1 Introduction

Lorsqu'un catalyseur hétérogène contient plusieurs fonctions catalytiques différentes, il est dit bifonctionnel (deux fonctions catalytiques) ou multifonctionnel (trois et plus)[2]. L'intérêt de tels catalyseurs réside dans la possibilité, si les conditions opératoires permettent aux différentes fonctions de travailler simultanément, de réaliser les étapes successives en une seule fois, sur un même lit catalytique, sans séparation des espèces intermédiaires. Parmi les catalyses bifonctionnelles, la catalyse bifonctionnelle redox/acide a de nombreuses applications dans des domaines très variés allant de la pétrochimie à la chimie fine [72]. Elle joue en particulier un rôle clé dans les procédés de l'industrie du raffinage (hydrocraquage, hydroisomérisation, déparaffinage...). Elle apporte, par rapport au procédé monofonctionnel de craquage catalytique fluide (FCC), des conditions opératoires sont plus douces et la sélectivité en produits d'isomérisation plus élevée.

I.5.2 Catalyseurs bifonctionnels métal-acide pour le raffinage

Les catalyseurs bifonctionnels métal/acide utilisés en hydrocraquage et hydroisomérisation sont constitués de particules métalliques (par exemple des particules de platine ou de palladium) supportées sur un support acide (zéolithe ou alumine chlorée ou silice-alumine amorphe selon l'acidité désirée) [73, 74]. Le Tableau I-6, qui regroupe les types de catalyseurs utilisés pour les différentes réactions du raffinage, met clairement en évidence le rôle majeur que jouent les zéolithes dans ce domaine.

[2] A noter que la définition IUPAC de la catalyse bifonctionelle est un peu plus restrictive puisque s'ajoute le fait que les deux fonctions doivent être impliquées dans l'étape déterminant la vitesse.

Procédés	Charges	Produits désirés (*objectif*)	Catalyseurs	Catalyse
Hydroisomérisation des *n*-alcanes C_4-C_6	*n*-C_4	*i*–C_4 (→ alkylation)	Pt/γ-Al_2O_3 très chlorée	Acide
	n-C_5-*n*-C_6	*i*–C_5, *i*–C_6 (→ essence *RON* élevé)	Pt/γ-Al_2O_3 très chlorée Pt/HMOR	Acide Bifonctionnelle
Reformage	Coupe naphta C_6-C_{10} : – P (25 à 65 %) – N (20 à 25 %) – A (< 15 %)	Essence *RON* élevé ou base pour BTX + Hydrogène	Pt ou PtM/γ-Al_2O_3 chlorée avec M = Re, Sn, Ge, Ir	Bifonctionnelle (déshydrocyclisation) Métallique (déhydrogénation)
Hydrocraquage (gazole léger)	Distillat sous vide : DSV (350 à 550 °C) Gazole léger de FCC, DSV + huile désalphatée	Distillats moyens (kérosène, gasoil, base pour huiles), ou essence	– NiWS/, NiMoS/ ou Pt,Pd/ – Al_2O_3, SiO_2 Al_2O_3 ou HFAU	Bifonctionnelle
Déparaffinage	Kérosène Gasoil Huile	*Bonne tenue à froid*	Pt/H zéolithe : – Pt/HMFI – Pt/SAPO11, Pt/HFER, Pt/HBEA	Bifonctionnelle – hydrocraquage – hydroisomérisation
Isomérisation de la coupe C_8 aromatique	X : 50 à 80 % + EB : 20 à 50%	Isomérisation de X et EB	Pt/HMOR, Pt/HEUO	Bifonctionnelle (EB) Acide (X)
		Isomérisation de X et désalkylation de EB	Pt/HMFI	
Aromatisation des alcanes légers	Alcanes C_3, C_4	BTX	Ga/HMFI	Bifonctionnelle

P, N, A, B, T, X, EB : paraffines, naphtènes, aromatiques, benzène, toluène, xylènes, éthylbenzène.
L'aromatisation qui utilise un catalyseur très particulier sera décrit dans un deuxième article sur la catalyse bifonctionnelle et ses applications à la valorisation des alcanes C_1-C_4 et à la chimie fine.

Tableau I-6 : Raffinage et pétrochimie : procédés utilisant des catalyseurs bifonctionnels métal-acide [74]

I.5.3 Mécanisme

Sur un catalyseur bifonctionnel métal/acide, le craquage des alcanes peut avoir lieu suivant différents mécanismes, selon qu'il fait intervenir l'une, l'autre, ou les deux fonctions : (Figure I-21). Ainsi le craquage peut se faire par catalyse bifonctionnelle (hydrocraquage), par catalyse métallique (hydrogénolyse) ou par catalyse acide (craquage). A cela s'ajoute le craquage par voie purement thermique [75].

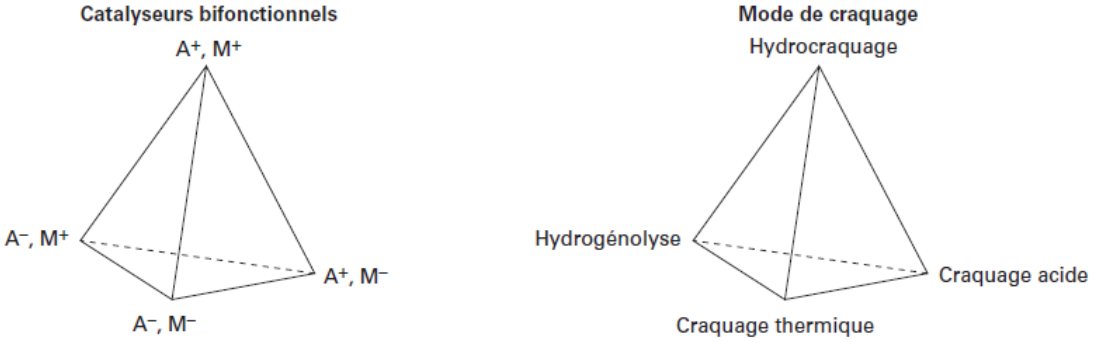


Figure I-21 mécanismes de craquage (à droite) en fonction des sites entrant en jeu [74]

Le schéma réactionnel pour les réaction d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage des alcanes sur Pt/zéolithe a été proposé il y a plus de cinquante ans[76]. Selon ce mécanisme, le réactif alcane est dans un premier temps adsorbé sur la fonction métallique, où il est

déshydrogéné. L'alcène ainsi formé désorbe et migre vers la fonction acide. Sur le site acide, il est adsorbé et protoné, formant un ion carbénium. Ce dernier s'isomérise. Puis, le carbocation branché est déprotoné. L'iso-alcène désorbé migre alors vers un site métallique, où il est hydrogéné pour former l'iso-alcane, isomère du réactif initial. Un mécanisme plus détaillé représenté sur la Figure I-22, montre les étapes successives de la réaction : quand la conversion augmente des alkylcarbéniums dibranchés peuvent se former qui donneront après désorption et hydrogénation des isomères di-branchés. A encore plus forte conversion des alkylcarbéniums tribranchés pourront être obtenus. Ces différents alkylcarbéniums n'ont pas tous la même réactivité vis-à-vis de la scission de liaisons C-C. En particulier les alkylcarbénium tribranchés ne désorbent pas tels quels mais réagissent par β-scission pour donner des produits de craquage. Les autres alkylcarbéniums sont également susceptibles de conduire à des produits de craquage mais avec une réactivité plus faible.

Le mécanisme d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation des alcanes (sur un catalyseur bifonctionnel) a donc des similitudes avec celui de craquage (catalyseur monofonctionnel acide) puisque les étapes d'isomérisation des liaisons C-C et de leur rupture ont lieu lorsque le réactif est adsorbé sur un site acide. Il existe néanmoins des différences importantes entre ces deux réactions : l'hydrocraquage et l'hydroisomérisation (i) sont réalisés en présence d'hydrogène et conduisent essentiellement à des produits saturés ; (ii) sont réalisées à des températures nettement plus faibles (environ 250°C) que celles nécessaires au craquage, (iii) conduisent à une désactivation beaucoup plus faible du catalyseur ;(iv) conduisent à beaucoup plus de produits isomérisés [75].

A noter que, bien que ce mécanisme bifonctionel soit celui le plus généralement admis, certains auteurs ont proposé un mécanisme différent basé sur le spillover de l'hydrogène (l'hydrogène, activé par les sites métalliques s'épand sur les sites acides). Dans ce modèle, le lieu essentiel de conversion des alcanes est le site acide de Brønsted et les alkylcarbéniums sont générés sur ces sites directement à partir des alcanes grâce à l'hydrogène épandu. L'hydrogène épendu intervient également dans la désorption des carbocations des sites acides et limite la formation de dépôts carbonés (et donc la désactivation du catalyseur qui en découle [77, 78]). Ce mécanisme reste cependant discutable, en tous cas en tant que mécanisme prépondérant, car des études ont mis en évidence la présence d'alcènes à des teneurs de 4 à 5 ordres de grandeur plus élevées que celles prévues par la thermodynamique, ce qui confirme leur rôle en tant qu'intermédiaire réactionnel [79].

Ces dernières années, des équipes se sont intéressées, pour les réactions d'hydrocraquage et d'isomérisation, au mécanisme bifonctionnel « idéal » et aux conditions pour qu'un catalyseur

suive au mieux ce mécanisme [1, 75, 80-82].

Figure I-22 : Mécanisme d'hydrocraquage proposé pour la transformation du n-décane sur un catalyseur bifonctionnel métal/acide[75]

I.5.4 Mécanisme bifonctionnel idéal

Dans le cas de l'hydrocraquage, ce qui différencie avant tout un mécanisme bifonctionnel idéal d'un craquage monofonctionnel est la distribution des produits de réactions. En effet, un catalyseur monofonctionnel acide va privilégier la formation d'alcanes à chaines courtes (Figure I-23, courbe : « catalytic cracking on SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2 ») alors qu'un catalyseur bifonctionnel idéal va conduire à une distribution de produits plus large avec une courbe en cloche centrée sur la moitié du nombre de carbones de l'alcane de départ et aussi à la présence de beaucoup de produits d'isomérisation. Par ailleurs, la formation de produits à 3 carbones et moins est beaucoup plus limitée (Figure I-23, courbe : « ideal hydrocracking on Pt/Ca-Y»). La troisième courbe (Figure I-23, courbe : « hydrocracking on Co-Mo-S/SiO_2-Al_2O_3 » représente un cas intermédiaire d'hydrocraquage non-idéal).

Cette sélectivité élevée en produits d'isomérisation est attribuée à une désorption rapide des alkylcarbénium isomérisés (par opposition à une désorption plus lente dans le cas du mécanisme monofonctionnel qui conduit à des isomérisations successives sur le même site acide et finalement à la rupture de la liaison C-C), et est associée à la présence de sites métalliques

avec un pouvoir hydrogénant élevé. Le lien entre pouvoir hydrogénant élevé de la phase métallique et vitesse rapide de désorption des sites acides n'est, à première vue, pas évident. L'explication couramment admise est que le pouvoir hydrogénant/déshydrogénant élevé de la phase métallique conduit à une concentration plus élevée en alcènes dans le milieu réactionnel qui vont déplacer les alkylcarbéniums des sites acides via des adsorptions/désorptions compétitives (modèle de Coonradt et Garwood [83]). Dans les conditions de catalyse bifonctionnelle idéale, l'étape d'isomérisation de l'alcène sur le site acide est donc l'étape déterminant la vitesse.

Figure I-23 : distribution des produits de craquage de l'hexadécane pour différents catalyseurs ([75]).

Le mécanisme bifonctionnel « idéal » implique la participation des deux fonctions à la réaction, l'existence d'intermédiaires oléfiniques et la grande vitesse de formation et de transformation de ces intermédiaires [84]. A partir de cette description, il est évident que les propriétés catalytiques (l'activité, la stabilité et la sélectivité) dépendent des paramètres suivants :

I.5.4.1. La « balance » entre fonctions acides et fonctions métalliques

Il s'agit du rapport entre le nombre d'atomes de platine accessibles (c'est-à-dire, de surface) et le nombre de sites acides de Brønsted. En effet, des études ont démontré qu'il existait un rapport sites-métalliques/sites-acides (C_m/C_a) critique en dessous duquel l'étape cinétiquement limitante est la déshydrogénation du n-alcane (étape 1) ou l'hydrogénation des iso-alcènes (dernière étape pour la réaction d'isomérisation). L'activité ***par site acide*** (TOF, Turn Over Frequency) augmente donc avec le rapport C_m/C_a jusqu'à atteindre une valeur optimale qui ne variera plus avec ce paramètre (voir Figure I-24). Une autre manière de présenter ceci est que, pour une concentration élevée en sites métalliques, l'activité ne dépend plus que du nombre de

sites acides. Il est important de mentionner que des études ont démontré que, même quand ce palier d'activité est atteint, la sélectivité et la désactivation peuvent encore varier en fonction du rapport C_m/C_a [73] et que le rapport C_m/C_a à partir duquel ces deux paramètres ne varient plus est nettement plus élevé. Ainsi, la sélectivité bifonctionnelle idéale (c'est-à-dire une sélectivité pour laquelle seuls les isomères monobranchés sont les produits primaires de la réaction) ne serait atteinte que pour un rapport C_{Pt}/C_a de 0.1 (Tableau I-7).

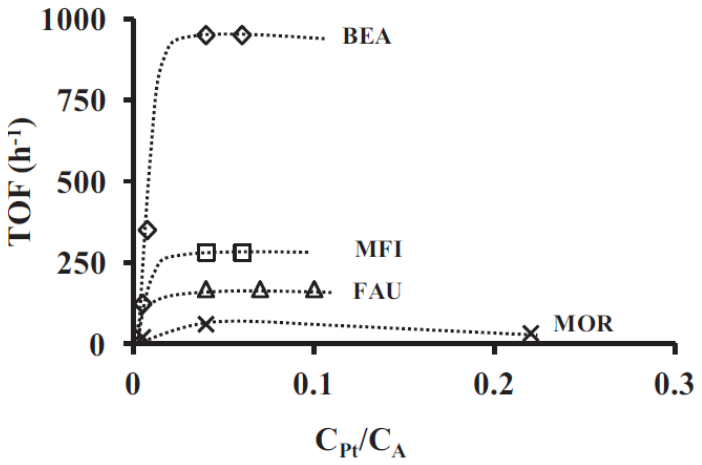


Figure I-24 : évolution du TOF par site acide en fonction du rapport C_m/C_a (ici C_{Pt}/C_a) pour la réaction d'hydroisomérisation du n-heptane pour des catalyseurs au platine supporté sur différente zéolithes (MOR : mordenite, FAU : Faujasite ; MFI : ZSM-5 ; BEA : beta ; les quatre zéolithes sont utilisées sous leur forme H)

Tableau I-7 : activité, stabilité et chemin réactionnel de la réaction d'hydroismérisation/hydrocraquage du n-décane sur des catalyseurs Pt/HFAU [73]

nPt/nA	> 0,10	> 0,03 < 0,10	< 0,03
Activité	Maximale	Maximale	Faible
Stabilité	Parfaite	Moyenne	Faible
Schéma réactionnel	$nC_{10} \rightleftharpoons M \rightleftharpoons B \rightarrow C$	$nC_{10} \rightleftharpoons (M, B) \rightarrow C$	$nC_{10} \rightleftharpoons \begin{matrix} M \\ B \\ C \end{matrix}$

Cette « balance » entre sites métalliques et sites acides ne peut être traitée sans discuter de deux autres paramètres : d'une part l'accessibilité des sites acides (et métalliques) et d'autre part de la proximité entre sites acides et sites métalliques qui détermine, entre autres, le nombre de sites acides que rencontre un intermédiaire entre deux sites métalliques.

I.5.4.2. L'accessibilité aux sites actifs : effet de la porosité de la zéolithe.

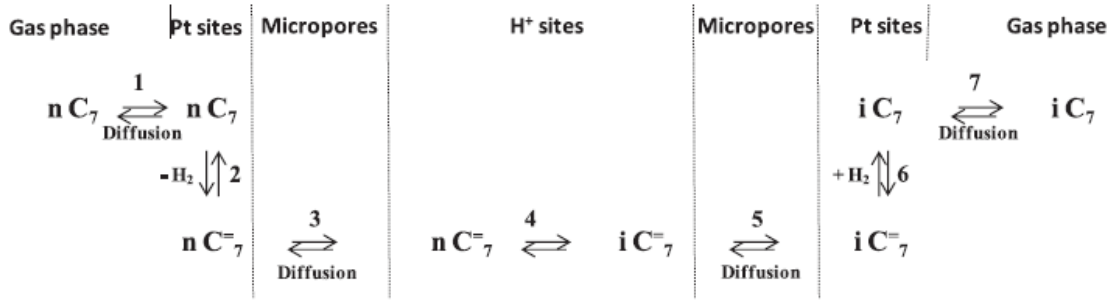


Figure I-25: schéma de la conversion du n-heptane sur des catalyseurs bifonctionnels Pt/HZéolithe (d'après [1])

Dans le mécanisme d'hydroisomérisation-hydrocraquage, la diffusion des réactifs et des intermédiaires réactionnels intervient à quatre reprises (Figure I-25) en commençant par la diffusion de l'alcane vers le site métallique (étape 1, cette étape entrera en particulier en jeu si la particule métallique est localisée dans la porosité d'une zéolithe, alors que, dans le cas ou la particule métallique est accessible directement de la phase gaz, le transport en phase gaz peut être négligé si les conditions opératoires du test catalytique sont optimisées), puis celle de l'alcène du site métallique au site acide (étape 3), puis la diffusion de l'alcène ramifié du site acide au site métallique (étape 5) et finalement la diffusion de l'alcane ramifiée dans la phase (tout comme pour l'étape 1, le transport vers la phase gaz peut être négligé si la particule métallique n'est pas localisée dans la porosité de la zéolithe). Pour ne pas réduire la vitesse globale de la réaction, il faut, dans l'idéal, que ces étapes de diffusion restent rapides par rapport à l'étape déterminant la vitesse (qui est, dans les conditions idéales de catalyse bifonctionnelle, l'étape d'isomérisation de l'alcène sur le site acide). Dans ces conditions, la porosité des zéolithes (c'est-à-dire aussi bien la taille des pores que la structure- mono ou tri-directionnelle du réseau poreux) doit être prise en compte. La Figure I-24 compare le TOF par site acide en fonction du rapport C_{Pt}/C_a pour quatre zéolithes présentant des différences marquées aussi bien en termes de taille des pores que de structure du réseau poreux. La zéolithe MFI présente des pores de taille moyenne et une porosité tridimensionnelle. Les trois autres zéolithes présentent des pores de grande taille et une porosité soit tridimensionnelle (FAU) et BEA soit monodimensionnelle (MOR). Les différences entre les valeurs au plateau du TOF peuvent avoir pour origine une différence de force de sites acides. Le comportement particulier de la mordénite avec une diminution du TOF pour les valeurs C_{Pt}/C_a élevées est attribué à la structure monodimensionnelle des pores (blocage des pores par les nanoparticules de platine à teneur en platine élevée). La valeur très faible du plateau pour cette zéolithe est également attribuée à ce blocage des pores. La structure de la porosité influence aussi la désactivation avec une

désactivation beaucoup plus rapide dans la mordénite que pour les trois autres zéolithes. Le diamètre des pores, en influençant la diffusion des réactifs et des produits modifie la sélectivité : ainsi, la zéolithe HMFI présente une sélectivité plus élevée pour la formation d'isomères monobranchés (par rapport aux isomères multibranchés) que les zéolithes HFAU et HBEA, du fait de la diffusion difficile des isomères dibranchés dans les pores de cette zéolithe (sélectivité sur les produits). Des sélectivités d'état de transition entrent également en jeu et conduisent à des sélectivités différentes selon les zéolithes [85].

Comme discuté dans le paragraphe I.2.2 (page 8), plusieurs méthodologies peuvent, pour une structure zéolithe donnée, être adoptées pour faciliter l'accès aux sites actifs (réduire la taille des particules de zéolithe, générer une porosité supplémentaire de dimension mésoporeuse ou bien utiliser des zéolithes de basse dimensionnalité).

I.5.4.3. Le degré d'intimité entre les sites métalliques et les sites acides

Le degré d'intimité, appelé aussi le critère d'intimité, est relié à la distance entre sites métalliques et sites acides. Comme mentionné dans le paragraphe précédent, le mécanisme bifonctionnel suppose la diffusion des alcènes des sites métalliques vers les sites acides puis des sites acides vers les sites métalliques (étapes 3 et 5 de la Figure I-25). Cette étape de diffusion se fait nécessairement dans la porosité de la zéolithe donc dans des pores de dimension de l'ordre de 1 nm. La distance maximale entre sites acides et sites métalliques dans une zéolithe pour une activité optimale va donc dépendre de nombreux facteurs: la diffusivité de la molécule d'alcène (n-alcène initial et alcènes ramifiés formés) dans la zéolithe considérée, la pression partielle de l'alcène, la température et la vitesse de la réaction. La relation qui relie la distance maximale avec ces paramètres (critère d'intimité de Weisz) est donnée par l'équation suivante [86]:

$$R^2 \quad 1.2 \cdot 10^5 \frac{P^0 D^0}{T\, dN/dt}$$

Avec :R la distance maximale (en m) ; P° la pression partielle de l'alcène (en MPa) et D° sa diffusivité ($m^2.s^{-1}$) , T la température (en K) et dN/dT la vitesse de la réaction (en mol. $s^{-1}.m^{-3}$)

Dans la pratique, la valeur expérimentale de ce paramètre n'est pas facile à déterminer puisqu'elle nécessite de connaître, pour l'alcène considéré, sa pression partielle dans les conditions de la réaction et sa diffusivité dans la structure zéolithique considérée. C'est probablement pour cette raison que ce critère de distance maximale a longtemps été ignoré et remplacé par l'idée beaucoup plus simple que plus la distance entre sites métalliques et sites

acides est courte meilleure est la bifonctionalité. On trouve dans la bibliographie très peu de calculs de ce paramètre. On peut citer les travaux de Zecevik et al. [45] qui rapportent une valeur de diffusivité pour une zéolithe de structure faujasite de 10^{-9} $m^2.s^{-1}$ pour des alcanes linéaires (n-C_{10} et n-C_{19}) et de 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ pour l'alcane ramifiée 2,6,10,14-tetramethylpentadecane, soit une valeur de R_{max} de 4.5 μm pour les alcanes linéaires dans leurs conditions de réaction et de 450 nm pour l'alcane ramifiée. D'après ce calcul, même avec des alcanes ramifiées et à chaine longue la distance entre sites acides et sites métalliques peut être relativement grande sans pour autant modifier l'activité.

Le fait qu'une intimité importante entre sites métalliques et sites acides ne soit pas indispensable au mécanisme bifonctionnel a été confirmé dans différentes études en commençant par des études sur des catalyseurs obtenus par mélangé mécanique entre un catalyseur métallique (par exemple des nanoparticules de platine supportées sur silice ou sur alumine) et un catalyseur acide (le plus souvent une zéolithe) [82, 87]. Ces études ont mis en évidence une synergie entre les deux phases pour les réactions d'hydrocraquage : ainsi Chu et al. ont comparé les activités et les sélectivités pour la réaction de conversion du n-hexane d'un catalyseur Pt/Hbeta (préparé par échange ionique) avec de catalyseurs Pt/SiO_2+HBeta préparés soit par mélange simple, soit par mélange au mortier, soit par mélange au mortier suivi d'une compression mécanique forte suivie d'un broyage. Alors que le catalyseur préparé par mélange simple se comporte quasiment comme un catalyseur monofonctionnel, celui préparé par compression forte voit son activité et sa sélectivité se rapprocher de celle du catalyseur préparé par échange ionique et le catalyseur préparé par co-broyage a un comportement intermédiaire. Cette étude, ainsi que d'autres, montre donc que des catalyseurs pour lesquels les sites acides et les sites métalliques sont assez éloignés ont un fonctionnement bifonctionnel proche de celui pour lesquels sites acides et métalliques sont au plus proche.

En ce qui concerne la sélectivité, la situation est un peu différente : en effet, si l'on reste dans le modèle du catalyseur bifonctionnel idéal (une seule isomérisation par adsorption sur site acide), la sélectivité va aussi dépendre du nombre de sites acides rencontré par l'alcène entre deux sites métalliques. En effet, pour une seule transformation acide entre deux étapes hydrogénantes, l'alcane linéaire du départ sera transformé en alcane monobranché avec le même nombre de carbone. Par contre le passage par deux ou trois sites acides conduit à la formation des isomères dibranchés puis aux produits de craquage. Ainsi Batalha et al. proposent de relier la distribution des produits de conversion d'un alcane au nombre moyen de sites acides rencontrés par l'alcène avant son hydrogénation en alcane. Plus le nombre de sites acides rencontrés entre deux sites métalliques est proche de 1, plus le catalyseur se rapproche d'un catalyseur

bifonctionnel idéal [84].

Toujours dans le but de comprendre le rôle de la distance entre ces sites sur l'activité et la sélectivité en conversion d'alcanes et pour mieux contrôler l'intimité entre sites acides et sites métalliques, différentes stratégies de synthèses ont été utilisées.

On peut citer par exemple les travaux de Kim et al. et Zecevik et al. [45, 88]. Kim et al. ont préparé des catalyseurs bifonctionnels en utilisant comme support acide des nanofeuillets de zéolithe MFI (épaisseur : entre 300 et 2 nm) et en déposant le platine soit par échange cationique (platine localisé dans la porosité des feuillets après réduction) soit sous forme de particules colloïdales de platine (particules de platine localisées à la surface des feuillets). Ils ont observé, pour les deux modes de dépôt de la phase active, une forte diminution de la sélectivité en produits d'isomérisation par rapport aux produits de craquage (conversion du n-heptane) avec l'augmentation de l''épaisseur du feuillet de la particule de zéolithe qu'ils ont attribué à une augmentation du temps de résidence des réactifs quand l'épaisseur du feuillet augmente. Par contre, ces auteurs n'ont pas observé un effet notable de la localisation des particules de platine (sur ou dans les feuillets de zéolithe) sur l'activité et la sélectivité excepté une activité un peu plus faible dans le cas où les particules de platine sont déposés sur la surface des feuillets les plus épais.

Zecevik et al. sont arrivés à une conclusion un peu différente. Les catalyseurs utilisés dans leur étude sont des catalyseurs typiques d'hydroisomérisation puisqu'il s'agit d'extrudés de faujasite et d'alumine-γ. Le contrôle de la distance entre sites acides et sites métalliques est obtenu par un contrôle de la localisation des particules métalliques : soit sur le liant alumine (distance sites acides-sites métalliques de l'ordre de 500 nm) soit dans la porosité de la zéolithe (distance entre sites acides et sites métalliques de l'ordre du nm). Trois réactifs différents ont été utilisés : le n-décane (n-C_{10}), le n-nonadécane (n-C_{19}) et un isomère de ce dernier, le pristane (2,6,10,14-tetramethylpentadecane, i-C_{19}). Ces auteurs ont observés que, pour n-C_{10} et n-C_{19}, la conversion ne dépendait pas de la localisation des particules de platine. Par contre, pour i-C_{19}, la conversion était diminuée d'un facteur ≈2 quand les particules de platine sont localisées sur la phase alumine. Par ailleurs, pour les trois réactifs, ces auteurs ont observé une sélectivité nettement plus élevée en produits d'isomérisation (par rapport aux produits de craquage) quand les particules métalliques sont localisées sur le liant alumine. Ces catalyseurs ont donc un comportement plus proche du catalyseur bifonctionnel idéal que ceux pour lesquels les particules de platine sont localisées dans la zéolithe. Ils ont attribué cette différence de sélectivité au fait que, quand les particules de platine sont localisées dans la zéolithe, les alcènes sont formés au cœur de la microporosité la particule de zéolithe ce qui entrainerait une diffusion plus lente et

donc une probabilité plus élevée d'isomérisation secondaire et de craquage. Par contre, quand les sites métalliques sont localisés à l'extérieur des particules de zéolithes, sur le liant alumine, les alcènes sont formés à l'extérieur de la porosité de la zéolithe et restent, lors de leurs transformations ultérieures, près de la surface externe de la zéolithe ce qui limite les réactions secondaires de craquage, liées à leur réadsorption sur des sites acides avant leur hydrogénation en alcane.

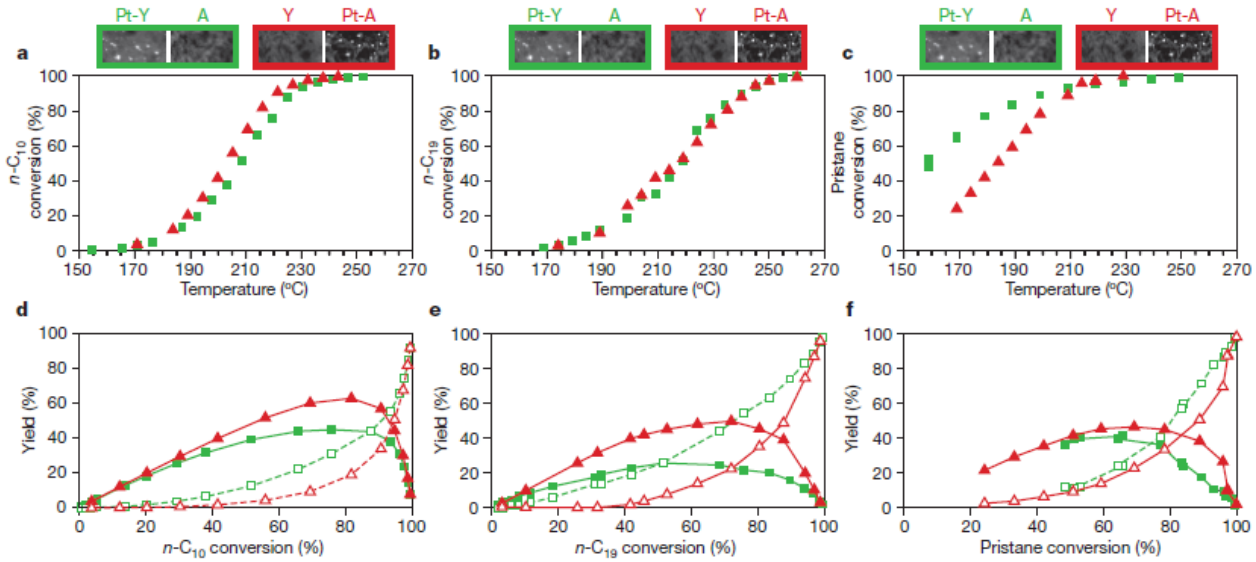


Figure I-26 : impact de l'intimité entre sites acides et sites métalliques sur la conversion (en haut) et la sélectivité (en bas) de 3 alcanes : de gauche à droite n-C_{10}, n-C_{19}, i-C_{19}. Courbes **vertes** *: particules de platine* **dans la porosité de la zéolithe**; *Courbes* **vertes** *: particules de platine* **sur le liant alumine**. *Pour les courbes de sélectivités, les traits continus et symboles pleins correspondent au rendement en produits d'isomérisation alors que les courbes en pointillé et les symboles creux correspondent au rendement en produits de craquage.*

I.5.4.4. Influences mutuelles sites métalliques sites acides.

Dans le paragraphe précédent, nous nous sommes intéressés à l'effet de la distance entre sites acides et sites métalliques sur l'activité et la sélectivité de réactions de conversion d'alcanes linéaires. Cette étude a montré que le contrôle de la distance est souvent obtenu en contrôlant la localisation des particules métalliques. Il est donc important de mentionner rapidement quelques autres possibles effets de la localisation des sites métalliques et plus précisément les influences réciproques que peuvent avoir sites métalliques et sites acides quand ils sont localisés au plus proche les uns des autres.

Une modification des propriétés électroniques des particules de platine par les propriétés acido-basiques du support a ainsi été mise en évidence conduisant à des particules enrichies (supports basiques) ou appauvries (supports acides) en densité électronique. Ceci a été attribué à un transfert de densité électronique entre le métal et le support et n'est pas sans conséquences sur

l'activité catalytique pour de nombreuses réactions comme rapporté par Stakheev et Kustov dans leur revue [89]. Parmi les exemples présentés dans cette revue, on peut citer celui de la réaction d'hydrogénation du benzène pour laquelle l'activité hydrogénante des particules de platine diminue graduellement quand les particules métalliques sont enrichies en électron par des supports de plus en plus basiques. A noter que cette modification de la densité électronique peut modifier d'autres propriétés des particules métalliques. Ainsi, supportées sur un support très acide, les particules de platine voient leur résistance au soufre augmenter considérablement.

Plus récemment, plusieurs équipes se sont intéressées aux modifications que la présence des particules de platine pouvait engendrer sur les propriétés de la zéolithe. Ainsi Santi et al et Kubička et al. [90, 91] ont observé une diminution de la force des sites acides des zéolithes entre la zéolithe seule et le catalyseur Pt°/HZéo. Ils ont conclu que cette diminution de la force acide était un corollaire de l'augmentation de la densité électronique des particules métalliques discutée dans le paragraphe précédent. Ainsi le transfert de charge vers la particule métallique diminuerait l'électronégativité de la charpente zéolithique et donc son acidité. Obenaus et al. ont également observé, pour des catalyseurs M°/NaY préparés par échange d'un précurseur cationique du métal, que, après réduction, le nombre de sites acides formés par cation était nettement inférieur à la valeur attendue (par exemple pour des catalyseurs au platine préparé par échange ionique de $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ils ont observés la formation de 0.4 (pour 0.8% de Pt) et 0.8 (pour 4.5 % de Pt) site acide par atome de platine (au lieu de la valeur théorique de 2)). Ils ont également mis en évidence une localisation et une force des sites acides des M°/HNaY différentes des HNaY correspondante [92]. Ces auteurs ont conclu que la déficience en sites acides était due à une réduction incomplète du platine, alors que la modification de la localisation était associée à une localisation sélective des particules métalliques (dans les cages sodalite).

On peut également mentionner que la localisation des particules de platine pourrait jouer sur la désactivation du catalyseur. En effet, comme signalé plus haut (§ I.5.3 , page 46) la formation de coke est beaucoup moins importante sur les catalyseurs bifonctionnels métal-acide que sur les catalyseurs monofonctionnels acide. Ceci est attribué à l'intervention des sites métalliques qui hydrogènent les précurseurs du coke avant que ceux-ci ne deviennent trop lourds. Des études ont montré que la structure de la zéolithe (taille des canaux et présence ou non de cages), la force des sites acides et la balance entre sites métalliques et sites acides, influent sur la formation de coke [93]. Un effet de la localisation des particules de platine n'a pour l'instant pas été considérée mais elle pourrait aussi jouer un rôle sur la désactivation. De la même façon, la stabilité thermique du platine vis-à-vis du frittage (non seulement pendant la réaction mais aussi pendant d'éventuelles étapes de régénération) pourrait aussi être modifiée en fonction de sa

localisation [94].

La localisation des particules de platine hors de la porosité de la zéolithe pourrait également jouer un rôle dans le cas de réactifs de grande taille par rapport à la porosité de la zéolithe. En effet, dans ce cas, les étapes acides se font en entrée de pore (« pore mouth » en anglais) [72]. Une localisation des sites métalliques hors de la microporosité devrait alors être favorable à un mécanisme bifonctionnel idéal.

Par ailleurs, comme mentionné plus haut, une autre hypothèse existe concernant le mécanisme de la réaction d'hydrocraquage qui suppose la diffusion des atomes d'hydrogène des sites métalliques vers les sites acides [75]. Bien que, d'après les derniers résultats de la bibliographie ce mécanisme ne puisse pas être le mécanisme prépondérant, on ne peut pas exclure qu'il joue un rôle. Dans ce cas l'éloignement des sites métalliques des sites acides pourrait avoir une influence négative sur l'activité.

I.5.5 Conclusion

Cette rapide analyse de la bibliographe existante concernant les mécanismes bifonctionnels d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage met en évidence que, malgré la simplicité apparente du mécanisme réactionnel, plusieurs paramètres peuvent jouer sur l'activité et la sélectivité d'un catalyseur bifonctionnel métal acide, tels que, bien sûr, la force des sites métalliques et des sites acides et leur proportion relatives mais aussi la distance entre sites acides et sites métalliques. Alors que les rôles de la force des sites et de leurs proportions sont maintenant assez bien compris, le rôle de la distance entre sites acides et sites métalliques reste encore mal compris et des résultats contradictoires sont rapportés dans la bibliographie. La raison pour le faible nombre d'études portant sur ce sujet est double : d'une part, l'idée que, plus la distance est courte meilleure est la bifonctionnalité a perdurée pendant longtemps (puisqu'en effet, localiser les particule de platine dans la porosité de la zéolithe donne des catalyseurs avec de bonnes propriétés en termes de bifonctionalité) ; d'autre part, la distance entre sites acides et sites métalliques est un paramètre qu'il n'est pas facile de contrôler et de faire varier, puisqu'il suppose de contrôler la localisation des particules de platine tout en conservant les autres paramètres (acidité, taille des particules métallique, …) aussi constants que possible.

I.6. Conclusion [illegible]

Cette analyse de la bibliographie sur les différents aspects de cette étude en confirme la faisabilité mais en indique aussi les difficultés potentielles. Cette étude nécessitera de couvrir un

éventail large de la catalyse allant de la préparation et la caractérisation des supports (préparation des suspensions colloïdales de zéolithe puis préparation des composites) à la préparation des catalyseurs et à leur caractérisation puis finalement à la mesure d'activités catalytiques.

Certains aspects de cette étude semblent assez bien renseignés dans la bibliographie. C'est en particulier le cas de la synthèse de nanoparticules de zéolithe. La richesse de la bibliographie sur ce sujet n'est pas non plus nécessairement qu'un avantage puisqu'il faudra tester et éventuellement ajuster plusieurs des protocoles existants pour sélectionner ceux conduisant à des suspensions colloïdales de particules de zéolithe répondant à nos critères. Ceci fera l'objet du deuxième chapitre de ce mémoire.

D'autres aspects de cette étude sont moins bien renseignés. C'est en particulier le cas de la préparation de matériaux composites à base de zéolithe qui sera abordé selon deux approches (préparation en une seule étape vs. hétérocoagulation) et qui fera l'objet du troisième chapitre de ce mémoire. C'est également le cas du dépôt sélectif de platine qui sera, avec l'étude des propriétés catalytiques, décrit et commenté dans le quatrième chapitre. Concernant la réaction catalytique utilisée pour caractériser ces catalyseurs bifonctionnels métal-acide, notre choix s'est porté sur l'hydroconversion du n-heptane à pression atmosphérique. L'hydroisomérisation d'alcanes linéaires en alcanes branchés joue en effet un rôle clé dans le raffinage et l'hydroisomérisation du n-heptane peut être considérée comme une réaction modèle de l'hydroisomérisation de molécules plus longues puisque les mécanismes d'isomérisation et de craquage sont similaires pour le n-heptane et pour les alcanes à chaine plus longue (exceptée la β-scission de type A [75]). Notre choix s'est porté sur cette molécule parce qu'il est possible d'étudier sa conversion sur des catalyseurs bifonctionnels à pression atmosphérique aussi bien qu'à pression plus élevée. L'étude de la conversion à pression atmosphérique est en effet beaucoup plus simple à mettre en œuvre et donc plus appropriée à la complexité de l'étude que nous avons entreprise.

Références bibliographiques

1. Guisnet, M., *"Ideal" bifunctional catalysis over Pt-acid zeolites.* Catalysis Today, 2013. **218±219**: p. 123-134.
2. Wolfgang, S., *Microporous and Mesoporous Catalysts*, in *Surface and Nanomolecular Catalysis*. 2006, CRC Press. p. 95-140.
3. Marcilly, C., *Evolution of refining and petrochemicals. What is the place of zeolites*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, A. Galarneau, et al., Editors. 2001, Elsevier. p. 37-60.
4. Hartmann, M., A.G. Machoke, and W. Schwieger, *Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites.* Chemical Society Reviews, 2016. **45**(12): p. 3313-3330.
5. Perez-Ramirez, J., et al., *Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in*

catalysis by advances in materials design. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(11): p. 2530-2542.
6. Mintova, S., N.H. Olson, and T. Bein, *Electron Microscopy Reveals the Nucleation Mechanism of Zeolite Y from Precursor Colloids.* Angewandte Chemie International Edition, 1999. **38**(21): p. 3201-3204.
7. Jacobs, P.A., *Some Thermodynamic and Kinetic Effects Related to Zeolite Crystallization*, in *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity*, E.G. Derouane, et al., Editors. 1992, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 3-18.
8. Guth, J.-L. and H. Kessler, *Synthesis of Aluminosilicate Zeolites and Related Silica-Based Materials*, in *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, J. Weitkamp and L. Puppe, Editors. 1999, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-52.
9. Vuong, G.-T. and T.-O. Do, *Nanozeolites and Nanoporous Zeolitic Composites: Synthesis and Applications*, in *Mesoporous Zeolites* 2015, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. . p. 79-114.
10. Zhan, B.-Z., et al., *Control of Particle Size and Surface Properties of Crystals of NaX Zeolite.* Chemistry of Materials, 2002. **14**(9): p. 3636-3642.
11. Lee, Y.J., et al., *Compositional and kinetic studies on the crystallization of zeolite beta using cost-efficient TEABr without seed under static and stirred conditions.* Journal of Crystal Growth, 2006. **297**(1): p. 138-145.
12. Kuechl, D.E., et al., *Multiple paths to nanocrystalline high silica beta zeolite.* Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **127**(1–2): p. 104-118.
13. Costa, E., et al., *Synthesis of ZSM-5 zeolites in the C2H5OH · Na2O · Al2O3 · SiO2 · H2O system.* Journal of Catalysis, 1987. **107**(2): p. 317-324.
14. Pham-Huu, C., et al., *BETA zeolite nanowire synthesis under non-hydrothermal conditions using carbon nanotubes as template.* Carbon, 2004. **42**(10): p. 1941-1946.
15. Schmidt, I., C. Madsen, and C.J.H. Jacobsen, *Confined Space Synthesis. A Novel Route to Nanosized Zeolites.* Inorganic Chemistry, 2000. **39**(11): p. 2279-2283.
16. Srivastava, R., et al., *Synthesis of Nanocrystalline MFI-Zeolites with Intracrystal Mesopores and Their Application in Fine Chemical Synthesis Involving Large Molecules.* Chemistry – A European Journal, 2008. **14**(31): p. 9507-9511.
17. Brar, T., P. France, and P.G. Smirniotis, *Control of Crystal Size and Distribution of Zeolite A.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. **40**(4): p. 1133-1139.
18. Hu, Y., et al., *Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanozeolites with controllable size.* Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **119**(1–3): p. 306-314.
19. Selvin, R., et al., *Effect of Aging on the Precursor Sol for the Synthesis of Nanocrystalline ZSM-5.* Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2011. **41**(8): p. 1028-1032.
20. Chaves, T.F., H.O. Pastore, and D. Cardoso, *A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals.* Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **161**: p. 67-75.
21. Valtchev, V.P. and K.N. Bozhilov, *Transmission Electron Microscopy Study of the Formation of FAU-Type Zeolite at Room Temperature.* The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(40): p. 15587-15598.
22. Tompsett, G.A., W.C. Conner, and K.S. Yngvesson, *Microwave Synthesis of Nanoporous Materials.* ChemPhysChem, 2006. **7**(2): p. 296-319.
23. Jhung, S.H., et al., *Microwave Effect in the Fast Synthesis of Microporous Materials: Which Stage Between Nucleation and Crystal Growth is Accelerated by Microwave Irradiation?* Chemistry – A European Journal, 2007. **13**(16): p. 4410-4417.
24. First, E.L., et al., *Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(38): p. 17339-17358.
25. Khaleel, M., et al., *Combining Pre- and Post-Nucleation Trajectories for the Synthesis of High FAU-Content Faujasite Nanocrystals from Organic-Free Sols.* Chemistry of Materials, 2016. **28**(12): p. 4204-4213.
26. Song, W., V.H. Grassian, and S.C. Larsen, *High yield method for nanocrystalline zeolite synthesis.* Chemical Communications, 2005(23): p. 2951-2953.
27. Holmberg, B.A., H. Wang, and Y. Yan, *High silica zeolite Y nanocrystals by dealumination and direct synthesis.* Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **74**(1–3): p. 189-198.

28. Wang, B., et al., *Rapid and high yield synthesis method of colloidal nano faujasite.* Microporous and Mesoporous Materials, 2016. **230**: p. 89-99.
29. Vuong, G.-T., et al., *Synthesis of nanozeolites and nanozeolite-based FCC catalysts, and their catalytic activity in gas oil cracking reaction.* Applied Catalysis A: General, 2010. **382**(2): p. 231-239.
30. Shen, Y., et al. *Synthesis of Zeolite Y Nanocrystals from Clear Solutions*. in *MRS Proceedings*. 2002. Cambridge Univ Press.
31. Awala, H., et al., *Template-free nanosized faujasite-type zeolites.* Nat Mater, 2015. **14**(4): p. 447-451.
32. Cheng, Y., et al., *Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template.* Materials Letters, 2005. **59**(27): p. 3427-3430.
33. Song, W., et al., *Synthesis, Characterization, and Adsorption Properties of Nanocrystalline ZSM-5.* Langmuir, 2004. **20**(19): p. 8301-8306.
34. Aguado, J., et al., *Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals.* Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **75**(1–2): p. 41-49.
35. Morales-Pacheco, P., et al., *Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene.* Catalysis Today, 2011. **166**(1): p. 25-38.
36. Selvin, R. and A.S.T. Chiang, *Some Observations on the Synthesis of Fully-Dispersible Nanocrystalline Zeolite ZSM-5.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014. **14**(9): p. 7351-7359.
37. Camblor, M.A., A. Corma, and S. Valencia, *Characterization of nanocrystalline zeolite Beta.* Microporous and Mesoporous Materials, 1998. **25**(1–3): p. 59-74.
38. Camblor, M.A., et al., *Synthesis of nanocrystalline zeolite beta in the absence of alkali metal cations*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, S.-K.I. Hakze Chon and U. Young Sun, Editors. 1997, Elsevier. p. 341-348.
39. Mintova, S., et al., *Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals.* Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **90**(1–3): p. 237-245.
40. Hould, N.D., et al., *Structure and Colloidal Stability of Nanosized Zeolite Beta Precursors.* Langmuir, 2010. **26**(2): p. 1260-1270.
41. Fang, S.-Y., A.S.T. Chiang, and H.-M. Kao, *Increasing the Productivity of Colloidal Zeolite Beta by Posthydrolysis Evaporation.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(23): p. 12191-12196.
42. Wu, J.-S., A.S.T. Chiang, and T.-C. Tsai, *Some Observations on the Synthesis of Colloidal Beta Zeolite from a Clear Precursor Sol.* Science of Advanced Materials, 2011. **3**(6): p. 1011-1018.
43. Chiang, A.S.T., et al., *IR and XRD Amorphous Synthesis Residue Showing Zeolitic Micropores.* MRS Online Proceedings Library Archive, 2009. **1217**: p. 1217-Y03-01 (6 pages).
44. Whiting, G.T., et al., *The curious case of zeolite-clay/binder interactions and their consequences for catalyst preparation.* Faraday Discussions, 2016. **188**(0): p. 369-386.
45. Zecevic, J., et al., *Nanoscale intimacy in bifunctional catalysts for selective conversion of hydrocarbons.* Nature, 2015. **528**(7581): p. 245-248.
46. Liu, X.Y., *Heterogeneous nucleation or homogeneous nucleation?* J. Chem. Phys., 2000. **112**(22): p. 9949-9955.
47. Frisch, S., et al., *Ion conductivity of nano-scaled Al-rich ZSM-5 synthesized in the pores of carbon black.* Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **120**(1–2): p. 47-52.
48. Wang, Z., et al., *Design and synthesis of 3D ordered macroporous ZrO2/Zeolite nanocomposites.* Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **120**(3): p. 351-358.
49. Batalha, N., et al., *BEA zeolite nanocrystals dispersed over alumina for n-hexadecane hydroisomerization.* Microporous and Mesoporous Materials, 2013. **166**: p. 161-166.
50. Jolivet, J.P., *Metal oxide chemistry and synthesis. From solution to solid state*. 2000, Chichester: Wiley. 387.
51. Franks, G.V. and Y. Gan, *Charging Behavior at the Alumina–Water Interface and Implications for Ceramic Processing.* Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(11): p. 3373-3388.
52. Di Meglio, J.-M., *Colloïdes et nanosciences.* Ed. Techniques Ingénieur, 2007. **NM3200 V1**.
53. Schoeman, B.J., *Analysis of the nucleation and growth of TPA-silicalite-1 at elevated temperatures with the emphasis on colloidal stability1.* Microporous and Mesoporous Materials,

1998. **22**(1–3): p. 9-22.
54. Mäurer, T., S.P. Müller, and B. Kraushaar-Czarnetzki, *Aggregation and Peptization Behavior of Zeolite Crystals in Sols and Suspensions.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. **40**(12): p. 2573-2579.
55. Kamaruddin, S. and D. Stephan, *The preparation of silica–titania core–shell particles and their impact as an alternative material to pure nano-titania photocatalysts.* Catalysis Today, 2011. **161**(1): p. 53-58.
56. Geuzens, E., et al., *Synthesis of zirconia–alumina and alumina–zirconia core–shell particles via a heterocoagulation mechanism.* Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(15): p. 3133-3138.
57. Voorn, D.J., et al., *Controlled Heterocoagulation of Platelets and Spheres.* Langmuir, 2005. **21**(15): p. 6950-6956.
58. Cerbelaud, M., et al., *Heteroaggregation between Al2O3 Submicrometer Particles and SiO2 Nanoparticles: Experiment and Simulation.* Langmuir, 2008. **24**(7): p. 3001-3008.
59. García Pérez, P., *Hétérocoagulation de poudres d'oxydes en milieu aqueux: étude d'un processus d'agglomération pour l'élaboration de sphères en suspension*. 2007, Limoges.
60. Landau, M.V., et al., *Colloidal Nanocrystals of Zeolite β Stabilized in Alumina Matrix.* Chemistry of Materials, 1999. **11**(8): p. 2030-2037.
61. Munnik, P., P.E. de Jongh, and K.P. de Jong, *Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts.* Chemical Reviews, 2015. **115**(14): p. 6687-6718.
62. Regalbuto, J.R., *Strong Electrostatic Adsorption of Metals onto Catalyst Supports*, in *Catalyst Preparation*. 2006, , CRC Press. p. 297-318.
63. Regalbuto, J.R., *Electrostatic Adsorption*, in *Synthesis of Solid Catalysts*. 2009, , Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. p. 33-58.
64. Regalbuto, J.R., *A scientific method to prepare supported metal catalysts*, in *Surface and Nanomolecular Catalysis*. 2006, , Taylor & Francis Group. p. 161-194.
65. Astafan, A., et al., *Impact of extreme downsizing of *BEA-type zeolite crystals on n-hexadecane hydroisomerization.* New Journal of Chemistry, 2016. **40**(5): p. 4335-4343.
66. Homeyer, S.T. and W.M.H. Sachtler, *Elementary steps in the formation of highly dispersed palladium in NaY.* Journal of Catalysis, 1989. **117**(1): p. 91-101.
67. van den Broek, A.C.M., J. van Grondelle, and R.A. van Santen, *Preparation of Highly Dispersed Platinum Particles in HZSM-5 Zeolite: A Study of the Pretreatment Process of [Pt(NH3)4]2+.* Journal of Catalysis, 1997. **167**(2): p. 417-424.
68. de Graaf, J., et al., *Preparation of Highly Dispersed Pt Particles in Zeolite Y with a Narrow Particle Size Distribution: Characterization by Hydrogen Chemisorption, TEM, EXAFS Spectroscopy, and Particle Modeling.* Journal of Catalysis, 2001. **203**(2): p. 307-321.
69. Contescu, C., C. Sivaraj, and J.A. Schwarz, *Selective ion exchange of palladium on alumina-silica composite oxides.* Applied Catalysis, 1991. **74**(1): p. 95-108.
70. Feltes, T.E., et al., *Selective adsorption of manganese onto cobalt for optimized Mn/Co/TiO2 Fischer–Tropsch catalysts.* Journal of Catalysis, 2010. **270**(1): p. 95-102.
71. Samad, J.E., et al., *Selective Pt deposition and nanoparticle synthesis on amorphous aluminosilicates.* J. Catal., 2016. **ASAP**.
72. Guisnet, M., L. Pinard, and M. Guidott, *Catalyse bifonctionnelle - Application en valorisation des alcanes légers et en chimie fine - Valorisation des alcanes légers C2-C4 par catalyse bifonctionnelle* Techniques de l'Ingénieur, 2015. **J1218 v1**: p. 1-22.
73. Guisnet, M. and F.R. Ribeiro, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*. 2006: EDP SCIENCES.
74. Guisnet, M., *Catalyse bifonctionnelle redox-acide Applications en raffinage du pétrole et pétrochimie.* Techniques de l'Ingénieur, 2015. **J 1 217**: p. 1-21.
75. Weitkamp, J., *Catalytic Hydrocracking—Mechanisms and Versatility of the Process.* ChemCatChem, 2012. **4**(3): p. 292-306.
76. Weisz, P.B., ed. *Polyfunctional Heterogeneous Catalysis*. Advances in Catalysis. Vol. 13. 1962, Academic Press. 137-190.
77. Kusakari, T., K. Tomishige, and K. Fujimoto, *Hydrogen spillover effect on cumene cracking and n-pentane hydroisomerization over Pt/SiO2 + H-Beta.* Applied Catalysis A: General, 2002.

224(1–2): p. 219-228.
78. Zhang, A., et al., *Isomerization of n-Pentane and Other Light Hydrocarbons on Hybrid Catalyst. Effect of Hydrogen Spillover.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995. **34**(4): p. 1074-1080.
79. Weitkamp, J. and H. Schulz, *Olefinic intermediates in catalytic hydrocracking of paraffins.* Journal of Catalysis, 1973. **29**(2): p. 361-366.
80. Blomsma, E., J.A. Martens, and P.A. Jacobs, *Reaction Mechanisms of Isomerization and Cracking of Heptane on Pd/H-Beta Zeolite.* Journal of Catalysis, 1995. **155**(1): p. 141-147.
81. Park, K.-C. and S.-K. Ihm, *Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization.* Applied Catalysis A: General, 2000. **203**(2): p. 201-209.
82. Chu, H.Y., M.P. Rosynek, and J.H. Lunsford, *Skeletal Isomerization of Hexane over Pt/H-Beta Zeolites: Is the Classical Mechanism Correct?* Journal of Catalysis, 1998. **178**(1): p. 352-362.
83. Coonradt, H.L. and W.E. Garwood, *Mechanism of Hydrocracking. Reactions of Paraffins and Olefins.* Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1964. **3**(1): p. 38-45.
84. Batalha, N., et al., *Bifunctional Hydrogenating/Acid Catalysis: Quantification of the Intimacy Criterion.* Catalysis Letters, 2013. **143**(6): p. 587-591.
85. Giannetto, G., et al., *Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes. 6. Influence of the Pore Structure on the Selectivity of Pt-Zeolite*, in *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves: Relationship between the Physicochemical Properties of Zeolitic Systems and Their Low Dimensionality*, D. Barthomeuf, E.G. Derouane, and W. Hölderich, Editors. 1990, Springer US: Boston, MA. p. 355-363.
86. Martens, J.A. and P.A. Jacobs, *Chapter 14 Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, E.M.F.P.A.J. H. van Bekkum and J.C. Jansen, Editors. 2001, Elsevier. p. 633-671.
87. Nakamura, I., A. Zhang, and K. Fujimoto, *Hydroisomerization of n-pentane over hybrid catalysts, new concept and design of hybrid catalyst*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, H.K. Beyer, et al., Editors. 1995, Elsevier. p. 464-471.
88. Kim, J., et al., *n-Heptane hydroisomerization over Pt/MFI zeolite nanosheets: Effects of zeolite crystal thickness and platinum location.* Journal of Catalysis, 2013. **301**: p. 187-197.
89. Stakheev, A.Y. and L.M. Kustov, *Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s.* Applied Catalysis A: General, 1999. **188**(1–2): p. 3-35.
90. Santi, D., et al., *Effect of Noble Metals on the Strength of Brønsted Acid Sites in Bifunctional Zeolites.* ChemCatChem, 2013. **5**(6): p. 1524-1530.
91. Kubička, D., et al., *Metal−Support Interactions in Zeolite-Supported Noble Metals: Influence of Metal Crystallites on the Support Acidity.* The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(10): p. 4937-4946.
92. Obenaus, U., et al., *Generation and Properties of Brønsted Acid Sites in Bifunctional Rh-, Ir-, Pd-, and Pt-Containing Zeolites Y Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy.* The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(27): p. 15254-15262.
93. Alotaibi, F.M., et al., *The time-on-stream stability of some selected bifunctional nanoporous-based catalysts in n-heptane hydroisomerisation.* Applied Petrochemical Research, 2014. **4**(2): p. 189-207.
94. Morgan, K., A. Goguet, and C. Hardacre, *Metal Redispersion Strategies for Recycling of Supported Metal Catalysts: A Perspective.* ACS Catalysis, 2015. **5**(6): p. 3430-3445.

Chapitre II : Synthèse de nanoparticules de zéolithes en suspension colloïdale

II.1. Définition des objectifs 65

II.2. Mise en œuvre générale 65

II.3. Synthèses de suspension colloïdales de zéolithe FAU 67

II.3.1 Traitement hydrothermal par voie conventionnelle 67

II.3.1.1. Synthèse simple 67

II.3.1.2. Synthèse avec recyclage 70

II.3.2 Traitement hydrothermal par voie microonde 72

II.3.3 Stabilité et mesure d'acidité 75

II.3.3.1. Calcination et échange ionique 75

II.3.3.2. Mesure d'acidité 76

II.3.4 Conclusion 77

II.4. Synthèses de suspensions colloïdales de zéolithe MFI 79

II.4.1 Etudes préliminaires et choix du protocole 79

II.4.2 Optimisation des conditions de synthèse 81

II.4.2.1. Optimisation du rapport H_2O/SiO_2 82

II.4.2.2. Optimisation des conditions du traitement hydrothermal 85

II.4.2.2.a Estimation des paramètres de cristallisation : température et durée 85

II.4.2.2.b Influence de l'agitation pendant le traitement hydrothermal 86

II.4.3 Variation du rapport Si/Al 88

II.4.3.1. Influence du rapport Si/Al_{sol} et de l'agitation sur la durée optimale du traitement hydrothermal 88

II.4.3.2. Caractérisations des nanoparticules avant calcination 90

II.4.3.3. Caractérisation des nanoparticules calcinées (protocole avec agitation) 92

II.4.4 Influence de la température de traitement hydrothermal 98

II.4.4.1. Caractérisation des échantillons avant calcination 98

II.4.4.2. Caractérisation des échantillons calcinés 102

II.4.5 Conclusion 104

II.5. Synthèses de zéolithe BEA 105

II.5.1 Protocole de Mintova et al. [31] 105

II.5.2 Protocole de Fang et al. [32] 109

II.5.2.1. Effet de l'agitation pendant le traitement hydrothermal 109

II.5.2.2. Effet de la calcination (conditions standard) 111
II.5.2.3. Optimisation des conditions de calcination 115
II.5.2.4. Effet du vieillissement de la solution de synthèse 117
II.5.3 Conclusion 120

II.6. Conclusions 120

Références bibliographiques 122

II.1. Définition des objectifs

Dans le cadre de cette thèse, nous cherchons à synthétiser des nanoparticules de zéolithes pour une application en catalyse d'hydrocraquage. Nous avons donc choisi de travailler avec des structures de zéolithes adaptées à cette utilisation [1], telles que la zéolithe Y (structure FAU), la zéolithe ZSM-5 (structure MFI), ou encore la zéolithe beta (structure BEA) qui ont en commun un réseau tridimensionnel de micropores et des fenêtres à 12 (FAU et BEA) et 10 (MFI) atomes T. [1, 2] Ces zéolithes sous forme de nanoparticules seront utilisées par la suite dans la préparation de composites qui serviront comme support aux particules métalliques dans un catalyseur bifonctionnel. Pour la réalisation des étapes ultérieures, le cahier des charges est le suivant

a. La préparation des composites (voir chapitre III), nécessite que les particules de zéolithe se présentent sous forme de suspensions colloïdales stables en limitant autant que possible leur agglomération
b. Pour des propriétés optimales du composite obtenu en catalyse bifonctionnelle, il faut également : (i) que les particules de zéolithe soient, si possible, de taille inférieure à 50 nm (pour assurer un contrôle des distances sites métalliques, sites acides à l'échelle nanomètre) ; (ii) que ces particules aient une bonne cristallinité et un rapport Si/Al de l'ordre de 20-40 (pour apporter les propriétés acides de Brønsted nécessaires à la réaction).
c. D'autres facteurs pratiques sont aussi à prendre en compte, telle que la durée de la synthèse et son rendement.

II.2. Mise en œuvre générale

Nous avons, pour les trois structures considérées (FAU, MFI et BEA), sélectionné dans la bibliographie des protocoles de type « solution claire » puisque la synthèse de suspensions colloidales de nanoparticules de zéolithe n'est possible qu'à partir d'une solution claire des précurseurs[3]. Le début de la formation des nanoparticules et leur état d'aggrégation étant deux paramètres importants pour optimiser les durées de synthèse et le rendement nous avons, en plus d'utiliser les techniques de caractérisation appropriées (diffraction des rayons X pour déterminer la taille des cystallites et diffusion de lumière (DLS) pour estimer le diamètre hydrodynamique des particules dans la suspension), opté le plus souvent possible pour un contrôle visuel des échantillons au cours de la synthèse. Ceci implique de réaliser les synthèses dans des flacons en verre au lieu des autoclaves en acier chemisés de teflon utilisés

habituellement pour de telles synthèses Dans ce cas, la formation de particules de zéolithe en suspension colloïdale peut être mise en évidence par l'observation d'une opalescence bleutée. Si la synthèse est prolongée, cette coloration bleutée est remplacée par une coloration blanche, signe d'agglomération des nanoparticules. Bien entendu, utiliser des flacons en verre nécessite de prendre certaines précautions qui sont détaillées dans l'Annexe A.1.

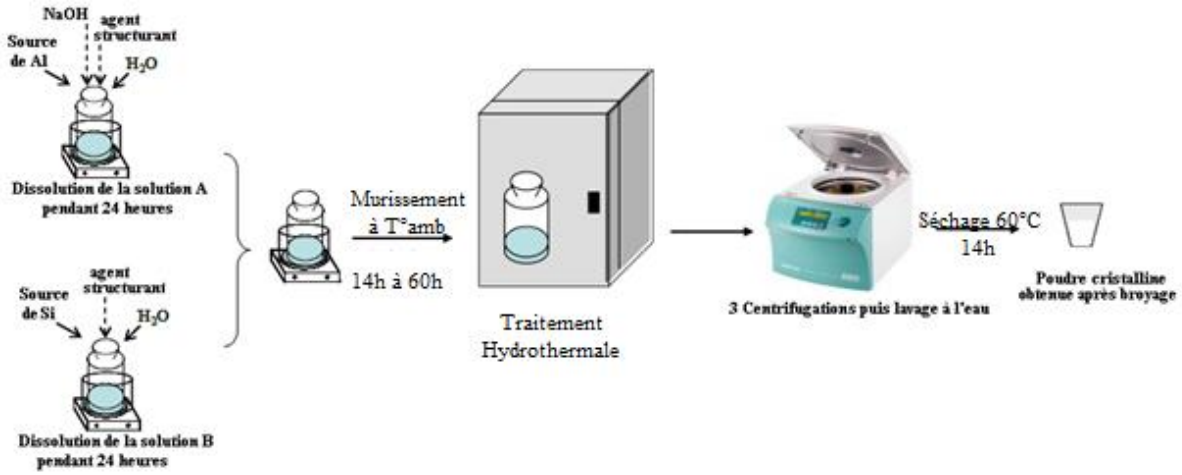


Figure II-1 : Différentes étapes d'un protocole expérimental standard de synthèse de nanoparticules de zéolithe

Les protocoles de synthèse de nanoparticules de zéolithe sont similaires à ceux des synthèses de zéolithe conventionnelles (Figure II-1): la première étape est le mélange des précurseurs (source de silicium et d'aluminium) avec une base forte et un cation structurant, également appelé template. Ce cation peut être minéral (Na^+ pour la structure FAU) ou organique (tétrapropylammonium, TPA^+ pour la structure MFI ou tétraéthylammonium TEA^+ pour la structure BEA). Il va, en structurant les anions inorganiques en solution, orienter la synthèse vers la formation des germes de la zéolithe désirée. Le mélange est parfaitement agité pendant une période (12 à 24 heures et allant jusqu'à 60 h pour certaines zéolithes) assurant l'hydrolyse totale des sources d'aluminium et de silicium. Cette étape correspond également à la maturation de la solution et permet de favoriser la nucléation des cristallites. L'étape suivante est un traitement hydrothermal, en flacon de verre fermé ou en autoclave (chauffage à l'étuve ou à reflux ou par voie micro-onde) pour une durée donnée. A l'issue du traitement hydrothermal les produits sont récupérés par centrifugation rapide (26000 tours/min, 57440 g, 1 h) puisqu'il s'agit de récupérer des particules dont la taille est inférieure à 100 nm et dont la densité est assez faible et donc peu éloignée de celle de la solution. C'est aussi pour cette raison que, pour les synthèses où la suspension colloïdale est visqueuse, le brut de synthèse est diluée jusqu'à 9 fois avant centrifugation pour faciliter la récupération des nanoparticules. Les particules sont ensuite redispersées dans de l'eau distillée puis à nouveau

centrifugées. Cette étape est répétée deux fois et permet un lavage des particules.

Les particules sont généralement conservées sous forme de suspension colloïdale. Dans certains cas (calcul de rendement, caractérisations nécessitant que l'échantillon soit sous forme de poudre) les particules sont séchées pendant une nuit à 60 °C et, si nécessaire, ces échantillons sont ensuite calcinés pour éliminer l'agent structurant et ainsi libérer l'accès à la porosité et aussi obtenir la forme acide des zéolithes (calcination en four à moufle avec une montée à 550 °C en 6 h suivie d'un palier de 4 h à cette température). Pour les échantillons présentant du sodium dans la solution de synthèse, une étape d'échange ionique des cations Na^+ par des cations NH_4^+ est ajoutée pour s'assurer que tous les sites sont sous leur forme acide.

Enfin, il est à noter que, pour la formation des composites (par hétérocoagulation), il est indispensable de ne pas sécher les particules car elles sont beaucoup plus difficiles à redisperser sous forme de suspension colloïdale après un séchage (il est probable que, même dans les conditions douces que nous avons utilisé, ce séchage conduise à un collage irréversible des nanoparticules de zéolithe entre elles).

II.3. Synthèses de suspension colloïdales de zéolithe FAU

II.3.1 Traitement hydrothermal par voie conventionnelle

II.3.1.1. Synthèse simple

Protocole de synthèse

La synthèse de la FAU Y est réalisée avec les proportions molaires suivantes : 0.07 NaOH : 2.4 TMAOH : 0.5 Al_2O_3 : 2 SiO_2 : 132 H_2O. Cette synthèse est inspirée des travaux de Song et al.[4] : dans une première étape, le précurseur d'aluminium est mélangé à l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de tétramethylammonium (TMAOH). Ce mélange est réalisé à basse température pendant 4 h (bain marie à environ 0 °C) pour favoriser la dissolution du précurseur d'aluminium[5]. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation, à température ambiante, pendant une nuit. Après cette période, la solution devient complètement limpide et la source de silicium (tétraethoxysilane, TEOS) est ajoutée. Le mélange est agité durant 12 h au bout desquelles la suspension redevient limpide. Elle est ensuite placée à l'étuve sans agitation ou sous reflux à 95 °C avec agitation pendant 84 h. Le rapport Si/Al attendu pour cette synthèse est de 1,8 [4].

L'analyse DLS des suspensions obtenues selon ces deux protocoles (traitement hydrothermal statique (à l'étuve) ou sous agitation (à reflux)) indique la formation de suspensions colloïdales, caractérisées par des diamètres hydrodynamiques inférieurs à 100 nm. Les valeurs de taille moyenne des particules obtenues par DLS sont reportées dans le Tableau II-1. Le protocole avec agitation donne des tailles DLS moyennes plus petites que le protocole statique.

mode de chauffage	Taille des particules (DLS)	Taille des cristallites (DRX)	Taille (TEM)	Rendement*
étuve	95 nm	19 nm	22 nm	3%
reflux	35 nm	19 nm	17 nm	3%

**le rendement est calculé sur la base du silicium. Le détail du calcul est donné en annexe A.2.*

Tableau II-1 Tailles des particules de zéolithes Y obtenues après traitement hydrothermal à reflux ou à l'étuve

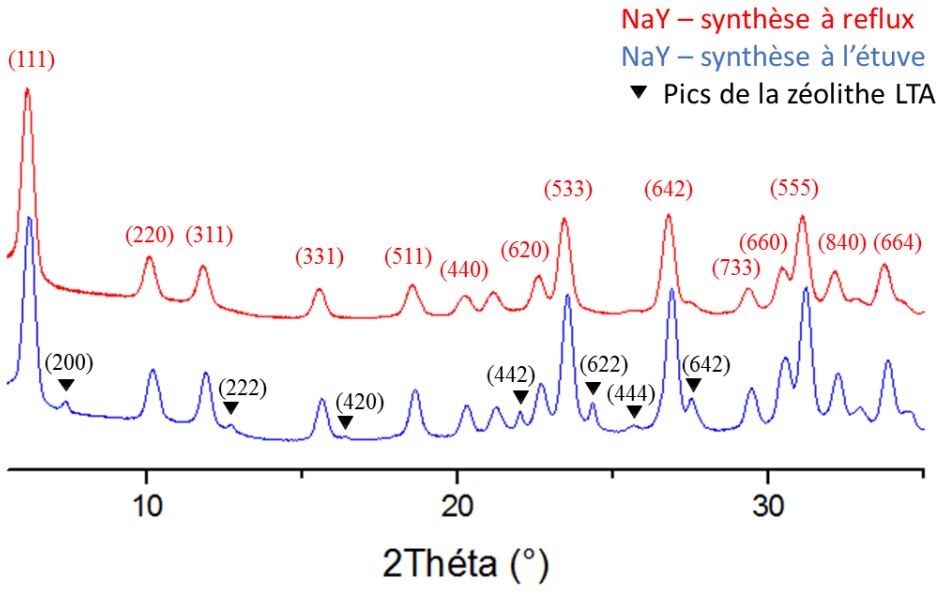


Figure II-2 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de zéolithe NaY synthétisés à reflux (courbe rouge) et à l'étuve(l'échantillon obtenu après la synthèse à l'étuve, courbe bleue, est contaminé par la phase LTA, les ▼ indiquent les positions des pics de cette phase) Les phase LTA et FAU sont indexées à partir des fiches ICDD 01-089-8015 (LTA) et 01-81-2466 (FAU).

Sur les diffractogrammes des deux échantillons (Figure II-2), les pics de diffraction correspondant à la zéolithe NaY (FAU) sont clairement identifiés et aucune phase amorphe n'est détectée. Néanmoins, le diffractogramme de la synthèse à l'étuve présente en plus des pics caractéristique de la structure FAU, quelques pics de faibles intensités attribués à la zéolithe A. Le calcul de la taille des cristallites avec la formule de Scherrer sur le pic le plus intense de la structure FAU (pic correspondant au plan (111)) donne une taille de cristallites d'environ 20 nm pour les deux protocoles.

La comparaison des tailles DLS et DRX (Tableau II-1) indique une agglomération des cristallites dans le cas du protocole statique. Par contre, le fait que la taille DLS soit un peu plus élevée que la taille DRX dans le cas du protocole avec agitation, n'est probablement pas due à une agglomération mais plutôt au fait que la taille DLS est un rayon hydrodynamique, c'est-à-dire que cela correspond à la particule et sa sphère de solvatation.

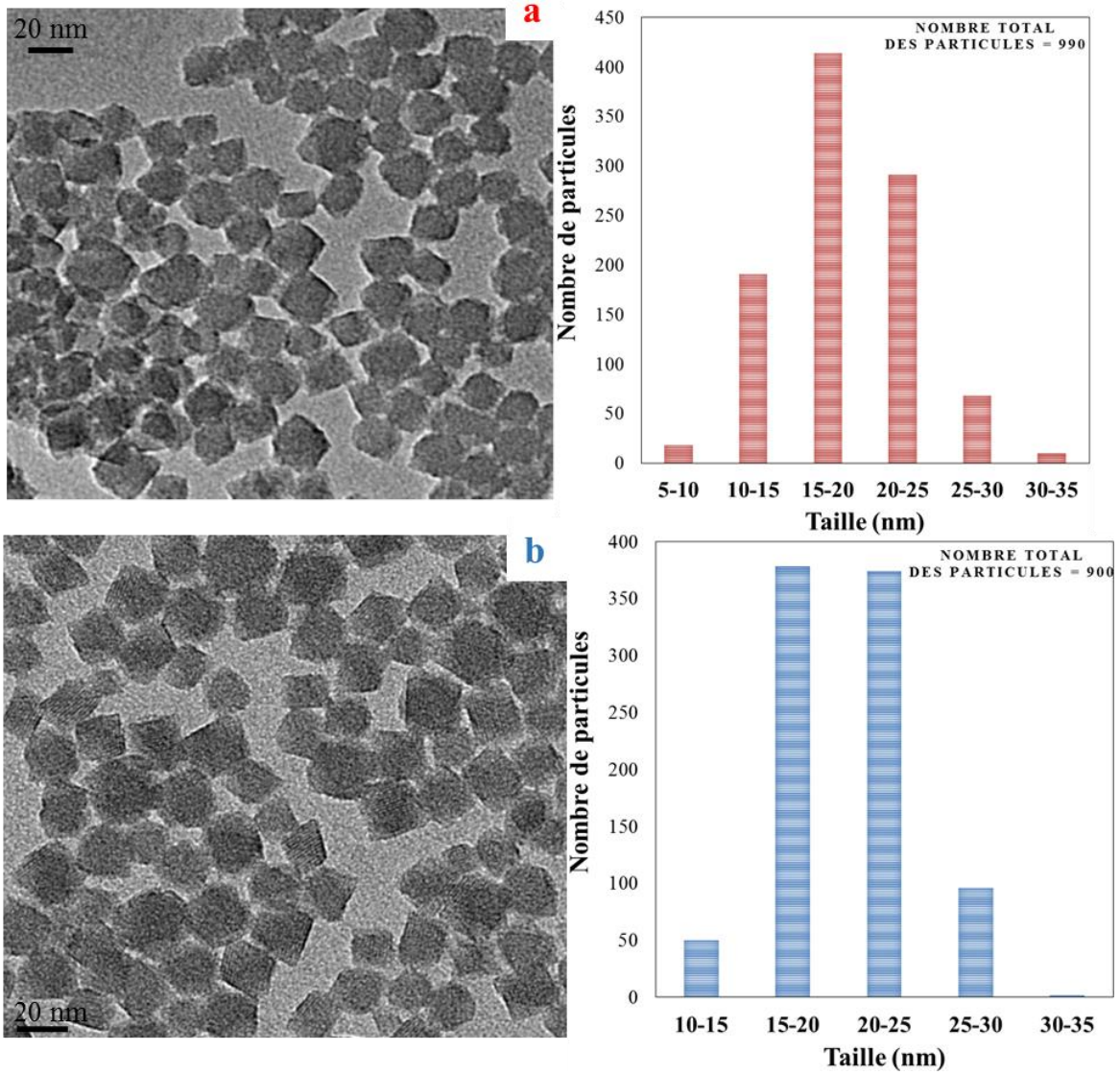


Figure II-3 : Clichés de TEM avec répartitions des tailles des zéolithes NaY synthétisés sous reflux (a) et à l'étuve (b).

Les clichés de TEM représentés sur la partie gauche de la Figure II-3 montrent des particules octaédriques bien facettées ce qui confirme la bonne cristallinité des deux échantillons. Les distributions en tailles, représentées dans la partie droite de la Figure II-3, indiquent pour les deux protocoles une distribution en taille monodisperse et centrée vers 20 nm, ce qui est cohérent avec la taille des particules déterminées par DRX. Ainsi cette synthèse conduit à des résultats satisfaisants en ce qui concerne la taille des cristallites et la cristallinité.

Néanmoins, l'un des critères les plus importants dont nous avons déjà parlé est le

rendement. Le calcul révèle environ 3% de rendement en silicium, ce qui est cohérent avec la bibliographie[6]. Par ailleurs, la phase obtenue lors du traitement hydrothermal à l'étuve n'est pas pure puisqu'elle présente une contamination par une autre phase zéolithique, la phase LTA. La proportion de LTA présente dans cet échantillon a été évaluée à 2-3% en utilisant une droite d'étalonnage obtenue à partir des diffractogrammes de mélanges mécaniques de LTA et de NaY (voir annexe B.2). La contamination par la LTA de cet échantillon est donc très modérée.

II.3.1.2. Synthèse avec recyclage

Pour augmenter le rendement très faible obtenu en utilisant le protocole détaillé ci-dessus, Song et al. ont proposé de procéder à un recyclage du surnageant [6].

Protocole de recyclage[6]

Le surnageant recueilli lors de la première centrifugation de l'échantillon synthétisé à l'étuve est récupéré et additionné d'une quantité de sodium identique à celle entrant dans la composition de la solution initiale. La solution, supposée contenir encore des germes de la Y, est placée à l'étuve à 95 °C (sans agitation) pendant une nouvelle période, plus courte, de 48h.

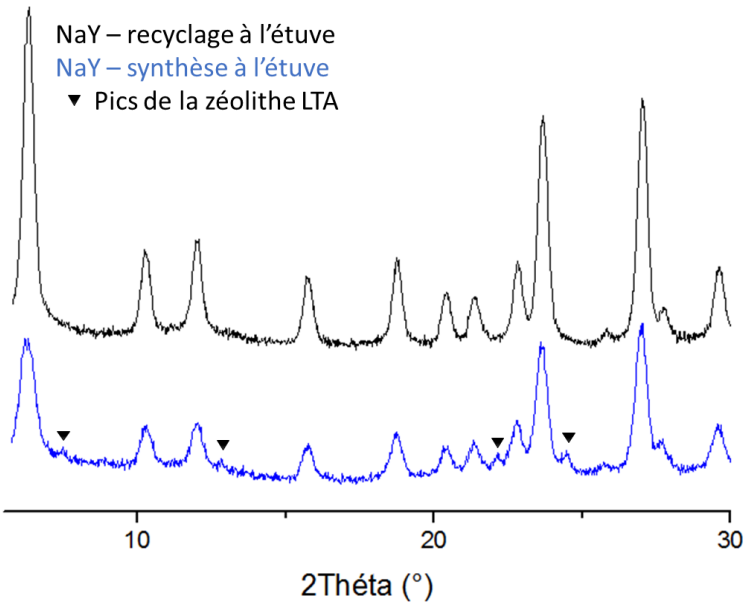


Figure II-4 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre de zéolithe NaY synthétisé à l'étuve sans (courbe bleue) et avec c(courbe noire) recyclage.

Nous avons utilisé la diffraction des X (Figure II-4) et la microscopie électronique en transmission (Figure II-5) pour étudier la morphologie d'un échantillon obtenu en utilisant le protocole de recyclage à l'étuve et le comparer à un échantillon obtenu lors de la première

étape de traitement hydrothermal (chauffage sans agitation à l'étuve).

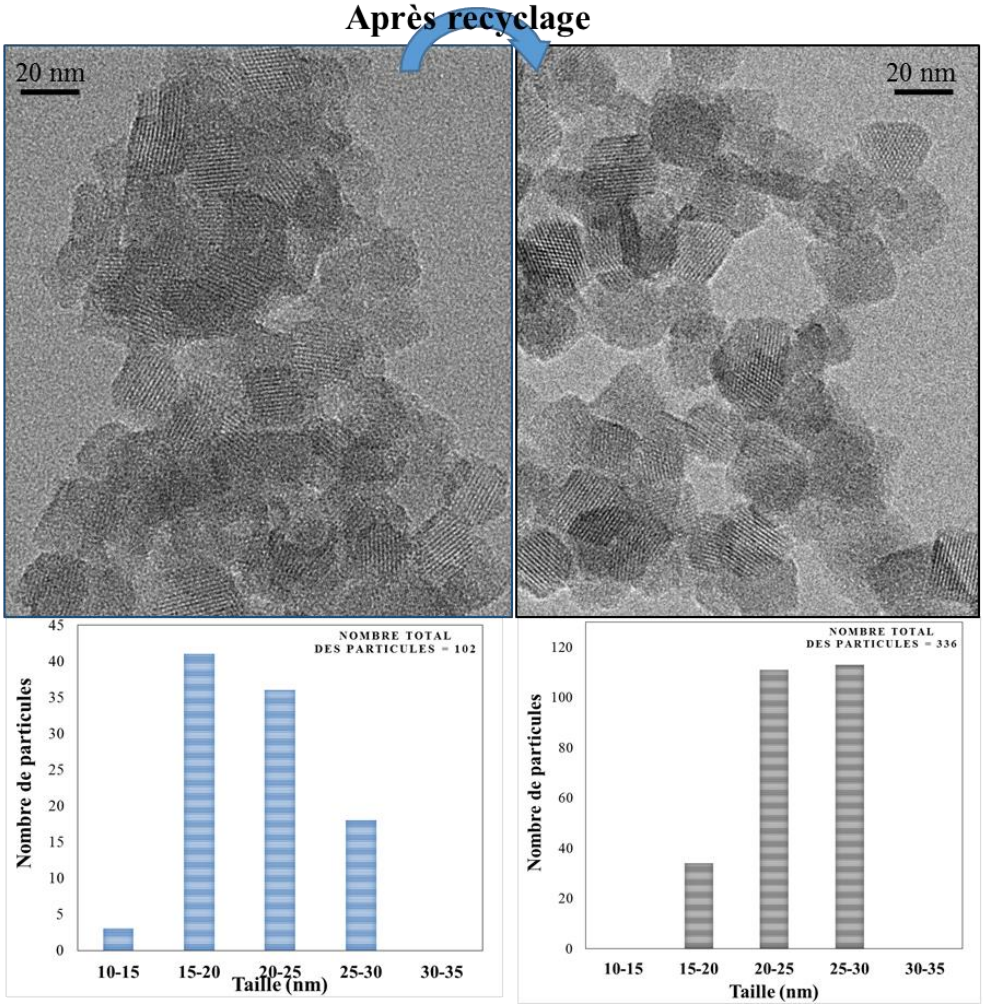


Figure II-5 :en haut : clichés de TEM de la zéolithe NaY issue de la synthèse initiale à l'étuve (à gauche) ; de la zéolithe NaY obtenue après un recyclage (à droite) ; en bas : les distributions en taille de particules des échantillons correspondants

La diffraction des rayons X confirme la parfaite cristallinité de l'échantillon. Par ailleurs, à la différence de l'échantillon obtenu lors du premier traitement hydrothermal, l'échantillon obtenu après recyclage n'est pas contaminé par la zéolithe LTA. La taille des cristallites calculée par la formule de Scherrer est de 23 nm, soit une valeur légèrement supérieure à celle obtenue lors du premier traitement hydrothermal. Ceci pourrait être dû à la préexistence de germes de zéolithe Y dans la solution de synthèse lors du recyclage. Sur le cliché TEM de l'échantillon obtenu selon le protocole de recyclage, on distingue bien la forme en octaèdres des particules de zéolithe. La distribution en taille des particules de cet échantillon indique une taille monodisperse et étroite mais légèrement supérieure à celle des particules de l'échantillon obtenu en utilisant le protocole initial (distribution en taille centrée sur 25 nm contre 20 nm pour l'échantillon issu du protocole initial), ce qui confirme les résultats de DRX. Etant donné que le rendement après recyclage est de 3%, atteindre un

rendement de 30 % ne serait possible qu'après le cumul des produits de 9 recyclages, ce qui nécessiterait une durée cumulée de traitement hydrothermal beaucoup plus longue que la durée initiale de synthèse (soit, en tout, 564 h) et un nombre important de manipulations. Cependant, ces faibles rendements sont justifiés par les faibles teneurs en sodium, l'agent structurant de la zéolithe Y. Rappelons que la synthèse se fait en présence d'une faible teneur en sodium parce qu'une teneur élevée en sodium favorise la formation d'agrégats [7]. Le sodium n'en demeure pas moins nécessaire à la formation de la zéolithe faujasite (la présence de sodium est indispensable à la formation des cages sodalite[7]).

Par ailleurs, une autre zéolithe de structure voisine (contenant également des cages sodalite), la LTA est susceptible de se former, dans les mêmes conditions de synthèse, pour des teneurs en sodium plus élevées [8, 9]. C'est pour l'ensemble de ces raisons que, pour la synthèse de suspensions colloïdales de FAU, il n'est pas possible d'augmenter la teneur en sodium au-delà de la valeur utilisée ici. Cette faible teneur en sodium (*0.07 NaOH : 2.4 TMAOH : 0.5 Al_2O_3 : 2 SiO_2 : 132 H_2O*), correspond à 6.2% de la stœchiométrie en sodium par rapport au silicium introduit si l'on considère la formation d'une faujasite de composition ($NaAlSi_{1.8}O_{5.6}$). Le rendement maximal théorique en silicium (correspondant à une consommation totale du Na^+ qui est le réactif en défaut et en supposant que Na^+ est le seul cation compensateur de charge présent dans la structure de la zéolithe) est donc de 6.2%.

II.3.2 Traitement hydrothermal par voie microonde

Le rendement obtenu après une seule cristallisation en utilisant un mode de chauffage conventionnel reste assez loin du rendement théorique maximal calculé ci-dessus et un meilleur rendement est donc théoriquement possible. Nous nous sommes donc intéressés à un autre mode de chauffage qui est le chauffage par voie micro-onde. Ce mode de chauffage, plus homogène que les modes de chauffage conventionnels, permet généralement la formation de zéolithe dans des conditions de température et de durée assez différentes des conditions standard ce qui pourrait permettre, d'une part de réduire la durée des synthèses et, d'autre part, d'approcher la valeur théorique du rendement maximal.

Protocole de synthèse Si/Al = 2 par chauffage micro-onde

Nous sommes partis des mêmes proportions molaire que les synthèses précédentes[4] avec le même mode opératoire de préparation de la solution de synthèse. Ensuite un volume de 20 mL de cette solution a été introduit dans chacun des autoclaves pour synthèse micro-onde (four Synthos 3000, Anton Paar). La température de l'autoclave est augmentée sur une durée

5 min et une puissance maximale de 1200 W pour atteindre la température de traitement. Plusieurs conditions de températures et durées ont été testés (120 °C & 1 h ou 2 h; 150 °C & 15 min, 1 h ou 2 h) [1] *sous agitation magnétique.*

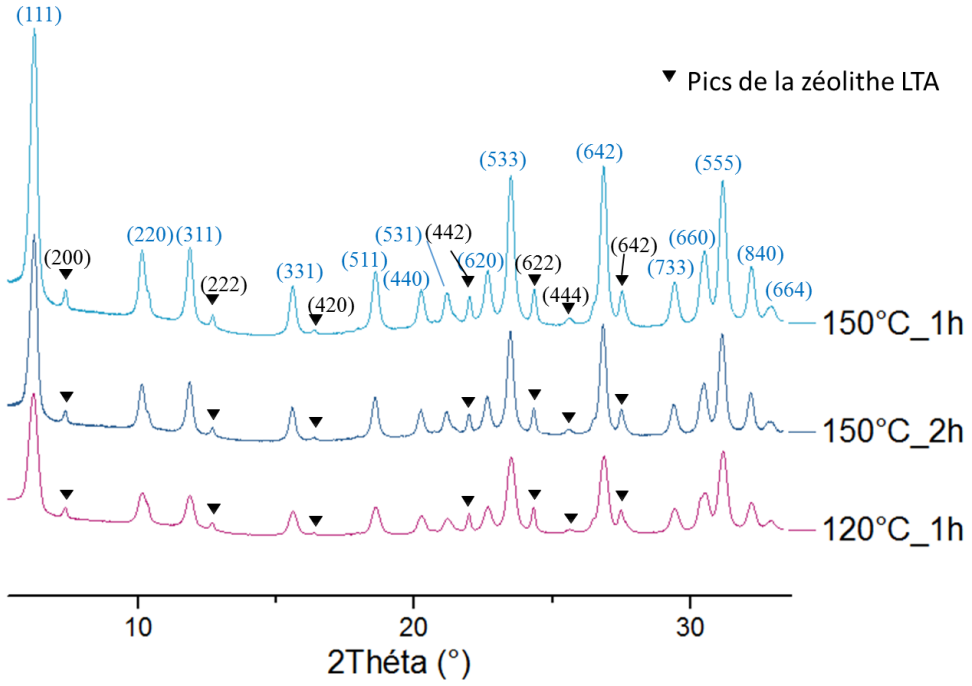


Figure II-6: Diffractogrammes des rayons X sur les poudres de zéolithes issus des synthèses microondes. Les phase LTA et FAU sont indexées à partir des fiches 01-089-8015 (LTA) et 01-081-2466 (FAU)

La Figure II-6 montre les diffractogrammes des échantillons issus des trois synthèses par voie micro-onde. Les trois synthèses présentent les pics de diffraction caractéristiques de la zéolithe Y. Cependant, d'autres pics sont également présents qui ont pu être attribués à la zéolithe A (LTA). Les tailles de cristallite pour la structure FAU (équation de Scherrer appliquée à la raie (111)), les rendements des différentes synthèses micro-ondes, ainsi que la teneur en LTA (calculée, comme détaillé en annexe B.2 à partir des diffractogrammes X et en utilisant une droite de calibration établie à partir de mélanges mécaniques LTA/FAU) sont reportés dans le Tableau II-2. Les teneurs en LTA restent faibles pour les 3 échantillons cristallins (entre 4 et 7%). Par ailleurs, pour les deux échantillons synthétisés à 150 °C, la teneur en LTA est plus élevée pour la durée de traitement hydrothermal la plus courte. Cela indique que la LTA se forme surtout en début de synthèse (quand la solution de synthèse est la plus riche en sodium).

[1] A noter qu'un traitement hydrothermal à 95 °C a également été testé mais qu'il n'a pas conduit à la formation de particules de zéolithes dans un délai de 2 h.

La comparaison avec les résultats des synthèses conventionnelles (Figure II-2) montre que l'utilisation du chauffage micro-onde, en particulier avec le protocole 150 °C - 2 h, permet d'augmenter le rendement d'un facteur 3 tout en conservant une taille de particules raisonnable (34 nm). L'augmentation du rendement peut, soit venir d'une nucléation plus importante, soit indiquer une croissance plus importante des cristallites. La taille des cristallites étant plus élevée lorsque le chauffage par voie micro-onde est utilisé, il y a clairement une croissance plus importante lorsqu'on utilise cette voie. Ceci est en accord avec le fait que, pour les zéolithes, la croissance est favorisée par rapport à la nucléation quand on augmente la température (comme indiqué dans le chapitre I, l'énergie d'activation de la nucléation est nettement plus faible que celle de la croissance[10]). Pour aller plus loin et évaluer si cette augmentation de rendement correspond également à une augmentation de la nucléation, on peut faire un rapide calcul. La taille augmente d'un facteur 1,6 entre la synthèse classique et la synthèse microonde, ce qui correspond à une augmentation de masse d'un facteur 4. Si l'on compare ce facteur au facteur d'augmentation des rendements, soit 3,3, on peut effectivement conclure que l'augmentation du rendement en utilisant un chauffage micro-onde correspond avant tout à une croissance plus importante des cristallites.

Conditions	DRX	TEM	DLS	Rendement	Phase LTA (DRX)
120°C – 1h	Amorphe				
150°C – 15min	Amorphe				
150°C – 1h	25 nm	28 nm	80 nm	2%	7%
120°C – 2h	24 nm	38 nm	85 nm	5%	4%
150°C – 2h	31 nm	34 nm	700nm	10%	4%

Tableau II-2 : Caractéristiques particules de zéolithe Y estimées par différents technique

La taille des cristallites de zéolithe Y obtenues en utilisant ces conditions reste malgré tout dans la gamme de taille souhaitée et un rendement de 10% correspond à une nette amélioration. Cependant l'analyse DLS des échantillons met en évidence une agglomération importante des cristallites qui présentent un rayon hydrodynamique de 700 nm ce qui exclut leur utilisation pour cette étude.

Il est également intéressant de mentionner que le rendement obtenu lors des synthèses micro-onde (10%) dépasse le rendement maximal théorique calculé plus haut sur la base de la teneur en sodium. Cela signifie donc qu'une partie des cations compensateurs de charge de la charpente zéolithique sont des cations TMA^+. La présence de cations TMA^+ en compensation de charge (taille : 0,69 nm) est en effet possible pour cette structure pour certaines positions (dans les cages sodalites (taille : 0,7 nm) et dans les supercages (taille : 1,38 nm). Fan et al.

ont ainsi conclu, pour des échantillons de zéolithe FAU et LTA préparés en présence de TMAOH et sur la base d'analyses thermiques et de spectroscopie RMN ^{13}C, à la présence d'environ une molécule de TMA^+ par cage sodalite et par supercage (composition globale $Si_{110}Al_{82}Na_{60}TMA_{22}$) ce qui explique ce dépassement du rendement théorique maximal [11].

II.3.3 Stabilité et mesure d'acidité

II.3.3.1. Calcination et échange ionique

Pour obtenir la forme acide de la zéolithe, il faut éliminer les cations Na^+ et TMA^+ (présents dans la porosité en compensation de charge des atomes d'aluminium ou adsorbés sur la surface). Cette élimination se fait par un échange ionique selon le protocole décrit ci-dessous (élimination des cations Na^+ et des cations TMA^+ présents dans les supercages) suivie d'une étape de calcination (élimination des cations TMA^+ présents dans les cages sodalite).

Protocole d'échange ionique[4]

0.6g de poudre de zéolithe (non calcinée) sont ajoutés à 133mL d'une solution de nitrate d'ammonium (1 mol.L^{-1}). Le mélange est agité pendant 4 heures à 25°C. La phase solide est ensuite récupérée par centrifugation, lavée, séchée à l'étuve (60°C – 14h) et calcinée (en four à moufle sous air à 550°C pendant 4h avec une rampe de 1.5°C.min^{-1}).

La Figure II-7 montre les diffractogrammes de rayons X de la faujasite séchée et de la faujasite-séchée-échangée-calcinée. Le diffractogramme de l'échantillon après séchage et calcination indique une amorphisation complète. D'après les travaux de Holmberg et al., cette amorphisation n'a probablement pas lieu pendant l'étape d'échange ionique puisque ces auteurs n'ont observé aucune amorphisation à ce stade [12]. L'amorphisation a donc eu lieu pendant l'étape de calcination. La faible stabilité thermique des zéolithes riches en aluminium et en particulier de la faujasite est bien connue et abondamment commentée dans la bibliographie [13]. Cette amorphisation est d'autant plus importante que le rapport Si/Al est faible. Ainsi Khazipova et al. ont observé une amorphisation de 15% pour une faujasite riche en Al (Si/Al=2.5) dont les cations Na^+ sont partiellement échangés par NH_4^+ (un seul échange, taux d'échange 74%) et une amorphisation de 70% lorsque l'échange des cations Na^+ par NH_4^+ atteint 99% (trois échanges successifs avec des calcinations intermédiaires) [14]. Une amorphisation totale après un unique échange dans le cas des échantillons de nanoparticules de faujasite que nous avons synthétisés semble indiquer que la taille nanométrique des particules de faujasite et/ou la présence de cations TMA^+ dans leur structure réduise(nt) encore la stabilité thermique de ces nanoparticules par rapport à celles d'une faujasite

conventionnelle.

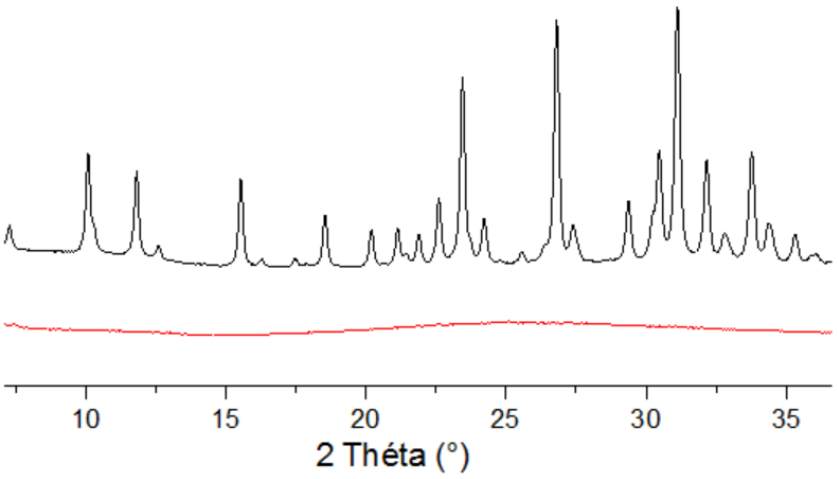


Figure II-7 Diffractogrammes des rayons X de la FAU séchée (nano-NaY, courbe noire), et de la FAU séchée-échangée-calcinée (nano-HNaY, courbe rouge).

II.3.3.2. Mesure d'acidité

Le protocole utilisé pour les mesures d'acidité par thermodésorption de NH_3 est détaillé dans l'annexe J. La Figure II-8 montre les courbes de thermodésorption de NH_3 [2] de l'échantillon nano-NaHY et d'une zéolithe NH_4Y commerciale de rapport Si/Al similaire (notée HY-com, fournisseur Alfa-Aesar, Si/Al = 2,6).

La comparaison des courbes de désorption des deux échantillons montre des différences :

-d'une part, la température maximale de désorption de l'échantillon nano-NaHY est légèrement plus faible que celle de HY-com (240 °C au lieu de 280 °C), ce qui semble indiquer la présence de sites acides plus faibles sur nano-HY que sur HY-com. Cette force plus faible des sites acides pourrait être due au caractère amorphe de l'échantillon nano-HY (sites acides similaires à ceux que l'on trouve dans les silice-alumines amorphes).

-d'autre part, le nombre de sites acides (évalué à partir de l'aire du pic de désorption de l'ammoniac) est de 1,7 $mmol.g^{-1}$ pour la zéolithe commerciale contre 0,85 $mmol.g^{-1}$ pour nano-NaHY. Pour ces deux échantillons le nombre de sites acides est nettement plus faible que celui attendu sur la base du rapport Si/Al (par exemple un rapport Si/Al de 2,6 correspond à 4,9 mmol d'Al par gramme d'échantillon). Cela vient, pour partie, de la présence de Na^+ résiduel et du fait que les sites localisés dans les cages sodalite sont inaccessibles à NH_3. Il est également probable que ce faible nombre de sites acides par atomes d'Al soit dû à la faible stabilité thermique des faujasites non désaluminées [14]. Le nombre de sites acides de

[2] L'ammoniac est une base et sa thermodésorption est utilisée pour évaluer l'acidité totale (acidité de Lewis et de Brønsted) d'un échantillon solide.

l'échantillon nano-NaHY est cependant nettement plus faible que celui de l'échantillon commercial. Ceci indique que l'amorphisation complète de l'échantillon nano-NaHY mise en évidence par diffraction des rayons-X s'accompagne de la destruction d'une fraction importante des sites acides de Brønsted par élimination des atomes d'Al de la charpente.

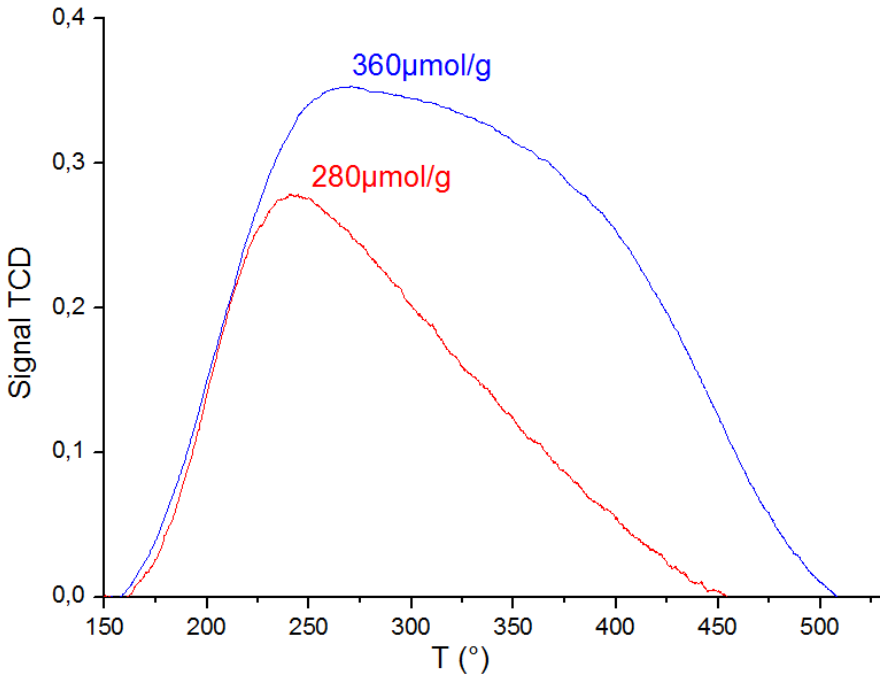


Figure II-8 Profils de thermodésorption de l'ammoniac de nano-NaHY (en rouge) et de HY-com (en bleu).

II.3.4 Conclusion

Nous avons testé, en partant de la même composition de la solution de synthèse, plusieurs protocoles de traitement hydrothermal (statique à l'étuve, sous reflux, et par chauffage micro-onde). Toutes ces méthodes ont permis d'obtenir des nanoparticules de zéolithe Y de bonne cristallinité et des tailles de cristallites adaptées pour la suite de l'étude. Les rendements restent cependant assez faibles et même si le traitement thermique micro-onde permet de l'augmenter d'un facteur trois par rapport au chauffage conventionnel, il ne dépasse pas 10% (et cela au prix d'une forte agrégation des cristallites). L'autre option qui consiste à recycler la solution de synthèse permet, certes, d'augmenter le rendement tout en préservant un état non aggloméré des nanoparticules, mais il implique une multiplication des opérations qui rendent cette synthèse inexploitable.

Par ailleurs, la phase LTA est souvent présente en petite quantité (3-4 %) dans les échantillons. D'après Fan et al., la maturation de la solution à température ambiante joue un rôle clé sur la compétition entre ces deux phases. Ces auteurs ont ainsi observé que, pour un gel de synthèse de composition identique, seule la LTA est obtenue en l'absence d'une étape

de maturation alors que la FAU est très majoritaire après une maturation longue (FAU/LTA>30 pour une maturation de 200 h sous agitation) [11]. Le protocole que nous avons suivi propose une durée de maturation nettement plus courte, ce qui pourrait expliquer la présence de LTA dans certaines synthèses. A noter qu'il est également possible, d'après la bibliographie, de bloquer la formation de la phase LTA en utilisant pour apporter le sodium NaCl à la place de NaOH [15]. La présence de la phase LTA devrait donc pouvoir être évitée en ajustant le protocole de synthèse.

Des études très récentes ont démontré qu'il était possible d'obtenir des suspensions colloïdales de zéolithe NaY avec de bons rendements et exemptes de contamination par la LTA. L'une de ces deux études utilise un gel de synthèse similaire à celui utilisé dans nos travaux. L'originalité du protocole repose sur des étapes de déshydratation réhydratation (avec ajout de NaOH) qui permettent d'atteindre un rendement de 93% après 6 cycles. Ce protocole est prometteur mais demeure complexe à mettre en œuvre [16]. Une autre étude rapporte la synthèse de nanoparticules de zéolithe NaY en l'absence d'agent organique. Là encore le rendement est élevé et des suspensions colloïdales sont obtenues. Cette synthèse a été testée au laboratoire dans le cadre d'un autre projet, mais elle n'a pas pu être reproduite (forte agglomération des nanoparticules) ce qui souligne la complexité de ces protocoles [17].

Nous n'avons pas poussé plus loin cette étude sur la préparation de nanoparticules de zéolithe Y parce que, d'une part, les synthèses des autres structures de zéolithe (BEA et MFI, voir ci-dessous) se sont avérées plus simples à mettre en œuvre et, d'autre part, la zéolithe Y ne peut pas être utilisée telle que pour des applications en catalyse. En effet, les zéolithes Y sont très riches en aluminium, ce qui est néfaste pour leur stabilité [12]. Nous avons pu vérifier cela lors de la caractérisation de l'échantillon de zéolithe nanométrique échangé par NH_4^+ et calciné qui s'est avéré amorphe et d'acidité modérée. Pour obtenir des zéolithes Y dans la bonne gamme d'acidité pour une application en hydrocraquage, une étape supplémentaire est nécessaire pour augmenter le rapport Si/Al et ainsi la stabilité de la structure et la force des sites acides [1, 2]. Cette étape de désalumination est généralement réalisée par steaming (traitement à la vapeur d'eau) et, il n'y a, à notre connaissance, pas eu d'étude concernant l'application d'un tel traitement à des nanoparticules de faujasite. L'effet d'un tel traitement sur leur structure reste donc inconnu. Holmberg et al. sont les seuls à avoir exploré la désalumination des nanoparticules de zéolithe. La voie de désalumination qu'ils ont utilisée est une désalumination en solution (utilisation d'hexafluorosilicate d'ammonium). Ces auteurs ont montré que cette voie, qui est pourtant efficace pour des microcristaux de zéolithe Y, conduit à une perte de cristallinité importante pour des nanocristaux (entre 2/3 et 4/5 en

fonction de la concentration en hexafluorosilicate d'ammonium[12]). Il n'existe donc pas, à ce jour, de protocole permettant la synthèse de particules nanométriques de zéolithe Y présentant un rapport Si/Al raisonnable pour des applications en catalyse.

Compte tenu des multiples difficultés qui restaient à surmonter (augmenter le rendement, s'affranchir de la présence de LTA et augmenter le rapport Si/Al par une étape de post-traitement) nous avons décidé de laisser de côté la synthèse de suspensions colloïdales de zéolithe FAU et de privilégier les autres structures (MFI et BEA).

II.4. Synthèses de suspensions colloïdales de zéolithe MFI

II.4.1 Etudes préliminaires et choix du protocole

Plusieurs équipes ont publié des protocoles de synthèse de ZSM-5 répondant aux critères détaillés dans le §II.1. Trois de ces protocoles de la bibliographie ont été testés [18-20]. Nous avons ainsi testé un protocole (travaux de Song et al. [18]) incluant un traitement hydrothermal à haute température, ce qui nécessite l'utilisation d'autoclaves en acier (chemisés de Teflon) et deux protocoles utilisant des traitements hydrothermaux à basse température, qui ont donc été réalisés en flacon de verre (travaux de Morales-Pacheco [19] et al. Selvin et al. [20]). Les compositions des gels de synthèse et les grandes lignes des protocoles expérimentaux de ces trois synthèses, tels que décrits dans les publications correspondantes sont reportés dans le Tableau II-3.

Composition molaire	Maturation	t (DRX)*	T (°C)	Durée	Ref
18TPAOH : 0.32NaOH : 1Al_2O_3 : 50SiO_2 : 990H_2O : 200EtOH	14h	15nm	165	120h	[18]
36.4 TPAOH : 1 Al_2O_3 : 120 SiO_2 : 1872 H_2O	14h	20-40 nm	80	216h	[19]
50 TPAOH : 1 Al_2O_3 : 200 SiO_2 : 15600 H_2O : 800 EtOH	2h	30nm	80	43h	[20]

** le Calcul des tailles DRX a été fait à partir de la largeur des raies (101) & (011) situées à 2θ=7.94° & 7.95° [3]*

Tableau II-3 : compositions des solutions de synthèses et protocoles expérimentaux utilisés pour chacune des synthèses de zéolithe ZSM-5.

A noter, que, pour le troisième protocole [20], nous avons opéré à des modifications par rapport au protocole initial puisque, à la différence de Selvin et al., nous n'avons pas fait suivre le premier traitement hydrothermal basse température (80 °C) par un deuxième à haute température en micro-onde (175 °C, 30 min). Nous avons fait ce choix parce que, d'une part,

[3] Le diffractogramme de la TPA-ZSM-5 est très complexe et il est impossible de trouver une raie isolée de bonne intensité. Nous avons choisit ces deux raies pour leurs intensités élevées et parce que, étant très proches en angle nous pouvions les traiter dans la formule de Scherrer comme une raie unique, compte tenu de la petite taille des particules.

les résultats reportés dans la publication de Selvin et al. indiquent que la cristallisation a déjà partiellement lieu pendant le traitement hydrothermal à 80 °C et, d'autre part, nous souhaitons privilégier les synthèses à basse température, pour lesquelles la mise en œuvre et le suivi de la cristallisation sont beaucoup plus simples (synthèse en flacon de verre).

Deux des protocoles testés [18, 19], tout en donnant des résultats satisfaisants en termes de cristallinité, de rapport Si/Al (respectivement Si/Al = 20 et Si/Al = 60) et de rendement (80% par rapport à SiO_2 dans le cas du protocole de Song et al.), ne répondaient pas au critère de taille des particules. En effet d'après l'analyse par diffraction des rayons X (Figure II-9) des échantillons cristallins avec des tailles de cristallites de 10 [18] et 40 nm [19] ont été obtenus, en accord avec les valeurs de taille de cristallites reportées dans ces travaux. Cependant, les clichés MEB de ces échantillons (Figure II-10) mettent en évidence la formation d'agglomérats (d'environ 100 nm dans le cas du protocole de Morales-Pacheco et al.[19] et de plus de 500 nm dans le cas du protocole de Song et al.[18]). La taille élevée des agglomérats obtenus en utilisant le protocole de Song et al. semble indiquer qu'une température élevée de traitement hydrothermal n'est probablement pas souhaitable. Par ailleurs ce résultat souligne la grande différence qu'il peut y avoir, dans certains cas entre la taille des cristallites (environ 10 nm pour le protocole de Song et al.) et la taille des particules (environ 500 nm).

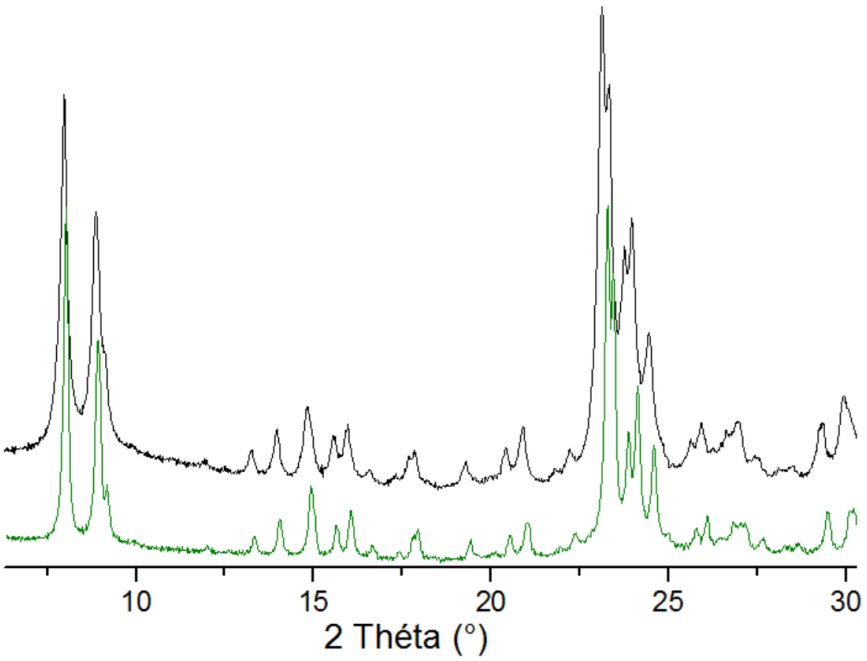


Figure II-9: diffractogramme des échantillons de ZSM-5 calcinés obtenus selon les protocoles de Song et al. (courbe noire)[18] et Morales Pacheco et al. (courbe verte)[19]. (ZSM-5 : fiche ICDD 01-085-1208).

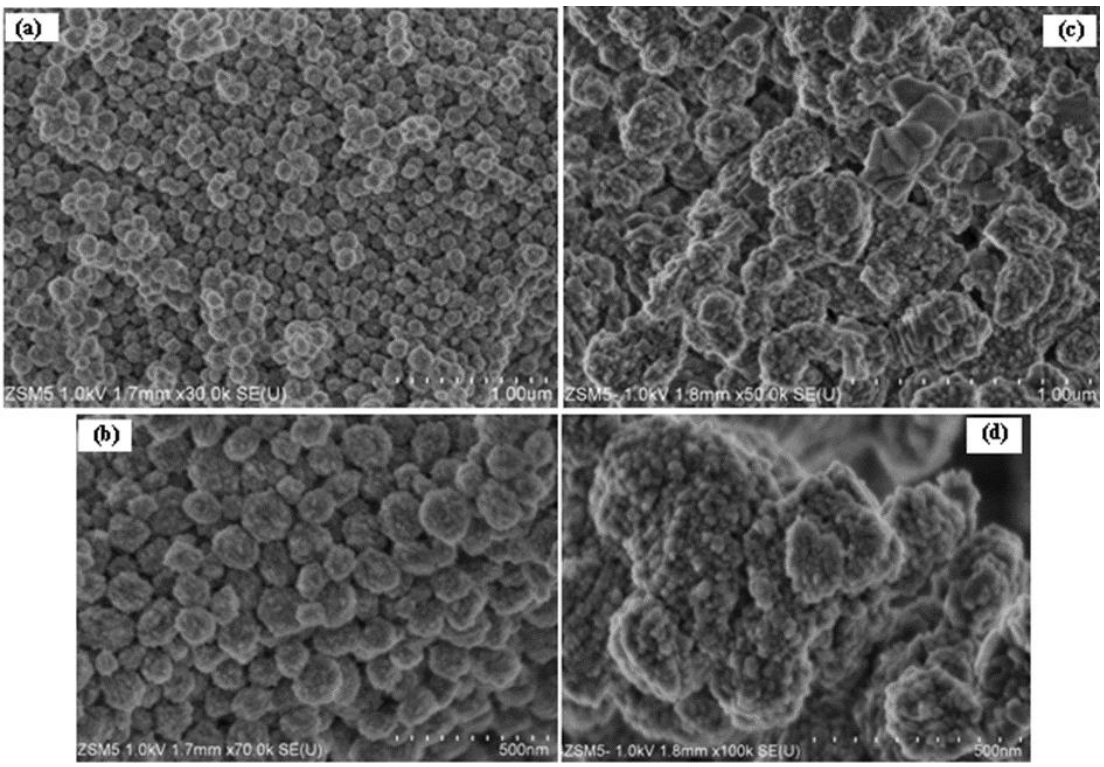


Figure II-10 : Clichés de MEB des particules de ZSM-5 à différents grossissements obtenus selon les protocoles de Morales-Pacheco (clichés (a) et (b))[19] *et Song (clichés (c) et (d))*[18].

La troisième synthèse est basée sur un protocole sensiblement différent puisqu'elle inclut une étape de concentration (à l'évaporateur rotatif) de la solution jusqu'à un rapport $H_2O/Si = 4$[20]. L'objectif de cette étape de concentration est de réduire la durée de synthèse (l'idée sous-jacente étant que la nucléation devrait, comme expliqué dans le chapitre I, être favorisée par une augmentation de la sursaturation de la solution, donc par une diminution du rapport H_2O/SiO_2). Lors d'une première tentative, l'évaporation jusqu'à un rapport $H_2O/SiO_2 = 4$ a conduit à un gel que nous n'avons pas souhaité utiliser pour un traitement hydrothermal (alors, que dans les mêmes conditions Selvin et al. obtenaient une suspension visqueuse, et, après traitement hydrothermal à 80°C, observaient sur le diffractogramme de rayons X des pics peu intenses caractéristiques de la zéolithe ZSM-5 et des signaux larges caractéristiques d'une phase amorphe).

Comme la formation de ce gel n'a été observée que pendant les dernières minutes de l'évaporation, il reste possible d'obtenir une solution de synthèse en arrêtant l'évaporation à un rapport H_2O/SiO_2 plus élevé. Une optimisation des conditions opératoires est donc envisageable.

II.4.2 Optimisation des conditions de synthèse

Comme indiqué plus haut, le protocole proposé dans les travaux de Selvin et al. a conduit, après l'étape d'évaporation à un gel. Nous avons donc, dans un premier temps,

cherché à optimiser les conditions opératoires décrites par Selvin et al. en faisant varier le rapport H_2O/SiO_2 (pour des rapports H_2O/SiO_2 supérieurs à 5) afin de maintenir le milieu réactionnel au stade de la solution. Dans un deuxième temps, nous avons également étudié l'influence d'autres paramètres tels que la température du traitement hydrothermal et sa durée.

II.4.2.1. Optimisation du rapport H_2O/SiO_2

Protocole de synthèse Si/Al = 100

Le rapport molaire initial de : ***50 TPAOH : 1 Al_2O_3 : 200 SiO_2 : 15600 H_2O : 800 EtOH****. La synthèse se déroule en trois étapes :*

0,16 g (0,0008 mol) d'isopropoxyde d'aluminium (AIP) sont ajoutés à 20 mL d'une solution à 1M d'hydroxyde de Tetrapropylammonium (TPA^+, le template organique le plus couramment utilisé pour la synthèse de la ZSM-5). La solution est ensuite agitée jusqu'à dissolution complète de l'AIP (solution limpide, environ 30 min). Ensuite, 95 mL d'eau sont ajoutés suivi de 16,7 g (0,08 mol) de tetraéthoxysilane. Une solution limpide est obtenue. Cette dernière est laissée à agiter pendant au moins 2 h. Trois échantillons identiques sont ainsi préparés, puis dans une seconde étape, ces solutions ont été concentrées à l'évaporateur rotatif (température de bain de 80 °C et pression de 100 mbar), pour des durées différentes afin d'obtenir les rapports H_2O/SiO_2 (notés R) *variables de 5, 7et 16. La dernière étape est un traitement hydrothermal à l'étuve à 80 °C pendant 38 h [20].*

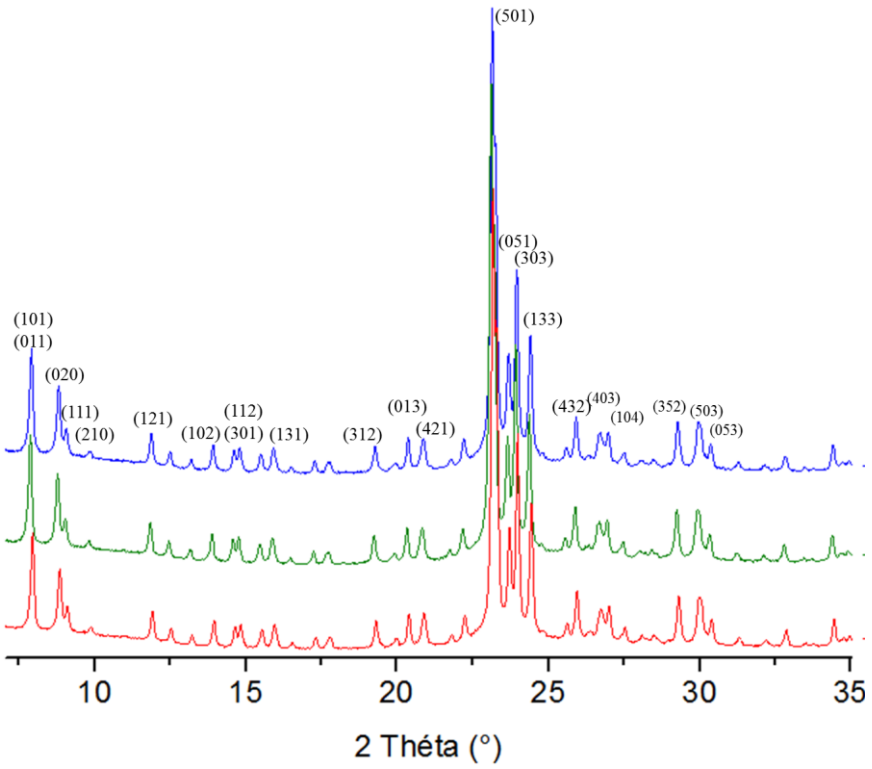


Figure II-11 : Diffractogrammes des zéolithes ZSM-5 obtenus pour les différents rapports R (R = 16 courbe rouge, R = 7 courbe verte et R = 5 courbe bleue) (Indexation selon la fiche ICDD 01-085-1208)

$R=H_2O/SiO_2$	t_{DRX} (101)	t_{TEM}	Si/Al (EDX)	Rendement
5	67 nm	100 nm	112	70%
7	69 nm	110 nm	91	50%
16	69 nm	150 nm	110	30%

Tableau II-4 : Caractéristiques des nanoparticules de ZSM-5 obtenues pour différentes valeurs de R.

Après l'étape de traitement hydrothermal les suspensions obtenues sont assez opaques et blanches ce qui semble indiquer la formation de particules de grande taille. Les diffractogrammes des trois échantillons sont représentés sur la Figure II-11. Ils confirment la formation de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 parfaitement cristallisées (absence de phase amorphe) pour les trois concentrations. Les tailles de cristallites calculées à partir de la formule de Scherrer appliquée à la raie (101) sont reportées dans le Tableau II-4 et sont voisines de 70 nm pour les trois échantillons. Par ailleurs, l'analyse des échantillons par fluorescence X indique que le rapport Si/Al dans la zéolithe est similaire à celui de la solution de synthèse pour les trois concentrations. La quantité d'aluminium insérée n'est donc pas modifiée par la concentration de la solution.

La Figure II-12 montre un cliché TEM de chacun des trois échantillons ainsi que les histogrammes de distribution en taille des particules correspondants. Les clichés TEM et les histogrammes de distribution en taille des particules confirment la formation de particules de taille supérieures à 100 nm pour les trois échantillons : une taille d'environ 150-180 nm pour la solution la moins concentrée (R = 16) et d'environ 100 nm pour les deux solutions plus concentrées (R = 7&5). Pour tous les échantillons, la taille des cristallites déterminée à partir des clichés TEM diminue quand le rapport R diminue. C'est aussi vrai, mais dans une moindre mesure, pour les tailles de particules déterminées à partie des diffractogrammes. Ceci est en accord avec le fait que l'augmentation de la sursaturation favorise la nucléation par rapport à la croissance[21].

La comparaison des rendements obtenus pour les trois valeurs de R (Tableau II-4) met en évidence une augmentation du rendement pour une même durée de traitement hydrothermal quand la concentration de la solution augmente, ce qui est en accord avec le fait qu'une augmentation de la sursaturation accélère la cinétique de la cristallisation [21].

Cette étude sur l'effet du rapport R sur la cristallisation met clairement en évidence l'intérêt d'augmenter la concentration de la solution de synthèse (diminution de la taille des

particules et des cristallites, augmentation de la vitesse de cristallisation). La taille des particules de zéolithe ZSM-5 obtenues selon ce protocole reste cependant nettement plus élevée que celle reportée par Selvin et al. en utilisant un rapport R plus faible. Cela n'est pas surprenant puisque la sursaturation utilisée dans la publication originale était encore plus élevée, ce qui favorisait encore plus la nucléation par rapport à la croissance [21].

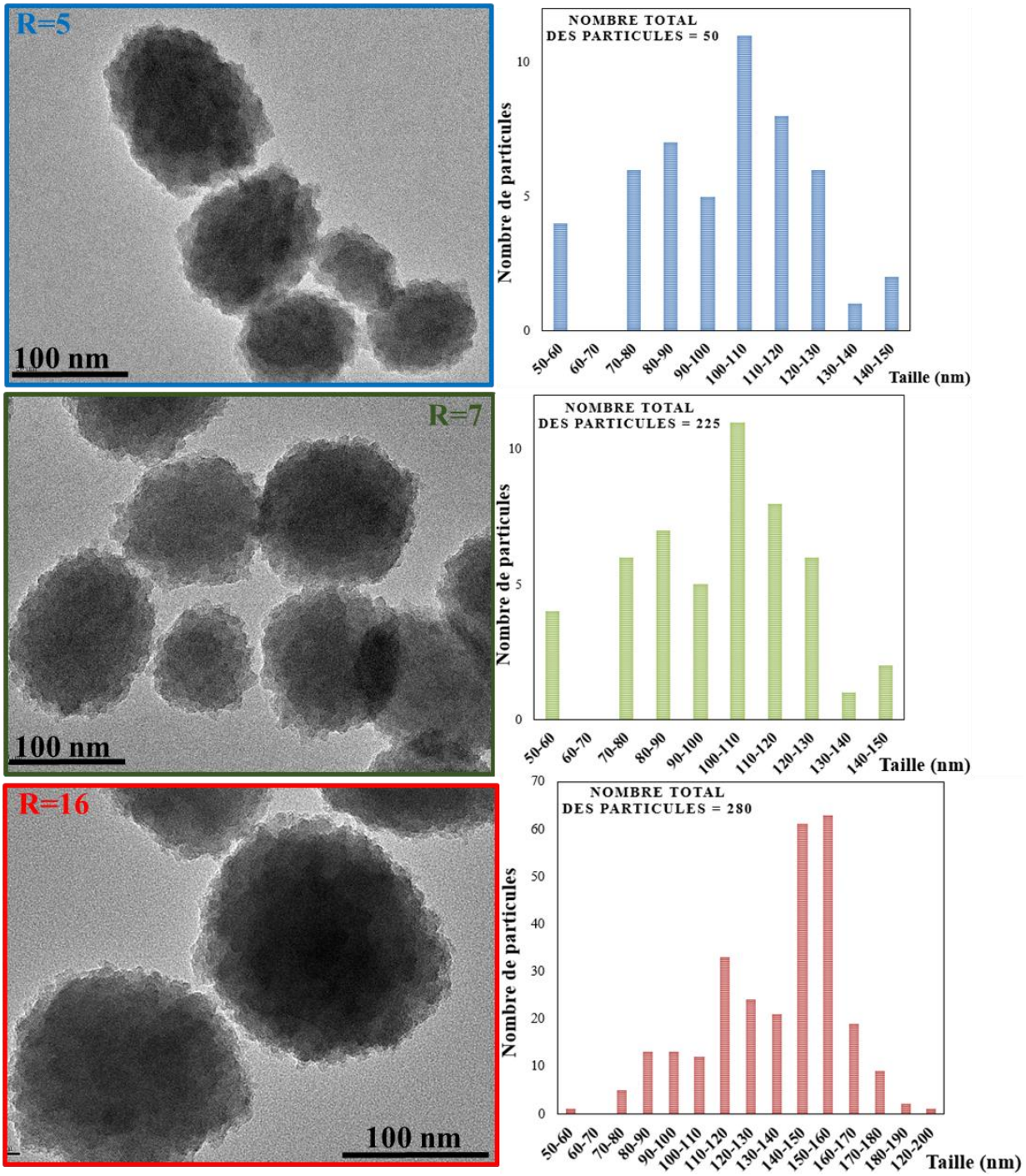


Figure II-12: à gauche : Clichés TEM des synthèses à R = 16, R = 7 et R = 5 (de haut en bas) ;à droite distributions en taille des particules

II.4.2.2. Optimisation des conditions du traitement hydrothermal

II.4.2.2.a Estimation des paramètres de cristallisation : température et durée

Etant donné que, pour un rapport H_2O/SiO_2 compris entre 5 et 7 et une température de traitement hydrothermal de 80 °C, la cristallisation a lieu dans un temps raisonnable et avec un rendement assez élevé, nous avons cherché à abaisser la température du traitement hydrothermal (un autre paramètre qui permet de réduire la taille des cristallites en favorisant la nucléation par rapport à la croissance), tout en conservant la même composition de la solution de synthèse de départ et en concentrant la solution de synthèse entre R = 6 et R = 7. Dans un premier temps, une synthèse avec un chauffage au bain marie au reflux (au lieu d'un chauffage à l'étuve) a été réalisée afin d'estimer la durée nécessaire à l'apparition d'une opalescence bleutée dans la solution de synthèse (Figure II-13, gauche). En utilisant ce mode de chauffage la différence de température entre le bain marie (dont la température est fixée à 80 °C) et la solution est assez élevé puisqu'une température de 66 °C est mesurée dans la solution. Cette température est cependant suffisante pour provoquer la cristallisation de la zéolithe ZSM-5 puisqu'au bout de 50 h la suspension, synthétisée sous agitation cette fois-ci, prends l'opalescence désirée avec un rendement d'environ 70%.

Le diffractogramme X de l'échantillon (Figure II-13, droite) indique la formation de particules de ZSM-5 avec une bonne cristallinité (absence de phase amorphe) et présentant une taille de cristallite de 47 nm (méthode de Scherrer appliquée au pic correspondant au plan (101)). La mesure de taille des particules par DLS indique un diamètre hydrodynamique moyen d'environ 75 nm ce qui est cohérent avec la taille des cristallites estimée par la méthode de Scherrer et l'opalescence observée et indique une absence d'agglomération des cristallites.

En résumé, ce test a permis de sélectionner une température de synthèse pour laquelle des nanoparticules de ZSM-5 de taille adaptée à notre étude se forment en un temps et avec rendement raisonnables.

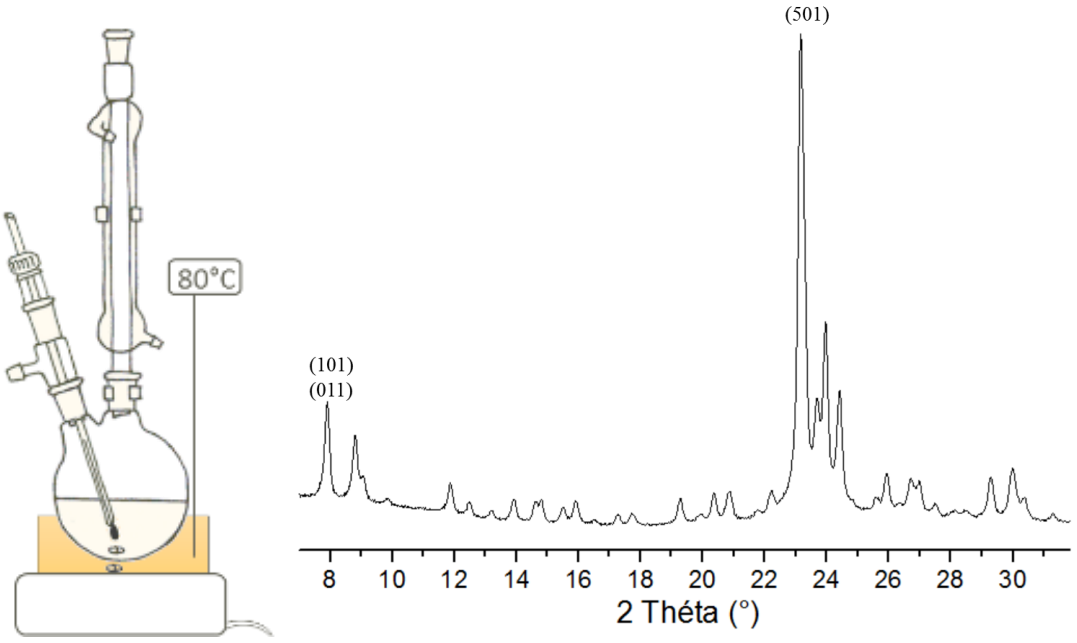


Figure II-13 : Gauche : Schéma du montage pour la synthèse de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 en bain marie R=6.7. Droite : Diffraction des rayons X de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 synthétisée en bain marie.

II.4.2.2.b Influence de l'agitation pendant le traitement hydrothermal

Nous avons repris ces conditions pour une synthèse à l'étuve, avec et sans agitation (agitateur pour étuve Mixdrive HT, vitesse d'agitation : 500 tr/min), à 66 °C et pendant 50 h. Il est malheureusement difficile, compte tenu du protocole opératoire (évaporation sous vide au moyen d'un évaporateur rotatif) de contrôler parfaitement le rapport H_2O/SiO_2 de la solution de synthèse. Il a donc simplement été maintenu dans un intervalle compris entre 6 et 7.

La Figure II-14 montre les diffractogrammes X des échantillons (séchés, non calcinés) obtenus avec et sans agitation pendant le traitement hydrothermal. Le diffractogramme de l'échantillon obtenu avec agitation est caractéristique d'un échantillon parfaitement cristallin alors que celui de la synthèse avec agitation présente, en plus des pics caractéristiques de la ZSM-5, des bosses larges caractéristiques de la présence d'une phase amorphe[4].

L'ensemble des résultats de caractérisation des échantillons (rendement, taille des cristallites par DRX et taille des particules par DLS) sont regroupés dans le Tableau II-5. On peut noter, à partir de ce tableau, deux autres différences entre les échantillons obtenus selon les deux protocoles : d'une part un rendement plus élevé (70% avec agitation et 50% sans agitation) et, d'autre part, une taille de cristallites plus grande pour l'échantillon issu de la

[4] . Les expériences de diffraction ayant été réalisées en utilisant un porte échantillon à fond de silicium (voir annexe B), ce signal d'amorphe vient nécessairement de l'échantillon lui-même.

synthèse avec agitation (de 35 nm sans agitation à 43 nm avec agitation pour la raie (101)). La taille des particules, évaluée par DLS reste par contre inchangée. Ces résultats indiquent une cristallisation plus avancée pour l'échantillon issu de la synthèse avec agitation. Comme la synthèse avec agitation est aussi celle utilisant la solution de synthèse la plus diluée, cette accélération de la cristallisation ne peut pas être attribuée à un effet de la concentration (qui favoriserait plutôt la synthèse sans agitation). Ainsi nous pouvons conclure que, pour la synthèse de la ZSM-5, l'agitation accélère la cristallisation. L'effet de l'agitation sur la cinétique de cristallisation est cohérent avec les observations de Kuechl et al. lors de synthèse de nanoparticules de zéolithe beta [22] et peut être reliée, d'après [23] à une diminution de la durée de la période d'induction.

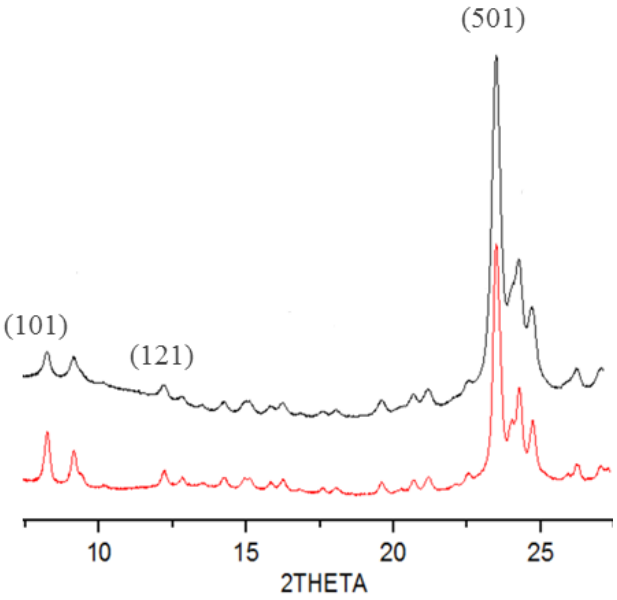


Figure II-14 : Diffractogrammes des échantillons de ZSM-5 (synthèse à l'étuve à 66 °C pendant 50 h) R = 6.6 ; sans agitation (courbe noire) et R = 7 avec agitation (courbe rouge)

R	Agitation	Rendement	ø DRX (nm)		DLS (nm)
			(101)	(121)	
6.6	Non	50 %	35	34	74 nm
7	Oui	70 %	42	43	76 nm

Tableau II-5 : taille des cristallites estimée par différentes techniques en fonction du protocole opératoire

Ces tests d'optimisation, nous ont permis de sélectionner un mode opératoire (R = 6–7, traitement hydrothermal à 66 °C pendant 50 h réalisé sous agitation magnétique) conduisant à des nanoparticules de ZSM-5 présentant les caractéristiques structurales requises à partir d'une suspension concentrée. Nous rappelons que ces conditions opératoires sont à la base inspirée de la synthèse de Selvin et al. [20] et conduisent à un rapport Si/Al ≈ 100 dans la

zéolithe (voir Tableau II-4) ce qui est un peu trop élevé pour des applications de ces matériaux en tant que catalyseur acide (densité de sites acides trop faible). Afin d'améliorer l'acidité des particules de zéolithe nous avons donc cherché à augmenter la teneur en aluminium des particules. L'étude de ce paramètre fait l'objet du chapitre ci-dessous.

II.4.3 Variation du rapport Si/Al

Pour préparer des nanoparticules de zéolithes ZSM-5 avec des teneurs en Al plus élevées, nous avons augmenté le rapport Si/Al de la solution de synthèse tout en gardant le reste de la composition identique (100 SiO_2/**x 0,5 Al_2O_3** /25 TPAOH/7800 H_2O/400EtOH, avec x=1, 1,8, 2,5 et 4, ce qui correspond à des rapports Si/Al de 100, 55, 40 et 25 dans la solution de synthèse). Ces solutions ont ensuite été concentrées jusqu'à un rapport H_2O/SiO_2 compris entre 6 et 7 ont subi un traitement hydrothermal à 66 °C avec (500 tr/min) et sans agitation dont la durée a été déterminée par un contrôle visuel de l'opalescence de la solution. Pour s'affranchir, pour un même rapport Si/Al de l'effet de la concentration, un même lot de la solution de synthèse concentrée a été, autant que possible, utilisé pour toutes les conditions de traitement hydrothermal. De ce fait, la quantité d'échantillon synthétisée a, dans certains cas, été trop faible pour permettre une analyse complète de l'échantillon.

II.4.3.1. Influence du rapport Si/Al_{sol} et de l'agitation sur la durée optimale du traitement hydrothermal

Le temps nécessaire à l'apparition de l'opalescence bleutée caractéristique de la formation des nanoparticules ainsi que le temps de fin de synthèse (opalescence laiteuse) ont été relevés pour chaque composition de la solution de synthèse. La Figure II-15 montre, dans le cas d'un rapport Si/Al = 55 (à gauche) et Si/Al = 40 (à droite), l'allure des suspensions colloïdales à différents temps. On remarque immédiatement que, pour un même rapport Si/Al, l'apparition de l'opalescence est accélérée par l'agitation, ce qui confirme les conclusions du chapitre précédent. Si l'on compare, pour les mêmes conditions opératoires, l'apparition de l'opalescence dans la solution de synthèse pour un rapport Si/Al de 55 et de 40, on remarque qu'une teneur plus élevée en Al semble ralentir la cristallisation.

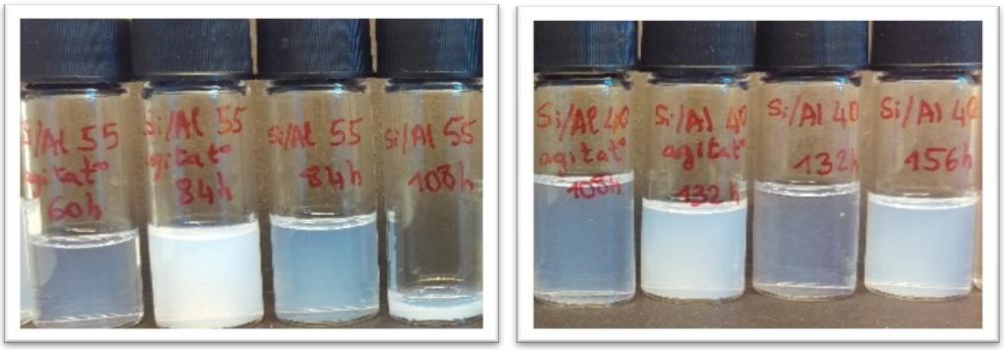


Figure II-15 : photographie des suspensions colloïdales (à droite Si/Al=55 ; à gauche Si/Al=40) obtenues après différentes durées de traitement hydrothermal et avec et sans agitation montrant l'opalescence bleutée (temps minimal de traitement hydrothermal) et l'opalescence laiteuse(temps maximal de traitement hydrothermal)

Ces premières observations sont confirmées par la comparaison des durées optimales pour les trois compositions de la solution de synthèse (Figure II-16) qui met en évidence un allongement de la durée du traitement hydrothermal (avec par exemple une augmentation d'un facteur proche de 2 entre le rapport Si/Al = 100 et le rapport Si/Al = 55). L'allongement de la cinétique de cristallisation avec la teneur en Al de la solution de synthèse a déjà été observé par Shukla et a. lors de la préparation de particules micrométriques de zéolithe ZSM-5 [24]. Ainsi ces auteurs ont observé une nette augmentation de la période d'induction qui passe de 6 h pour un rapport Si/Al de 45 à 24 h pour un rapport Si/Al de 25.

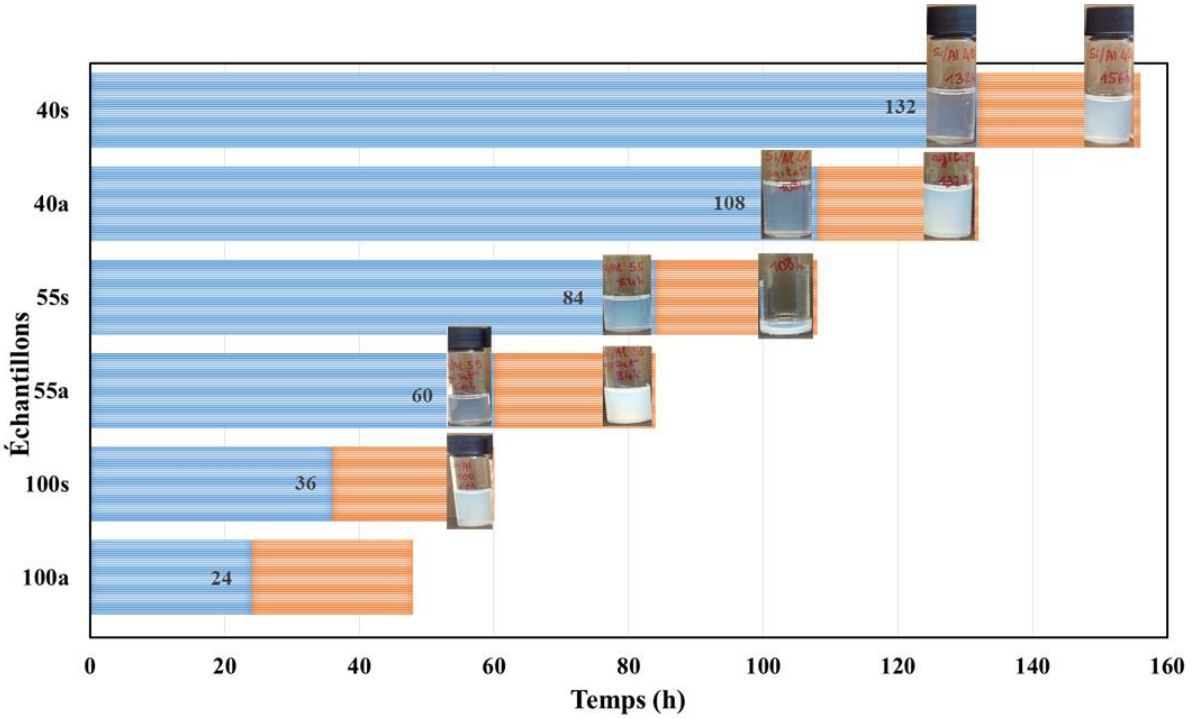


Figure II-16 : durée optimisée du traitement hydrothermal (barre bleue : durée nécessaire à l'apparition de l'opalescence bleue ; barre orange, durée optimale)

II.4.3.2. Caractérisations des nanoparticules avant calcination

Les caractéristiques des nanoparticules de zéolithe ZSM-5 obtenues selon les différents protocoles sont reportées dans le Tableau II-6. Compte tenu des faibles quantités d'échantillon synthétisées lors de cette étape d'optimisation, il n'a pas été possible de déterminer le rapport Si/Al par spectroscopie de fluorescence X, hormis pour l'un d'entre eux (Si/Al_{sol} = 55) pour lequel une valeur de Si/Al = 45 a été trouvée. D'après ces résultats, la composition de la zéolithe reste donc similaire à celle de la solution, même pour des rapports Si/Al plus faibles.

Les diffractogrammes X des échantillons obtenus pour Si/Alsol = 55 et Si/Alsol = 40 sont montrés sur la Figure II-17 (les diffractogrammes des échantillons Si/Al = 100 ont déjà été présentés sur la Figure II-14). Les diffractogrammes indiquent une bonne cristallinité pour tous les modes opératoires puisque aucune phase amorphe n'est détectable. La comparaison des tailles des cristallites pour les différents protocoles met en évidence une faible augmentation de la taille des cristallites avec l'allongement de la durée du traitement hydrothermal (de l'ordre de 6 nm). Ni le rapport Si/Al de la solution ni l'agitation ne semblent avoir d'influence sur la taille des cristallites.

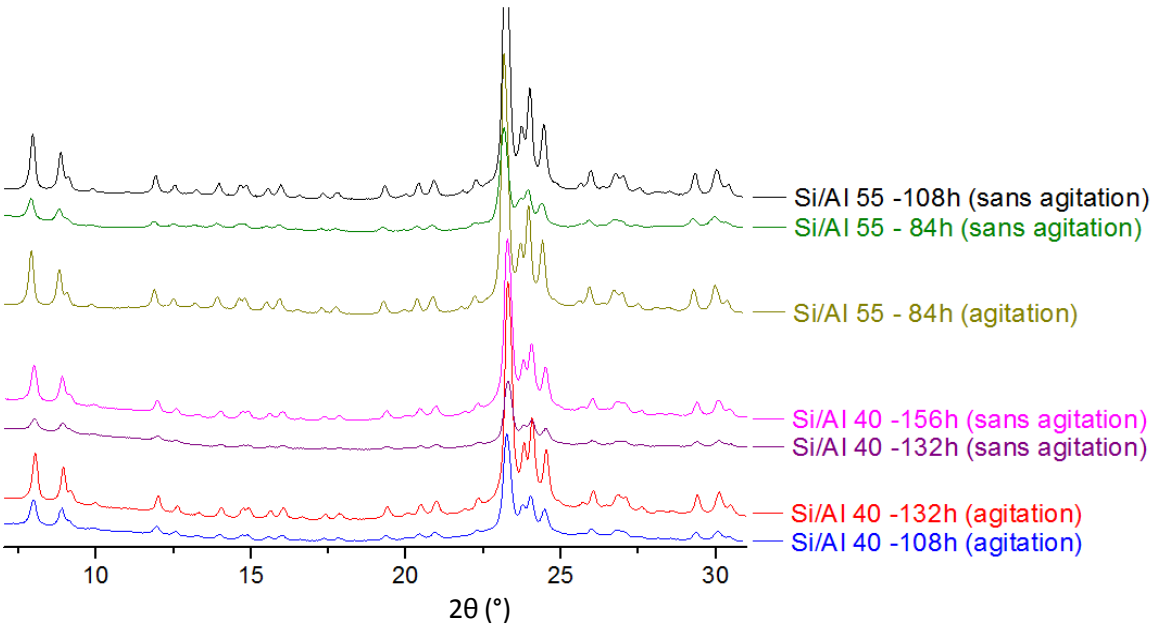


Figure II-17 : diffractogrammes des échantillons de zéolithe ZSM-5 séchés obtenus pour un rapport Si/Al initial de 55 et 40.

Si/Al_{sol}	R	Agitation	Durée (h)	Taille (TEM)	Taille DRX (101)	Taille DLS	Rendement %
100	6.6	non	50	52 nm	35 nm	74nm	50
55	7.1	non	84	-	39 nm	71 nm	13
55		non	108	-	45 nm	80 nm	45
55 (45)[a]		oui	84	70 nm	42 nm	74 nm	50
40	6.4	non	132	-	34 nm	79 nm	8
40		non	156	-	41 nm	90 nm	40
40		oui	108	-	39 nm	75 nm	14
40		oui	132	69 nm	44 nm	86 nm	60

[a]*la valeur donnée entre parenthèses correspond au rapport Si/Al dans le solide (déterminé par spectroscopie de fluorescence X).*

Tableau II-6 : caractéristiques des échantillons de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 obtenues pour différentes conditions expérimentales et différentes teneurs en Al dans la solution de synthèse.

Les tailles de particules déterminées par DLS sont également reportées dans le Tableau II-6. Ces tailles varient entre 50 et 90 nm. Elles sont donc systématiquement supérieures aux tailles de cristallites ce qui reflète non seulement le fait que ce qui est mesuré est un rayon hydrodynamique mais aussi probablement une légère agglomération des cristallites. On peut également noter que les rayons hydrodynamiques des échantillons synthétisés avec agitation sont, à rendement similaire, plus faible que ceux des échantillons synthétisés sans agitation. Comme on ne retrouve pas cet effet dans la taille des cristallites, il est probable que l'agitation joue surtout sur le degré d'agglomération des cristallites sans en modifier la taille.

Les rendements des différentes synthèses sont aussi reportés dans le Tableau II-6. On peut noter que toutes les synthèses donnent des rendements satisfaisants si l'on attend l'apparition de l'opalescence laiteuse dans la solution. Par contre, si la synthèse est arrêtée à l'apparition de l'opalescence bleutée, le rendement est assez faible. Il peut être intéressant de vérifier si l'augmentation du rendement entre la durée courte et la durée longue de traitement hydrothermal peut être attribuée à la seule croissance des cristallites déjà formés. Si l'on considère, par exemple, une croissance de particules d'une taille 39 à une taille 45 nm, cela correspond à une augmentation de volume (et donc de masse) d'environ 50% [5]. L'augmentation relative de rendement associée à la seule croissance serait donc de 50% (par exemple de 14% à 21%) ce qui ne correspond pas à l'augmentation observée (de 14 à 60%). Il est donc clair que la nucléation se poursuit entre la durée courte et la durée longue de

[5] $(45^3-39^3)/39^3$

traitement hydrothermal.

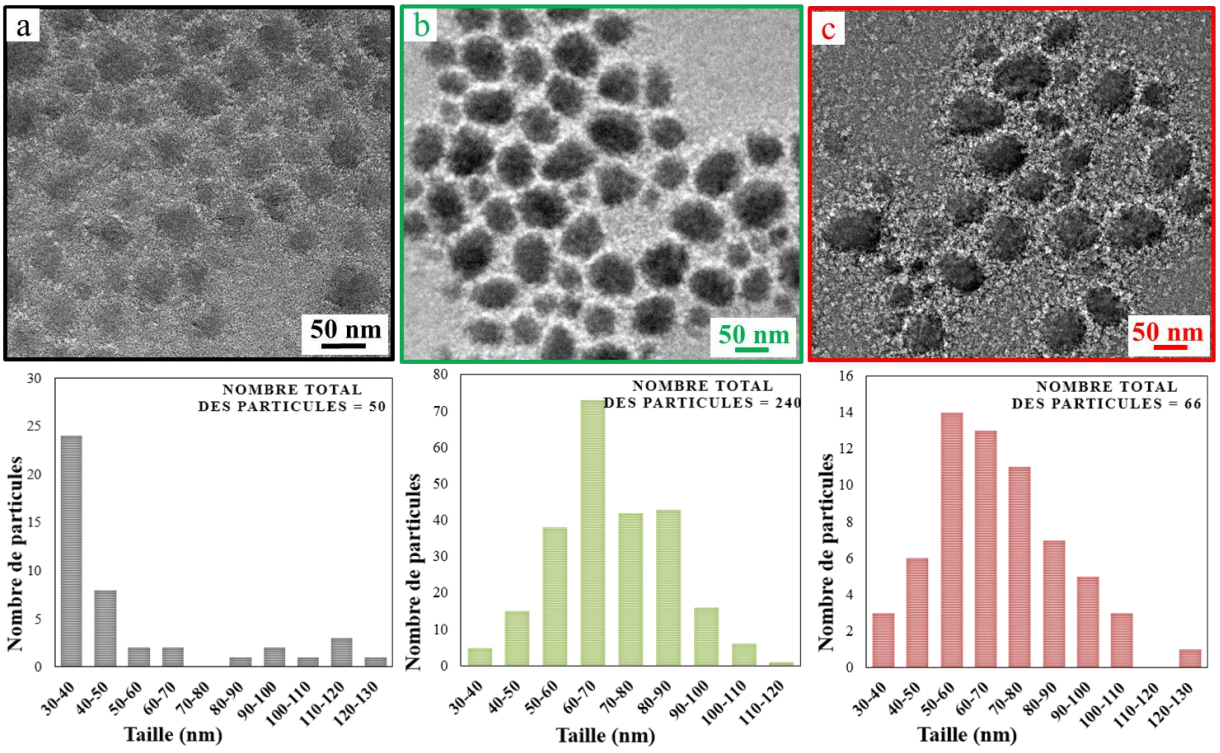


Figure II-18 : en haut : clichés TEM des nanoparticules de zéolithe ZSM-5 synthétisées avec agitation : (a) Si/Al = 100, t = 50h; (b) Si/Al = 55, t = 84h; (c) Si/Al = 40, t = 132h; en bas : histogrammes de distribution en taille des particules de zéolithe pour chaque échantillon

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour caractériser la taille des particules de zéolithe et leur homogénéité en taille (Figure II-18). Les clichés TEM des échantillons obtenus pour les différentes compositions de la solution mettent en évidence la forme irrégulière des particules de zéolithe ZSM-5 et une distribution en taille de particule relativement large pour tous les échantillons. Cette distribution en taille assez large tend à indiquer que la nucléation de nouvelles particules se poursuit tout au long de la synthèse (ce qui est cohérent avec la conclusion du paragraphe précédent. On peut noter que cette distribution en taille semble, d'après les histogrammes de taille de particules, augmenter en largeur avec la teneur en aluminium. Les tailles moyennes, calculées à partir des distributions en taille sont, pour les trois échantillons un peu plus petites que les taille DLS mais en restent assez proches.

II.4.3.3. Caractérisation des nanoparticules calcinées (protocole avec agitation)

La Figure II-19 montre les diffractogrammes des échantillons calcinés (calcination en four à moufle avec une montée à 550 °C en 6 h suivie d'un palier de 4 h à cette température) pour la durée de traitement hydrothermal la plus longue. Pour les trois rapports Si/Al, le diffractogramme indique une bonne cristallinité de l'échantillon. On peut cependant observer

une bosse en dessous de 2θ = 10° sur tous les diffractogrammes des échantillons calcinés qui n'était pas présente sur les échantillons avant calcination et qui pourrait indiquer la présence d'une fraction de phase amorphe. Une autre différence par rapport aux échantillons non calcinés est un changement dans l'intensité relative des pics de diffraction (augmentation marquée de l'intensité des deux premières raies, baisse significative de celle des deux raies située vers 11.9 et 12.5° et disparition de certaines raies). Ce phénomène est bien documenté et associé d'une part à l'élimination du template de la porosité (qui contribue au changement des intensités relatives des raies), et, d'autre part, au changement de symétrie du cristal (d'orthorhombique avant calcination (groupe d'espace Pnma), il devient monoclinique (groupe d'espace $P12_1/m1$) après, sans changement dans la topologie du réseau) [25]. Les tailles des cristallites (calculées en appliquant l'équation de Scherrer à la raie (011)) restent inchangées après calcination (Tableau II-7).

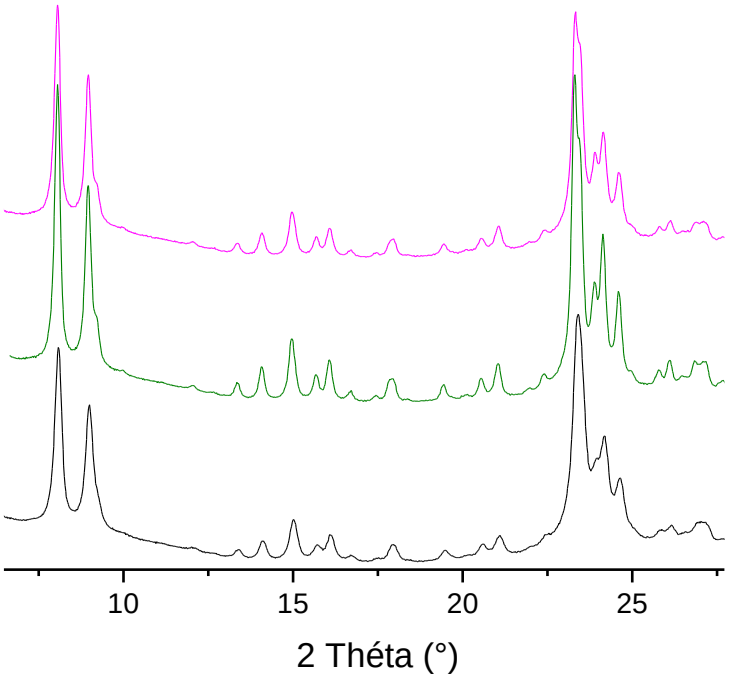


Figure II-19 : diffractogrammes des échantillons de zéolithe ZSM-5 (synthèse avec agitation) calcinés obtenus pour un rapport Si/Al initial de 40 et une durée de traitement hydrothermal 132h (courbe rose), pour un rapport Si/Al initial de 55 et une durée de traitement hydrothermal 84h (courbe verte) et pour un rapport Si/Al initial de 100 et une durée de traitement hydrothermal 72h (courbe noire).

Les isothermes d'adsorption de ces mêmes échantillons sont reportées sur la Figure II-20 et les valeurs de surface spécifique totale (surface BET), de surface « externe » (calculée à partir de l'analyse NLDFT de l'isotherme et en considérant arbitrairement comme surface externe la surface contenue dans les pores de diamètre 10 nm ou plus) et surface « microporeuse » (c'est-à-dire la surface associée aux pores dont le diamètre n'excède pas 2 nm également estimée par le modèle NLDFT) sont reportées dans le Tableau II-7.

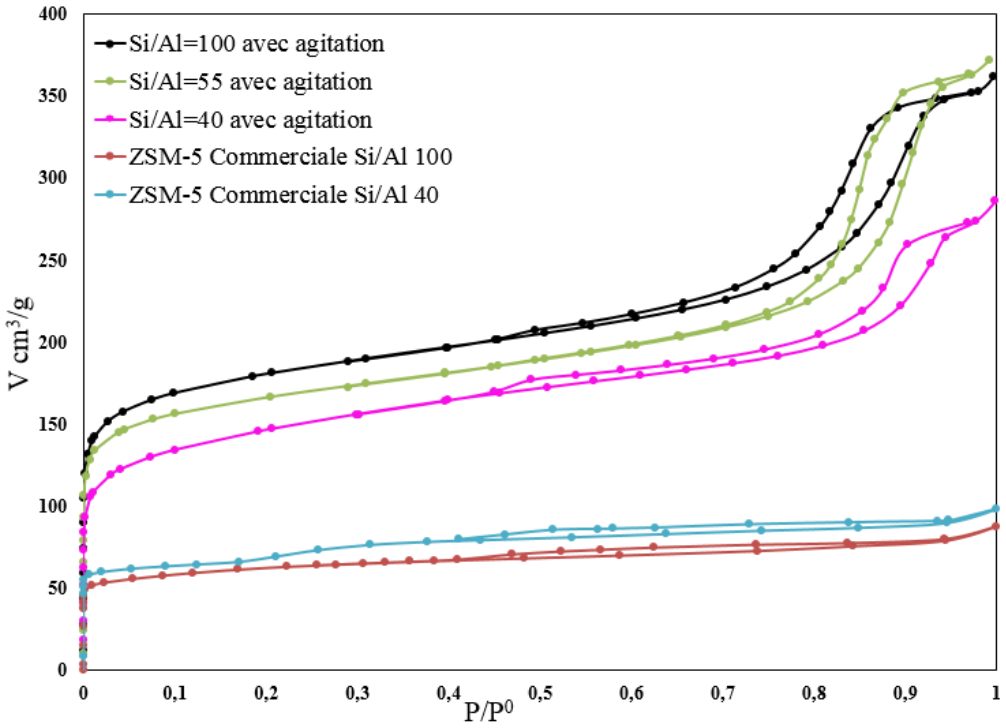


Figure II-20 : Isothermes d'adsorption désorption de N_2 des échantillons de zéolithe ZSM-5 calcinés obtenus pour un rapport Si/Al initial de 40, 55 et 100 (synthèse avec agitation). Les isothermes d'adsorption de deux échantillons commerciaux sont également reportées pour comparaison

T (°C)	Si/Al_{sol}	t_{DRX} calcinés	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2.g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)	Si/Al_{Td} (RMN)	Acidité ($\mu mol.g^{-1}$)
Com	147.5	-	223	3	190	147.5*	121
Com	42.5	-	246	3	209	42.6	470
66	100	36 nm	640	42	484	321	44
66	55	45 nm	600	45	463	183	125
66	40	43 nm	512	22	352	-	-

**Cet échantillon commercial a servi de point de calibration pour la détermination de la teneur en aluminium tétraédrique dans les échantillons synthétisés (sur la base des expériences de RMN ^{27}Al MAS)*

Tableau II-7 : caractéristiques des échantillons de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 calcinés obtenues à 66 °C pour différentes teneurs en Al dans la solution de synthèse

Deux zéolithes ZSM-5 commerciales (fournisseur Alfa-Aesar) présentant des rapports Si/Al de 147.5 et 42.5 ont également été analysées pour comparaison. Quel que soit le rapport Si/Al, la surface spécifique des échantillons synthétisés est nettement supérieure à celle des zéolithes commerciales. Il est important de mentionner que, pour les deux zéolithes commerciales, la surface spécifique qui a été mesurée au laboratoire est nettement plus faible que celle reportée dans leurs certificats d'analyse respectifs (437 $m^2.g^{-1}$ pour Si/Al = 147.5 et 480 $m^2.g^{-1}$ pour Si/Al = 42,5). Cette diminution nette de surface spécifique entre les analyses du fournisseur et les nôtres pourraient donc indiquer un vieillissement des échantillons.

Néanmoins, même en considérant les surfaces indiquées sur le certificat d'analyse du fournisseur, les surfaces spécifiques des échantillons synthétisés restent nettement plus élevées que celles des échantillons commerciaux.

La surface microporeuse, est de l'ordre de 400 $m^2.g^{-1}$ pour tous les échantillons synthétisés ce qui est cohérent avec les valeurs de la bibliographie[26]. La surface spécifique élevée des échantillons synthétisés trouve son origine dans la taille nanométrique des particules de zéolithe de synthèse qui ajoute une contribution de surface externe et mésoporeuse à la surface totale. La présence d'une surface associée à des mésopores est clairement mise en évidence sur les isothermes d'adsorption de N_2 par la présence d'une hystérèse à P/P° élevé pour tous les échantillons de synthèse. Il est intéressant de noter que les échantillons de synthèse, bien que nanométriques ne développent pas une surface externe « vraie » mais plutôt une surface mésoporeuse associée à des pores de grande taille (il s'agit bien d'une mésoporosité puisque toutes les isothermes se finissent par un plateau –ou pseudo-plateau- à P/P° proche de 1). Cette mésoporosité est probablement générée par le collage entre elles des nanoparticules de zéolithe lors des étapes de séchage et/ou de calcination. Les positions des hystérèses sont voisines pour les trois échantillons, indiquant ainsi qu'ils ont des tailles de pore similaires. Ceci est cohérent avec le fait que les tailles de cristallites des trois échantillons sont voisines (ce qui rend similaire la porosité générée par le collage de ces cristallites). En utilisant de la taille des cristallites déterminée à partir des diffractogrammes, on peut recalculer une surface géométrique des particules en supposant une géométrie sphérique pour les particules et en prenant en compte la densité de la zéolithe ZSM-5 soit environ 1,84 (densité calculée à partir de la structure cristallographique).

$$S_{particules}(m^2 \cdot g^{-1}) = \frac{6}{\rho_{ZSM-5} \cdot D_{particule}(nm)} \cdot 1000$$

Ainsi, pour une taille de cristallite de 40 nm, la surface géométrique externe (surface attendue en l'absence de toute agglomération) est d'environ 90 $m^2.g^{-1}$. Les surfaces « externes » que nous avons calculées sont nettement plus faibles que cette valeur, ce qui confirme que les cristallites sont agglomérées. A noter que, si on ajoute la surface « mésoporeuse » (celle qui correspond aux pores compris entre 2 et 10 nm) à la surface externe on trouve des valeurs de 130 à 155 $m^2.g^{-1}$, ce qui est plus élevé que la surface géométrique des particules, ce qui pourrait traduire la présence d'une rugosité à la surface des particules.

Si l'on compare maintenant plus en détails les trois échantillons de synthèse entre eux, on remarque une diminution de la surface totale quand le rapport Si/Al diminue (de 640 $m^2.g^{-}$

[1] pour Si/Al = 100 à 512 $m^2.g^{-1}$ pour l'échantillon Si/Al = 40). Cette diminution a pour origine principale une diminution de la surface microporeuse. Ceci tend à indiquer que l'augmentation de la teneur en aluminium dans la solution pourrait provoquer une diminution de cristallinité de la zéolithe.

Les spectres RMN ^{27}Al MAS des échantillons calcinés réhydratés ont été mesurés pour évaluer la coordinence de l'aluminium et donc sa localisation dans la zéolithe. En effet, les atomes d'aluminium en substitution dans la charpente de la zéolithe sont en coordinence quatre alors que les atomes d'aluminium extérieurs à la charpente (par exemple ceux localisés dans les cavités de la zéolithe) sont généralement en coordinence six sur des échantillons réhydratés. Pour obtenir des données quantitatives, la masse d'échantillon introduite dans le rotor a été pesée et les spectres reportés sur la Figure II-21 ont été normalisés sur la masse et sur le nombre de scans. Par ailleurs, l'aluminium-27 étant un noyau quadripolaire (I = 5/2, Q = $0.15*10^{24}$ cm^{-1}) les spectres RMN ne peuvent pas toujours être utilisés pour quantifier l'aluminium (l'intensité du pic associé à chaque environnement n'est pas nécessairement proportionnelle à la quantité d'Al dans cet environnement). Il est cependant possible d'obtenir des données quantitatives en appliquant une impulsion courte (voir annexe D pour les conditions expérimentales).

Les spectres des deux échantillons synthétisés (Si/Al_{sol} = 100 et Si/Al_{sol} = 55, à gauche de la Figure II-21) présentent un pic principal situé à 53,9 ppm, caractéristique d'un aluminium en substitution dans la charpente de la zéolithe et un autre, plus large et beaucoup moins intense centré sur 0 ppm et caractéristique d'aluminium extra-réseau. Les atomes d'aluminium semblent donc être très majoritairement insérés dans la charpente.

L'échantillon commercial Si/Al = 147,5 dont le spectre RMN indique la présence exclusive d'aluminium en coordinence tétraédrique (voir Figure II-21, à droite) a été utilisé comme référence pour calculer les teneurs en aluminium tétraédrique des autres échantillons sur la base de la surface des pics RMN associés. Les rapports Si/Al calculés à partir de l'analyse des spectres RMN sont reportés dans le Tableau II-7. Le rapport Si/Al_{Td} de l'autre échantillon commercial, qui contient également exclusivement des atomes d'aluminium en coordinence tétraédrique est cohérent avec sa teneur en aluminium, ce qui valide la méthode. Les rapports Si/Al_{Td} calculés pour les deux échantillons de ZSM-5 nanométriques sont, par contre, beaucoup plus faibles qu'attendu sur la base de la teneur en aluminium de la solution (et de la teneur en aluminium déterminée sur la phase solide par fluorescence X dans le cas de l'échantillon Si/Al_{sol} = 55). Ce qui reste surprenant est que, bien que ces échantillons contiennent également de l'aluminium octaédrique, l'intensité du pic qui leur est associé

semble très faible par rapport à celle de l'aluminium tétraédrique. Une possibilité pour expliquer cela serait qu'une fraction importante des atomes d'aluminium soit en symétrie trop distordue pour être détectés. Un aspect positif qu'il est important de mentionner est que l'augmentation de la teneur en aluminium de la solution de synthèse permet effectivement d'augmenter sensiblement la quantité d'atomes d'aluminium en substitution tétraédrique dans la charpente.

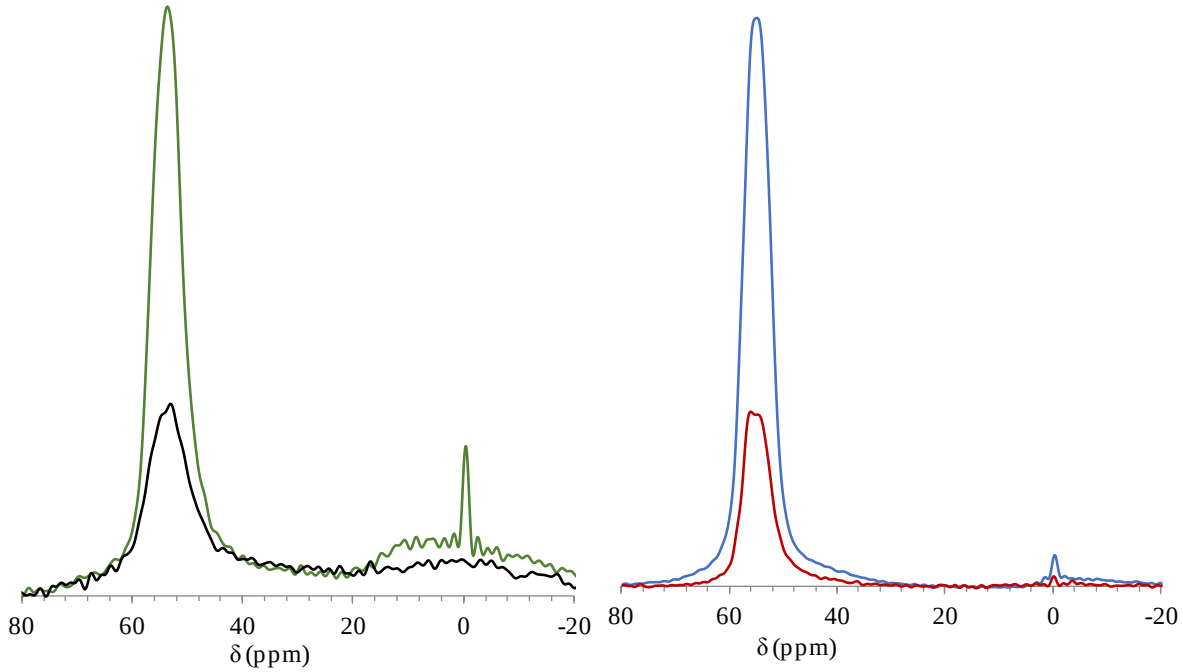


Figure II-21 : spectres RMN ^{27}Al MAS : à gauche : les échantillons de zéolithe ZSM-5 calcinés obtenus pour un rapport Si/Al initial de 55 (en vert) et 100 (en noir) ($T_{hydrothermal}$ = 66°C, synthèse avec agitation) ; à droite des deux échantillons commerciaux : Si/Al = 42,5 (en bleu) et Si/Al = 147,5 (en rouge)

Les mesures d'acidité totale par thermodésorption de NH_3 confirment la faible teneur en sites acides de ces échantillons. Par exemple, l'acidité totale de l'échantillon synthétisé pour un rapport Si/Al_{sol} = 55 est de 125 µmol.g^{-1} ; il est possible également de calculer un rapport Si/Al à partir de ces mesures, en considérant que la stœchiométrie de la zéolithe ZSM-5 est : $H_nAl_nSi_{(1-n)O2}$ [27-29]. Ce calcul donne un rapport Si/Al_a = 132 (rapport silicium sur aluminium acide) pour l'échantillon Si/Al_{sol} = 55 (et Si/Al_a = 378 pour l'échantillon Si/Al_{sol} = 100, ce qui est cohérent avec les valeurs déterminées par RMN ^{27}Al). Ces valeurs, bien que faibles, valident le fait qu'augmenter la teneur en aluminium de la solution de synthèse permet effectivement d'augmenter l'acidité de la zéolithe ZSM-5.

Une difficulté à insérer l'aluminium dans la charpente des zéolithes ZSM-5 lors de synthèse similaires a été rapportée par Aguado et al. Ces auteurs ont mesuré un rapport Si/Al

compris entre 45 et 60 (pour un rapport Si/Al de 30 dans la solution de synthèse) pour une zéolithe ZSM-5 également synthétisée à basse température et à partir de solution de synthèse exempte de sodium [26]. Il faudrait donc s'assurer de l'exactitude des valeurs des rapports Si/Al mesurées ici par fluorescence X en les complétant par des mesures ICP, plus précises. Toujours pour des conditions de synthèse similaires à celles employées ici, Morales-Pacheco et al. ont mesuré l'acidité de Brønsted et l'acidité totale par adsorption de pyridine d'échantillons préparés à partir d'une solution de synthèse Si/Al_{sol} = 60. Ils ont calculé une acidité totale de 119 $\mu mol.g^{-1}$, bien en deçà de celle attendue pour une insertion stœchiométrique des atomes d'aluminium dans la structure (274 $\mu mol.g^{-1}$). Dans le cas de ces deux publications l'origine de la faible insertion de l'aluminium ou du déficit de sites acides par rapport à la teneur en aluminium n'est pas commentée. On peut simplement supposer que l'absence de sodium dans la solution de synthèse et/ou la faible température à laquelle la synthèse est réalisée pourrai(en)t jouer un rôle. Dans le cas des synthèses réalisées ici, la forte alcalinité de la solution de synthèse (du fait de sa concentration élevée) pourrait également jouer un rôle.

II.4.4 Influence de la température de traitement hydrothermal

Dans la partie précédente nous avons mis en évidence la possibilité de préparer des nanoparticules de zéolithe ZSM-5 avec des rapports Si/Al compris entre 40 et 100 en utilisant une température de traitement hydrothermal de 66 °C. Cependant cette étude a aussi mis en évidence la nécessité de procéder à un traitement hydrothermal prolongé, en particulier pour les teneurs d'aluminium les plus élevées. Nous avons donc cherché à réduire la durée de ce traitement hydrothermal en augmentant la température de traitement hydrothermal de 66 à 80 °C.

Des échantillons ont donc été préparés selon le protocole décrit précédemment pour des rapports Si/Al dans la solution de synthèse de 100, 40 et 30. Ces échantillons ont subi un traitement hydrothermal à 80 °C sous agitation. Pour décider de la fin du traitement hydrothermal, nous nous somme, comme pour les synthèses réalisées à 66 °C, basés sur le temps nécessaire à l'apparition d'une opalescence bleutée (temps court) ou laiteuse (temps long).

II.4.4.1. Caractérisation des échantillons avant calcination

La solution de synthèse préparée avec un rapport Si/Al_{sol} de 30 n'a pas conduit à la cristallisation de la phase zéolithique (aucune opalescence n'a été observée, même après deux semaines de traitement hydrothermal). A partir des deux autres compositions de la solution de

synthèse, trois échantillons ont été obtenus. Les conditions opératoires ainsi que leurs caractéristiques principales sont détaillées dans le Tableau II-8 et leurs diffractogrammes sont reportés sur la Figure II-22.

Comme attendu, l'augmentation de la température de synthèse permet de réduire considérablement la durée des synthèses. Ainsi par exemple, pour la solution de synthèse $Si/Al_{sol} = 40$, une durée de traitement hydrothermal de 108 h sous agitation est nécessaire à 66 °C pour atteindre un rendement de 14% alors qu'un rendement de 24% est atteint en 50 h sous agitation si la température du traitement hydrothermal est de 80 °C (voir Tableau II-6, p91 pour les données relatives aux échantillons préparés à 66 °C). Les mesures DLS indiquent pour toutes les compositions et conditions de synthèse, que le rayon hydrodynamique des particules est supérieur pour les synthèses réalisées à 80 °C. Ainsi par exemple pour la composition de la solution de synthèse $Si/Al_{sol} = 40$ et pour une synthèse faite avec agitation, le rayon hydrodynamique moyen des particules pour la synthèse à 80 °C est de 148 nm pour un rendement de 24% alors que, pour la synthèse à 66 °C il est de 86 nm pour un rendement de 60%.

Si/Al_{sol}	**R**	**Agitation**	**Durée (h)**	**Si/Al FRX**	**Taille DRX(nm) Raie (501)**	**Taille TEM(nm)**	**Taille DLS(nm)**	**rendement**
100	7	Oui	15		31	-	100	14 %
100	7	Oui	20		35	58	96	41 %
40	7	Oui	50	37	40	51	148	24 %
30	5	Oui	360		Amorphe			

Tableau II-8: caractéristiques des échantillons de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 obtenues à 80 °C pour différentes conditions expérimentales et différentes teneurs en Al dans la solution de synthèse.

Les trois diffractogrammes témoignent de la bonne cristallinité des échantillons et les tailles de cristallites pour les trois échantillons sont voisines de 40 nm, c'est-à-dire des tailles similaires à celles de particules obtenues lors des synthèses à 66 °C. Les valeurs plus élevées du rayon hydrodynamique moyen pour les échantillons obtenus à 80 °C traduisent donc une agglomération plus importante des particules entre elles dans ces conditions. Même si le degré d'agglomération des nanoparticules de zéolithe reste modéré dans le cas des synthèses réalisées à 80 °C, les synthèses réalisées à 66 °C restent donc, malgré des durées de traitement hydrothermal nettement plus longues, plus adaptées à l'obtention de suspensions colloïdales.

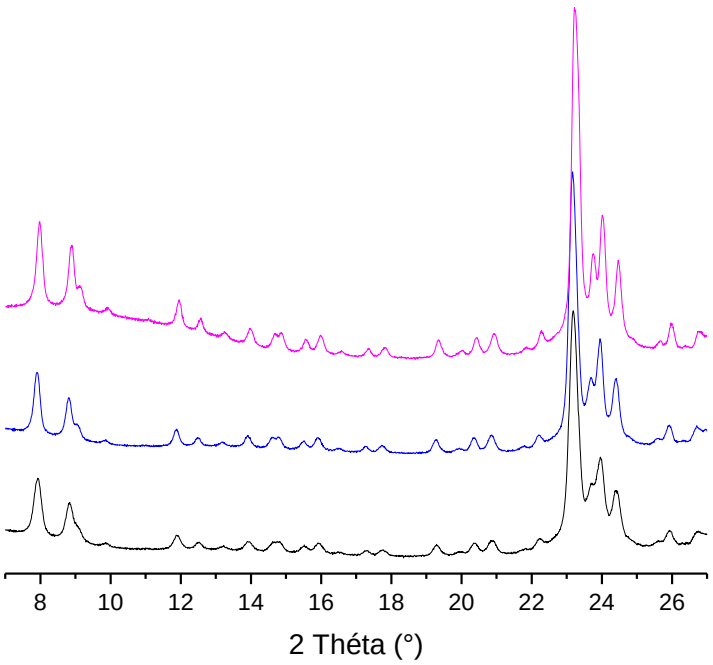


Figure II-22 : diffractogrammes des échantillons de zéolithe ZSM-5 synthétisées: Si/Al$_{sol}$=100 80°C-15h (courbe noire) et de 80°C-23h (courbe bleue) ; Si/Al$_{sol}$=40 80°C-50h (courbe rose)

Un cliché TEM de l'échantillon obtenu pour Si/Al$_{sol}$ = 100 est montré sur la Figure II-23. Comme pour les échantillons synthétisés à plus basse température, les particules ont un aspect irrégulier et la distribution en taille est assez large. La taille moyenne des particules déterminée à partir des clichés TEM et de 58 nm ce qui est proche de celle calculée pour la synthèse réalisée à 66 °C pour cette même teneur en aluminium et est cohérent avec les mesures de taille par les autres méthodes. Dans le cas de l'échantillon préparé à partir de la composition Si/Alsol = 40 des analyses EDS ont également été réalisées sur différentes particules pour évaluer l'homogénéité de la distribution de l'aluminium pour cet échantillon. Ces analyses ont mis en évidence une hétérogénéité importante dans la distribution de l'aluminium. Ainsi deux particules apparemment semblables (voir Figure II-24 à droite et à gauche), ont des teneurs en aluminium significativement différentes avec un rapport Si/Al = 20 pour la particule de gauche et un rapport Si/Al ≈ ∞ pour la particule de droite. L'analyse de ce même échantillon par fluorescence X indique un rapport Si/Al moyen compris entre ces deux valeurs (Si/Al = 37).

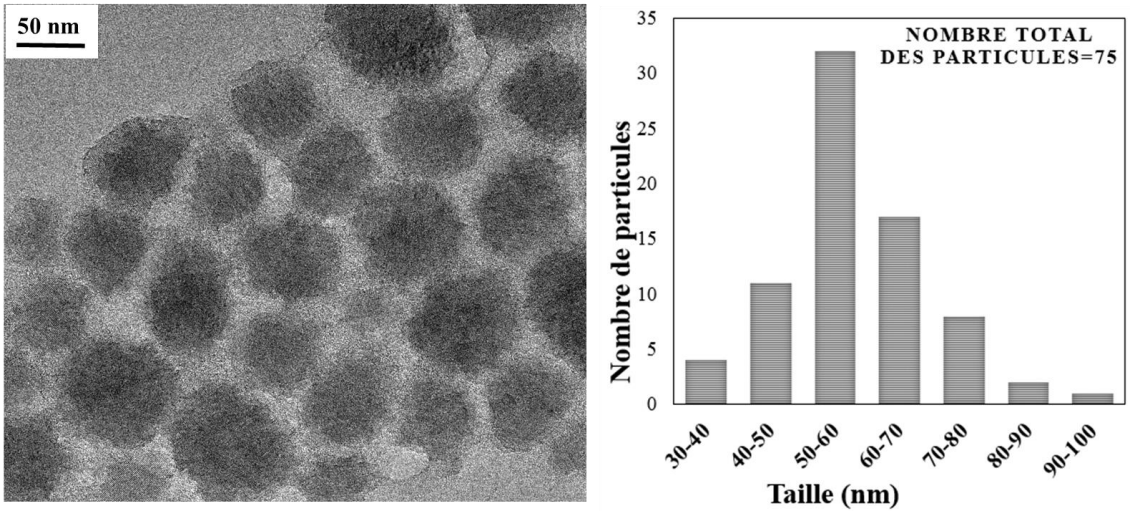


Figure II-23 : à gauche : cliché TEM de l' échantillon de zéolithe ZSM-5 synthétisé à 80 °C avec agitation pour Si/Al_{sol} = 100 ; à droite : distribution en taille des particules de zéolithe dans cet échantillon

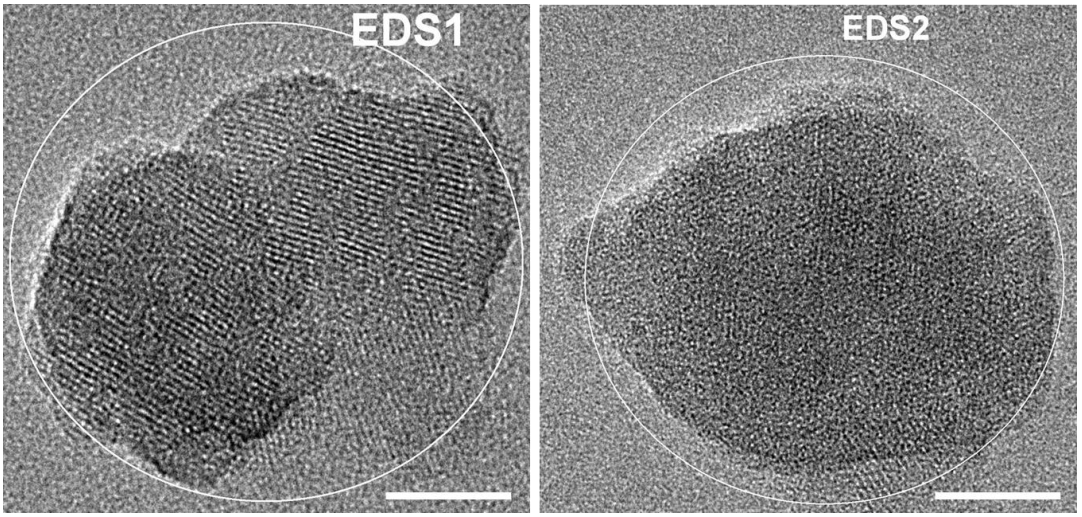


Figure II-24 : Clichés TEM de zéolithe ZSM-5 synthétisé à 80 °C avec agitation Si/Al = 40 (Barres d'échelle : 20 nm)

L'hétérogénéité dans la distribution d'aluminium dans des particules de zéolithe ZSM-5 est bien connue et documentée. Ainsi pour les synthèses de zéolithe ZSM-5 qui utilisent le TPA^+ comme agent structurant, les particules micrométriques de zéolithe présentent toujours un profil de distribution de l'aluminium similaire avec une localisation très préférentielle de l'aluminium à la périphérie des grains et une chute abrupte de la quantité d'Al quand on s'éloigne de la surface externe de la zéolithe [30]. L'origine de cette répartition hétérogène de l'aluminium à l'intérieur d'une particule de zéolithe demeure encore mal comprise. Initialement elle a été attribuée à l'enrichissement en aluminium de la solution au cours de la synthèse mais cela n'explique pas la chute brusque de la teneur en aluminium entre les premières couches de surface et l'intérieur du grain. D'autres hypothèses sont actuellement explorées comme la migration de l'aluminium vers la surface du grain de zéolithe tout au long

de sa croissance ou bien le dépôt d'aluminium à la périphérie du grain lors du refroidissement de la solution de synthèse [30]. L'hétérogénéité observée dans le cas présent est un peu différente puisqu'elle est différente d'un grain à l'autre et non, à l'intérieur d'un même grain entre la périphérie et le cœur. Cependant, comme dans le cas présent il s'agit de particules nanométriques, l'origine de l'hétérogénéité pourrait être similaire (et sa manifestation modifiée par la taille nanométrique des particules de zéolithe).

II.4.4.2. Caractérisation des échantillons calcinés

Les échantillons synthétisés à 80 °C ont été calcinés selon le protocole décrit précédemment pour éliminer le template TPA^+. Les diffractogrammes des échantillons calcinés sont montrés sur la Figure II-25. Comme dans le cas des échantillons synthétisés à 66 °C, les pics caractéristiques de la phase ZSM-5 sont présents, indiquant que la cristallinité des échantillons est préservée après l'étape de calcination. On note aussi la présence d'un signal large à bas angles qui n'était pas présent avant calcination et qui pourrait traduire la présence de phase amorphe.

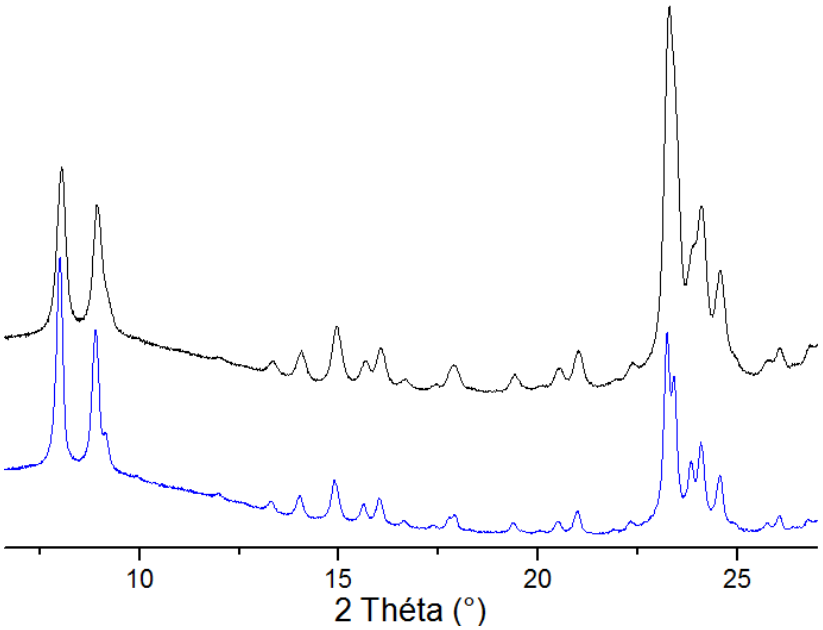


Figure II-25 : diffractogrammes des échantillons calcinés de zéolithe ZSM-5 : Si/Al_{sol} = 100 après un traitement hydrothermal 23 h avec agitation (courbe noir) ; Si/Al_{sol} = 40 après un traitement hydrothermal de 50 h avec agitation (courbe bleue)

Les isothermes d'adsorption de N_2 de ces mêmes échantillons sont reportées sur la Figure II-26 et les valeurs de surface spécifique totale (surface BET) et de surface externe et micro (NLDFT) sont reportées dans le Tableau II-9. Ces isothermes et leur analyse confirment le caractère bimodal de la porosité de ces échantillons avec une contribution microporeuse venant de leur cœur de zéolithe (la surface microporeuse est d'environ 400

$m^2.g^{-1}$ pour les deux échantillons) et une surface externe et mésoporeuse qui vient de la dimension nanométrique des particules de zéolithe.

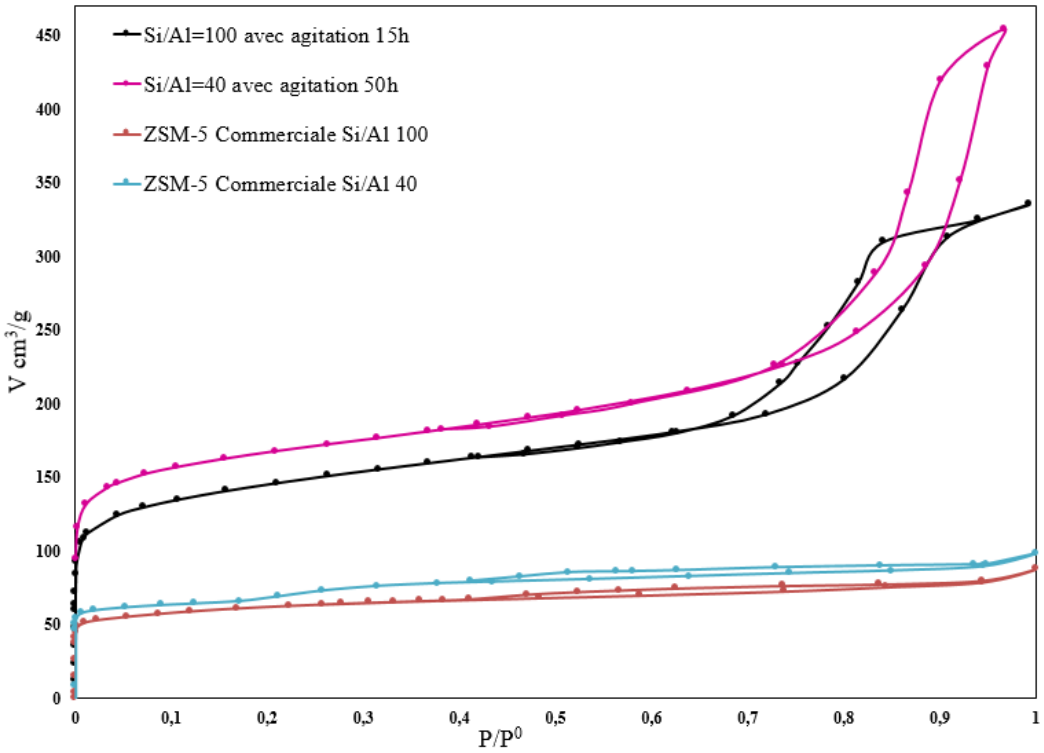


Figure II-26 isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des échantillons de zéolithe ZSM-5 calcinés obtenus pour un rapport Si/Al initial de 40 et 100 (synthèse avec agitation)

Agitation – Durée	Si/Al sol	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2.g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)	Acidité ($\mu mol.g^{-1}$)	Si/Al TPD
Com	-	228	3	63	121	136.5
Com	-	252	3	33	470	34.4
Oui – 15h	100	530	49	408	92	180
Oui – 50h	40	554	84	387	181	91

Tableau II-9: caractéristiques des échantillons de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 calcinés obtenues à 80 °C pour différentes teneurs en Al dans la solution de synthèse.

Les densités de sites acides (acidité totale déterminée par thermodésorption de NH_3) des échantillons sont reportées dans le Tableau II-9. Comme dans le cas des synthèses réalisées à 66 °C, la quantité de sites acides est nettement plus faible que celle attendue sur la base de la teneur en aluminium. On peut noter cependant que l'élévation de la température de traitement hydrothermal semblent augmenter la proportion d'atomes d'aluminium acides (une acidité de 92 $\mu mol.g^{-1}$ est obtenue pour le rapport Si/Al_{sol} = 100 pour cette synthèse réalisée à 80 °C contre 44 $\mu mol.g^{-1}$ pour la synthèse réalisée à 66 °C, voir Tableau II-7 p94). Ces expériences confirment qu'augmenter la teneur en aluminium dans la solution de synthèse permet de

compenser cette faible incorporation de l'aluminium en sites tétraédrique et d'atteindre des densités de sites acides raisonnables pour l'application envisagée.

II.4.5 Conclusion

Dans cette partie nous avons menée à bien l'optimisation de la synthèse de particules colloïdales de zéolithe ZSM-5 en partant de la composition de solution de synthèse proposée par Selvin et al.[20]. Cette optimisation avait pour but de développer des synthèses à basse température de suspension colloïdales présentant des particules de taille voisine de 50 nm. Cette étude a permis de confirmer l'influence de paramètres tels que la concentration de la solution de synthèse, la température de traitement hydrothermal et la durée du traitement hydrothermal sur la formation de particules nanométriques de zéolithe. Nous avons ainsi pu vérifier, qu'en concentrant les réactifs (rapport R = H_2O/SiO_2), via l'augmentation de la sursaturation de la solution, on améliore le rendement en nanoparticules. Dans la gamme de concentrations que nous avons explorée, le rapport R ne semble pas influer sur la taille des cristallites mais modifie par contre leur état d'agglomération. Les plus petites particules et le meilleur rendement correspondent donc à une solution de synthèse avec un rapport R de l'ordre de 5-7. Nous avons également pu vérifier qu'une augmentation de la température de traitement hydrothermal accélère la cristallisation de la zéolithe. Dans le cas d'une augmentation modérée (de 66 à 80 °C) la température ne semble pas modifier fortement la taille des cristallites ce qui signifie que le système reste, pour une température de traitement hydrothermal de 80 °C, contrôlé par la nucléation. Une élévation de la température de synthèse semble favoriser l'agglomération des particules et réduit, de fait, le rendement (l'agglomération provoque l'apparition d'une opalescence laiteuse à plus faible rendement), mais présente l'avantage de produire des zéolithes avec une densité de sites acides plus élevée.

Le protocole initialement proposé par Selvin et al. conduit à des zéolithes avec des rapports Si/Al élevés (de l'ordre de 100) et donc à des zéolithes présentant un nombre faible de sites acides. Par ailleurs, les caractérisations plus poussées de ces échantillons comme les expériences de TPD de NH_3 et de RMN ^{27}Al indiquent que la teneur en aluminium tétraédrique et en sites acides est nettement plus faible que celle attendue sur la base de la teneur en aluminium. Nous avons donc cherché à augmenter la teneur en aluminium des zéolithes en augmentant la concentration en aluminium de la solution de synthèse (Si/Al_{sol} = 55, 40 et 25-30). La présence d'une quantité plus importante d'aluminium dans la solution de synthèse a clairement un effet inhibiteur sur la cristallisation puisque le temps nécessaire à la cristallisation augmente d'un facteur 2-3 entre une Si/Al_{sol} = 100 et Si/Al_{sol} = 40 et qu'aucune

cristallisation n'a été observée pour les solutions de synthèse présentant un rapport Si/Al_{sol} plus élevé (25-30). Les zéolithes obtenues en augmentant la teneur en Al de la solution de synthèse sont formées avec des rendements intéressants (de l'ordre de 50%), présentent une bonne cristallinité et possèdent les mêmes caractéristiques texturales que les zéolithes obtenues à partir de la solution de synthèse pauvre en Al. L'analyse de ces échantillons par fluorescence X et RMN confirme une teneur plus élevée en aluminium que dans l'échantillon initial et le dosage des sites acides par TPD de NH_3 confirme qu'augmenter la teneur en aluminium de la solution de synthèse permet effectivement d'augmenter l'acidité des échantillons. Ainsi on a observé un doublement de la quantité de sites acides en passant d'un rapport Si/Al_{sol} = 100 à un rapport Si/Alsol = 40 pour les synthèses réalisées à 80 °C.

Cette étude portant sur l'optimisation des conditions de synthèse issues du protocole proposé par Selvin et al. donc permis de développer une voie de synthèse basse température de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 présentant les caractéristiques requises pour notre application.

II.5. Synthèses de zéolithe BEA

Les différents protocoles qui ont été proposés dans la bibliographie pour synthétiser des nanoparticules de zéolithe beta sont détaillés et discutés dans le chapitre I. A partir de cette étude bibliographique, nous avons choisi de tester deux de ces protocoles.

Le premier est celui proposé par Mintova et al. [31]. Brièvement, l'approche choisie par ces auteurs pour réduire la taille des cristallites par rapport à la synthèse standard repose avant tout sur une diminution de la température du traitement hydrothermal (et donc un allongement de sa durée).

Le deuxième est celui proposé dans les travaux de Fang et al. [32]. Il est assez similaire au protocole que nous avons utilisé dans le chapitre précédent pour la synthèse de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 et repose sur la préparation d'une solution de synthèse exempte de cations alcalins et présentant une sursaturation élevée.

II.5.1 Protocole de Mintova et al. [31]

Nous avons choisi de reproduire cette synthèse de Mintova et al. pour un rapport $Si/Al_{initial}$ = 83 (ce qui correspond, d'après ces travaux à un rapport Si/Al de 32 dans la zéolithe).

Le protocole de synthèse que nous avons utilisé est le suivant.

Protocole de synthèse

Le rapport molaire de la solution de synthèse est : ***0.35 Na_2O : 9 TEAOH : 0.15 Al_2O_3 : 25 SiO_2 : 304 H_2O.***

La solution claire est préparée par la dissolution de 1,02 g d'aluminium isopropoxide dans 55,22 g de TEAOH 40%. Suite à nos expériences sur la faujasite, nous avons effectué ce mélange dans un bain de glace pendant 6 h. La solution est ensuite laissée sous agitation pendant une nuit à température ambiante. Après ce lapse de temps, nous avons ajouté 84,15 g de LUDOX SM-30 (fournisseur : Sigma-Aldrich, silice colloïdale à 30% en poids de SiO_2). La suspension est laissée sous agitation pendant 10 h à température ambiante puis placée dans une étude à 100 °C dans un flacon en verre fermé (flacon Duran pression). L'avancement de la cristallisation est suivi par des prélèvements à partir du 3ème et jusqu'au 6ème jour de traitement hydrothermal. Les nanoparticules sont séparées par centrifugation (26000 tr/min pendant 30 min) et lavées deux fois (redispersion dans l'eau et centrifugation). Une partie est séchée à l'étuve à 60 °C pour les caractérisations sur poudre. Le reste est conservé en suspension dans l'eau.

Le protocole de synthèse a été légèrement modifié par rapport à celui proposé par Mintova et al. [31]. Ainsi, au lieu d'utiliser une solution de TEAOH à 20% dans l'eau et de lyophiliser la silice colloïdale (Ludox), nous avons utilisé une solution de TEAOH à 40% dans l'eau et utilisé le Ludox tel quel. De ce fait, la teneur en eau de la solution de synthèse est légèrement différente de celle proposée par Mintova et al. : 304 moles d'eau (au lieu de 295) pour 25 moles de SiO_2.

Les diffractogrammes des rayons X sur la Figure II-27 montrent, pour tous les échantillons, la présence des pics caractéristiques de la zéolithe beta. La cristallisation débute donc au 3ème jour de synthèse. Les deux pics les plus intenses du diffractogrammes sont localisés à environ $2\theta = 7.7°$ (raie (101)) et 22.1° (raie (302)). Ces deux raies ont des largeurs très différentes. Cette différence de largeur trouve son origine dans le fait que la zéolithe beta cristallise selon deux polymorphes. L'intercroissance de ces deux phases provoque des défauts cristallins qui sont à l'origine de la largeur élevée de la raie (101). Comme décrit très clairement dans les travaux de Camblor et al.[33], la largeur de cette raie reflète donc les défauts d'empilement inhérents à la zéolithe beta alors que celle de la raie (302) (et d'une manière plus générale celles des raies (h = 3n, k = 3n)) reflète la taille des cristallites. Les diffractogrammes indiquent également la présence d'une phase amorphe (mise en évidence

par la présence, en plus des pics de diffraction de la zéolithe beta, de signaux larges). De plus, la calcination de la zéolithe Beta-6j montre une diminution significative du pic le plus intense (302) et une augmentation de la proportion de domaines amorphes. Les clichés TEM de la Figure II-28 montrent la présence de particules de taille régulière et dont la taille semble augmenter avec la durée du traitement hydrothermal.

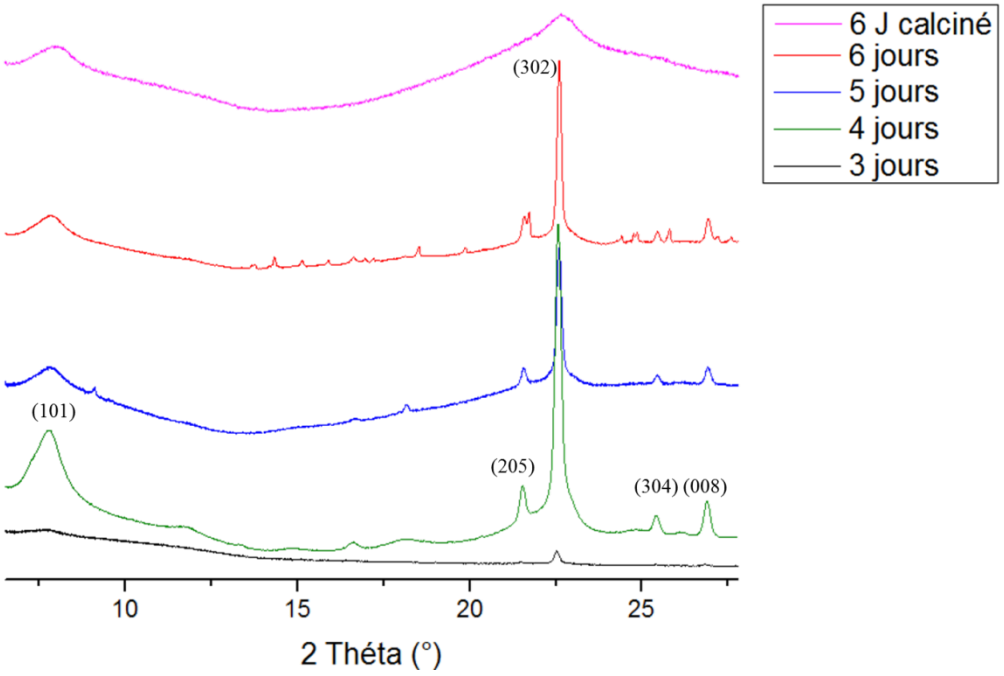


Figure II-27 Diffractogrammes des rayons X des prélevements à différents temps de synthèse. Les pics caractéristiques de la structure BEA ont été indexés sur le diffractogramme de la synthèse après 4 jours (fiche ICDD 00-047-0183)

	Taille DRX (302)	Taille TEM	Aspect de suspension	DLS	Rendement
Beta-3J	40 nm	32 nm*	Claire	33 nm	1%
Beta-4J	67 nm	60 nm		380 nm	2%
Beta-5J	75 nm	75 nm	Trouble	450 nm	3%
Beta-6J	100 nm	100 nm	blanche	600 nm	5%

** Taille mesurée sur une seule particule.*

Tableau II-10 : Comparatif des tailles et aspects de la suspension colloidale de zéolithe BEA en fonction de la durée de synthèse (le rendement calculé est un rendement en silicium)

Pour les quatre durées de traitement hydrothermal, les tailles évaluées à partir des clichés TEM, à partir des diffractogrammes (formule de Scherrer appliquée à la raie (302)) et à partir de l'analyse DLS des suspensions colloïdales ainsi que les rendements, sont reportées dans le Tableau II-10. Les tailles des particules par TEM et les tailles de cristallites (DRX) sont cohérentes entre elles et avec les valeurs publiées par Mintova et al.. Elles indiquent une forte augmentation de la taille des particules avec la durée de synthèse. Par ailleurs, l'augmentation de la durée de la synthèse conduit également à une forte augmentation de

l'état d'agglomération des particules (DLS).

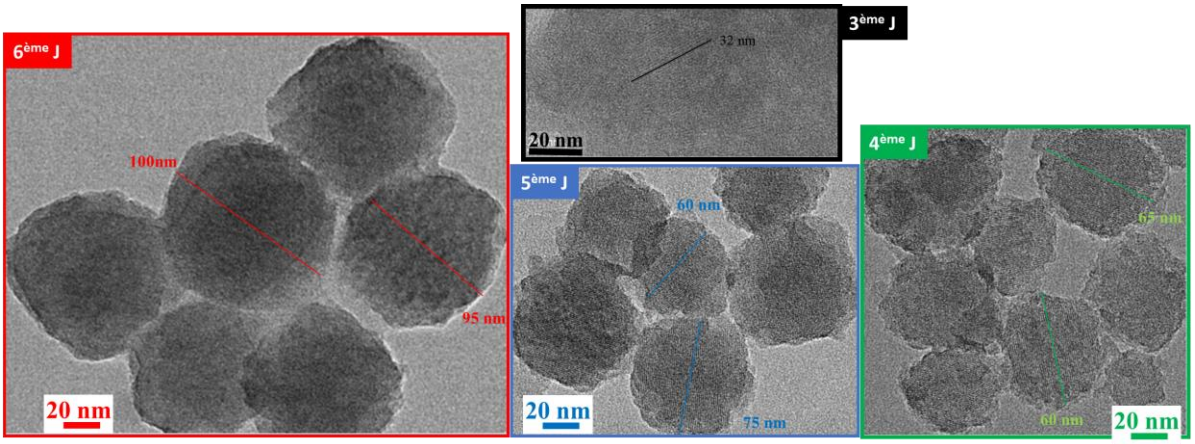


Figure II-28 Clichés de TEM des nanoparticules de Beta du 3ème au 6ème jour séchées.

Concernant le rendement (en silicium), il est initialement très faible (1% pour la durée de traitement hydrothermal de 3 jours) et augmente graduellement avec la durée du traitement hydrothermal pour atteindre 5% au bout de 6 jours, ce qui reste assez bas. Ceci est en partie dû au fait que l'aluminium est le réactif par défaut puisque la teneur en aluminium dans la zéolithe est nettement supérieure à celle de la solution de synthèse : ainsi, d'après Mintova et al. le rapport Si/Al de la zéolithe obtenue est de 32, contre un rapport Si/Al de 83 dans la solution de synthèse. Le rendement de 5% en Si correspond donc à un rendement en Al de l'ordre de 25%. Par ailleurs, si l'on se réfère au calcul fait précédemment (p91), on peut attribuer l'augmentation de rendement entre 3 jours et 6 jours à une croissance des cristallites sans formation de nouveaux nucléis. En outre, les rendements en zéolithe des synthèses que nous avons réalisées en suivant le protocole proposé par Mintova et al. restent nettement plus faibles que ceux reportés initialement (Mintova et al. avaient obtenu des rendements silicium compris entre 45% et 8% selon la teneur en Al de la solution de synthèse). Une optimisation des paramètres de synthèse serait probablement nécessaire pour se rapprocher de tels rendements.

D'après toutes ces caractérisations, ce protocole de synthèse ne remplit pas tous les critères fixés dans le cahier des charges, avec une taille de cristallites dépassant 50 nm, des cristallites formant des agrégats de grande taille et un rendement de synthèse assez faible. Bien qu'il soit probablement possible d'améliorer certains de ces paramètres en modifiant les conditions de synthèse, les synthèses initiales semblent trop loin de nos objectifs pour qu'une telle optimisation soit réalisable dans un temps raisonnable. Ce protocole a donc été laissé de côté par la suite.

II.5.2 Protocole de Fang et al. [32]

Le rapport molaire initial est de : ***18 TEAOH : Al_2O_3 : 50 SiO_2 : 1000 H_2O.***

4,9 g (0,024 mol) d'isopropoxyde d'aluminium (AIP) sont dissous dans 246 g d'eau et 95,7 g d'hydroxyde de tetraethylammonium (TEAOH 35% dans l'eau). Le pH de la solution est de 13,9. L'ajout de 131,7 g (0.632 mol) de TEOS fait baisser le pH à 11,8. Une solution limpide est obtenue après 3 h sous agitation. Cette solution est maintenue sous agitation pendant 72 h. Après ce lapse de temps, cette solution est concentrée par deux étapes d'évaporation : une première évaporation est faite en conditions douces (température de bain de 50 °C et pression de 100 mbar) pendant 3 h. La masse totale de la suspension passe, pendant cette première évaporation de 478 g à environ 200 g. Une seconde évaporation d'une durée de 7 min est réalisée en utilisant des conditions plus sévères (température de bain de 80 °C et pression de 70 mbar) afin d'obtenir un rapport R = H_2O/SiO_2 *de 7 (masse finale de la suspension : de 121 g). Le traitement hydrothermal est effectué à l'étuve dans des flacons de verre à 90 °C pendant 133 h (avec et sans agitation). La suspension est diluée 9 fois (1 mL dans 8 mL d'eau) puis les nanoparticules sont séparées par centrifugation (26000 rpm pendant 30 min) et lavées deux fois (redispersion dans l'eau et centrifugation). Une partie est séchée à l'étuve à 60 °C pour les caractérisations sur poudre. Le reste est conservé en suspension dans l'eau.*

II.5.2.1. Effet de l'agitation pendant le traitement hydrothermal

Les résultats de diffraction (Figure II-29) confirment la formation de zéolithe beta avec une bonne cristallinité pour les deux synthèses (avec et sans agitation). Les pics de diffraction sont très larges pour ces deux échantillons. Le calcul des tailles de particules selon la méthode de Scherrer est fait sur le pic (302) (2θ=22.1°) et indique une taille de cristallite d'environ 10 nm (Tableau II-11) Cette taille peut néanmoins être sous-estimée du fait de la trop grande proximité d'une autre raie de diffraction, la raie (205) attendue à 2θ = 21.90° dont l'intensité est, d'après la fiche ICDD de la zéolithe beta, environ 1/3 de celle de la raie (302). Cette raie n'est pas –ou à peine résolue- de la raie (302) pour ces échantillons et pourrait donc contribuer à la largeur de la raie principale.

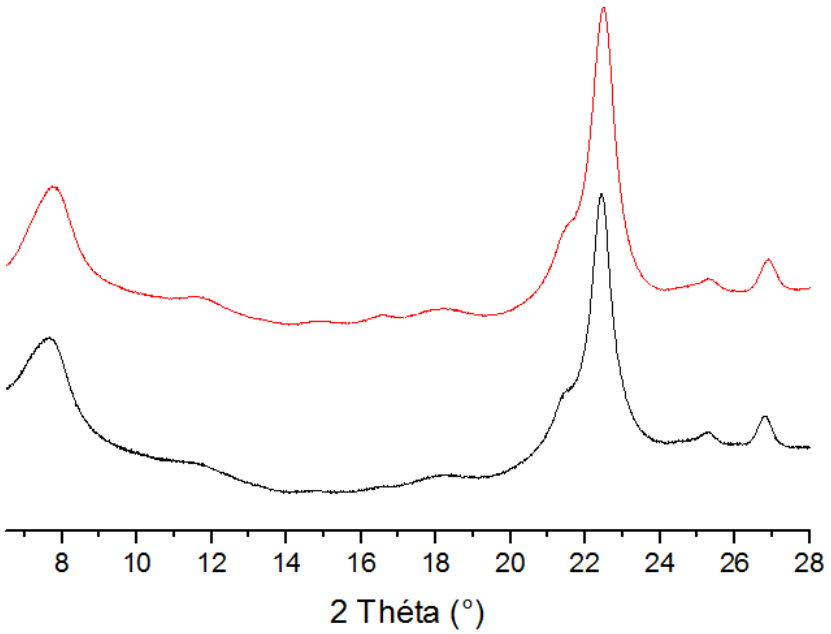


Figure II-29 : Diffractogramme des rayons X d'échantillon de zéolithe beta synthétisés sans (courbe rouge) et avec (courbe noire) agitation (échantillon séché, non calciné)

Agitation	R	Si/Al	Taille DRX (302)	Taille DLS	Rendement
Non	7	16.3	10 nm	33 nm	48%
Oui	6	14	12 nm	40 nm	51%

Tableau II-11 : Caractéristiques des échantillons de nanoparticules de zéolithe beta synthétisées avec et sans agitation

Les rapports Si/Al (spectroscopie de fluorescence X, (Tableau II-11) sont similaires pour les deux échantillons (Si/Al ≈ 15) et nettement plus faibles que la valeur attendue sur la base de la composition de la solution de synthèse (Si/Alsol = 25). Ceci est cohérent avec les résultats de la bibliographie mentionnés dans le chapitre I pour lesquels la stœchiométrie en aluminium de la zéolithe beta est systématiquement plus élevée que celle attendue à partir de la composition de la solution de synthèse [31-33].

Les rayons hydrodynamiques moyens des particules (DLS) et les rendements, également reportés dans le Tableau II-11, sont similaires pour les deux modes de synthèse et dans les spécifications du cahier des charges que nous nous sommes défini (rayon hydrodynamique de 30-40 nm et rendement d'environ 50%). A la différence des synthèses de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 pour lesquelles nous avions conclu que l'agitation avait pour effet d'accélérer la cristallisation et donc de raccourcir considérablement le temps de synthèse, dans le cas de la synthèse de nanoparticules de zéolithe beta ce paramètre semble ne pas avoir un effet significatif car, pour une même durée de synthèse, l'échantillon synthétisé avec agitation a les mêmes caractéristiques que l'échantillon sans agitation et est obtenu avec

le même rendement pour la même durée de cristallisation. Cette absence d'effet de l'agitation sur la cristallisation de la zéolithe beta est en contradiction avec les travaux de Camblor et al qui avaient observé une nette accélération de la cristallisation de particules micrométriques de zéolithe beta quand la synthèse est effectuée sous agitation (60 tr/min) par rapport à une synthèse en mode statique [34]. Ces différences confirment le rôle complexe, que nous avons déjà abordé dans le chapitre consacré à la bibliographie, de l'agitation sur la cristallisation des zéolithes et pourrait par exemple s'expliquer par une vitesse d'agitation inappropriée [23]. Une étude plus poussée réalisée en faisant varier ce paramètre permettrait probablement d'éclaircir ce point.

L'échantillon synthétisé sans agitation a également été caractérisé par MET (Figure II-30). Ce cliché montre que les particules sont très bien cristallisées (présence de franges de réseau sur la plupart d'entre elles qui permettent d'en deviner les limites). Les particules ont une structure irrégulière. Leur taille est assez difficile à déterminer sur la base des clichés TEM mais on peut l'estimer à 20-30 nm ce qui est deux fois plus grand que la taille des cristallites et cohérent avec les rayons hydrodynamiques déterminés par DLS.

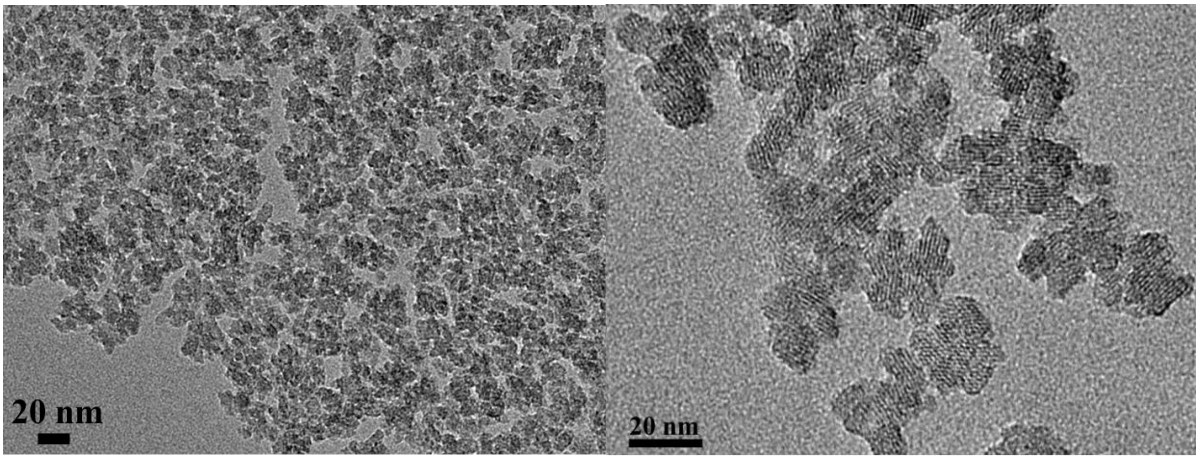


Figure II-30 : Clichés de TEM des particules de zéolithe beta (synthèse sans agitation échantillon non calciné) à deux grossissements différents.

II.5.2.2. Effet de la calcination (conditions standard)

Nous avons poursuivi l'étude de l'échantillon synthétisé sans agitation en caractérisant ses propriétés après calcination (conditions standard : calcination en four à moufle avec une montée à 550 °C en 6 h suivie d'un palier de 4 h à cette température) et en les comparant à celles d'une zéolithe commerciale. La Figure II-31 montre le diffractogramme avant et après calcination de l'échantillon préparé sans agitation. Le diffractogramme de l'échantillon calciné est très similaire à celui de l'échantillon non calciné et caractéristique d'un échantillon bien cristallin (exempte de phase amorphe) avec des différences dans les intensités relatives

des raies de diffraction avant et après calcination sont liées à élimination du template). La taille des cristallites (formule de Scherrer appliquée à la raie (302)) indique une taille du même ordre que la valeur évaluée avant calcination (10 nm).

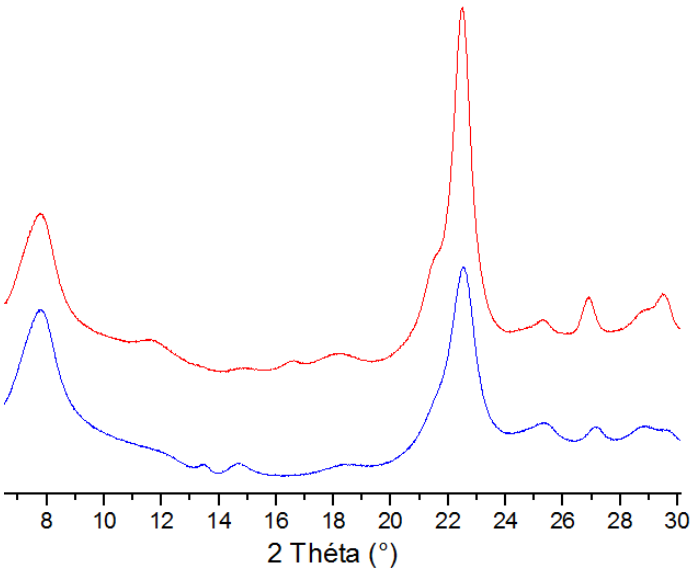


Figure II-31 Diffractogrammes des rayons X de la zéolithe beta synthétisée sans agitation séchée (courbe rouge) et calcinée (courbe bleu)

La Figure II-32 montre les isothermes d'adsorption de N_2 des échantillons synthétisée. L'isotherme de la zéolithe commerciale est également montrée pour comparaison. Les surfaces totales (modèle BET) et externes et microporeuses (assimilées respectivement à la surface des pores de diamètre supérieur à 10 nm et inférieur à 2 nm et estimées à partir de l'analyse NLDFT des isothermes) sont reportées dans Tableau II-12. Les isothermes mettent en évidence la nature bimodale de la porosité des échantillons de nanoparticule de zéolithe beta, avec à la fois une surface microporeuse similaire à celle d'une zéolithe conventionnelle et une surface mésoporeuse et externe importante (entre 160 et 280 $m^2.g^{-1}$ pour la somme des deux). Comme dans le cas des nanoparticules de zéolithe ZSM-5, il est possible d'évaluer la surface externe attendue sur une base purement géométrique. Pour des cristallites de 10 nm supposés sphériques et de densité 1.62, la surface géométrique est d'environ 370 $m^2.g^{-1}$. Si l'on considère plutôt les tailles de particules (DLS) soit 33 nm, la surface géométrique est de 112 $m^2.g^{-1}$. Les surfaces externe et mésoporeuse sont comprises entre ces deux valeurs, ce qui est cohérent avec la structure des particules de zéolithe beta telle que la montre les clichés TEM qui mettent en évidence la présence de particules de structure très irrégulière et de taille de l'ordre de 20-30 nm.

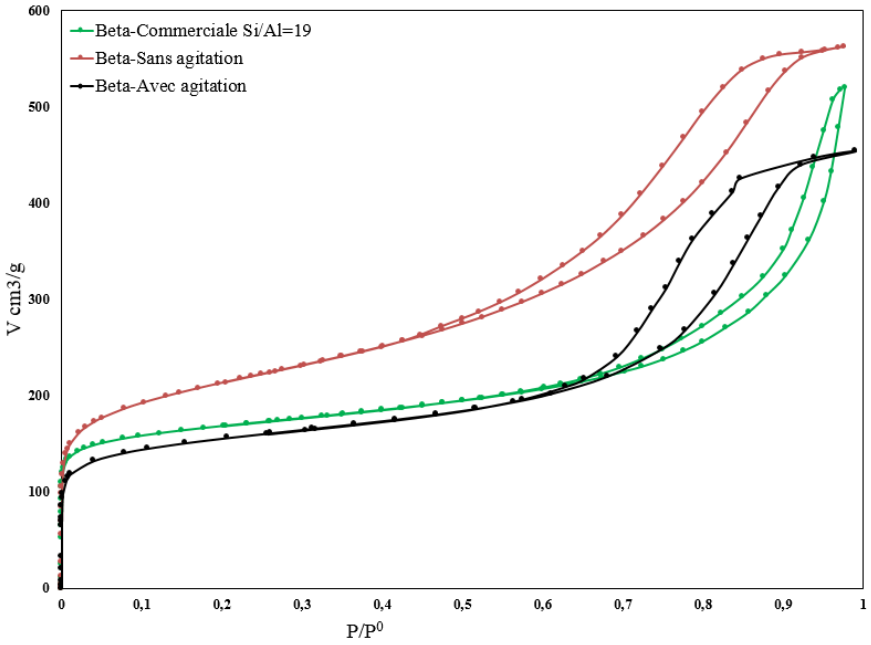


Figure II-32 : isothermes d'adsorption-désorption de N_2 pour les deux échantillons de nanoparticule de zéolithe et pour l'échantillon commercial de référence.

Agitation	R	Si/Al FRX	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2.g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)	Acidité ($\mu mol.g^{-1}$)	Si/Al_a*
Commerciale	-	20,2	608	4	469	672	23.7
Non	7	16.3	750	69	466	640	25.1
Oui	5	14	560	94	408	608	26.3

** rapports silicium/site acide calculés sur la base des mesures de thermodésorption de NH_3.*

Tableau II-12 : caractéristiques des échantillons de nanoparticules de zéolithe beta synthétisées avec et sans agitation (échantillons calcinés). Les caractéristiques d'une zéolithe beta commerciale présentant un rapport Si/Al similaire sont également reportées pour comparaison.

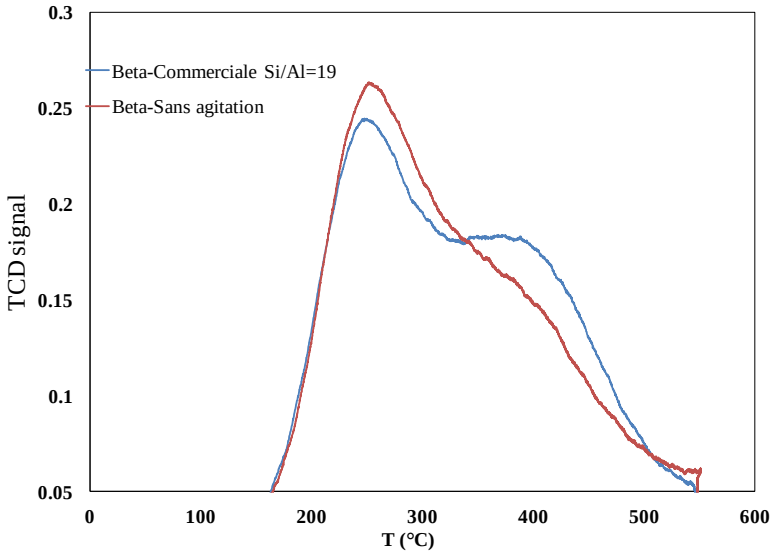


Figure II-33 : courbes de thermodésorption de NH_3 de la zéolithe beta synthétisée sans agitation(courbe rouge), et d'une zéolithe commerciale de référence (courbe bleue).

La Figure II-33 montre la courbe de thermodésorption de NH_3 de l'échantillon synthétisé sans agitation. La courbe de thermodésorption d'une zéolithe beta de référence est également montrée pour comparaison. Les quantités totales de sites acides (Brønsted & Lewis) calculées à partir des courbes de désorption sont reportées dans le Tableau II-12. On peut noter que, bien que les courbes des deux échantillons (synthétisé et commercial) soient assez similaires, l'épaulement bien visible vers 400 °C sur la courbe de l'échantillon commercial est d'une intensité nettement plus faible sur l'échantillon synthétisé. La température de désorption de l'ammoniac étant liée à la force des sites (plus la température de désorption est élevée, plus les sites sont forts), ceci traduit une plus faible quantité des sites acides les plus forts dans l'échantillon synthétisé que dans l'échantillon commercial. Il serait bien sûr intéressant de connaitre plus exactement la nature (Lewis vs. Brønsted) des sites concernés, par exemple via des expériences d'adsorption de pyridine suivie par FTIR. Cela n'a malheureusement pas été possible dans le temps imparti. Astafan et al. ont caractérisé les propriétés acides de nanocristallites de zéolithe beta et les ont comparées à celles de cristallites micrométriques [35]. Ils ont observé une diminution du nombre de sites acides de Brønsted suffisamment forts pour adsorber la pyridine, quand la taille des cristallites atteint une échelle nanométrique (à partir de 40 nm) et ont conclu à une diminution de la force des sites acides de Brønsted avec la taille des cristallites. La plus faible intensité de l'épaulement à 400 °C dans le cas de l'échantillon synthétisé pourrait donc être liée à une force plus faibles des sites acides de Brønsted pour des particules nanométrique (ca. 10 nm).

Les valeurs des densités de sites acides (acidité de Brønsted et de Lewis) calculées à partir des isothermes de désorption sont reportées dans le Tableau II-12. Elles montrent que les densités de sites acides sont élevées pour les trois échantillons. Elles restent cependant, dans tous les cas, plus faibles que les valeurs attendues sur la base des teneurs en aluminium, comme en témoignent les rapports Si/Al_a également reportées dans ce tableau. Par ailleurs, l'écart entre Si/Al et Si/Al_a est plus prononcé sur les échantillons synthétisés que sur l'échantillon commercial, ce qui indique une proportion plus important d'atomes d'aluminium non acide (donc localisés hors de la charpente) pour les échantillons synthétisés. Le spectre RMN ^{27}Al MAS de l'échantillon préparé sans agitation (Figure II-34) confirme la présence d'aluminium en coordinence octaédrique (donc non inséré dans la charpente de la zéolithe) pour cet échantillon (le pic fin localisé à 0 ppm témoigne de la présence d'espèces mobiles de l'aluminium).

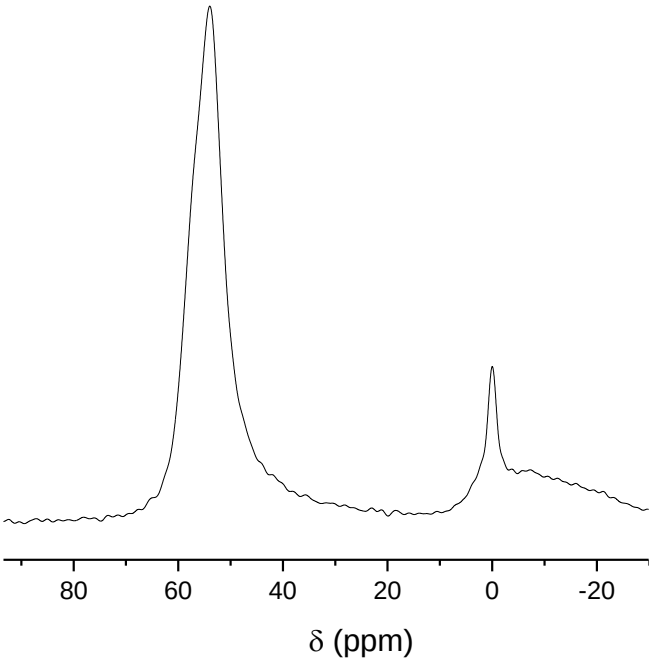


Figure II-34 : spectre RMN ^{27}Al MAS de l'échantillon de zéolithe beta préparé sans agitation (échantillon calciné)

II.5.2.3. Optimisation des conditions de calcination

	Plateau 1 : T(°C) – Durée	Plateau 2 : T(°C) – Durée	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2.g^{-1}$)	Acidité ($\mu mol.g^{-1}$)	Si/Al$_a$*
Beta-C1	550–4h	-	750	466	69	640	25.1
Beta-C2	100- 2h	550- 4h	560	335	67	770	20,6
Beta-C3	500- 15h	-	640	390	77	566	28,3
Beta-C4	100- 1h	500-6h	680	456	71	694	23

** rapports silicium/site acide calculés sur la base des mesures de thermodésorption de NH_3.*

Tableau II-13 : conditions de calcination testées et caractéristiques des échantillons obtenus en fonction de ces conditions

Pour l'échantillon préparé sans agitation, nous avons étudié l'influence des conditions de calcination (température maximale et durée du plateau à la température maximale) sur la cristallinité (DRX), les propriétés texturales (physisorption de N_2) et l'acidité (thermodesorption de NH_3). Les différentes conditions de calcination qui ont été testées sont détaillées dans le Tableau II-13. Les diffractogrammes X (Figure II-35) des échantillons obtenus selon les différents protocoles de calcination sont tous très similaires et caractéristiques d'une zéolithe beta bien cristallisée.

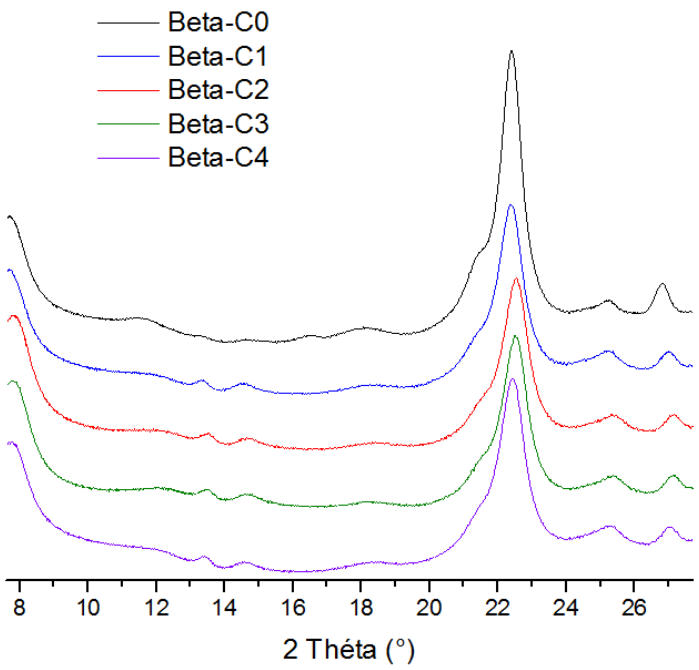


Figure II-35 : Diffractogrammes des échantillon de zéolithe beta calcinée obtenus selon différents protocoles de calcination comparés au diffractogramme de l'échantillon avant calcination (Beta-C0).

Les isothermes d'adsorption (Figure II-36) sont, comme attendu, caractéristiques d'échantillons présentant à la fois une microporosité et une mésoporosité. Les isothermes diffèrent selon la température de calcination, en particulier à basse pression mais sont quasiment identiques, pour une température de calcination donnée et des durées de calcination différentes. Ainsi, la calcination à plus basse température semble conduire à une meilleure préservation de la texture. Cela se vérifie quand on compare les surfaces spécifiques des échantillons issus des différents protocoles de calcination (Tableau II-13). Les échantillons calcinés à 550 °C ont une surface totale plus faible liée principalement à une surface microporeuse plus faible que les échantillons calcinés à 500 °C. Il semblerait donc que la calcination à 550 °C conduise à une perte de la microporosité, c'est-à-dire de la porosité structurale de la zéolithe.

L'acidité totale (Brønsted & Lewis) des échantillons issus des différents protocoles de calcination a ensuite été évaluée par thermodésorption de NH_3. Les valeurs sont reportées dans le Tableau II-13.Trois des quatre échantillons ont des acidités assez proches (comprises entre 640 et 770 µmol.g-1) mais le quatrième (échantillon C3 obtenu par calcination prolongée à 500 °C) présente une acidité plus faible. Il est possible que la calcination prolongée en four à moufle ait conduit à une désalumination de l'échantillon par steaming avec l'humidité atmosphérique. Cette procédure est donc à éviter pour préserver au mieux les sites acides. Les trois autres protocoles donnant des résultats similaires en acidité totale et des surfaces spécifiques assez proches pourront être utilisés indifféremment.

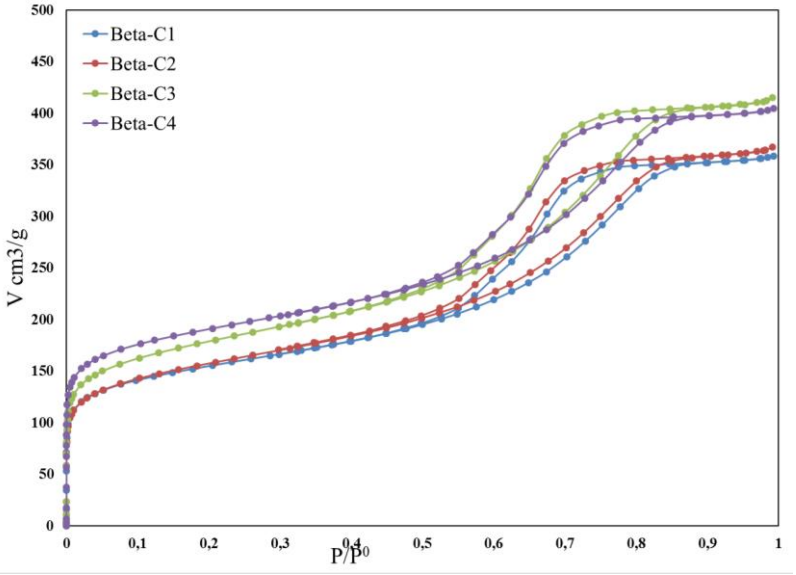


Figure II-36 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 d'échantillons de zéolithe beta calcinée obtenus selon différents protocoles de calcination

II.5.2.4. Effet du vieillissement de la solution de synthèse

Comme détaillé dans le chapitre I, plusieurs études de la bibliographie ont clairement établi qu'une maturation préalable de la solution de synthèse à température ambiante permet de favoriser la formation de particules nanométriques de zéolithe du fait que, à basse température, la nucléation est favorisée par rapport à la croissance. Nous avons donc exploré l'influence de ce paramètre sur la synthèse de nanoparticule de zéolithe beta en faisant varier la durée de maturation à température ambiante de la solution (notée V, varie de 14 h à 73 h de maturation, voir Tableau II-14) avant l'étape de concentration et en conservant, pour les autres étapes, le protocole décrit dans le §II.5.2 (p 109).

Nom	Agitation	V	R	Si/Al	Taille DRX (302)	Taille DLS	rendement
Beta-1	Oui	14h	5	15	22 nm	50 nm	62%
Beta-2	Oui	60h	6	14.5	20 nm	60 nm	30%
Beta-3	Oui	60h	5	15	26 nm	66 nm	54%
Beta-4	Oui	73h	5	14	20 nm	50 nm	61%

Tableau II-14 : Caractéristiques des échantillons de nanoparticules de zéolithe beta obtenus pour différentes durées de maturation (échantillons non calcinés)

Les diffractogrammes de rayon X de cette série d'échantillons sont montrés sur la Figure II-37. On peut immédiatement noter que, bien que le protocole de synthèse soit a priori identique à celui qui avait été utilisé pour la première série (la durée de maturation de 72 h utilisée lors des premières synthèses correspond à celle utilisée pour le dernier échantillon de

cette nouvelle série) les diffractogrammes de cette série sont très différents de ceux des premiers échantillons. Ils indiquent tous la formation de zéolithe beta bien cristallisée mais les pics sont beaucoup moins larges que ceux de la série initiale (hormis, bien sûr le pic (101) dont la largeur, comme mentionné précédemment est liée aux défauts d'empilement et non à la taille des particules). Le calcul de la taille des cristallites à partir de la largeur de la raie (302) confirme que la taille des particules est nettement supérieure pour cette nouvelle série (entre 20 et 26 nm contre 10-12 nm pour les échantillons précédents). En DLS, la taille des particules (50-60 nm) est également plus élevée que celle de la série précédente (30-40 nm) mais reste faible et tout à fait adaptée à l'étude que nous souhaitons mener. Il est intéressant de noter que les caractéristiques (taille des cristallites et taille des particules, Tableau II-14) de cette nouvelle série se rapprochent beaucoup de celles décrites par Fang et al (taille des cristallites (DRX) : 15-20 nm ; rayon hydrodynamique des particules : environ 60 nm). Nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante à cette différence dans la taille des cristallites et cette variabilité nécessiterait une étude plus poussée qui n'a pas pu être réalisée faute de temps.

Si l'on compare entre eux les échantillons de cette nouvelle série, on peut noter que la maturation de la solution de synthèse, en tous cas dans le domaine de temps que nous avons choisi d'explorer, ne semble avoir d'effet, ni sur la taille des cristallites ni sur le rayon hydrodynamique moyen des particules, ni non plus sur le rendement (Tableau II-14).

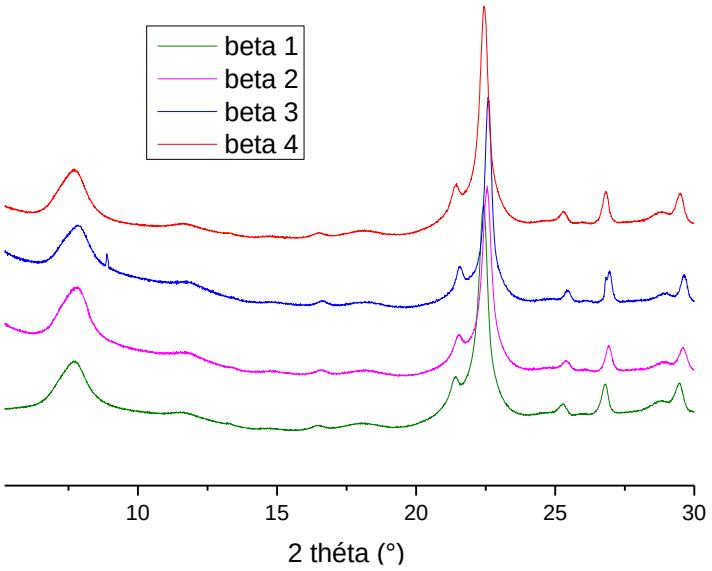


Figure II-37 : Diffractogrammes X des échantillon de zéolithe beta obtenus après différentes durées de maturation à température ambiante

Nous avons poursuivi la caractérisation de cette série d'échantillons par l'étude de leurs propriétés après calcination. Les caractéristiques des échantillons calcinés (rapport Si/Al, surface totale, surface externe, acidité) sont reportées dans le Tableau II-15. Le vieillissement

de la solution de synthèse ne semble avoir d'influence ni sur la quantité d'aluminium insérée ni sur l'acidité puisque les valeurs de ces deux grandeurs sont similaires pour les quatre échantillons. Il est également intéressant de comparer les propriétés (texture et acidité) des particules de zéolithe obtenues précédemment (taille de cristallites d'environ 10 nm, noté Beta-0) avec celles de cette nouvelle série (taille de cristallite d'environ 20 nm). Cette augmentation de la taille des cristallites ne semble pas avoir d'influence sur l'acidité totale. La courbe de thermodésorption de NH_3 de l'un des échantillons de cette série est comparée à celle de l'échantillon de la série précédente et à l'échantillon commercial sur la Figure II-39.

Nom	Si/Al FRX	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	S_{micro}(m^2/g)	Acidité	Si/Al$_a$*
Commerciale	20.2	608	4	469	672	23.7
Beta-0	16.3	750	69	466	640	25.1
Beta-1	15	720	60	476	583	27.5
Beta-2	14.5	780	84	540	576	27.9
Beta-3	15	690	16	429	624	25.6
Beta-4	14	740	68	502	575	27.9

** rapports silicium/site acide calculés sur la base des mesures de thermodésorption de NH_3.*

Tableau II-15 Caractéristiques des échantillons de nanoparticules de zéolithe beta obtenus pour différentes durées de maturation (échantillons non calcinés)

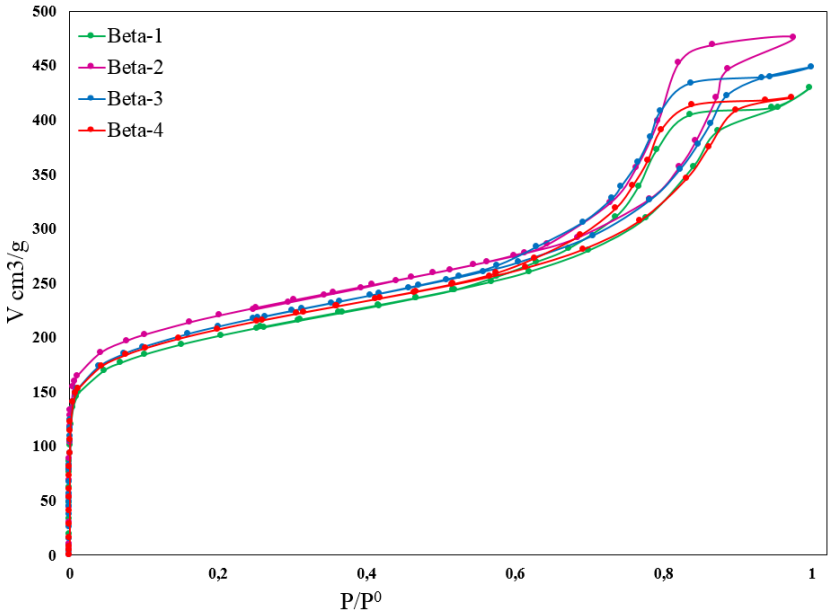


Figure II-38 : isothermes d'adsorption de N_2 des échantillon de zéolithe beta obtenus après différentes durées de maturation à température ambiante

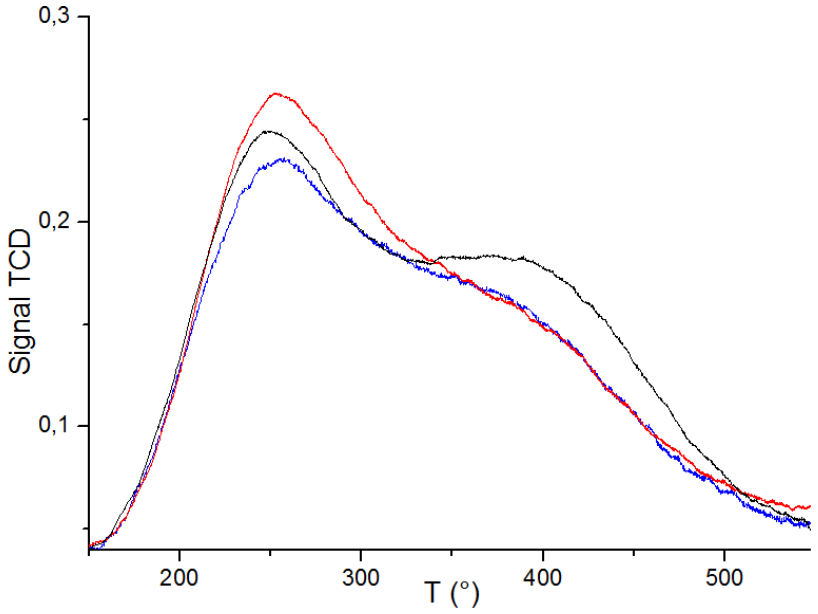


Figure II-39 : courbes de thermodésorption de NH_3 de la zéolithe beta-synthèse initiale-sans agitation (courbe rouge), de la zéolithe beta-nouvelle synthèse Beta-3 (courbe bleue) et d'une zéolithe commerciale de référence (courbe noire).

II.5.3 Conclusion

Cette étude sur la préparation de suspensions colloïdales de zéolithe beta a nécessité assez peu d'optimisation puisque l'un des protocoles testé a donné immédiatement des résultats conformes au cahier des charges que nous nous étions défini aussi bien en termes de taille des particules (30-60 nm selon le DLS) qu'en termes d'acidité (rapports Si/Al de l'ordre de 15 et acidité totale de l'ordre de 600 µmol/g). Nous avons néanmoins étudié l'influence de certains paramètres tels que la maturation de la solution à température ambiante (préalablement à sa concentration sous vide et au traitement hydrothermal). Cette maturation ne modifie pas ou peu les caractéristiques, aussi bien texturales que chimiques, des nanoparticules. L'agitation pendant le traitement hydrothermal semble, pour ce protocole, n'avoir aucune influence. Nous avons également étudié l'influence des conditions de calcination et observé que ces conditions conduisaient toutes à des matériaux de propriétés assez proches excepté pour le protocole qui inclut une calcination prolongée à 500 °C et conduit à une perte importante de sites acides.

II.6. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié la préparation de suspensions colloïdales de trois familles de zéolithe couramment utilisées en catalyse d'hydrocraquage: la faujasite, la ZSM-5 et la beta. Pour ces trois structures nous avons pu, après sélection d'un protocole de synthèse parmi ceux proposés dans la bibliographie et en procédant, si nécessaire, à son optimisation,

obtenir des suspensions colloïdales de zéolithe ayant des tailles adaptées à cette étude. Nous avons néanmoins choisi de mettre de côté pour les expériences suivantes d'hétérocoagulation qui vont suivre, les nanoparticules de faujasite. Les raisons de ce choix sont d'une part le faible rendement que nous avons eu pour la synthèse de ces nanoparticules et, d'autre part leur instabilité à la calcination. Par ailleurs, ces nanoparticules de faujasite sont obtenues avec des rapports Si/Al trop faibles pour une utilisation en catalyse et auraient nécessité une étape supplémentaire de désalumination qui restait à optimiser.

Les synthèses des deux autres zéolithes ont, soit pu être reproduites quasiment à l'identique par rapport au protocole publié (synthèse de zéolithe beta), soit, dans le cas de la zéolithe ZSM-5 nécessité une étape d'optimisation. Ceci nous a conduit à développer, pour cette structure, un protocole de synthèse « basse » température (66 ou 80 °C) permettant d'obtenir des nanoparticules de zéolithe ZSM-5 de rayon hydrodynamique d'environ 70 nm avec de rendement satisfaisants (de l'ordre de 50 %) et des teneurs en aluminium (et donc des acidités) adaptées à notre étude (180 $\mu mol.g^{-1}$ de sites acides pour un rapport Si/Al = 40)

Les suspensions colloïdales de zéolithe beta et ZSM-5 obtenues ici vont donc pouvoir être utilisées pour la préparation des hétérocoagulats avec une suspension colloïdale de boehmite et les protocoles de synthèse de suspensions colloïdales de ces deux zéolithes vont également pouvoir être utilisés pour étudier la nucléation directe de ces zéolithes en présence de supports. Ces deux modes de préparation d'hétérocomposites inorganiques à base de zéolithe font l'objet du chapitre suivant (chapitre III).

Références bibliographiques

1. Primo, A. and H. Garcia, *Zeolites as catalysts in oil refining.* Chemical Society Reviews, 2014. **43**(22): p. 7548-7561.
2. Mintova, S., J. Grand, and V. Valtchev, *Nanosized zeolites: Quo Vadis?* Comptes Rendus Chimie, 2016. **19**(1–2): p. 183-191.
3. Tosheva, L. and V.P. Valtchev, *Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications.* Chemistry of Materials, 2005. **17**(10): p. 2494-2513.
4. Song, W., et al., *Development of Improved Materials for Environmental Applications: Nanocrystalline NaY Zeolites.* Environmental Science & Technology, 2005. **39**(5): p. 1214-1220.
5. Charkhi, A., et al., *Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties.* Powder technology, 2012. **231**: p. 1-6.
6. Song, W., V.H. Grassian, and S.C. Larsen, *High yield method for nanocrystalline zeolite synthesis.* Chemical Communications, 2005(23): p. 2951-2953.
7. Valtchev, V. and L. Tosheva, *Porous Nanosized Particles: Preparation, Properties, and Applications.* Chemical Reviews, 2013. **113**(8): p. 6734-6760.
8. Jafari, H. and S. Dehdari, *International legal system as Initiatives to enhance the Umm Qasr Port Security.* Journal of Social Issues & Humanities, 2013. **1**(7): p. 2013.70-73.
9. Yang, S., et al., *Competition of FAU and LTA in the synthesis system (TMA, Na)2O–Al2O3–SiO2–H2O.* Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **87**(3): p. 261-267.
10. Jafari, M., et al., *Investigations on hydrothermal synthesis parameters in preparation of nanoparticles of LTA zeolite with the aid of TMAOH.* Powder Technology, 2013. **237**: p. 442-449.
11. Fan, W., et al., *Phase selection of FAU and LTA zeolites by controlling synthesis parameters.* Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **89**(1–3): p. 227-234.
12. Holmberg, B.A., H. Wang, and Y. Yan, *High silica zeolite Y nanocrystals by dealumination and direct synthesis.* Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **74**(1–3): p. 189-198.
13. Cruciani, G., *Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(9–10): p. 1973-1994.
14. Khazipova, A.N., et al., *Synthesis of HNa forms of high-silica faujasites.* Russian Journal of Applied Chemistry, 2007. **80**(11): p. 1841-1844.
15. Zhan, Y., et al., *Phase and morphology control of LTA/FAU zeolites by adding trace amounts of inorganic ions.* Ceramics International, 2013. **39**(5): p. 5997-6003.
16. Wang, B., et al., *Rapid and high yield synthesis method of colloidal nano faujasite.* Microporous and Mesoporous Materials, 2016. **230**: p. 89-99.
17. Awala, H., et al., *Template-free nanosized faujasite-type zeolites.* Nat Mater, 2015. **14**(4): p. 447-451.
18. Song, W., et al., *Synthesis, Characterization, and Adsorption Properties of Nanocrystalline ZSM-5.* Langmuir, 2004. **20**(19): p. 8301-8306.
19. Morales-Pacheco, P., et al., *Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene.* Catalysis Today, 2011. **166**(1): p. 25-38.
20. Selvin, R. and A.S.T. Chiang, *Some Observations on the Synthesis of Fully-Dispersible Nanocrystalline Zeolite ZSM-5.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014. **14**(9): p. 7351-7359.
21. Guth, J.-L. and H. Kessler, *Synthesis of Aluminosilicate Zeolites and Related Silica-Based Materials*, in *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, J. Weitkamp and L. Puppe, Editors. 1999, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-52.
22. Kuechl, D.E., et al., *Multiple paths to nanocrystalline high silica beta zeolite.* Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **127**(1–2): p. 104-118.
23. Costa, E., et al., *Synthesis of ZSM-5 zeolites in the C2H5OH · Na2O · Al2O3 · SiO2 · H2O system.* Journal of Catalysis, 1987. **107**(2): p. 317-324.
24. Shukla, D.B., V.P. Pandya, and F. Fetting, *Study of ZSM-5 zeolite crystallization: influence of reagents on the crystallization of (NH4-TPA)-ZSM-5 zeolites.* Materials Chemistry and Physics, 1993. **33**(1): p. 50-57.

25. Wu, E.L., et al., *ZSM-5-type materials. Factors affecting crystal symmetry*. The Journal of Physical Chemistry, 1979. **83**(21): p. 2777-2781.
26. Aguado, J., et al., *Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals.* Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **75**(1–2): p. 41-49.
27. Jacobsen, C.J., et al., *Zeolites by confined space synthesis–characterization of the acid sites in nanosized ZSM-5 by ammonia desorption and 27 Al/29 Si-MAS NMR spectroscopy.* Microporous and mesoporous materials, 2000. **39**(1): p. 393-401.
28. Zhang, W. and P.G. Smirniotis, *Effect of Zeolite Structure and Acidity on the Product Selectivity and Reaction Mechanism forn-Octane Hydroisomerization and Hydrocracking.* Journal of Catalysis, 1999. **182**(2): p. 400-416.
29. Zhang, W., et al., *Brønsted and Lewis Acid Sites in Dealuminated ZSM-12 and β Zeolites Characterized by NH3-STPD, FT-IR, and MAS NMR Spectroscopy.* The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(17): p. 4122-4129.
30. Danilina, N., et al., *Where Are the Active Sites in Zeolites? Origin of Aluminum Zoning in ZSM-5.* The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(14): p. 6640-6645.
31. Mintova, S., et al., *Variation of the Si/Al ratio in nanosized zeolite Beta crystals.* Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **90**(1–3): p. 237-245.
32. Fang, S.-Y., A.S.T. Chiang, and H.-M. Kao, *Increasing the Productivity of Colloidal Zeolite Beta by Posthydrolysis Evaporation.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(23): p. 12191-12196.
33. Camblor, M.A., A. Corma, and S. Valencia, *Characterization of nanocrystalline zeolite Beta.* Microporous and Mesoporous Materials, 1998. **25**(1–3): p. 59-74.
34. Camblor, M.A., A. Mifsud, and J. Pérez-Pariente, *Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta.* Zeolites, 1991. **11**(8): p. 792-797.
35. Astafan, A., et al., *Impact of extreme downsizing of *BEA-type zeolite crystals on n-hexadecane hydroisomerization.* New Journal of Chemistry, 2016. **40**(5): p. 4335-4343.

Chapitre III : Préparation des composites à base de zéolithes

III.1. Introduction **127**

III.2. Synthèses de composites en une étape (one-pot) **128**

III.2.1 Choix des matériaux 128

III.2.2 Synthèses « one-pot » des composites ZSM-5/Alumine 133

III.2.3 Synthèses one-pot des composites ZSM-5/zircone 138

III.2.4 Synthèses one-pot des composites Zéolithe/nanotubes de carbone 142

III.2.5 Conclusion 157

III.3. Préparation des composites par hétérocoagulation **158**

III.1.1 Objectifs 158

III.1.2 Caractéristiques individuelles des suspensions colloïdales des deux composantes 159

III.1.3 Préparation des composites zéolithe-boehmite par hétérocoagulation et co-malaxage 165

III.1.4 Composites BEA-SB3 167

III.3.2 Composites ZSM-5-SB3 : étude préliminaire 174

III.3.3 Conclusion 176

III.4. Conclusion **178**

Références bibliographiques **180**

III.1. Introduction

Classiquement, pour préparer un catalyseur d'hydrocraquage à base de zéolithe, les nanoparticules métalliques sont formées dans les pores de la zéolithe qui joue donc le rôle de support en plus d'apporter la fonction acide. Le contrôle de la distance entre sites acide et métallique et de leur accessibilité étant l'enjeu principal de notre recherche, nous avons envisagé d'ajouter un deuxième support, en mélange intime avec les particules de zéolithe (qui apportent la fonction acide), pour pouvoir former les nanoparticules de platine à distance nanométrique des sites acides. Il s'agit donc, dans ce chapitre, d'explorer la préparation de composites nanométriques entre des particules de zéolithe et un autre support.

Pour cela nous avons utilisé les suspensions colloïdales de zéolithe préparées dans le chapitre précédent. Deux approches ont été explorées pour préparer des composites à base de zéolithe dont les résultats seront détaillés dans deux parties distinctes de ce chapitre : d'une part une approche directe basée sur la nucléation des nanoparticules de zéolithe en présence du support, et, d'autre part, une approche fondée sur l'hétérocoagulation de suspensions colloïdales de zéolithe et du support.

Hormis l'application que nous voulons en faire, la préparation de composites à partir de suspensions colloïdales de zéolithe présente, en elle-même, deux avantages : d'une part, elle facilite la séparation des nanoparticules de la solution (en effet dans le cas de nanoparticules de zéolithes synthétisées en suspension colloïdale, la faible taille de particules rend celles-ci difficiles à extraire de la solution et impose une centrifugation prolongée et à haute vitesse); d'autre part, les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer pendant les étapes de séchage et de calcination. Ceci a pour conséquence de diminuer la surface externe du matériau, et donc réduire l'intérêt de ce mode de préparation. L'addition d'un support devrait permettre de limiter ce phénomène d'agglomération.

III.2. Synthèses de composites en une étape (one-pot)

III.2.1 Choix des matériaux

III.2.1.1. Critères de choix

Le choix des supports s'est fait sur la base de trois critères :

Le point de charge nulle (PCN) : c'est la valeur de pH pour laquelle la charge de la surface devient nulle. Pour limiter la répulsion électrostatique entre le support et les particules de zéolithe, il semble préférable de travailler avec des supports dont le PCN est le plus élevé possible, compte tenu du pH de synthèse des zéolithes (12 – 13) et du fait que ces dernières portent, à ces pH, une charge négative due à la déprotonation des silanols.

La surface externe: Pour offrir un maximum de surface pour la dispersion des nanoparticules de zéolithes, il est souhaitable de privilégier des supports ayant la surface externe la plus grande possible (l'hypothèse étant que les pores de petite taille -≈<5 nm- ne permettront pas la formation de nucléi stables de zéolithe). Par ailleurs, pour limiter les réactions de dissolution (voir ci-dessous) il faudra, autant que possible, limiter la proportion de surface inaccessible (donc maximiser le ratio entre surface externe et surface micro- & méso-poreuse).

La stabilité dans les conditions de synthèse : (pH, Température, temps) : Ce critère intervient pour plusieurs raisons: d'une part la dissolution du support pourrait entraîner une modification de la composition de la solution et donc perturber la synthèse des particules colloïdales de zéolithe et, d'autre part, une dissolution importante du support pourrait entraîner une perte importante de surface spécifique de ce dernier.

III.2.1.2. Caractéristiques chimiques et texturales des supports

Parmi les supports couramment utilisés en catalyse, nous avons sélectionné quatre supports en tenant compte des critères texturaux et chimiques définis ci-dessus. Les propriétés chimiques et texturales de chaque support sont exposées dans le Tableau III-1. Concernant les surfaces spécifiques, nous avons reporté, en plus de la surface spécifique déterminée par la méthode BET (surface totale), la surface « externe » que nous avons estimée par la méthode t-plot.

Support	γ-Al_2O_3	α-Al_2O_3	ZrO_2	Nanotube de carbone (CNT)
PZC	8-9	8-9	4-5	≈7
S_{BET} (S_{ext})	84 (54)	8.5 (7.5)	22 (6)	237 (115)

Tableau III-1 Propriétés des supports (les surfaces externes ont été évaluées en utilisant le modèle t-plot)

III.2.1.3. Stabilité des supports dans les conditions de synthèse des zéolithes

Pour étudier la stabilité de ces matériaux, ils ont été placés dans les conditions de « concentration » ($m^2.L^{-1}$), de pH et de température similaires à celles utilisées lors de synthèse de nanoparticules de zéolithe (24h et 45h de traitement hydrothermal à 80°C et à pH=12). Pour déterminer le taux de dissolution du support dans le cas des trois supports oxydes[1], nous avons envisagé d'analyser les surnageants par fluorescence X. Cependant, l'analyse DLS des surnageants (voir Tableau III-2) met en évidence la présence de particules résiduelles, même pour les vitesses de centrifugation les plus élevées (26000 $tr.min^{-1}$). Ceci est confirmé par une analyse visuelle des surnageants qui montrent la présence de particules résiduelles en suspension. La fluorescence X ne permettant pas de différencier entre des ions présents dans la phase liquide et des oxydes, nous n'avons pas pu évaluer une éventuelle dissolution du support par cette méthode. A noter que d'autres méthodes, basées sur des dosages chimiques pourraient être utilisées mais n'ont pas pu être mises en œuvre faute de temps.

Suivi DLS	γ-Al_2O_3	α-Al_2O_3	ZrO_2
10000 tours/min	90 nm	50 nm	70 nm
16000 tours/min	50 nm	200 nm	50 nm
26000 tours/min	120 nm	70 nm	66 nm

Tableau III-2 analyse DLS des surnageants après centrifugation de la suspension à des vitesses comprises en 10000 et 26000 tours/min.

Les échantillons de supports après traitement hydrothermal (court : 24h et long : 45h) ont été caractérisés par diffraction et comparés avec le support.

La Figure III-1 montre les diffractogrammes des échantillons d'alumine-γ. Le diffractogramme de l'échantillon initial est caractéristique d'une alumine-γ faiblement cristallisée. Les diffractogrammes des deux échantillons après traitement hydrothermal

[1] Nous n'avons pas, pour l'étude de ce paramètre, inclus le CNT, puisqu'on peut considérer que sa dissolution dans ces conditions sera négligeable et qu'il n'est, par ailleurs, pas aisé de l'évaluer

montrent la présence d'une nouvelle phase. Sur la base de la bibliographie, les différentes phases qui peuvent se former dans ces conditions sont des hydroxydes d'aluminium (phases bayerite et gibbsite) ou oxyhydroxyde d'aluminium (boehmite). La formation de ces phases est due à la dissolution de l'alumine puis, quand la limite de solubilité est atteinte, à la cristallisation de la phase thermodynamiquement stable dans les conditions de température et de pH de la solution. La formation de bayerite et de gibbsite a ainsi été mise en évidence lorsque l'alumine-γ est placée en suspension dans l'eau à température ambiante ; la phase gibbsite est majoritaire à pH acide alors que la phase bayerite est majoritaire à pH basique [1]. La formation de la phase boehmite a également été reportée mais en conditions hydrothermales (dans l'eau à 200°C et pression autogène) [2]. La comparaison du diffractogramme avec les fiches ICDD de ces différentes phases permet de conclure à la formation de bayerite, ce qui est cohérent avec les résultats de la bibliographie. On peut également remarquer que les intensités des pics associés à la phase bayerite n'augmentent que très modérément entre l'échantillon ayant subi un traitement hydrothermal de 24h et celui ayant été traité hydrothermalement pendant 45h. Lefèvre et al. ont également remarqué que la formation de bayerite dans une suspension d'alumine atteint un palier et ont associé cela à la formation d'une couche protectrice hydroxyde en surface de l'alumine (mise en évidence par les clichés MEB) [3].

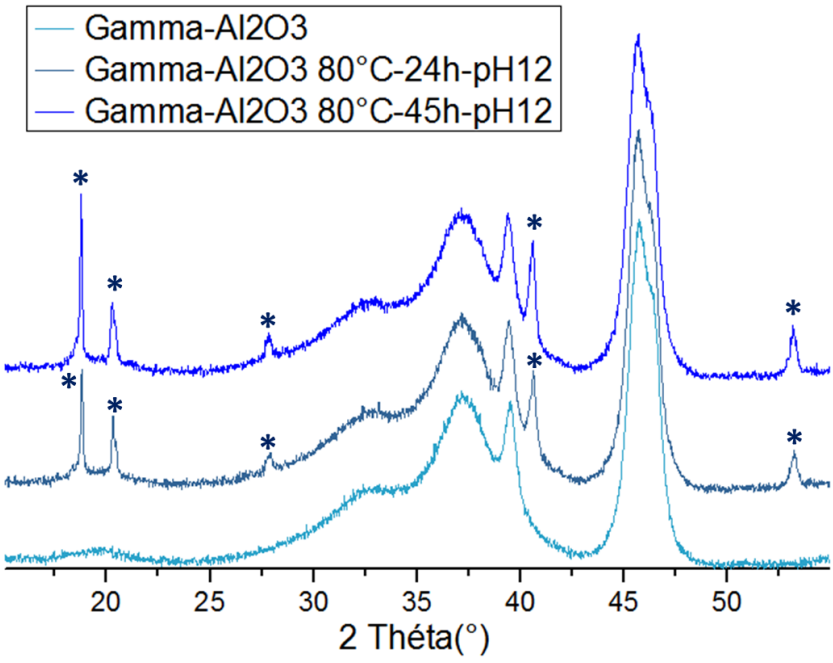


Figure III-1 Diffractogrammes des rayons X du support γ-Alumine avant et après traitement hydrothermal à 80°C pendant 24h et 45h à pH=12. Fiches ICDD, γ-Alumine : 01-080-0956 et Bayerite : 00-020-0011. (les astérisques marquent les pics de Bayerite)

La formation de l'hydroxyde signifie que la limite de solubilité de l'aluminium est atteinte dans la solution (la solution est saturée en $Al(OH)_4^-$). Cette limite de solubilité dépend du pH et de la température de la solution.

$$Al(OH)_3 + OH^- \leftrightarrows Al(OH)_4^- \qquad K_{S4} = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]}$$

La variation de la constante K_{S4} avec la température a été établie expérimentalement par Verdes [4] entre 25 et 65 °C et peut être utilisée pour évaluer la concentration en aluminium dissout dans nos conditions :

$$pK_{S4} = \frac{1110.52}{T(K)} - 3.42$$

Ainsi la valeur de la constante de solubilité est d'environ 2 à 80°C soit une concentration en $Al(OH)_4^-$ de 2.10^{-2} M à pH=12. Cette valeur est, bien sûr, très approximative mais donne une idée de l'ordre de grandeur de la concentration en Al dissout due à la présence d'alumine dans la suspension. Elle pourrait donc être du même ordre de grandeur que la quantité d'aluminium introduite volontairement dans la solution pour la formation de la ZSM-5 (environ 8.10^{-2} M).

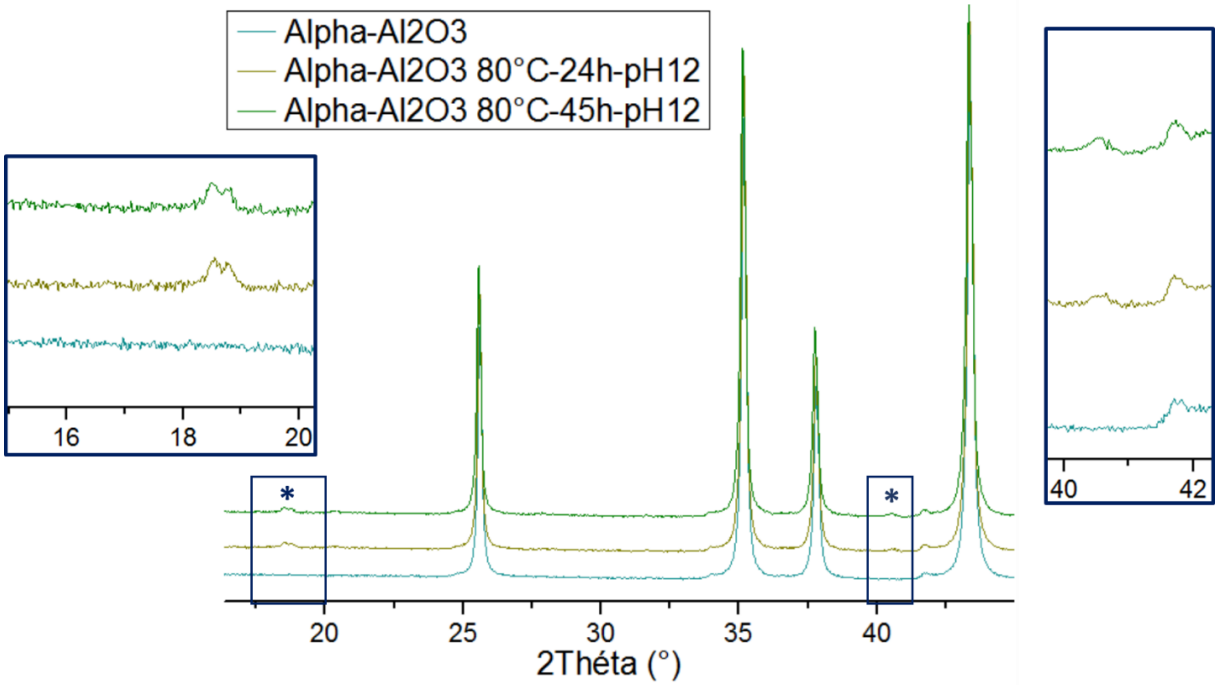


Figure III-2 Diffractogrammes des rayons X du support α-Alumine avant et après traitement hydrothermal à 80°C pendant 24h et 45h à pH=12. Fiches ICDD, α-Alumine : 00-010-0173 et Bayerite : 00-020-0011. (L'astérisque fait référence aux pics de Bayerite, encadrés et zoomés)

La Figure III-2 montre les diffractogrammes de l'alumine-α avant et après traitement

hydrothermal. Un agrandissement sur la ligne de base révèle que la phase bayerite est également présente dans les échantillons d'alumine-α après traitement hydrothermal. L'intensité de ces pics (relative à l'intensité des pics de l'alumine-α) est néanmoins beaucoup plus faible dans ces échantillons que dans ceux issus de l'alumine-γ. Cela est en partie due à la forte intensité des pics de l'alumine-α mais il est reste probable que la phase bayerite est beaucoup moins présente après traitement hydrothermal dans ces échantillons. Une explication possible est que l'alumine-α ayant une surface nettement plus faible que l'alumine-γ, sa dissolution (suivie de sa recristallisation sous forme de bayerite) est beaucoup plus lente. On peut néanmoins observer que, tout comme dans le cas des échantillons issus du traitement hydrothermal de l'alumine-γ, les intensités des pics de la bayerite ne semblent pas augmenter entre le traitement hydrothermal court (24h) et le traitement hydrothermal prolongé (45h). Comme dans le cas de l'alumine-γ, cela pourrait être attribué à la formation d'une couche de bayerite sur la surface de l'alumine-α qui empêche la poursuite de la dissolution de l'alumine. Dans ce cas, la faible fraction de bayerite présente sur les échantillons d'alumine-α hydrotraités traduirait simplement la plus faible surface d'alumine dans cet échantillon. Il est important d'insister sur le fait que, à partir du moment ou la phase bayerite est détectée sur ces échantillons, la quantité d'aluminium dissout est la même que dans le cas de l'alumine-γ.

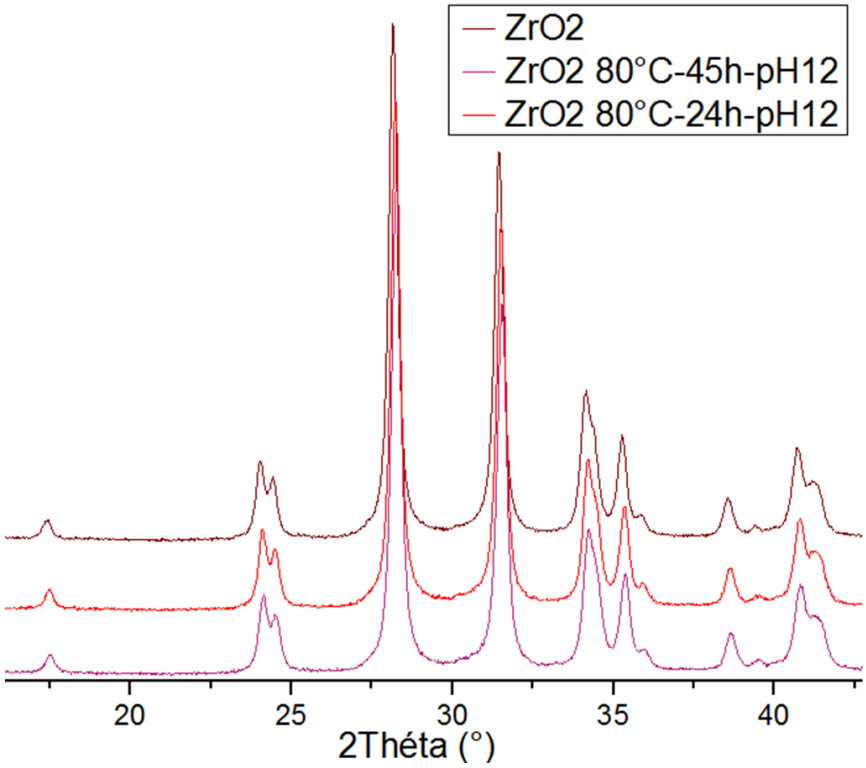


Figure III-3 : Diffractogrammes des rayons X du support ZrO_2 avant et après traitement hydrothermal à 80°C pendant 24h à pH=12. Fiche ICDD de ZrO_2 monoclinique : 00-037-1484.

La Figure III-3 montre les diffractogrammes d'échantillon de zircone. La position des raies de diffraction de l'échantillon initial indique qu'il s'agit d'une zircone monoclinique, ce qui est cohérent avec la surface spécifique assez faible de cet échantillon. La comparaison du diffractogramme de l'échantillon initial avec ceux des échantillons après traitement hydrothermal ne montre aucune différence. On n'observe, en particulier, pas d'apparition de nouvelle phase (nous avons plus précisément recherché la présence de zircone tétragonale et d'une phase amorphe caractéristique de la formation d'oxyhydroxyde de zirconium). L'absence de modification du diffractogramme de l'échantillon après traitement hydrothermal est cohérente avec le fait que la phase thermodynamiquement la plus stable est la zircone monoclinique[5]. Elle ne signifie donc pas qu'il n'y ait pas de dissolution de la zircone (et donc la présence de d'ions zirconium en solution).

Cette étude sur la stabilité des supports dans les conditions de formation des nanoparticules de zéolithe met clairement en évidence, en tous cas pour les supports alumine (alumine-γ et alumine-α) la formation de bayerite et donc indirectement, la saturation de la solution en aluminium dissout. Cette quantité d'aluminium dissout augmente avec la température et le pH de la solution. Le pH de synthèse n'est pas un paramètre que l'on puisse facilement modifier. Par contre, il serait probablement plus avantageux de réaliser la synthèse à plus basse température.

III.2.2 Synthèses « one-pot » des composites ZSM-5/Alumine

III.2.2.1. Protocoles de synthèse

Les tests précédents ont révélés la dissolution des supports alumine dans les conditions de synthèse des nanoparticules de zéolithes. Pour réduire la quantité d'aluminium dissout présent dans la solution (et aussi limiter les pertes de surface spécifique associées), nous avons choisi de synthétiser les composites à température inférieure à 80°C notamment dans le cas des deux alumines. L'étude effectuée dans le chapitre II a mis en évidence la possibilité de réaliser la synthèse de la zéolithe ZSM-5 a plus basse température (66°C au lieu de 80°C). Cette température plus basse sera plus adaptée à la synthèse directe de la zéolithe ZSM-5 en présence de support. Nous avons donc étudié la cristallisation des nanoparticules de zéolithe ZSM-5 à 66°C pendant 60h (pour un rapport Si/Al_{sol}=100).

Protocole expérimental

Pour choisir la masse de support à introduire dans la solution de synthèse de la zéolithe, nous sommes partis d'un modèle de composite où les nanoparticules de zéolithes recouvrent la moitié de la surface du support. Cela revient à considérer, pour des particules sphériques de zéolithe, que la surface projetée de la nanoparticule de zéolithe (soit πR^2 donc ¼ de la surface externe de la zéolithe -$4\pi R^2$-) est égale à environ la moitié de la surface externe de support introduite. Il s'agit donc d'introduire une surface de support égale environ à la moitié de la surface externe développée par les nanoparticules de zéolithe qui vont se former dans la solution de synthèse (en tenant compte des rendements déterminés au chapitre II). Ainsi nous avons fixé les masses des supports selon leur surface externe respective. Soit 40g d'α-Al_2O_3 et 4.6 g de γ- Al_2O_3. Chacun des supports est additionné à 20g de suspension claire contenant les précurseurs de ZSM-5 (Si/Al_{sol}=100) après l'étape d'évaporation d'eau ($R=[H_2O]/[SiO_2]=7$). Par ailleurs, une suspension exempte de support a permis le suivi visuel de l'opalescence pendant le traitement hydrothermal à l'étuve (66°C sans agitation). La synthèse de référence prend l'opalescence désirée après 60h de synthèse. Toutes les synthèses ont donc été arrêtées après ce lapse de temps. Ensuite, les suspensions préparées en présence de support sont centrifugées à 11000 tours/min pendant 20min, tandis que la suspension de référence est diluée, centrifugée et lavée à 26000 tours/min pendant 30min. Le séchage à l'étuve (60°C) permet de récupérer les poudres à caractériser.

III.2.2.2. Caractérisations

Les diffractogrammes présentés dans la Figure III-4 regroupent les synthèses de ZSM-5 en présence des supports α-Al_2O_3 et γ-Al_2O_3 ainsi qu'une synthèse de référence (synthèse de ZSM-5 réalisée en l'absence de support et dans les mêmes conditions de durée et de température) et les diffractogrammes des deux supports. Aucun des pics caractéristiques de la ZSM-5 (même le pic (501) qui est le plus intense) n'est détecté (même en effectuant des agrandissements dans les zones où ils sont attendus). Il est également intéressant de noter que nous n'avons pas non plus trouvé de pic correspondant la bayerite dans les diffractogrammes de ces échantillons. Cela pourrait bien sûr être dû au fait que la synthèse des échantillons est faite à une température plus basse que la température utilisée pour tester la stabilité des supports (66°C au lieu 80°C), mais c'est aussi très probablement lié au fait que, en milieu basique, les ions silicium sont des agents capteurs (scavenger en anglais) des ions aluminium avec lesquels ils forment des espèces alumino-siliciques solubles [6].

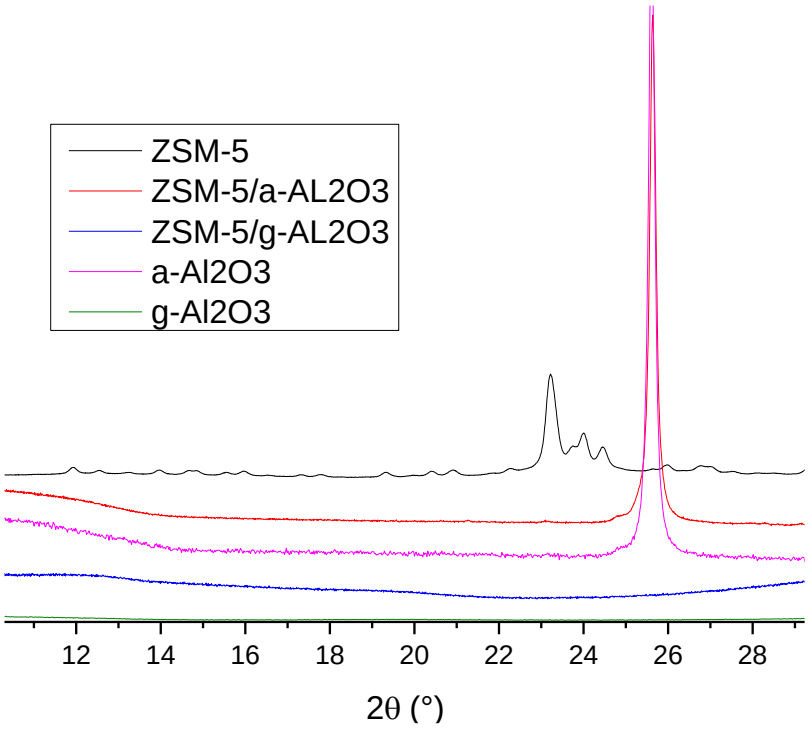


Figure III-4 Diffractogrammes des rayons X des composites sur α-alumine et γ-Alumine, comparés à la synthèse de référence. Les synthèses sont faites à 66°C – 60h.

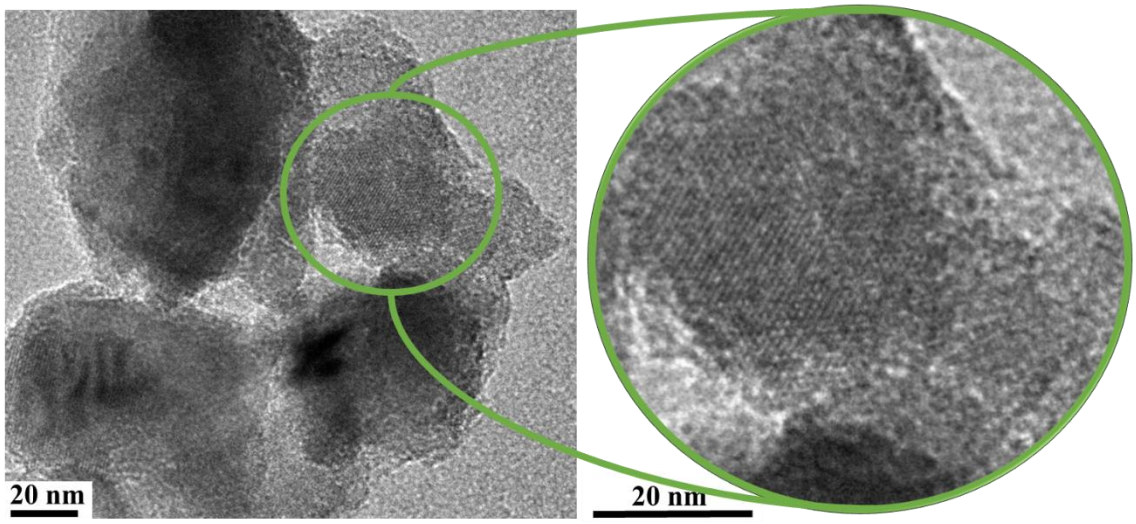


Figure III-5 Clichés TEM de synthèse de composite avec α-Alumine comme support.

La Figure III-5 montre un cliché TEM de l'échantillon issu de l'alumine-α et son agrandissement. Sur l'agrandissement on distingue des franges de réseau. La distance entre frange peut être estimée à environ 1 nm, ce qui exclut leur attribution à de l'alumine-α mais correspond assez bien avec les plans (200) & (202) de la ZSM-5. Ceci indiquerait un début de cristallisation de la zéolithe ZSM-5 dans cet échantillon. Les rapports Si/Al de cet échantillon (voir Tableau III-3), déterminés par fluorescence X (valeur moyenne) et par EDX, indiquent la présence de silicium dans l'échantillon mais avec une teneur moyenne très faible (environ 5

% en masse de SiO_2). Cette faible teneur doit être relativisée en prenant en compte le fait que la synthèse est effectuée en additionnant 20g d'alumine-α dans une solution contenant l'équivalent de 5g de SiO_2 (soit une teneur massique en silice de 20% dans la solution). L'analyse EDX indique que la composition de l'échantillon n'est pas homogène ce qui est cohérent avec la formation d'un composite.

Composites	DRX (501)	TEM	Si/Al (FRX)	Si/Al (EDX)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
ZSM-5	32 nm	-	126	-	600
ZSM-5/α-Al_2O_3	-	-	0,047	0,03 et 0,65	13 (10)*
ZSM-5/γ-Al_2O_3	-	40 nm	0,15	de 0.5 à 5	79 (81)*

** Les valeurs entre parenthèses sont celles des surfaces des supports seuls*
Tableau III-3 Récapitulatif des caractéristiques des composites Zéolithe/Alumine

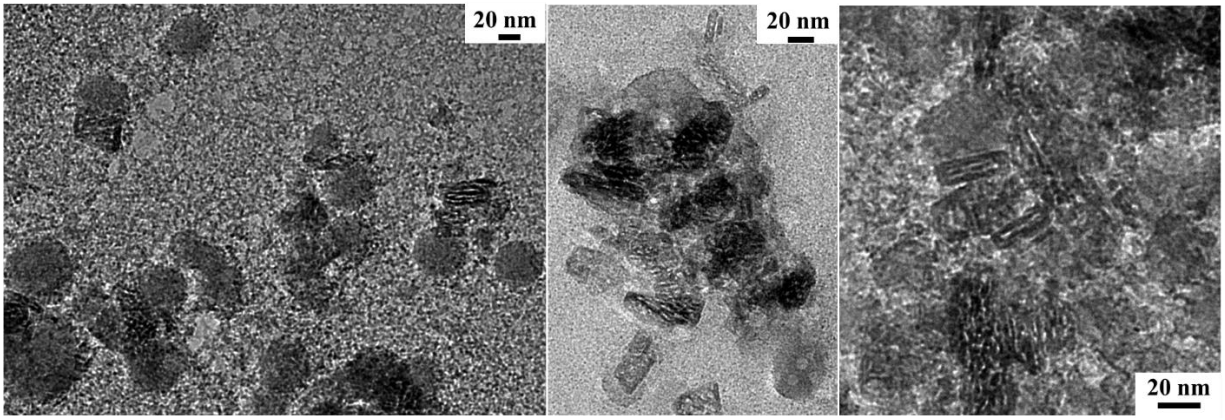


Figure III-6 Deux clichés TEM de synthèse de l'échantillon obtenu en effectuant la synthèse de la zéolithe ZSM-5 en présence du support γ-alumine (synthèse sans agitation).

La Figure III-6 montre des clichés TEM de l'échantillon préparé à partir de l'alumine gamma. On distingue clairement sur ce cliché deux formes de particules : une forme en plaquettes et une forme sphérique. Les particules en forme de plaquette sont probablement les particules d'alumine, alors que les particules sphériques pourraient être une forme non cristallisée de la zéolithe. La taille de ces particules sphériques, environ 40 nm, est en effet compatible avec la taille des cristallites de zéolithe mesurée dans l'échantillon de référence. Les rapports Si/Al (Tableau III-3), sont nettement plus élevés pour cet échantillon que pour le précédent puisque la teneur massique en SiO_2 atteint 15%. Là encore, il faut comparer cette valeur à la teneur massique en SiO_2 de la solution de synthèse, qui est d'environ 50%. Comme pour l'autre échantillon, l'analyse EDX met en évidence une composition hétérogène qui est cohérente avec la formation d'un matériau composite. La taille trop grande du faisceau n'a pas permis de déterminer la composition chimique de chaque forme de particules indépendamment.

Les valeurs des surfaces spécifiques des échantillons composites sont reportées dans le Tableau III-3. Pour les deux alumines, l'évolution de la surface spécifique est négligeable entre le support seul et l'échantillon composite. Si, pour les deux échantillons composites, une composante zéolithique était présente à hauteur des teneurs en silicium des échantillons, une augmentation non négligeable de la surface spécifique serait attendue. Ainsi dans le cas du composite issu de l'alumine-α, une teneur de 5% en zéolithe correspondrait à une surface spécifique supplémentaire d'environ 30 $m^2.g^{-1}$ de composite. De la même façon, dans le cas du composite issu de l'alumine-γ, une teneur massique de 15% en zéolithe correspondrait à une surface supplémentaire de 78 $m^2.g^{-1}$ de composite. Nous avons par ailleurs vérifié (analyse NLDFT de l'isotherme) que ces matériaux composites ne présentaient pas non plus une augmentation significative de microporosité par rapport à l'alumine de départ. L'absence d'augmentation de surface spécifique indique que la composante silice de ces échantillons est très éloignée d'une zéolithe. Il s'agit plus probablement, en grande majorité, de silice (ou silice-alumine) amorphe.

III.2.2.3. Conclusion

La caractérisation de ces deux échantillons montre que la présence des supports alumine dans la solution de synthèse a bloqué la cristallisation de la zéolithe ZSM-5. Les études réalisées dans le chapitre II ont montré qu'une augmentation de la teneur en aluminium de la solution de synthèse provoquait un fort ralentissement de la cinétique de cristallisation. L'absence de cristallisation de la ZSM-5 est donc probablement due au fait que les particules d'alumine en suspension dans la solution conduisent, par leur dissolution, à une augmentation de la teneur en aluminium dissout et ainsi à un fort ralentissement de la cinétique de cristallisation. Pour mieux comprendre des phénomènes, il faudrait faire varier les paramètres expérimentaux, en particulier en allongeant de la durée du traitement hydrothermal. Par ailleurs, puisque la dissolution de l'alumine fournit de l'aluminium pour la synthèse de la zéolithe, une synthèse sans ajout de précurseur d'aluminium pourrait donner de meilleurs résultats. Il pourrait être également intéressant d'étudier la cristallisation de nanoparticules de zéolithe beta en présence d'alumine puisque cette phase cristallise facilement, même pour des teneurs élevées en aluminium dans la solution de synthèse. A noter, que la faisabilité de composites beta-alumine a été établie dans les travaux de Batalha et al. [7].

III.2.3 Synthèses one-pot des composites ZSM-5/zircone

III.2.3.1. Protocoles de synthèse

Les différents protocoles testés sont représentés schématiquement sur la Figure III-7. Ils sont détaillés ci-dessous :

- ***Composite 1 ZSM-5/ZrO_2 (60h)*** *: 15g du support, ZrO_2, sont mélangés avec 5g de suspension claire contenant les précurseurs de ZSM-5 (Si/Al_{sol}=100) après évaporation d'eau jusqu'à R= 7. Le mélange est mis à l'étuve à* ***66°C*** *pendant* ***60h*** *avec agitation, puis la phase solide est récupérée par centrifugation à 26000 rpm (centrifugation à vitesse rapide).*

- ***Composite 2 ZSM-5/ZrO_2 (100h)*** *: 1,5g ZrO_2 sont mélangés avec 5g de suspension claire de précurseur de ZSM-5 (R=7) et le mélange est mis à l'étuve pour une synthèse prolongée (****66°C-100h****-avec agitation), puis récupéré par centrifugation à faible vitesse.*

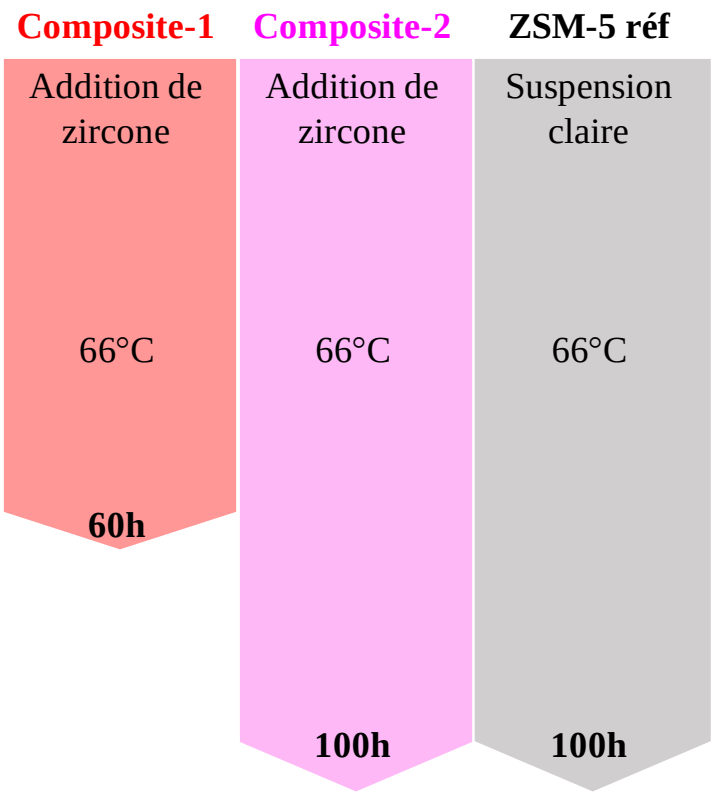


Figure III-7 Représentation schématique des protocoles de synthèse des composites ZSM-5/ZrO_2.

III.2.3.2. Caractérisations

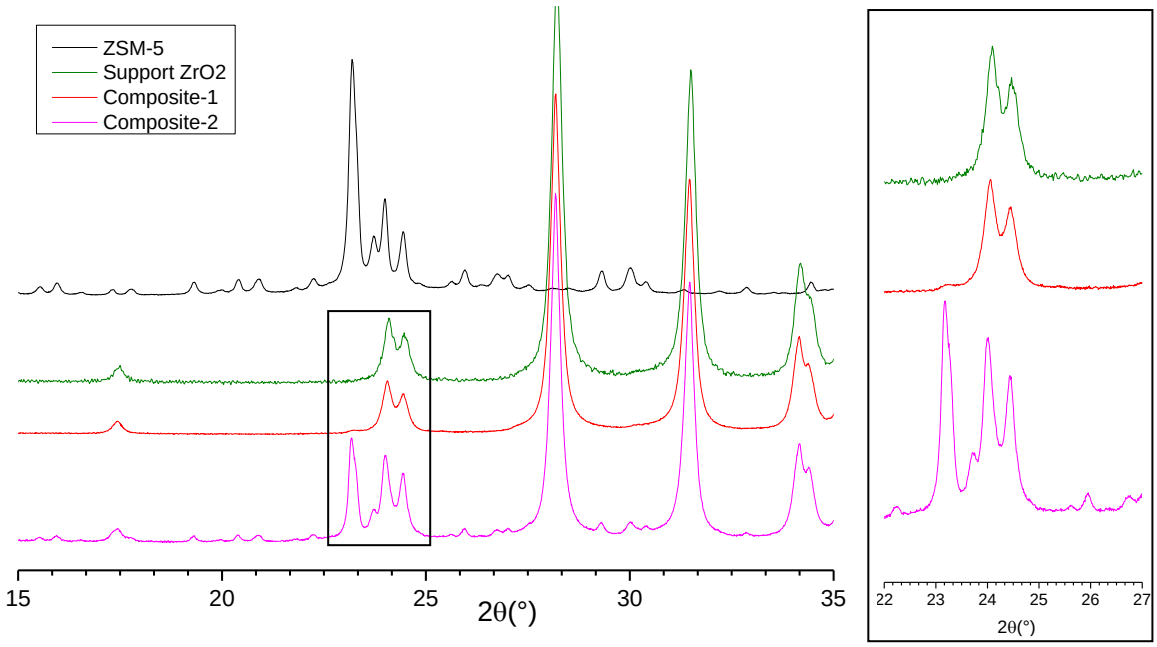


Figure III-8 : Diffractogrammes des rayons X des composites ZSM-5/ZrO_2. Le diffractogramme du support zircone et des nanoparticules de ZSM-5 seules sont également montrés pour comparaison. L'agrandissement présenté à droite correspond à la zone encadrée sur la figure principale

Les diffractogrammes des échantillons composites 1 et 2 ainsi que ceux de la zircone et des nanoparticules de ZSM-5 sont représentés sur la Figure III-8. Pour faciliter la comparaison, les intensités des diffractogrammes de ZrO_2 et des deux composites ont été normalisées sur les raies de la zircone. Le diffractogramme de l'échantillon composite 1 semble identique à celui de la zircone de départ. Cependant, en effectuant un agrandissement dans la zone du diffractogramme correspondant au pic le plus intense de la ZSM-5 (raie (501) situé à 2θ=23.17°, voir encadré sur la Figure III-8) on peut vérifier que ce pic est bien présent dans le composite 1. Ce pic est bien visible sur le diffractogramme de l'autre composite. Le fait que ce pic soit difficile à détecter dans le diffractogramme du composite 1 mais bien visible pour le composite 2 peut facilement s'expliquer par la quantité élevée de zircone introduite lors de la préparation du composite 1 par rapport au composite 2 (15g contre 1,5g). Pour le composite 2, la taille des cristallites de zéolithe calculée en appliquant la formule de Scherrer à la raie (501)[2] est similaire à celle des cristallites de ZSM-5 dans l'échantillon de référence (Tableau III-4). La présence des particules de zircone ne semble pas avoir d'effet marqué sur la taille des cristallites.

[2] Le choix s'est porté par défaut sur cette raie, qui est en fait une raie composite (raie (501) à 2θ=23.17° et raie (051) à 2θ=23.30°), Les valeurs des tailles de particules sont donc très probablement un peu sous-estimées.

La proportion de silice dans les composites a été déterminée par spectrométrie de fluorescence X. Les valeurs sont reportées dans le Tableau III-4. La faible teneur en silice du composite 1 (3,5% massique) est à rapprocher la quantité élevée de zircone ajoutée à la solution de synthèse pour cet échantillon : en effet, la composition du mélange correspond à une teneur massique de 1.25g d'équivalent SiO_2 pour 15 g de ZrO_2, soit une teneur massique en silice de 7,7 %. La teneur en silice de l'échantillon après traitement hydrothermal est donc d'environ 50% de la teneur initiale. Les caractéristiques texturales des échantillons composites (surface spécifique et surface externe) sont également reportées dans le Tableau III-4.

Composites	**DRX (501)**	**%SiO_2 (FRX)**	**S_{BET} (S_{micro})**
ZrO_2	-	-	22
ZSM-5 réf	38 nm		≈600
Composite-1	-	3,5	48 (25)
Composite-2	36 nm	43,0	166 (118)

Tableau III-4 Résumé des caractérisations des composites sur ZrO_2

La surface spécifique du composite 1 est nettement plus élevée que celle de la zircone (22 $m^2.g^{-1}$ pour la zircone, 49 $m^2.g^{-1}$ pour le composite). Par ailleurs, le composite présente une proportion élevée de surface microporeuse (29 $m^2.g^{-1}$ de surface microporeuse). L'augmentation de surface spécifique et surtout l'augmentation de surface microporeuse indique la présence de zéolithe (ou éventuellement d'une phase amorphe pré-zéolithique). En supposant que toute la silice est sous forme de nanoparticules de zéolithe, la surface associée à une teneur de 3,5% massique en silice est de 21 $m^2.g^{-1}$, ce qui est cohérent avec l'augmentation de surface mesurée. La teneur en silice du composite 2 est nettement plus élevée puisqu'elle est de 43%. Cette teneur est à rapprocher de la quantité de zircone ajoutée à la solution de synthèse (1,25 g d'équivalent SiO_2 pour 1,5g de zircone). La teneur massique en silice du composite obtenu après traitement hydrothermal est donc similaire à celle du mélange initial. La surface du matériau composite est nettement plus élevée que celle de la zircone utilisée comme support puisqu'elle atteint 166 $m^2.g^{-1}$ avec une proportion élevée de surface microporeuse. Le composite étant constitué pour 57% de zircone, la surface apportée par la composante zircone par gramme de composite est de 12,5 m^2. Le reste de la surface, soit 153,5 m^2, correspond à la surface de la composante silicique du composite. Cela correspond à une surface, rapportée par gramme de la composante silicique de 356 $m^2.g^{-1}$ (dont 274 $m^2.g^{-1}$ de surface microporeuse). Les propriétés texturales de la composante

zéolithe-silice du composite 2 sont donc proches de celle d'une zéolithe mais restent plus faibles ce qui pourrait indiquer la présence d'une composante de silice amorphe. Pour évaluer plus précisément la proportion de zéolithe cristalline dans le composite il faudrait comparer le diffractogramme du composite à des mélanges mécaniques de nanoparticules de ZSM-5 et de zircone.

Le composite 2 a également été caractérisé après calcination par RMN ^{27}Al MAS (voir annexe D pour les conditions expérimentales). Son spectre ainsi que celui de la zéolithe sont montrés sur la Figure III-9. L'aluminium est présent majoritairement sous forme tétraédrique dans le composite, a un déplacement chimique de 55 ppm, ce qui est caractéristique d'atomes d'aluminium en substitution dans le réseau de la zéolithe. On peut noter cependant que la proportion d'aluminium en coordinence octaédrique est plus élevée pour cet échantillon que pour la zéolithe de référence ce qui pourrait indiquer que l'aluminium est également présent dans une phase silice-alumine amorphe.

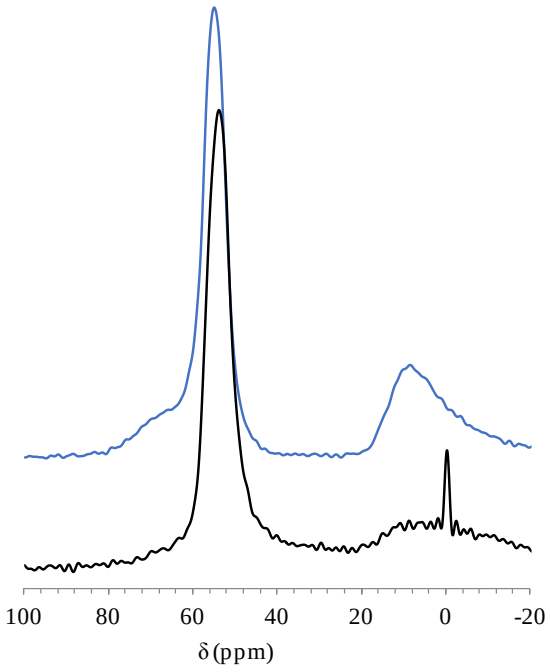


Figure III-9 : spectres RMN ^{27}Al MAS du composite ZSM-5-ZrO_2 n°2 (en bleu) et des nanoparticules de zéolithe ZSM-5 (en noir) (les spectres ont été enregistrés sur les échantillons calcinés réhydratés)

III.2.3.3. Conclusion

Ces deux composites sont des premiers essais prometteurs pour la mise au point de composites ZSM-5/zircone puisque leur caractérisation par diffraction met clairement en évidence la formation de particules de zéolithe. A la différence des particules d'alumine, les

particules de zircone ne semblent pas (ou peu) perturber la formation des particules de zéolithe. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la zircone monoclinique est stable en solution basique dans les conditions de la synthèse des nanoparticules de ZSM-5. Il est important de mentionner que, pour le composite 2, la phase solide est isolée de la solution par centrifugation à vitesse modérée (10000 tr/min), c'est-à-dire à une vitesse insuffisante pour extraire les particules colloïdales isolées de zéolithe de la solution de synthèse. La présence de zéolithe dans la phase solide traduit donc une forme d'interaction avec les particules de zircone et donc la probable formation d'un composite nanométrique. Des caractérisations complémentaires et en particuliers des clichés de microscopie électroniques seront néanmoins nécessaires pour confirmer l'homogénéité de ces composites et mieux comprendre l'interaction entre les deux composantes.

III.2.4 Synthèses one-pot des composites Zéolithe/nanotubes de carbone

III.2.4.1. Composites ZSM-5/nanotubes de carbone- $Si/Al_{sol}=100$

III.2.4.1.a Protocoles de synthèse

Les nanotubes de carbone (CNT pour carbon nanotubes) utilisés pour cette étude sont des échantillons commerciaux (fournisseur Sigma-Aldrich, CNT multiwalled) Les composites ZSM-5/nanotubes de carbone (CNT) sont synthétisés selon 3 protocoles différents (schématisés sur la Figure III-7) détaillés ci-dessous :

Une solution concentrée de précurseurs de zéolithe ZSM-5 ($Si/Al_{sol}=100$, R=7) est préparée selon le protocole décrit dans le chapitre II. 0.29g de CNT sont additionnés à 10g de cette solution. Le mélange, ainsi qu'une solution de référence (exempte de nanotubes de carbone), sont mis à l'étuve à 66°C pendant 60h (composite CNT-1) ou pendant 100h (composite CNT-2). Pour le composite 3, l'addition du CNT à la suspension a été différée et précédée d'un traitement hydrothermal de la suspension de 60h. Le traitement hydrothermal a ensuite été poursuivi pendant 40h supplémentaires (soit une durée cumulée de traitement hydrothermal de 100h).

Après le traitement hydrothermal sous agitation, les échantillons sont centrifugés (centrifugation à 11000 tours/min pendant 20min pour les composites, et à 26000tours/min pendant 30 min pour la suspension de référence). Les poudres sont obtenues après séchage (60°C à l'étuve).

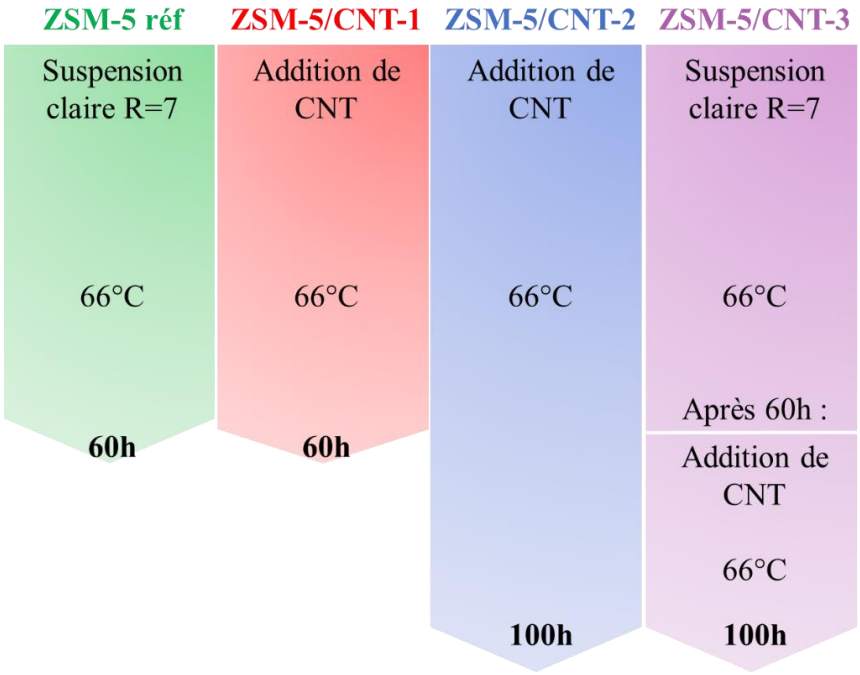


Figure III-10 Résumé des composites ZSM-5/CNT préparés selon différents protocoles

III.2.4.1.b Caractérisations

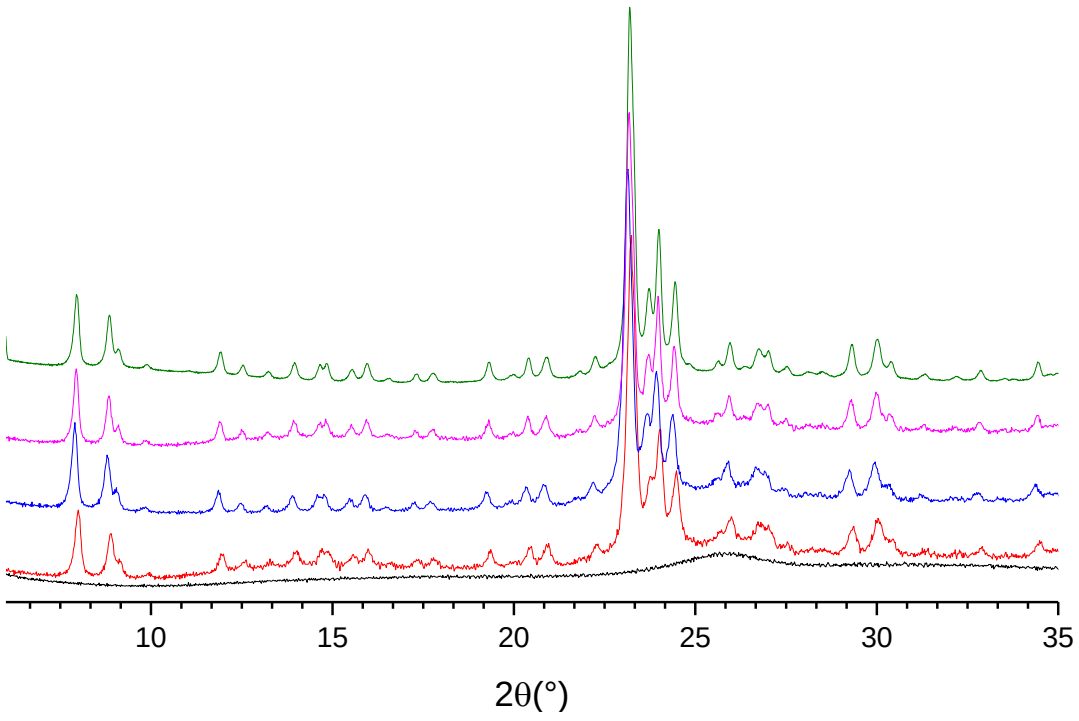


Figure III-11 Diffractogrammes des synthèses de composites ZSM-5/CNT-1 (courbe rouge), ZSM-5/CNT-2 (courbe bleu), ZSM-5/CNT-3 (courbe rose) comparés à la synthèse ZSM-5 de référence (courbe verte) et le support CNT (courbe noire).

La Figure III-11 montre les diffractogrammes des trois échantillons composites, ainsi que ceux du CNT seul et des nanoparticules de ZSM-5 seule (pour faciliter la comparaison les diffractogrammes des composites et de la zéolithe ont été normalisés sur les pics de la zéolithe). Le CNT est amorphe aux rayons X et sa présence se traduit par un signal large vers 2θ=26°. Les diffractogrammes des composites sont quasi-identiques à ceux de l'échantillon de zéolithe. On peut cependant noter la présence d'un signal large dans la ligne de base qui correspond au diffractogramme des CNT. Les tailles de cristallites (formule de Scherrer appliquée à la raie (501), voir Tableau III-5) sont quasi-identiques dans tous les composites et similaires à la taille des cristallites dans la ZSM-5 de référence.

Composites	DRX (501)	%CNT
ZSM-5 réf	36 nm	-
ZSM-5/CNT-1	32 nm	19,5
ZSM-5/CNT-2	33 nm	18
ZSM-5/CNT-3	34 nm	14,3

Tableau III-5 : caractéristiques des composites ZSM-5/CNT

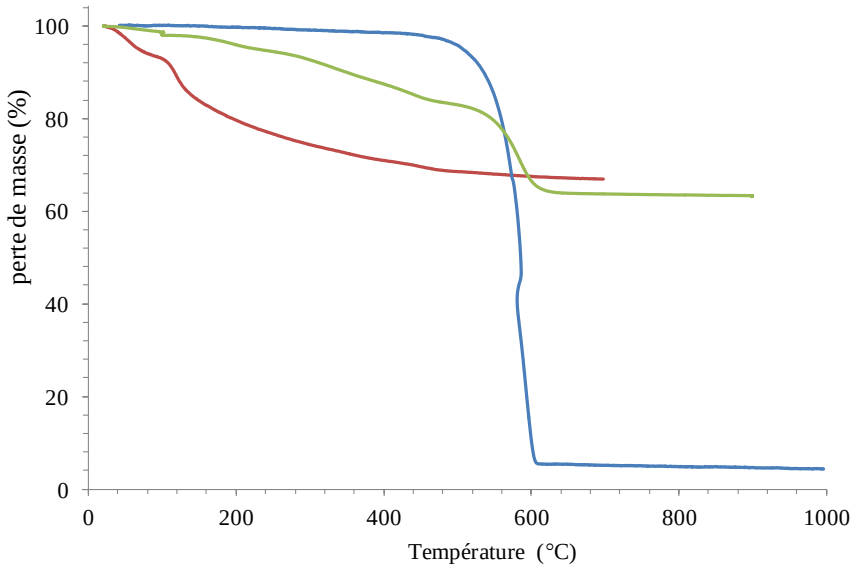


Figure III-12 : courbes d'analyse thermique des nanotubes de carbone (courbe bleue), de la zéolithe non calcinée (courbe rouge) et du composite 1 (courbe verte)

L'analyse thermique sous air a été utilisée pour déterminer la teneur en silice de ces composites (voir annexe H pour les conditions expérimentales). Pour attribuer les différentes pertes de masse (élimination du template TPAOH et décomposition des nanotubes de carbone), nous avons comparé les courbes d'analyse thermique du CNT seul, de la ZSM-5 non calcinée seule et d'un composite (composite 1). Ces trois courbes sont tracées sur la Figure III-12.

Les nanotubes de carbone présentent une bonne stabilité thermique jusqu'à une température de 480°C. Entre 500 et 700°C les nanotubes de carbone subissent une perte de masse importante et la masse résiduelle à 700°C est de 5% et n'évolue presque pas avec la température (masse résiduelle de 4% après calcination à 900°C). La décomposition des nanotubes sous air a donc lieu entre 500 et 700°C.

La courbe d'analyse thermique de l'échantillon de zéolithe présente une première perte de masse entre température ambiante et 90°C qui correspond probablement à de l'élimination d'eau, puis une seconde perte de masse, assez progressive, entre 90 et 500°C qui correspond à l'élimination du TPA^+. Sur la base de la perte de masse entre 90 et 500°C, la teneur massique en TPA^+ de l'échantillon séché est de 34%. Si on examine maintenant la courbe de l'échantillon composite, on constate qu'il est possible, pour cet échantillon, de dissocier la perte de masse en deux composantes : la première, entre température ambiante et 500°C est associée à la décomposition du template TPA^+ alors que la deuxième, entre 500 et 700°C, est associée à la décomposition des nanotubes de carbone. La masse résiduelle, après élimination du template et des nanotubes, est la masse de silice. Sur cette base, il est possible d'évaluer la teneur en CNT du composite avant calcination. Ainsi, dans le cas du composite 1, la teneur en CNT du composite avant calcination est de 19.5%.

Les teneurs en CNT des trois composites sont reportées dans le Tableau III-5. Elles sont comprises entre 19.5 et 15 % et la teneur en CNT décroit légèrement avec la durée de synthèse (composite 1 vs. Composite 2) et plus fortement en utilisant le protocole en deux étapes (composite 2 vs. Composite 3). Ces teneurs peuvent paraître faibles mais elles sont à rapprocher de la composition du mélange de synthèse, soit 0.29g de CNT pour 2.5 g d'équivalent SiO_2 (donc 3.35g d'équivalent zéolithe non calcinée sur la base de l'analyse thermique de la ZSM-5). La teneur massique limite en CNT (c'est-à-dire la composition correspondant à une cristallisation complète de la zéolithe) est donc de 8%. Les teneurs mesurées sont toutes plus élevées que cette teneur limite, ce qui indique qu'une partie du silicium est resté en suspension dans la solution (sous forme d'espèces solubles ou sous forme de nanoparticules). Ce résultat est attendu puisque le rendement de cristallisation de la zéolithe est, en l'absence des nanotubes de carbone, d'environ 50% pour la durée de traitement hydrothermal de 60h. Le rendement est donc du même ordre de grandeur en présence, qu'en absence des nanotubes. La diminution de la teneur en CNT avec l'allongement du temps de synthèse ou le protocole en deux étapes pourrait donc indiquer une augmentation du rendement en zéolithe pour ces deux protocoles. Il n'est cependant pas

possible de conclure de manière définitive puisque rien ne permet d'être sûr que l'ensemble du silicium présent dans le composite l'est sous forme de zéolithe.

Cette étude de la décomposition thermique des différentes composantes du matériau montre également que, pour obtenir le composite sous sa forme acide, c'est-à-dire pour éliminer le template TPA^+ tout en préservant au mieux les nanotubes de carbone, il est impératif d'arrêter la calcination à 500°C.

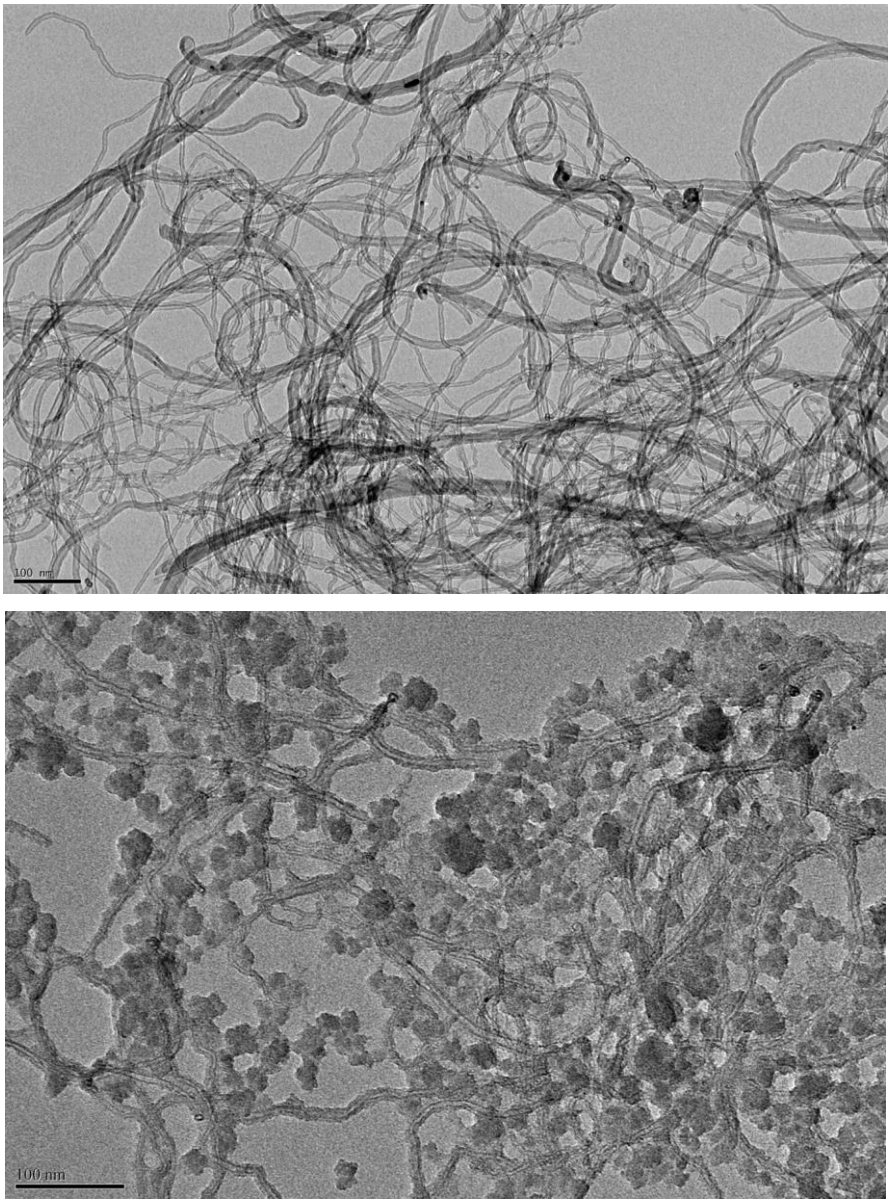


Figure III-13 : cliché TEM des nanotubes de carbone seuls (en haut) et de l'échantillon CNT-1 (en bas)

Comme mentionné dans le chapitre portant sur les composites ZSM-5/ZrO_2, la présence de zéolithe dans le matériau est un signe clair de l'existence d'une interaction entre les particules de zéolithe et de CNT puisque l'échantillon composite est récupéré par

centrifugation à vitesse modérée, et donc à une vitesse qui ne permet pas de séparer les nanoparticules de zéolithe isolées de la solution. Un cliché TEM de l'échantillon CNT-1 est montré sur la Figure III-13. Un cliché TEM des nanotubes seuls est également montré sur cette figure pour comparaison. Sur le cliché TEM de l'échantillon CNT-1 on observe nettement deux composantes distinctes : d'une part des filaments que l'on peut identifier, sur la base du cliché de nanotubes seuls, à des nanotubes de carbone, et, d'autre part, des particules de taille et de morphologie irrégulière qui sont les particules de zéolithe. Le cliché TEM de l'échantillon CNT-1 confirme donc le caractère composite de cet échantillon et son homogénéité à l'échelle nanométrique.

III.2.4.2. Composites ZSM-5/CNT Si/Al_{sol}=40

III.2.4.2.a Protocoles de synthèse

L'étude préliminaire présentée dans le chapitre précédent montre que le CNT est, parmi les quatres matériaux que nous avons testés, celui qui donne les résultats les plus prometteurs pour la préparation de composites à base de zéolithe. Pour cette étude préliminaire, nous avons fait le choix d'un protocole de synthèse dans des conditions douces de température et utilisé la teneur en aluminium la plus faible, c'est-à-dire à la teneur en aluminium pour laquelle les particules de zéolithe se forment le plus facilement. Pour poursuivre cette étude vers la préparation de matériaux plus intéressants pour des applications en catalyse, nous allons, dans un second temps, modifier ces conditions de synthèse en testant le protocole à 80°C et une teneur plus élevée en aluminium dans la solution de synthèse (Si/Al_{sol}=40). Par ailleurs, étant donné que les composites synthétisés dans l'étude préliminaire présentaient une teneur assez réduite en CNT, ces nouvelles synthèses ont été réalisées en augmentant la proportion de CNT dans le mélange de synthèse. Les protocoles détaillés sont décrits ci-dessous

Une solution concentrée de précurseurs de zéolithe ZSM-5 Si/Al_{sol}=40, R=7 est préparée selon le protocole décrit dans le chapitre II. 0.2g ou 0.3g de CNT sont additionnés à 5g de cette solution. Le mélange, ainsi qu'une solution de référence (exempte de nanotubes de carbone), sont mis à l'étuve à 80°C pendant 50h.

Après le traitement hydrothermal, les échantillons sont centrifugés (centrifugation à 11000 tours/min pendant 20min pour les composites, et à 26000tours/min pendant 30 min pour la suspension de référence). Les poudres sont obtenues après séchage (60°C à l'étuve). Les échantillons sont ensuite calcinés à 500°C sous air et en four à moufle (rampe de température

de 2°.min-1, palier de 4h à la température finale).

III.2.4.2.b Caractérisation (composites non calcinés)

L'analyse des échantillons composites par spectrométrie de fluorescence X (voir Tableau III-6) confirme la présence de silicium et d'aluminium dans ces échantillons et les rapports Si/Al mesurés sont cohérents avec la composition de la solution de synthèse.

Composites	Si/Al FRX	%CNT
ZSM-5/CNT-0,2g	48	32,5
ZSM-5/CNT-0,3g	33	40,9

Tableau III-6 : caractéristiques des composites ZSM-5/CNT Si/Al$_{sol}$=40

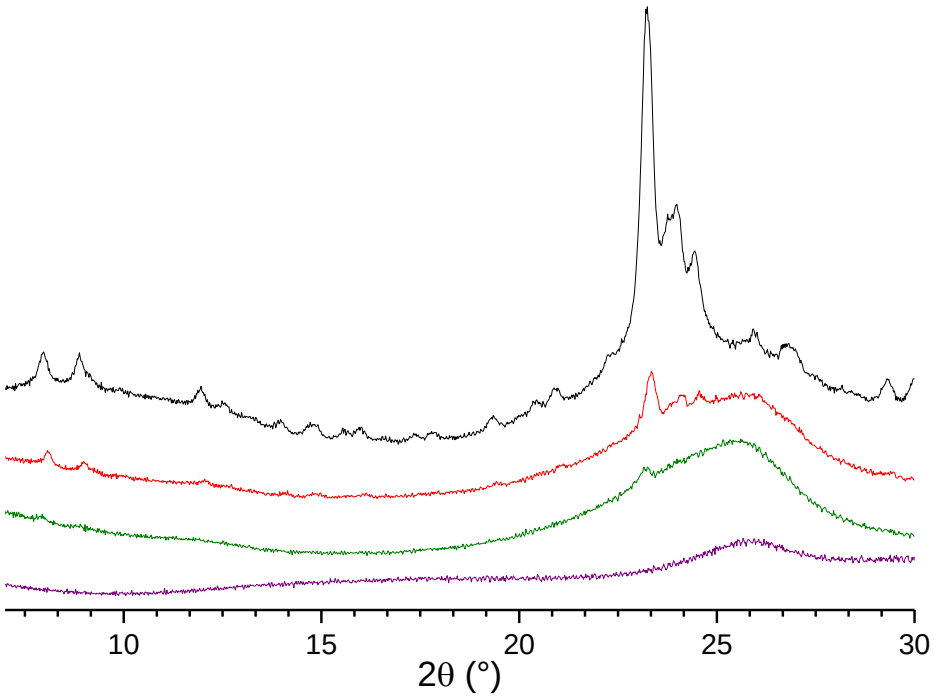


Figure III-14 : diffractogrammes X des composites ZSM-5/CNT Si/Al$_{sol}$=40 : courbe rouge ZSM-5/CNT-0,2g ; courbe verte ZSM-5/CNT-0,3g. Le diffractogramme de la ZSM-5 seule (courbe noire) et du CNT (courbe violette) sont également reportés pour comparaison

Les diffractogrammes X de ces deux composites sont représentés sur la Figure III-14. Les pics principaux de la phase ZSM-5 sont clairement visibles sur les diffractogrammes des deux échantillons. Cependant leurs intensités sont assez faibles par rapport au signal large caractéristique de la présence d'une phase amorphe. Ce signal large peut aussi bien venir des nanotubes de carbone (dans ce cas, son intensité relative élevée traduirait la présence d'une proportion importante de CNT dans les composites) que signaler la présence de silice (ou silice-alumine) amorphe dans ces échantillons.

Pour évaluer la quantité de CNT présente dans les échantillons composites, nous avons, comme précédemment, utilisé l'analyse thermique (voir Tableau III-6). Cette analyse confirme la présence d'une quantité significativement plus élevée de CNT dans cette deuxième série de composites puisqu'elle est de 32,5 % pour ZSM-5/CNT-0,2g et de 40,9% pour ZSM-5/CNT-0,3g (contre 15 à 20 % pour les échantillons de la première série, voir Tableau III-5). L'intensité relative plus élevée du signal caractéristique de matériaux amorphes peut donc, en tous cas en partie, être attribuée à la présence d'une plus grande proportion de CNT dans ces échantillons. Il reste cependant possible, compte tenu de la faible intensité des pics associés à la phase ZSM-5, que cet échantillon contienne également une composante de silice-alumine amorphe.

III.2.4.2.c Caractérisation des composites (composites calcinés)

i. Effet de la calcination

Pour mieux comprendre la nature de ces échantillons composites, ils ont également été caractérisés après calcination. Comme mentionné plus haut, l'analyse thermique des nanotubes de carbone montre que leur décomposition thermique démarre vers 500°C. Les composites ont donc été calcinés à 500°C au lieu de 550°C (la température de calcination utilisée pour les autres matériaux). La Figure III-15 montre les courbes d'analyse thermique du composite ZSM-5/CNT-0,3g, avant et après calcination à 500°C. Pour l'échantillon calciné à 500°C, après une première perte de masse en dessous de 100°C et donc liée à l'élimination d'eau adsorbée, la masse reste constante jusqu'à environ 600°C, et, au delà de cette température, la masse chute brusquement, indiquant le début de décomposition thermique des nanotubes. Cette analyse confirme que les nanotubes sont bien, en tous cas pour partie, conservés après une calcination à une température de 500°C.

Cependant, la teneur en CNT déterminée à partir de ces résultats est, pour les deux échantillons composites (voir Tableau III-6), plus faible dans la forme calcinée que dans la forme non-calcinée, alors qu'elle devrait augmenter du fait de l'élimination du template TPA^+ lors de la calcination à 500°C. Ceci indique que, malgré le choix d'une température de calcination plus modérée, les nanotubes ont été partiellement décomposés lors du traitement thermique à 500°C.

Composites	%CNT	m_{CNT}/m_{SiO2}*	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2.g^{-1}$)	S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)
CNT			239	114	74
ZSM-5-500°C			512	22	352
0,8 ZSM-5-500 + 0,2 CNT			487*	75*	
ZSM-5/CNT-0,2g	32,5	0,69	-		-
ZSM-5/CNT-0,2g-500°C	18,4	0,23			
ZSM-5/CNT-0,3g	40,9	1,09	-		-
ZSM-5/CNT-0,3g-500°C	24,3	0,31	732	121	394

**valeurs théoriques de surface du composite (moyennes pondérées des surfaces de composantes)*

Tableau III-7 : caractéristiques des composites ZSM-5-CNT calcinés à 500°C

Pour évaluer plus précisément la proportion de CNT décomposés lors de la calcination, on peut déterminer le rapport de masse entre silice (masse finale de l'échantillon après ATG) et CNT (perte de masse entre 500 et 800°C sur la courbe ATG) pour les composites avant et après calcination. On constate que la proportion de CNT décomposés lors de la calcination est élevée (près des deux tiers). D'autres méthodes d'élimination du template TPA^+ devront donc être envisagées pour préserver intégralement les nanotubes de carbone tels que la détemplation par effet Fenton ou électro-Fenton [8, 9].

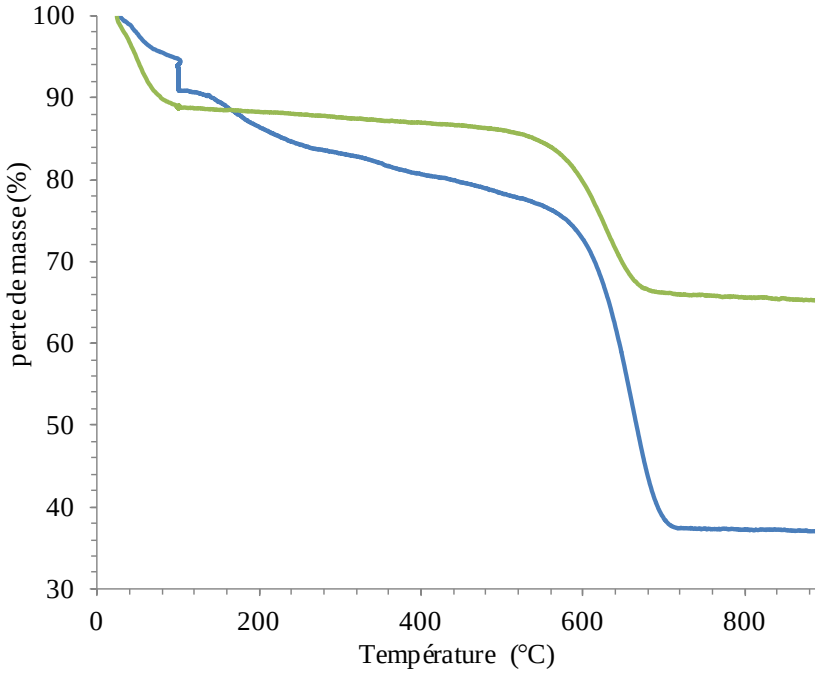


Figure III-15 : courbes d'analyse thermique du composite ZSM-5/CNT-0,3g ; en bleu : échantillon non-calciné ; en vert : échantillon calciné à 500°C.

ii. Caractérisation des composites calcinés à 500°C

Même si les nanotubes de carbone sont partiellement décomposés par la calcination, ils restent présents dans les matériaux calcinés à 500°C qui peuvent donc bien être considérés comme des composites. La texture du composite ZSM-5/CNT-0,3g-500°C a été étudiée par physisorption N_2. L'isotherme d'adsorption-désorption de cet échantillon est tracée sur la Figure III-16. La comparaison avec l'isotherme d'adsorption de l'échantillon de nanoparticules de zéolithe montre une nette modification de la porosité par la présence des nanotubes de carbone. Les valeurs des surfaces (surfaces totale, externe et microporeuse) reportées dans le Tableau III-7 confirment ces différences avec une nette augmentation de la surface externe et de la surface totale par rapport aux nanoparticules de ZSM-5 seules. Si l'on compare les surfaces du composite avec les surfaces pondérées de chaque composante (Tableau III-7), l'effet est encore plus marqué. La formation des nanoparticules de zéolithe en présence des nanotubes de carbone permet donc d'accroitre considérablement leurs surfaces externe et mésoporeuse et donc d'améliorer leurs propriétés en tant que catalyseur. Par ailleurs, la surface microporeuse du composite est du même ordre de grandeur que celle de la ZSM-5, ce qui confirme la nature zéolithique (ou pré-zéolithique) de la phase aluminosilicique dans cet échantillon.

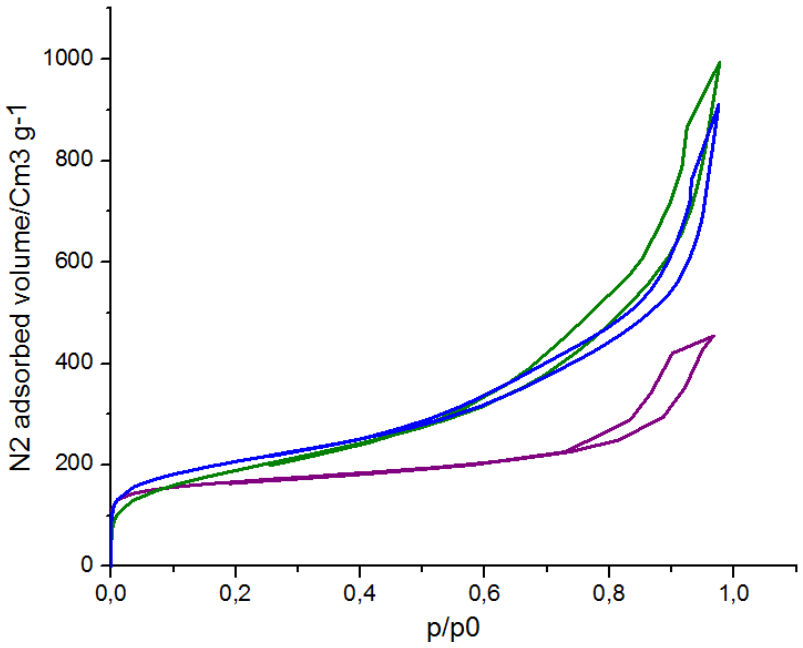


Figure III-16 : isothermes d'adsorption désorption de N_2 : de l'échantillon de nanoparticules de ZSM-5 (courbe violette), de l'échantillon ZSM-5/CNT-0,3g calciné à 500°C (courbe bleue) et de l'échantillon ZSM-5/CNT-0,3g calciné à 700°C (courbe verte)

La RMN ^{27}Al MAS a été utilisée pour déterminer la localisation des atomes d'aluminium dans ces échantillons et déterminer la proportion d'aluminium tétraédrique. Le

spectre RMN de l'échantillon ZSM-5/CNT-0,3g-500°C ainsi que celui d'une zéolithe de référence ayant un rapport Si/Al similaire sont représentés sur la Figure III-17. Tout comme celui de la zéolithe ZSM-5 de référence, le spectre de l'échantillon composite contient majoritairement de l'aluminium en coordinence tétraédrique. La quantification de l'aluminium en coordinence tétraédrique (voir chapitre II.4.3.3 pour le mode opératoire) indique un rapport $Si/Al_{Td}=100$, ce qui est cohérent avec les rapports Si/Al_{Td} déterminés pour les nanoparticules de ZSM-5 par cette même méthode (voir chapitre II.4.3.3). L'analyse RMN ^{27}Al de l'échantillon composite, tout comme l'analyse par physisorption de cet échantillon confirme la nature zéolithique (ou pré-zéolithique) sa phase aluminosilicique.

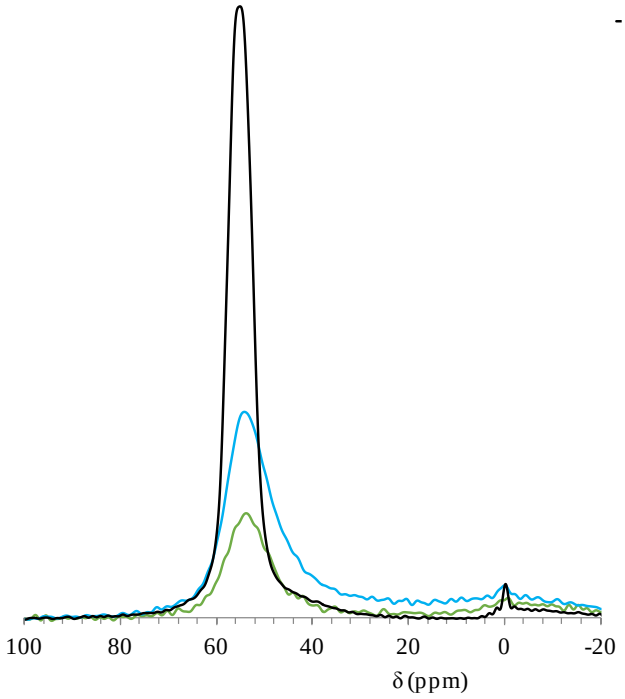


Figure III-17 : spectres RMN ^{27}Al MAS du composite ZSM-5/CNT-0,3g après calcination à 500°C (courbe verte) et à 700°C (courbe bleue). Le spectre d'une ZSM-5 commerciale (Si/Al=42,5) (courbe noire) est également montré pour comparaison.

iii. Calcination à 700°C, vers des nanotubes de zéolithe ?

Pour mieux comprendre la texture de la composante aluminosilicique des composites, le composite ZSM-5/CNT-0,3g calciné à 500°C a été calciné une seconde fois jusqu'à 700°C. Préalablement à cette calcination, un échange ionique a été réalisé de manière à substituer les protons des sites acides par des cations Na^+. En effet, une calcination à 700°C de la forme acide d'une zéolithe conduit généralement à la perte d'une partie de son acidité de Brønsted par déshydroxylation. C'est pour cette raison que nous avons préféré employer la forme sodium, plus stable thermiquement [10].

Protocole d'échange ionique

0.2g de poudre de composite sont ajoutés à 150mL d'une solution de nitrate de sodium (1 mol.L^{-1}). Le mélange est agité pendant 2 heures à température ambiante. La phase solide est ensuite récupérée par centrifugation à 11000 tr/min, lavée, séchée à l'étuve (60°C – 14h) et calcinée (en four à moufle sous air à 550°C pendant 4h avec une rampe de 1.5°C.min^{-1}).

La Figure III-18, montre une photo de l'échantillon ZSM-5/CNT-0,3g-500°C avant et après calcination à 700°C. L'échantillon, qui est initialement noir du fait de la présence des nanotubes de carbone devient blanc après calcination, ce qui traduit l'élimination de ces derniers lors de la calcination à 700°C. Ce résultat est en accord avec la courbe d'analyse thermique du CNT qui montre une perte de masse de 95% à 700°C (Figure III-12, p144). Sur la base de la teneur initiale en CNT de l'échantillon ZSM-5/CNT-0,3g (soit 40,9%, voir Tableau III-6), l'échantillon calciné à 700°C est donc essentiellement (à 97,5 %) composé de silice-alumine (sous forme de ZSM-5 et aussi probablement sous forme de silice-alumine amorphe).

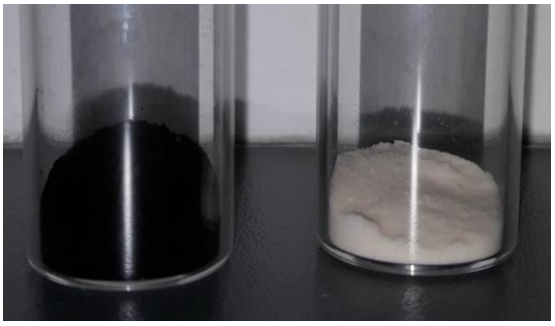


Figure III-18 : photographie de l'échantillon ZSM-5/CNT-0,3g après calcination à 500°C (à gauche) et après calcination à 700°C (à droite)

La Figure III-19 montre les diffractogrammes des deux échantillons composite après calcination à 700°C. Le diffractogramme de la zéolithe seule (calciné à 500°C) est également montré pour comparaison. La présence des pics caractéristiques de la ZSM-5 calcinée sont bien visibles sur les diffractogrammes des deux composites. On note également la présence pics larges qui indiquent la présence d'une phase amorphe. Etant donné que les échantillons calcinés à 700°C sont constitués à plus de 97% de silice-alumine, cette phase amorphe est nécessaire de type aluminosilicique.

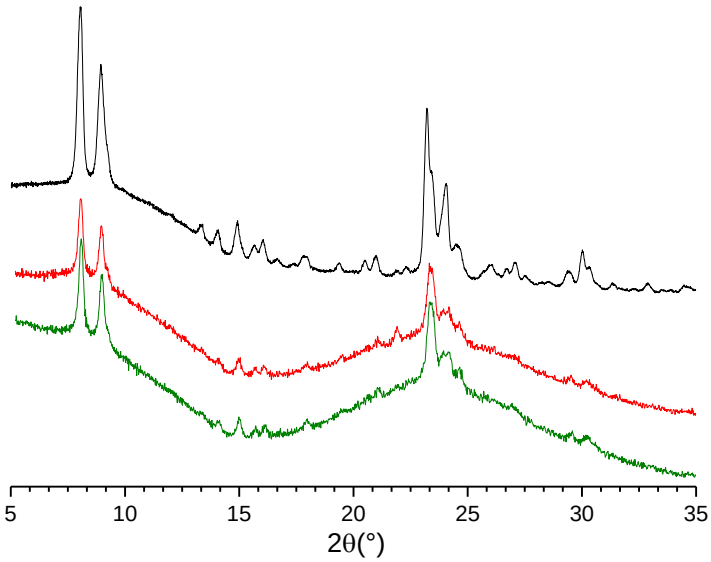


Figure III-19 : diffractogrammes des deux composites après calcination à 700°C : en rouge ZSM-5/CNT-0,2g ; en vert ZSM-5/CNT-0,3g. La courbe noire est le diffractogramme de la zéolithe seule, après calcination à 550°C

L'isotherme d'adsorption de N_2 de l'échantillon ZSM-5/CNT-0,3g-700°C (Figure III-16, courbe verte) est caractéristique d'un échantillon présentant une micro- et une mésoporosité élevée. Les valeurs des surfaces totales, externes et microporeuse des échantillons ZSM-5/CNT-0,3g-700°C et ZSM-5/CNT-0,2g-700°C (Tableau III-8) confirment la formation d'un matériau de surface spécifique élevée et présentant à la fois une microporosité et une surface externe importante. La surface spécifique des nanotubes calcinés à 700°C, également reportée dans le Tableau III-8 est relativement faible. Compte tenu que l'échantillon calciné à 700°C est constitué à plus de 97% de silice-alumine, on peut négliger leur contribution à la surface totale. La surface totale des composites après calcination à 700°C est similaire à celles des composites calcinés à 500°C mais on observe une augmentation de la surface externe, et une diminution de la surface microporeuse.

Composites	**S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)**	**S_{ext} ($m^2.g^{-1}$)**	**S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)**
CNT-700°C	24,3	-	-
ZSM-5/CNT-0,2g-700°C	697	165	237
ZSM-5/CNT-0,3g-500°C	732	121	394
ZSM-5/CNT-0,3g-700°C	670	172	225

Tableau III-8 : surfaces spécifiques, externes et microporeuses des composites calcinés à 500 et 700°C

La Figure III-20 montre des clichés TEM de l'échantillon ZSM-5/CNT-0,3g-700°C. On distingue nettement deux composantes : d'une part, des nanoparticules et d'autre part, des nanotubes. Un agrandissement sur certaines des nanoparticules met en évidence la présence

de franges caractéristiques de la ZSM-5 (voir zone encadrée en rouge sur la Figure III-20. L'observation de nanotubes à cette température de calcination indique qu'il s'agit de nanotube de zéolithe (ou de pré-zéolithe) formés en solution par dépôt sur les nanotubes de carbone. Ces nanotubes sont probablement à l'origine de la surface externe et mésoporeuse élevée des composites après calcination à 700°C. L'analyse de cet échantillon par RMN ^{27}Al (voir Figure III-17) confirme que la calcination à 700°C n'a pas modifiée la coordinence de l'aluminium. Les propriétés acides de la zéolithe ont donc été préservées.

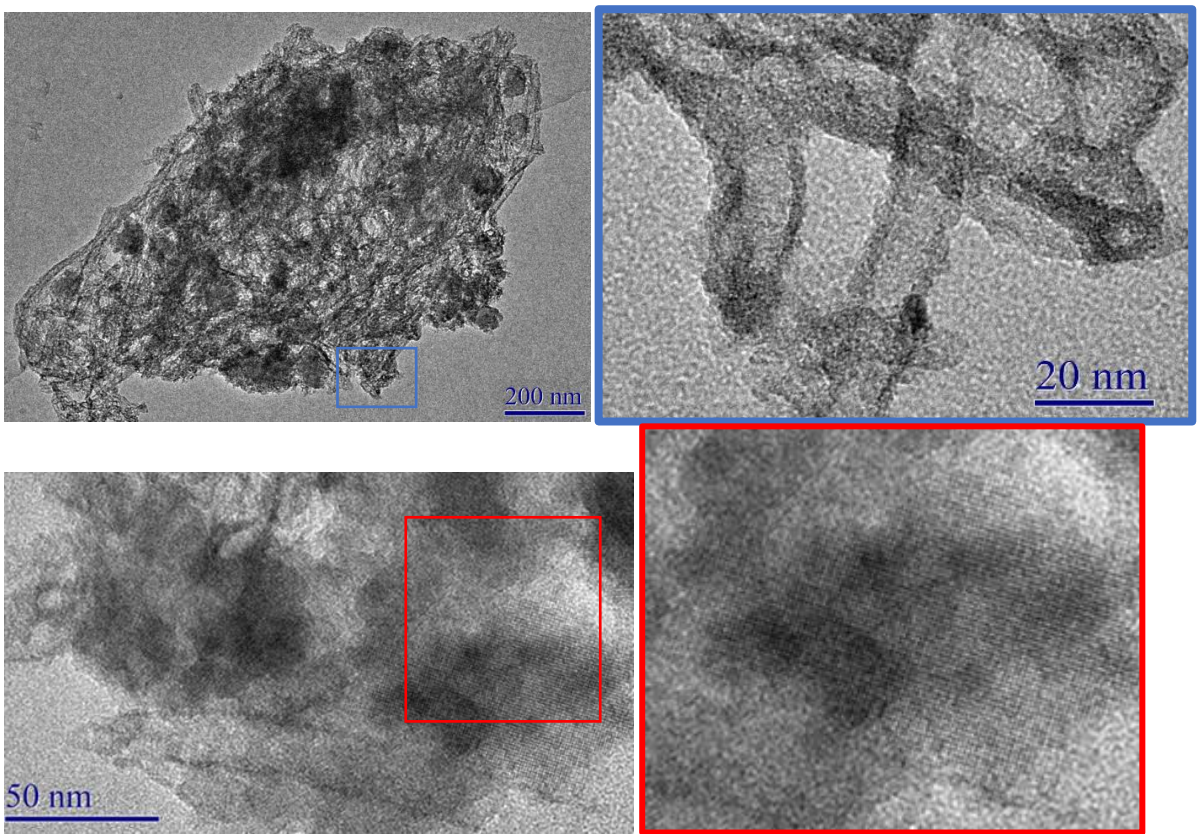


Figure III-20 : clichés TEM de l'échantillon ZSM-5/CNT-0,3g-700°C. Les zones encadrées à gauche correspondent à des agrandissements des clichés de droite

Des caractérisations complémentaires, en particulier sur les propriétés acides de ces matériaux seraient nécessaires pour mieux comprendre leur nature mais elles n'ont pas pu être réalisées faute de temps

III.2.4.3. Conclusion

Les nanotubes de carbone sont les supports conduisant aux résultats les plus prometteurs pour la synthèse directe de composites à base de zéolithe ZSM-5. Leur présence ne semble pas modifier profondément la cinétique de formation des particules de zéolithe, en tous cas pour le rapport Si/Al le plus élevé. La caractérisation des matériaux obtenus à partir

d'un rapport Si/Al_{sol}=40 ont mis en évidence la formation de matériaux composites présentant une surface spécifique plus élevée que celle de la zéolithe seule. L'analyse de isothermes de physisorption a permis de confirmer la bimodalité de la porosité de ces matériaux avec une contribution microporeuse issue du cœur zéolithe (ou prézéolithe) et une surface externe élevée qui indique une croissance des particules de zéolithe sur les nanotubes de carbone. La présence d'une couche de zéolithe (ou de prézéolithe) à la surface des nanotubes a été mise en évidence par l'étude TEM des composites après calcination à 700°C. La coordinence tétraédrique des atomes d'aluminium dans ces matériaux a été mise en évidence par RMN ^{27}Al MAS. Des études complémentaires seraient nécessaires pour optimiser ces synthèses et étudier les propriétés acides de ces matériaux.

Les nanotubes de carbone étant les supports les plus prometteurs pour la synthèse de nanoparticules de zéolithe supportées, une étude préliminaire a été réalisée sur la synthèse directe de nanoparticules de zéolithe beta supportées sur CNT. Les résultats préliminaires obtenus sont prometteurs puisqu'ils confirment la cristallisation de la phase beta et montrent la formation de particules nanométriques de zéolithe sur la surface des nanotubes (Figure III-21)

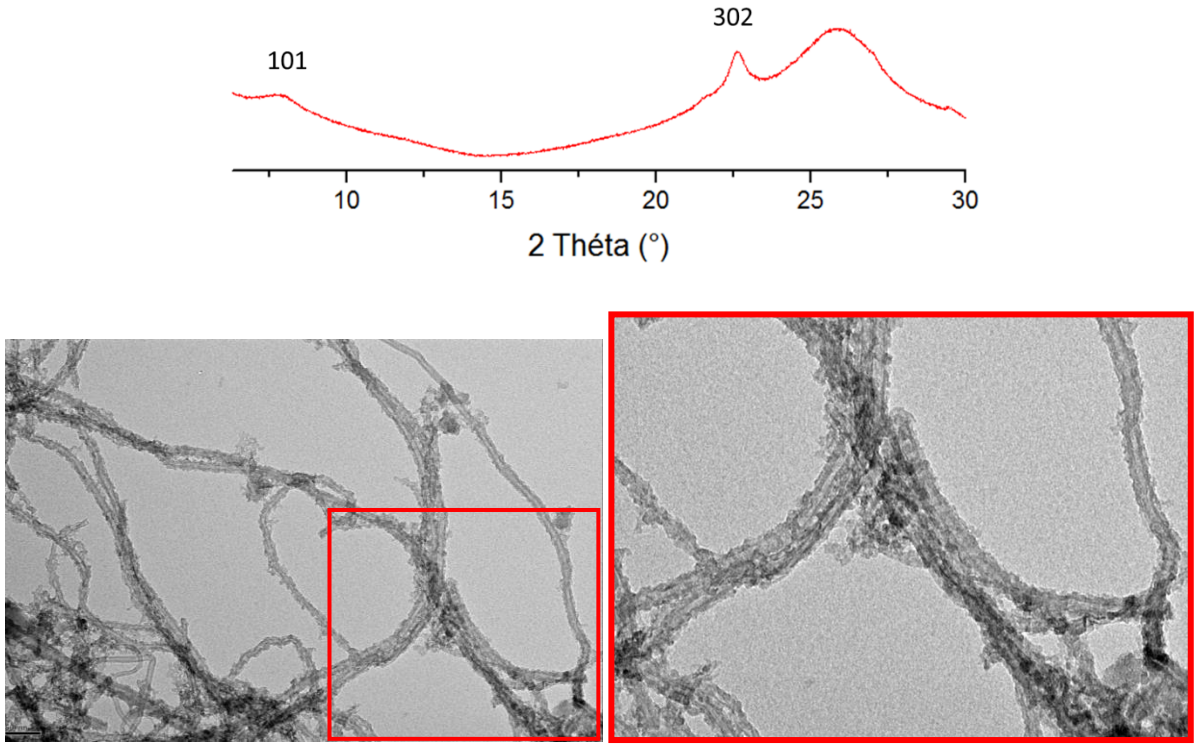


Figure III-21 : composite beta-CNT (0.14g de CNT pour 10g de suspension précurseur de zéolithe (R=5 ; 90°C 133h); diffractogramme X (en haut) et clichés TEM (en bas)

III.2.5 Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié la synthèse directe de nanoparticules de zéolithes ZSM-5 en présence d'un support. Les supports qui ont été testés sont l'alumine-α, l'alumine-γ, la zircone monoclinique, et les nanotubes de carbone. La présence de ces supports dans la solution de synthèse des nanoparticules a eu des effets différents selon le support :

Dans le cas des deux alumines, leur présence dans la solution de synthèse a conduit à une inhibition de la cristallisation de la zéolithe que nous avons attribuée à une augmentation de la teneur en aluminium dissout (du fait de la dissolution des alumines dans les conditions de synthèse des zéolithes). Cette augmentation de la teneur en aluminium de la solution de synthèse est particulièrement néfaste pour la synthèse des nanoparticules de ZSM-5 puisque les études réalisées dans le chapitre II ont montré qu'elle conduisait à une augmentation des temps de cristallisation. La synthèse de nanoparticules de ZSM-5 sera probablement difficile sur ces supports mais d'autres synthèses de nanoparticules de zéolithe (beta ou faujasite) devraient être possibles.

Dans le cas de la zircone, la cristallisation de la zéolithe semble n'être pas ou peu ralentie par la présence du support et les caractérisations de matériaux formés indiquent la présence de particules de zéolithe dans les échantillons. L'analyse de la porosité des échantillons composites révèle la présence d'une microporosité ce qui confirme la formation d'un matériau zéolithique. Cependant la surface microporeuse développée reste plus faible qu'attendue par rapport à la teneur en silicium ce qui indique qu'une partie du silicium est probablement sous forme de silice-alumine amorphe. L'obtention de composites zéolithe-zircone bien cristallisés nécessiterait une optimisation des protocoles de synthèse mais semble tout à fait réalisable.

Les nanotubes de carbone sont les supports qui ont conduit aux résultats les plus satisfaisants. Dans le cas des échantillons synthétisés avec la teneur la plus faible en aluminium dans la solution de synthèse ($Si/Al_{sol}=100$), des échantillons présentant une composante zéolithique importante et bien cristallisée ont été obtenus. L'étude a donc été poursuivie en utilisant une solution de synthèse avec une teneur plus élevée en aluminium ($Si/Al_{sol}=40$) et des conditions de traitement hydrothermal plus sévères. Dans ces conditions, des matériaux composites zéolithe-CNT sont également obtenus mais avec une cristallinité plus faible de la phase zéolithique. Malgré cette faible cristallinité, les autres caractérisations (physisorption de N_2 et RMN ^{27}Al) indiquent, pour la phase silice-alumine, des propriétés

proches de celles d'une zéolithe, ce qui est prometteur. Des expériences complémentaires, en particulier de mesure d'acidité et de microscopie électronique, seraient nécessaires pour mieux caractériser ces matériaux. La préparation de composites ZSM-5-CNT à teneur élevée en aluminium semble tout a fait réalisable et conduit à des matériaux zéolithiques avec des propriétés de texture (surfaces externe et mésoporeuse élevées) très intéressantes pour des applications en catalyse.

III.3. Préparation des composites par hétérocoagulation

III.1.1 Objectifs

Dans cette partie du chapitre, les composites à base de zéolithe sont préparés par hétérocoagulation, c'est à dire via une attraction électrostatique entre deux types de particules présentant des charges de surface de signes opposés. Le choix du partenaire des zéolithes dans l'hétérostructure est donc d'abord défini par la valeur de son PCN. Pour garder l'aspect colloïdal des suspensions de zéolithe, les composites seront préparés en utilisant des zéolithes non calcinées pour lesquelles un point de charge nulle assez faible (voisin de celui d'une silice) est attendu. Il est donc nécessaire que le second constituant du composite présente un PCN élevé pour garantir l'existence d'un domaine de pH à l'intérieur duquel les interactions électrostatiques entre particules de zéolithe et du second constituant seront attractives. De plus, le matériau choisi doit présenter des tailles des particules similaires à celles des zéolithes ainsi qu'une stabilité chimique et thermique compatible avec son utilisation comme support catalytique. La famille des alumines répond à ces conditions et parmi elles, l'alumine γ est très exploitée en tant que catalyseur et support de phase active. Pour la préparation de suspensions colloïdales par hétérocoagulation, nous avons utilisé son précurseur direct, la boehmite, γ-AlOOH. En effet, la transformation topotactique de la boehmite en alumine γ nous permet de conserver la taille et la forme des particules après traitement thermique. Les conditions opératoires de l'hétérocoagulation (pH et quantités de chaque composante) doivent être choisies pour obtenir un support solide présentant une surface spécifique importante et une bonne accessibilité des deux composantes pour le dépôt ultérieur de la phase métallique.

III.1.2 Caractéristiques individuelles des suspensions colloïdales des deux composantes

III.1.2.1. Synthèse de nanoparticules de boehmite

Nous avons choisi de synthétiser des nanoparticules de boehmite plaquettaires suivant la méthode de Jolivet et al.[11] en utilisant soit un mode de chauffage convention (à l'étuve) soit un mode de chauffage en micro-onde.

Protocole de synthèse

Une solution de nitrate d'aluminium 0.1M est préparée par dissolution de 7.5g d'Al(NO$_3$)$_3$.9H$_2$O dans 200 mL d'eau distillée. Le pH initial de 3 est porté à 10 par ajout d'une solution de soude à 1M (environ 68mL). La suspension obtenue est ensuite, soit mise à l'étuve à 95°C pendant 7 jours, soit chauffée par mode micro-onde pendant 2 h à différentes températures (120°C; 150°C et 180°C). En fin de synthèse le pH est voisin de 11 pour toutes les préparations. Les particules sont récupérées par centrifugation (9000 tours/min pendant 10 min) et lavées plusieurs fois à l'eau. Une partie est séchée pour les caractérisations.

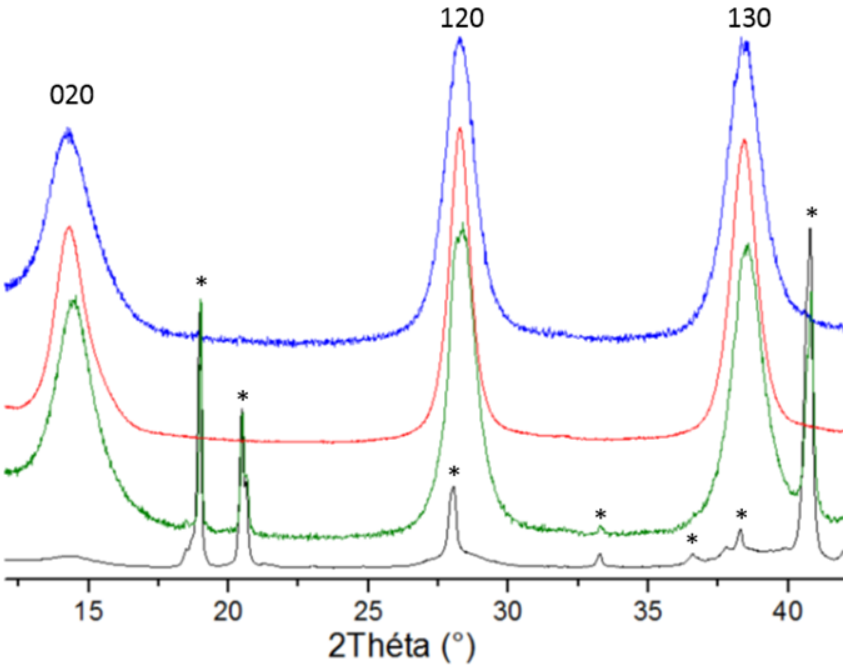


Figure III-22 Diffractogrammes des rayons X des synthèse de boehmite à l'étuve (courbe bleue) et au microonde (180°C-2h : courbe rouge, 150°C-2h : courbe verte, 120°C-2h : courbe noire). Indexation selon les fiche ICDD de la boehmite : 01-083-1505 et de la bayerite (astérisques): 00-020-0011.

La Figure III-22 regroupe les diffractogrammes des quatre synthèses mentionnées ci-dessus. La phase cristallisée à l'étuve correspond bien à la structure boehmite, ce qui

concorde avec les travaux de l'équipe Jolivet et al[11]. Des températures supérieures et des temps plus courts ont été appliqués pour le chauffage micro-onde et on observe, pour les température de 120 et 150 °C, la présence d'une phase cristalline supplémentaire dont les pics correspondent à la bayerite $Al(OH)_3$. L'obtention de la boehmite pure à plus haute température est en accord avec l'étude de Quirino et al. qui montrent qu'un chauffage rapide et à haute température favorise la formation de la boehmite [12]. La détermination des tailles de cristallites par l'équation de Scherrer sur le pic de Bragg (020) donne des épaisseurs assez similaires entre toutes les synthèses de l'ordre de 6-7 nm (Tableau III-9). Le premier pic purement (h0l) du diffractogramme est mélangé avec un autre pic et la détermination de la largeur des particules de boehmite à partir du diffractogramme n'est pas directe. Les observations de microscopies, bien que compliquées par la stabilité de la boehmite sous le faisceau sont plus riches en renseignements.

Conditions	**DRX**	**DLS**	**TEM**	
	(020)		Epaisseur	f. latérale
95°C – 7 jours	6 nm	1400 nm	4 nm	19 nm
120°C – 2h		800 nm	-	
150°C – 2h	7 nm	830 nm	4 nm	22 nm
180°C – 2h	7 nm	680 nm	4 nm	25 nm

Tableau III-9 Caractérisations des synthèses de boehmite.

Pour les trois synthèses, la morphologie des particules de boehmite observée par microscopie électronique en transmission (voir Figure III-23) est clairement anisotrope. Nous observons des agrégats de particules plaquettaires à base losange et dont l'épaisseur peut être estimée en recherchant des particules posées sur la tranche. Certaines de ces particules ont subi une étape de croissance par agrégation orientée comme décrit dans un article de Chiche et al [13]. Cette morphologie est celle généralement observée dans les condition de pH (pH = 11) pour lesquelles la croissance des faces basales (010) l'emporte sur celle des faces latérales (101) [11, 14]. Les tailles DLS (Tableau III-9) reflètent un état d'agglomération important des particules de boehmite même après dilution et plusieurs sonications. Bien que les tailles des cristallites (20 à 40 nm) soient dans la gamme visée pour l'hétérocoagulation avec les nanoparticules de zéolithe, l'état d'agglomération rend les nanoparticules de boehmite inutilisables pour former des hétérostructures à l'échelle nanométrique. Pour la suite des expériences d'hétérocoagulation et de préparation de catalyseur, nous avons opté pour la redispersion d'une boehmite commerciale.

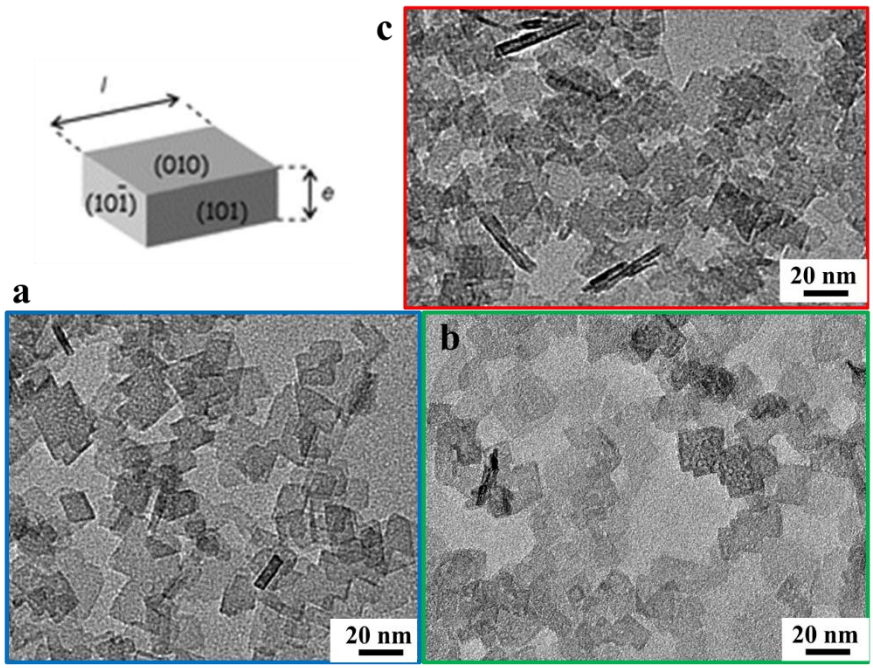


Figure III-23 Cliché de TEM des synthèses de nanoparticules de boehmite (a ; synthèse en étuve, b ; synthèse microonde à 150°C – 2h, c ; synthèse microonde à 180°C – 2h) pH=11.

III.1.2.2. Redispersion de la boehmite PURAL SB3 (fournisseur : SASOL)

Protocole de redispersion

5 g Pural sont redispersé dans 45 mL d'une solution de HCl 0.12 M. La suspension est agitée à 1000 tr.min^{-1} pendant 2 h pour assurer une bonne dispersion de la poudre puis traitée aux ultrasons pendant 30 min. le pH après redispersion est de 1,7. La suspension est diluée selon le protocole d'hétérocoagulation proposé par la suite.

Un pH acide est utilisé pour la redispersion afin de charger suffisamment la surface de la boehmite pour assurer la stabilité colloïdale du système. Cependant, le solide n'est pas stable dans ces conditions d'acidité et une dissolution est envisageable à trop long termes. La diffraction des rayons X (Figure III-24) sur les suspensions formées, diluées puis séchées confirme que la structure de la boehmite est conservée. Les largeurs de pics sont très similaires à celles observées sur l'échantillon avant dispersion (une taille de cristallite de 4.5 nm est trouvée contre 4 nm avant dispersion en appliquant l'équation de Scherrer au pic (020)). La caractérisation de la suspension de boehmite par DLS indique une bonne stabilité colloïdale et un diamètre hydrodynamique de 40 nm.

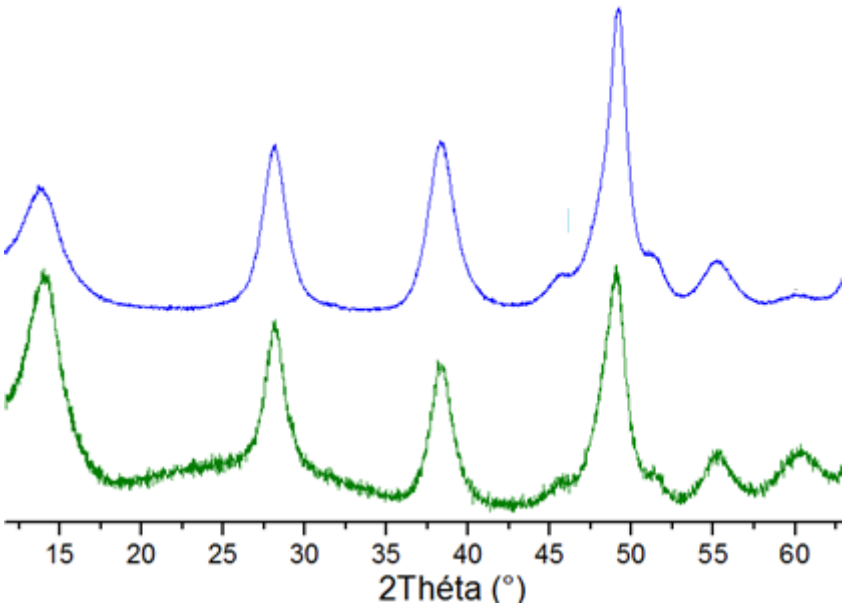


Figure III-24 Diffractogrammes des rayons X de la boehmite commerciale PURAL SB3 (courbe bleue) et de la PURAL SB3 redispercée dans HCl (0.12M) puis séchée (courbe verte). Fiche ICDD de la boehmite : 01-083-1505.

Pour observer l'état réel d'agrégation des particules dans la suspension nous avons eu recours à la cryo-microscopie électronique en transmission dont le principe est décrit dans l'annexe G.2. Sur le cliché de Cryo-TEM (Figure III-25.a) nous remarquons effectivement la bonne dispersion des nanoparticules de boehmite qui présentent, tout comme celles que nous avons synthétisées une morphologie plaquettaire. Pour s'assurer que la morphologie et la taille des particules est conservée lors de la transformation topotactique de la boehmite en alumine-γ nous avons réalisé une calcination de la boehmite dans des conditions identiques à celles utilisées pour éliminer le template des zéolithes (550°C pendant 4h avec une rampe de montée de 1.5°C/min). La caractérisation de l'échantillon calciné par diffraction confirme la formation d'alumine-γ. Le cliché de microscopie (Figure III-25.b) de la boehmite calcinée montre que la structure plaquettaire de particules de boehmite est conservée après calcination. Il met également en évidence, comme attendu, une agglomération des particules lors de cette étape.

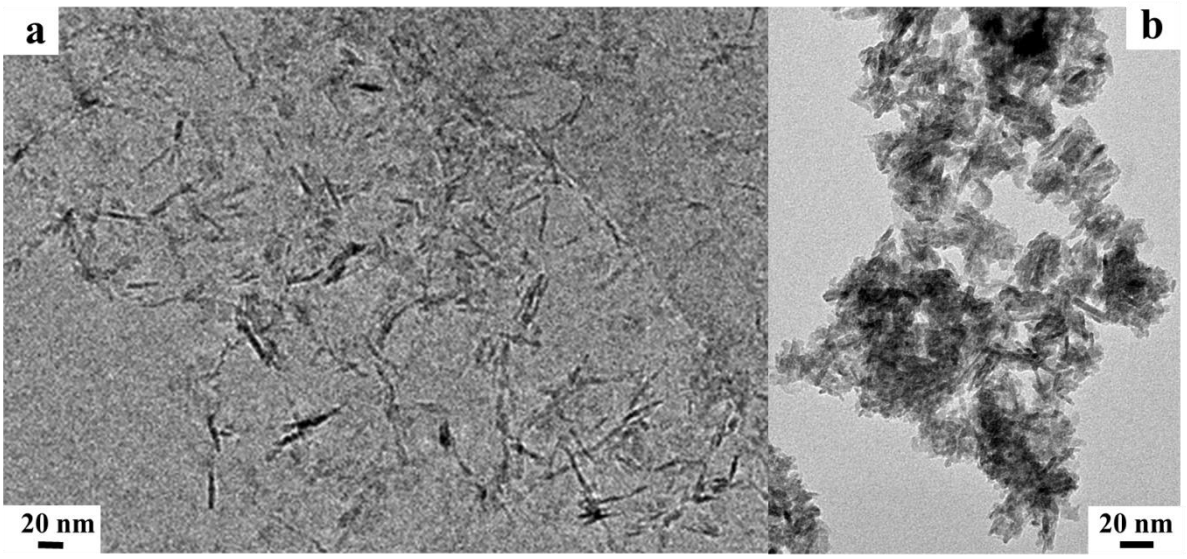


Figure III-25 Cliché de Cryo-TEM de la boehmite commerciale PURAL SB3 redispersée (a); cliché de l'alumine gamma obtenue par calcination de la boehmite commerciale PURAL SB3 (b).

III.1.2.3. Evolution du potentiel zêta et stabilité des sols avec le pH

La connaissance des potentiels zêta des deux sols impliqués dans l'hétérocoagulation et surtout de leur évolution avec le pH est nécessaire pour définir la gamme de pH optimale pour réaliser leur mélange.

La Figure III-26 montre l'évolution du potentiel zêta de la boehmite et de deux suspensions de zéolithes l'une de zéolithe ZSM-5 (Si/Al_{sol}=100, traitement hydrothermal à 66°C pendant 50h, voir§ II.4.3.2 pour les caractéristiques détaillées) ; l'autre de zéolithe beta Si/Al=13,6 taille des cristallites 10 nm, protocole de synthèse sans agitation, (voir le §II.5.2 pour les caractéristiques détaillées) en fonction du pH.

Le potentiel zêta de la suspension de SB3 s'annule vers pH=9 et est positif en dessous de cette valeur et négatif au dessus. Le PIE généralement proposé dans la littérature pour la boehmite est proche de 9 avec une variabilité selon la morphologie des particules utilisées [13]. L'annulation du potentiel à pH=9 est donc en accord avec les valeurs de PIE reportées dans la bibliographie. On considère généralement que les suspensions sont réellement stables pour une valeur absolue de potentiel zêta supérieure à 35 mV. Ceci correspond, pour la suspension de boehmite à des pH $\leq$ 6.

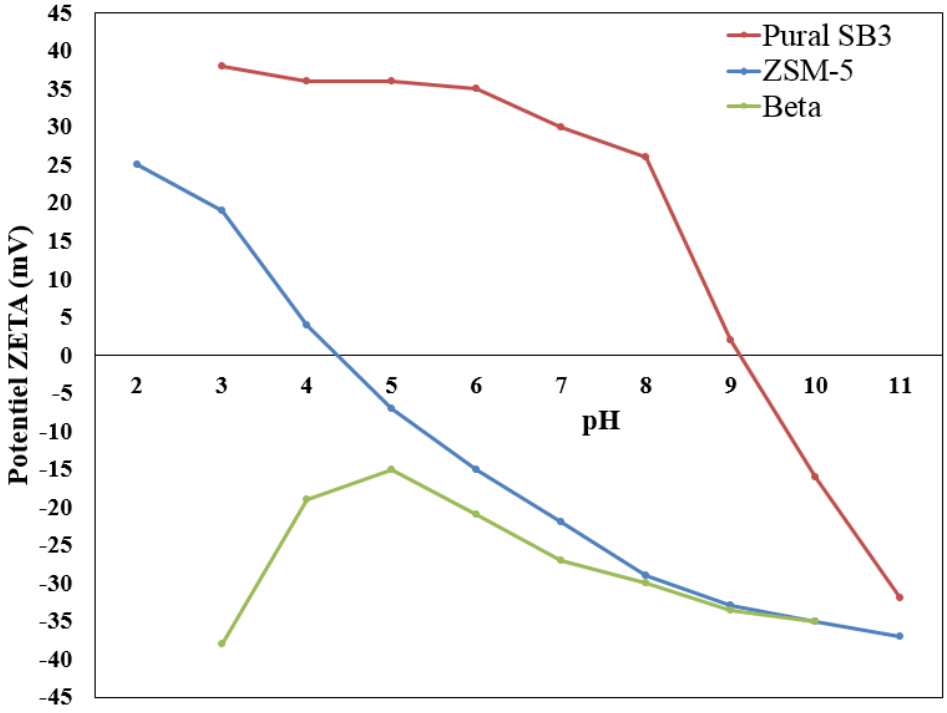


Figure III-26 Évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les différents matériaux utilisées pour l'hétérocoagulation entre boehmite et zéolithe.

Le potentiel zêta de la suspension de ZSM-5 s'annule vers pH=4,5 et est positif en dessous de cette valeur et négatif au dessus. L'évolution du potentiel zêta en fonction du pH de la suspension de ZSM-5 est donc proche de celle d'une silice. Cette valeur et l'allure générale de la courbe sont en accord avec les travaux de Maurer et al. qui ont mesuré un PIE d'environ 4,5 pour une suspension de zéolithe ZSM-5 Si/Al=39 non calcinée [15].

L'évolution du potentiel zêta de la suspension de zéolithe beta avec le pH de la solution est plus complexe puisqu'on n'observe pas de PIE et que le potentiel reste négatif sur tout le domaine de pH. Dans les suspensions colloïdales de zéolithe que nous étudions, les particules de zéolithe contiennent encore le template organique. De ce fait, on peut négliger le caractère poreux des particules de zéolithes et les assimiler à des particules denses de silice avec une substitution d'une partie des atomes de silicium de surface par des atomes d'aluminium. Cette substitution résulte en une charge de surface permanente et tend à abaisser le PIE [15]. L'allure différente des courbes potentiel zeta pH des deux zéolithes pourrait être due à des teneurs différentes en sites acides de surface. La zéolithe beta, dont les propriétés acides globales, sur échantillon calciné, sont nettement plus élevées que celles de la zéolithe ZSM-5 (voir chapitre II), pourrait porter une charge négative permanente de surface plus élevée qui expliquerait l'absence de PIE pour cet échantillon dans le domaine de pH 2-10. Il serait intéressant d'étudier plus en détails l'origine de la forme inhabituelle de la courbe

potentiel zêta pH des particules de zéolithe beta mais cela dépasse les objectifs de ce travail.

pH	7	8	8.5	9	10
DLS (ZSM-5)	-	78 nm	-	68 nm	-
DLS (Beta)	100 nm	80 nm	60 nm	50 nm	35 nm

Tableau III-10 : évolution des diamètres hydrodynamiques des particules de zéolithes beta et ZSM-5 en fonction du pH.

La Figure III-26 met clairement en évidence une gamme de pH, comprise entre pH≈5 et pH≈8 où les suspensions des particules de zéolithe et celles de boehmite ont de potentiels zêta opposés. Cependant, dans ce domaine de pH, les potentiels zêta des particules de zéolithe sont plus faibles, en valeur absolue que la valeur de 35 mV communément acceptée comme la valeur minimale pour une suspension stable. Des mesures de DLS ont donc également été réalisées sur les suspensions de nanoparticules de zéolithe à différent pH afin d'étudier leur stabilité en fonction du pH. Les valeurs sont reportées dans le Tableau III-10. Pour les deux zéolithes, le diamètre hydrodynamique des particules diminue avec l'augmentation du pH, ce qui traduit une désagglomération des particules à pH élevé. Les tailles DLS mesurées dans le domaine de pH 7-8,5 indiquent une agglomération modérée des particules de zéolithe.

En résumé, les particules de boehmite sont stables en suspension à un pH inférieur ou égal à 6, alors que les zéolithes doivent être placées à un pH d'au moins 9 pour être suffisamment désagglomérées. Pour les expériences d'hétérocoagulation, nous avons fait le choix de partir de suspensions de chaque matériau à son pH minimal de stabilité, soit un pH de 6 pour la suspension de boehmite et un pH de 9 pour les suspensions de zéolithe. Le pH résultant serait forcément compris entre ces deux valeurs et donc situé entre les PIE des deux oxydes, c'est à dire dans la gamme de pH ou les deux oxydes présentent des charges de surface opposées (charge de surface positive pour la boehmite et négative pour les zéolithes).

III.1.3 Préparation des composites zéolithe-boehmite par hétérocoagulation et co-malaxage

Pour la préparation des composites par hétérocoagulation, nous avons cherché à produire des hétérosuspensions de zéolithe-boehmite à différentes teneurs afin d'étudier l'influence de la composition du mélange sur la composition des hétéroagrégats et sur la stabilité des suspensions formées.

Des composites de référence, ont également été préparés par co-malaxage de particules de boehmite et de zéolithe micrométriques commerciales (Si/Al=20,5, fournisseur

Alfa-Aesar), c'est-à-dire un protocole similaire à la première étape de préparation d'extrudés. Les détails des protocoles expérimentaux sont donnés ci-dessous

Protocole de préparation du composite par hétérocoagulation (composite nanométrique)

Avant chaque test, les suspensions sont diluées à la concentration fixée, soit 10 g.L^{-1} pour la suspension de zéolithe et 1.2 , 10, 12,5 ou 25 g.L^{-1} pour la suspension de boehmite. *Le pH des suspensions est ajusté par ajout de NaOH (1M) ou HCl (0.1M) jusqu'à atteindre pH 6 pour la boehmite et pH 9 pour les zéolithes. Une fois que le pH est stable (vérification et réajustement toutes les 2h), le mélange de volumes égaux des deux suspensions est réalisé par introduction goutte à goutte, sous forte agitation (800 tr/min) de la suspension la moins concentrée dans la plus concentrée (*Figure III-27*). L'hétérosuspension résultante est laissée au repos pendant 1h, puis centrifugée à basse vitesse de centrifugation (9000 tr.min^{-1} pendant 15 min). Le séchage se fait à l'étuve (60°C) puis la calcination en four à moufle à 550°C pendant 4 h (1,5°C/min).*

Protocole de préparation du composite par co-malaxage (composite micrométrique[16]

Des masses de 0,7 g de boehmite et 0,3 g de zéolithe commerciale (Forme NH_4-BEA, Si/Al=20.5) sont mélangées à un volume minimum d'eau distillée (environ 1mL) de façon à obtenir une pâte. Cette pâte est ensuite homogénéisée par agitation mécanique pendant au moins 1min, puis séchée à l'étuve à T = 60 °C et calciné à 550 °C pendant 4 h (1,5°/min).

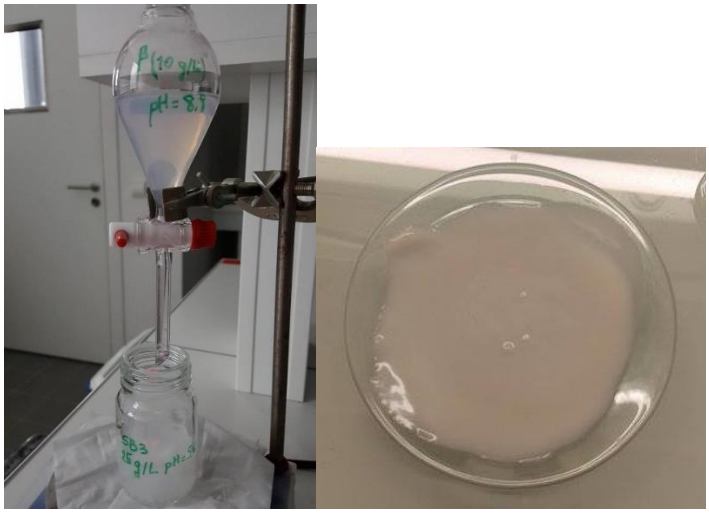


Figure III-27 à gauche : photographie du montage expérimental pour la préparation des hétérocoagulats pour une composition stœchiométrique70% boehmite-30% zéolithe beta : la suspension de zéolithe beta (pH=8,9 ; 10g/L) est placée dans l'ampoule à décanter, alors que la suspension de boehmite (pH=6 ; 25g/L) est placée dans le flacon et est agitée à 800 tr/min ; à droite photographie du composite préparé par co-malaxage des particules de zéolithe commerciales et des particules de boehmite SB3.

III.1.4 Composites BEA-SB3

III.3.1.1. Caractérisations des composites avant calcination

%massique de boehmite (sol)	0 %	11 %	50%	55 %	70 %	100 %
Potentiel Zêta (mV)	-24	-10	20	34	34	37
DLS (nm)	40	>1000	400	200	140	30
pH mélange	-	7.3	6.4	6.5	5.5	-
% réel en boehmite (DRX)	-	23%	65%	72%	75%	-

Tableau III-11 : Caractérisations des suspensions et des composites séchés

Les concentrations de boehmite en suspension (1.2g.L^{-1}, 10.L^{-1}, 12,5 et 25g.L^{-1}) pour une concentration de zéolithe beta de 10g.L^{-1} correspondent, pour un rendement total en hétérocoagulation à des hétérostructures Beta-SB3 respectivement à 11%, 50, 55% et 70% en masse de PURAL SB3. Il est à noter que nous étions limités par une concentration maximale de 25g.L^{-1} de boehmite car à partir de 30g.L^{-1} et à pH>5 les particules de boehmite se condensent et forment un gel inexploitable pour l'hétérocoagulation. Le Tableau III-11 regroupe les mesures faites sur les suspensions après hétérocoagulation. Le pH du mélange reste bien, pour toutes les compositions, dans la gamme où les deux matériaux sont de charges opposées ce qui est favorable à leur hétérocoagulation. Le potentiel zêta, qui est faible et de valeur négative pour l'hétérocoagulat pauvre en boehmite (Beta-SB3 à 11% en boehmite), est positif et d'une valeur similaire à celle de la suspension de Boehmite pour les hétérocoagulats avec les teneurs les plus élevées en boehmite (Beta-SB3 à 55% et 70% en boehmite) et prend une valeur positive mais faible pour la teneur intermédiaire (Beta-SB3 à 50 % en boehmite) L'augmentation du potentiel zêta, avec la teneur en boehmite, vers la valeur du potentiel zêta de la boehmite seule, est signe d'un recouvrement progressif de la surface de la zéolithe par les particules de boehmite. Les valeurs du diamètre hydrodynamique des hétérocoagulats sont également reportées dans le Tableau III-11 : il passe de 1 µm pour l'hétérocoagulat à 11% en boehmite, à 400 nm pour celui à 50% puis à 200 nm pour l'hétérocoagulat à 55% en boehmite et descend à 140 nm pour celui à 70% en boehmite. La valeur élevée du diamètre hydrodynamique de l'échantillon à 11% en boehmite est le signe d'une floculation qui est également facilement détectable à l'œil nu. Pour les suspensions à 55 et 70% en boehmite, des suspensions stables sont obtenues, ce qui est cohérent avec les valeurs de potentiel zêta de ces échantillons.

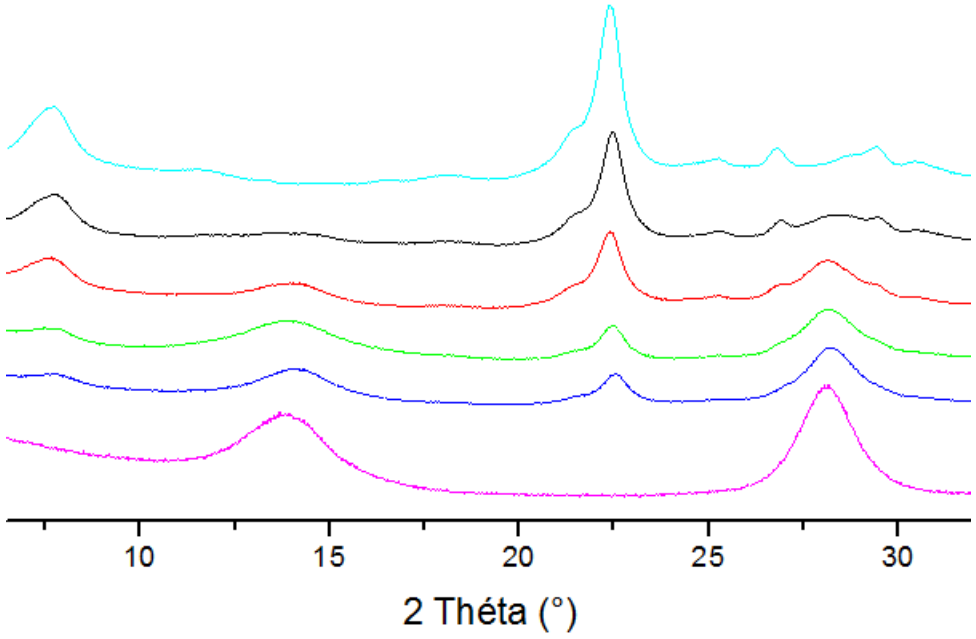


Figure III-28 Diffractogrammes de la zéolithe Beta (courbe turquoise) en plus des composites à 11%(courbe noire), 50%(courbe rouge), 55% (courbe verte), 70% (courbe bleue) et 100% (courbe rose) en masse de boehmite SB3.

Les diffractogrammes des composites sont regroupés dans la Figure III-28. Ces diffractogrammes confirment la présence des deux phases avec les pics caractéristiques de la boehmite à 2θ=14,5 et 27,8 et les principaux pics de la zéolithe beta à 7,8 et 22,1°. Les variations des intensités relatives des pics de la zéolithe beta et de la boehmite sont cohérentes avec la modification de la composition en solution du mélange. Un étalonnage à partir des diffractogrammes d'échantillons préparés par co-malaxage de SB3 et de zéolithe beta commerciale avec différentes compositions a été effectué (Annexe B.3) afin d'estimer les teneurs réelles en boehmite dans les composites à partir de leurs diffractogrammes. Les valeurs sont reportées dans le Tableau III-11. Les teneurs en boehmite évaluées à partir des diffractogrammes sont, pour la plupart des échantillons, sensiblement plus élevées que les teneurs attendues sur la base de la composition des deux suspensions. Ainsi, par exemple, pour l'échantillon préparé à partir d'une composition de la solution équivalente à 11% en boehmite, la teneur du composite est de 23%. Cela signifie que la boehmite est, pour ces trois compositions, le réactif en défaut pour l'hétérocoagulation et qu'une partie des nanoparticules de zéolithe est restée en suspension dans la solution. Par contre, pour le dernier composite, les compositions de la suspension et de l'hétérocoagulat sont identiques. Cette composition correspond donc probablement à la composition limite. Cette hypothèse est confirmée par le fait que l'hétérocoagulat préparé à partir de la composition en solution 50/50 a également une

composition à 70% de boehmite d'après l'analyse de son diffractogramme. Les hétérocoagulats ont donc dans ces conditions une teneur élevée en boehmite. D'après les travaux de Cerbelaud et al., la composition de l'hétérocoagulat est liée à la charge de surface des particules [17]. D'après ces travaux, il devrait donc être possible de moduler la composition des hétérocoagulats en jouant sur le pH final de suspension. Cela reviendrait, d'après les courbes de potentiel zêta reportées sur la Figure III-26, à augmenter le pH du mélange (pour diminuer la charge de surface de la boehmite) tout en le gardant inférieur à 8 pour ne pas trop approcher le point de charge nulle de la boehmite. De telles expériences n'ont pas été réalisées faute de temps et aussi parce que les compositions massiques des composites obtenus sans ajustement de pH sont adaptées à l'utilisation de ces composites comme supports de catalyseurs.

La Figure III-29 montre les clichés de cryo-TEM de composites obtenus pour différentes teneurs en boehmite dans la suspension. Comme attendu d'après les mesures de DLS et de potentiel zêta, le composite préparé à partir d'une teneur de 11% en boehmite se présente sous la forme d'agrégats de grande taille. On distingue deux composantes dans ces agrégats : d'une part des particules de forme allongée que l'on peut, sur la base du cliché cryo-TEM de la suspension de SB3 (Figure III-25, p163) attribuer aux particules plaquettaires de boehmite et, d'autre part, des particules de morphologie irrégulière que l'on peut associer aux particules de zéolithe beta. Les particules plaquettaires de boehmite semblent se placer entre les particules de zéolithe, en accord avec une hétérocoagulation entre les deux types de particules. Une représentation schématique de l'hétéroagrégat est donnée à droite du cliché TEM. Les deux hétéroagrégats obtenus pour des teneurs plus élevées en boehmite lors de l'hétérocoagulation ont des morphologies très semblables. Là encore, on distingue très clairement les particules plaquettaires de boehmite qui semblent regroupées pour former de particules secondaires isolées de plus grande taille. Il est assez difficile de voir les particules de zéolithe sur ces clichés. Sur la base de ces clichés et des analyses des suspensions colloïdales, on peut proposer que ces particules secondaires soient constituées d'une particule de zéolithe entourées de particules plaquettaires de boehmite. Il est intéressant de noter que l'interaction entre la particule de zéolithe et les particules de boehmite semble se faire par les facettes latérales des plaquettes de boehmite.

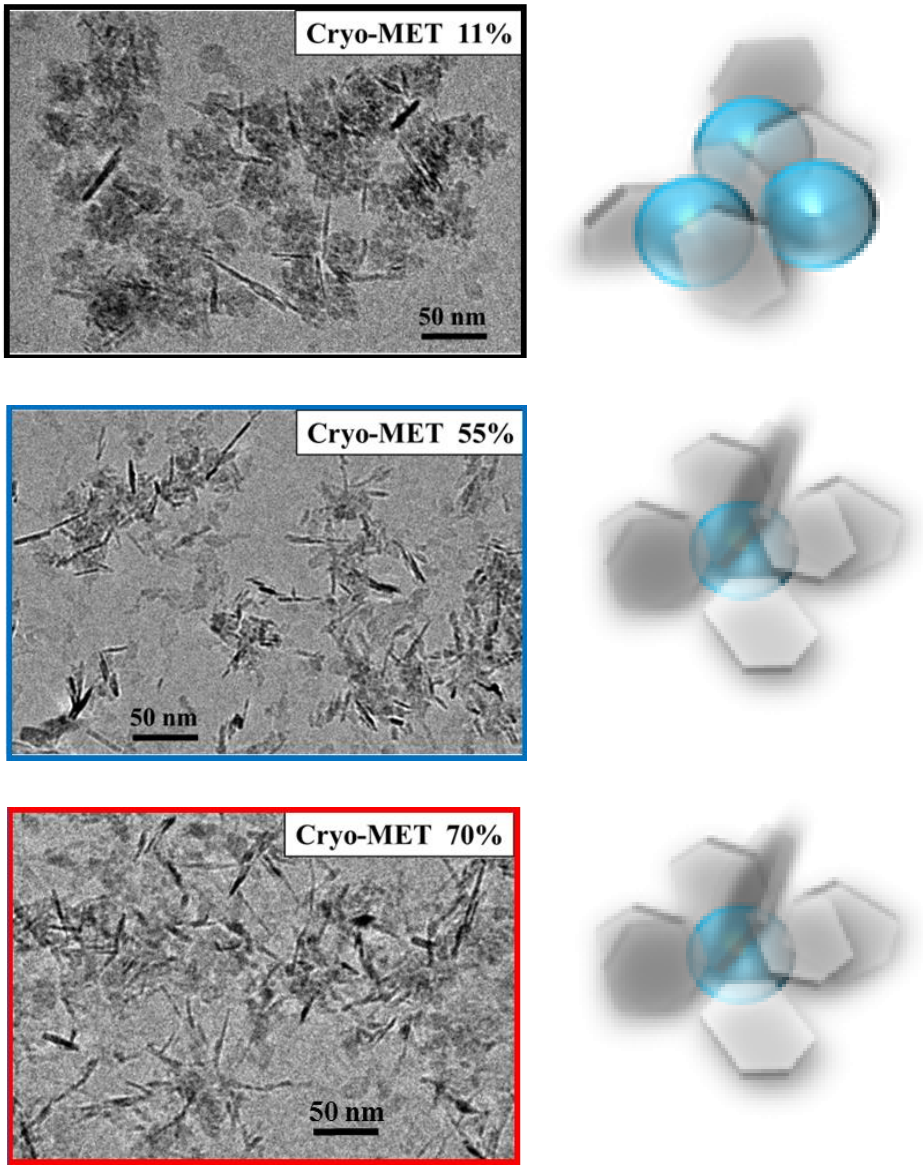


Figure III-29 : à gauche : Clichés de Cryo-MET des composites Beta-boehmite à 11%, 55% et 70% en masse de boehmite ; à droite représentation schématique des hétéroagrégats

La Figure III-30 montre un cliché TEM de l'échantillon composite à 70% en SB3 après séchage. Sur ce cliché, on distingue également des particules allongées qui sont similaires à celles observées sur les clichés de boehmite et peuvent donc être attribuées à cette composante. On observe également, des franges de réseau qui révèlent la présence des particules de zéolithe. Les particules plaquettaires de boehmite semblent effectivement entourer les particules de zéolithe. Ce cliché permet donc de confirmer l'hypothèse que nous avions faite sur la structure des composites à partir des clichés cryo-TEM (formation de particules secondaires constituées d'un cœur de zéolithe et d'une couronne d'alumine).

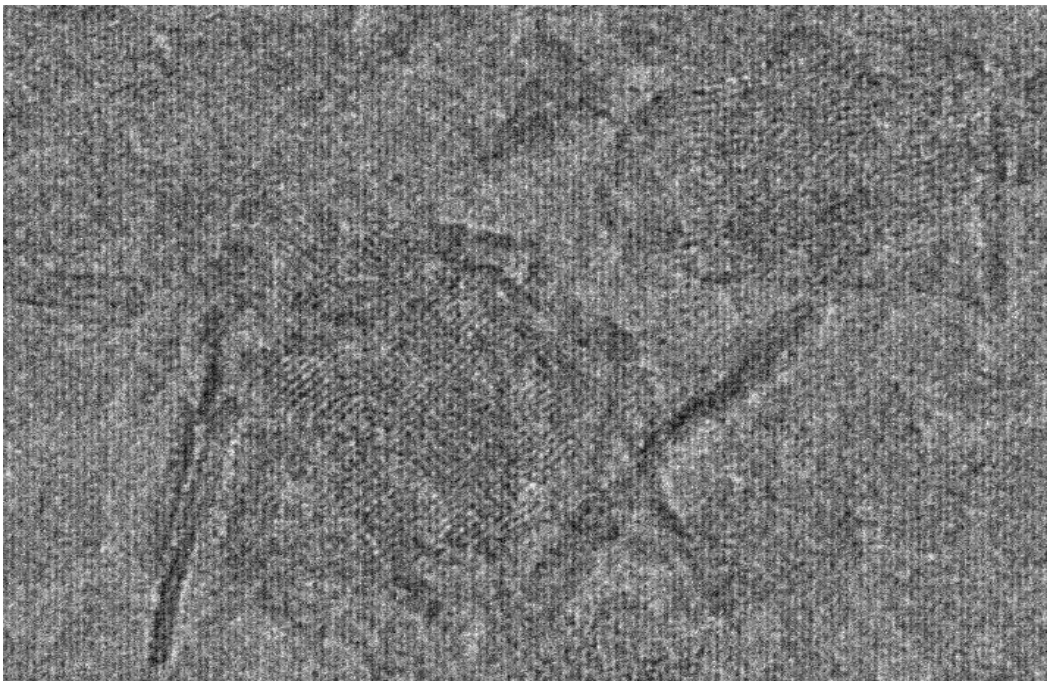


Figure III-30 : cliché TEM du composite séché beta-SB3 à 70% en boehmite.

III.3.1.2. Caractérisation des composites calcinés

La Figure III-31 montre les diffractogrammes des trois composites calcinés préparés à partir des suspensions à 11, 50 et 70% de boehmite ainsi que le diffractogramme de la zéolithe beta calcinée. On distingue nettement sur tous les diffractogrammes les pics de diffraction de la phase zéolithique. Comme attendu, les pics caractéristiques de la phase boehmite ont disparu après cette étape de calcination (l'alumine-γ ne présente pas de pics bien définis dans ce domaine angulaire).

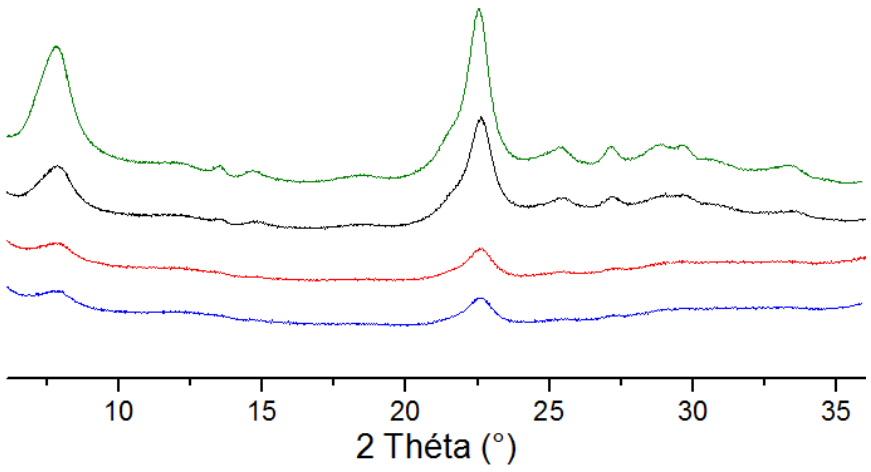


Figure III-31 Diffractogrammes de la zéolithe beta calcinée courbe verte), ainsi que les composites calcinés préparés à 11%(courbe noire), 50%(courbe rouge), 55% (courbe bleue) et 70% (courbe rose) en masse de boehmite SB3.

%massique de boehmite	**0 %**	**Composite nanoH-BEA/SB3**		**Composite µH-BEA/SB3**		**100 %**
		50 %	70 %	50%	75%	
%boehmite (DRX)	0	65%	75%	étalonnage		100
%alumine-γ		61%	72%			
S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	750	433	322	550	360	200
S_{micro} ($m^2.g^{-1}$)	486	175	109			35
S_{ext} ($m^2.g^{-1}$)	69	81	66	81	75	80
Acidité (µmol g^{-1})	640	-	500	-	516	320

Tableau III-12 : caractéristiques des composites Beta-SB3 après calcination

Le Tableau III-12 regroupe les caractéristiques texturales et les mesures d'acidité des composites à 50% et 70% comparés aux composites micrométriques obtenus par comalaxage. Les surfaces spécifiques ainsi que les surfaces microporeuses des composites préparés par hétérocoagulation sont plus faibles que celles des composites préparés par co-malaxage. Ceci est cohérent avec la plus faible teneur en zéolithe des échantillons préparés par hétérocoagulation. Les acidités globales des composites à 70% (composites micro- et nano-métrique) de zéolithe beta ont été évaluées par thermodésorption de NH_3. Les valeurs, reportées dans le Tableau III-12, sont cohérentes avec leurs compositions et les valeurs d'acidité de chaque composante mesurée indépendamment.

La Figure III-32 montre un cliché TEM du composite à 70% d'alumine après calcination à 550°C. Un cliché TEM de la boehmite SB3 calcinée dans les mêmes conditions est également montré pour comparaison. Sur le cliché TEM du composite calciné, on observe la présence de particules allongées que l'on retrouve également sur le cliché TEM de la boehmite calcinée. Ces particules correspondent donc à l'alumine-γ formée par calcination de la boehmite. Il n'est pas évident de voir les particules de zéolithe sur le cliché général mais on peut observer les franges de réseau de la zéolithe sur certains agrandissement (encadrés bleu et rouge). Sur la base de cette étude de microscopie, on peut postuler que l'hétéroagrégat calciné présente une structure cœur de zéolithe/couronne d'alumine similaire à sa structure avant calcination. Des cartographies silicium-aluminium permettraient de confirmer cette hypothèse. On peut, sur la base de ces analyses, que l'intimité entre la zéolithe et l'alumine est à une échelle de 30-50 nm. Ce composite peut donc être qualifié de composite nanométrique.

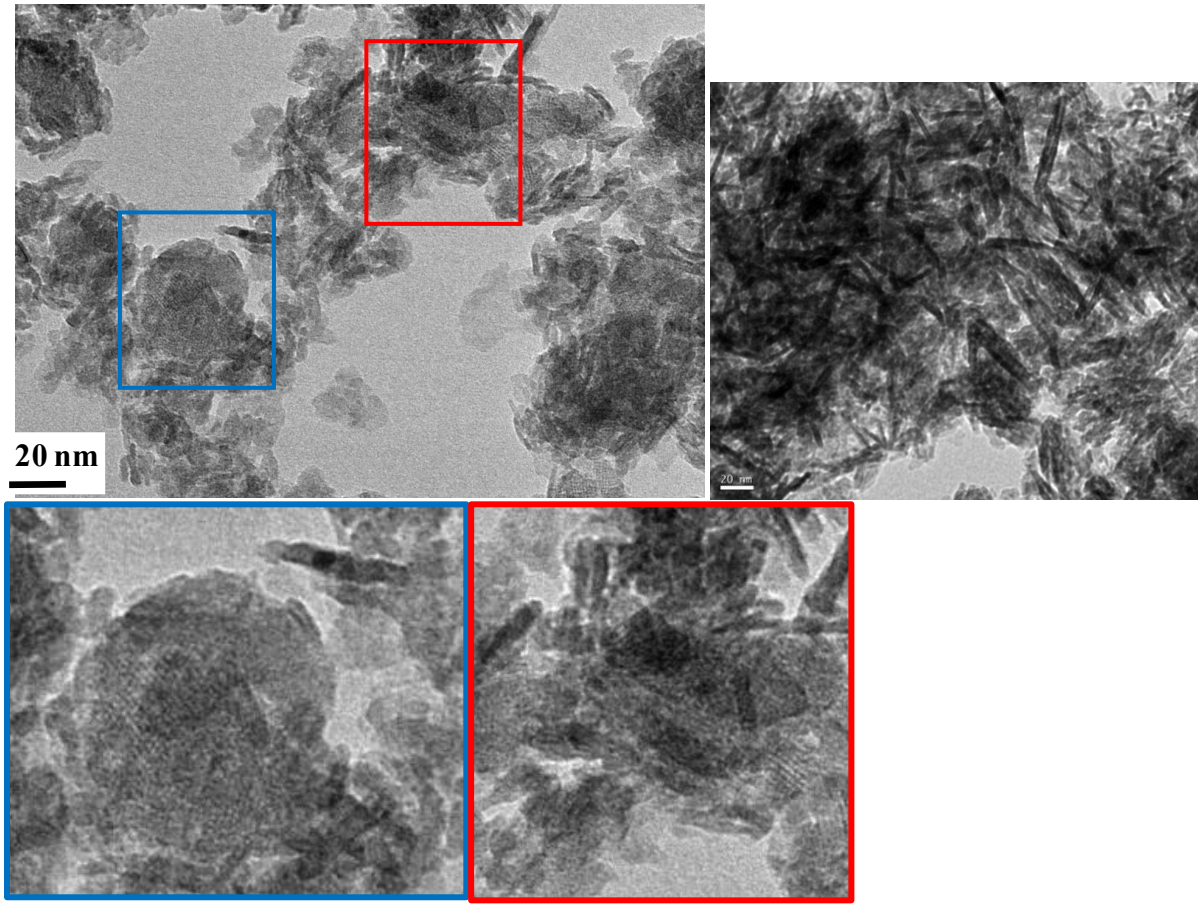


Figure III-32 : ***en haut, à droite*** *: cliché TEM de l'échantillon SB3 calciné à 550°C ;* ***en haut à gauche*** *: cliché TEM du composite SB3-HBEA (70% en masse de SB3) préparé par hétérocoagulation puis calciné à 550°C ;* ***en bas à gauche :*** *grandissements des deux zones encadrées sur le cliché TEM de l'échantillon composite montrant les franges de réseau de la zéolithe beta.*

La Figure III-33 montre un cliché TEM et des analyses EDX réalisées sur le composite préparé par comalaxage ainsi qu'un cliché TEM de la zéolithe commerciale utilisées pour la préparation de ce composite. Le cliché TEM de la zéolithe (à gauche) montre que les particules qui la constituent sont majoritairement d'assez grande taille (0,3- 0.5 µm). Le cliché TEM du composite montre la présence de particules de petites tailles qui sont probablement les particules d'alumine-γ. Les particules de zéolithe sont plus difficiles à discerner mais l'analyse EDS sur l'ensemble du cliché montre qu'une composante silicique est également présente. Des analyses effectuées avec un faisceau de plus petite taille mettent en évidence l'hétérogénéité de cet échantillon avec des zones riches en silicium (donc en zéolithe) et d'autres, plus riches en aluminium. On peut néanmoins noter que, sur la majorité des zones les rapports Si/Al sont indicatifs de la présence des deux composantes. Globalement ce composite est, comme attendu, homogène à une échelle plus grande que le composite nanométrique préparé par hétérocoagulation. On peut estimer que l'intimité entre les particules de zéolithe et les particules d'alumine est à une échelle comprise entre 0,1 et 1 µm.

Ce composite peut donc être qualifié de composite micrométrique.

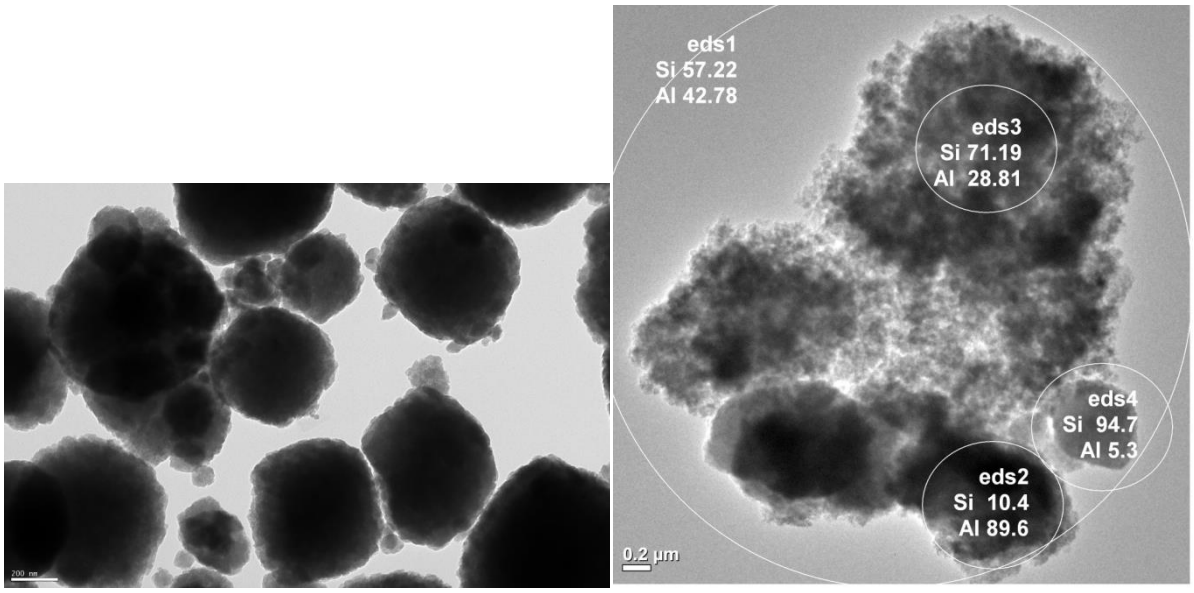


Figure III-33 : ***à gauche*** *: cliché TEM de la zéolithe beta commerciale (barre d'échelle de 200 nm);* ***à droite*** *: cliché TEM du composite préparé par co-malaxage (70% de boehmite et 30% de zéolithe beta commerciale) puis calciné à 550°C*

III.3.2 Composites ZSM-5-SB3 : étude préliminaire

%massique de boehmite	0 %	16 %	50%	70 %	100 %
Potentiel Zêta (mV)	-27	-12	14	32	37
DLS (nm)	78	>1000	700	123	30
pH mélange	-	7.1	6.8	5.9	-

Tableau III-13 : Caractérisations des suspensions ZSM5-boehmite

Des expériences préliminaires de préparation de composites ZSM5-boehmite par hétérocoagulation ont également été réalisées. Le mode opératoire est le même que celui décrit pour la préparation des composite Beta-boehmite mais en utilisant une suspension de nanoparticules de zéolithe ZSM-5. La suspension de nanoparticule de ZSM-5 a été préparée à partir d'une solution de synthèse Si/Al_{sol}=40 et pour un traitement hydrothermal à 80°C pendant 50h. Le Tableau III-13 regroupe les caractéristiques des suspensions obtenues par mélange de particules de ZSM-5 et de boehmite. Les évolutions du diamètre hydrodynamique des particules et du potentiel zêta avec la composition de la suspension sont similaires à celles observées dans le cas des suspensions Beta-Boehmite : à faible teneur en boehmite (16%), le potentiel zêta de la suspension est faible et négatif et la taille DLS élevée indique la flocculation de la phase solide. Pour la suspension la plus riche en boehmite (70%), le potentiel zêta proche de celui de la suspension de boehmite et le diamètre hydrodynamique, assez faible (123 nm) suggèrent la formation de particules secondaires constituées d'un cœur

de zéolithe (diamètre d'environ 80 nm) et d'une couronne de boehmite (rayon d'environ 30 nm). La composition à 50% de boehmite a un comportement intermédiaire.

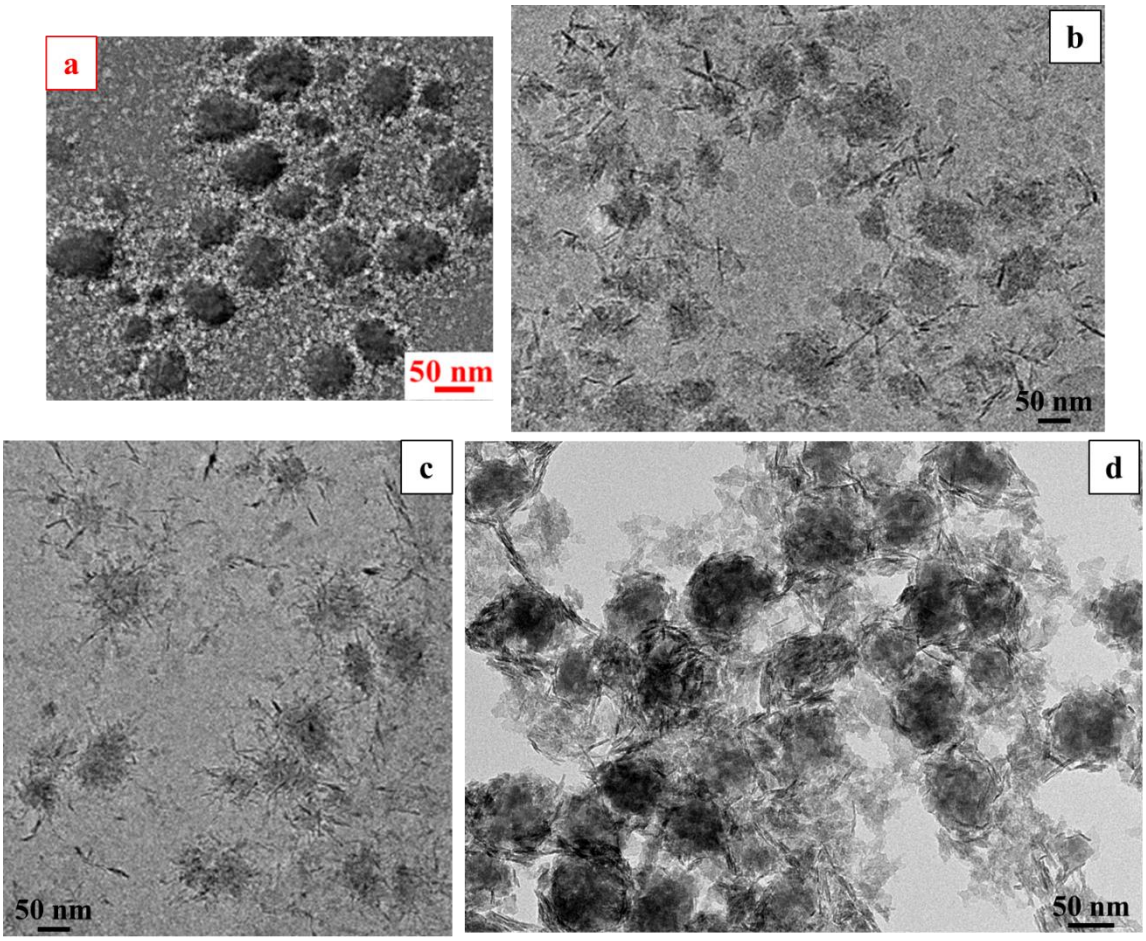


Figure III-34 : cliché TEM des particules de ZSM-5 seules (a) ; clichés cryo-TEM des suspensions ZSM5-SB3 ; teneur massique en boehmite, 16% (b) et 70% (c) ; cliché TEM du composite séché à 70% en boehmite.

La Figure III-34 montre les clichés cryo-TEM de suspensions contenant des teneurs différentes en boehmite (16 et 70%). Sur les deux clichés, on distingue nettement deux types de particules de morphologie différentes : d'une part des particules allongées et sombres qui sont les particules de boehmite et, d'autre part, des particules plus claires de morphologie irrégulière qui d'après leur taille et leur morphologie sont les particules de ZSM-5. Les clichés cryo-TEM confirment, pour les deux compositions, que les deux composantes sont mélangées à une échelle nanométrique. Par ailleurs, tout comme dans le cas des composite beta-boehmite, les particules de boehmite semblent entourer les particules de zéolithe et interagir avec elles via leurs faces latérales. Le cliché cryo-TEM pour la teneur la plus élevée en boehmite (70%) montre clairement la formation d'une couronne de particules de boehmite autour des particules de zéolithe.

Les diffractogrammes du composite à 70% de boehmite après séchage et calcination sont montrés sur la Figure III-35. Sur le diffractogramme du composite avant calcination on distingue nettement les pics de diffraction de la phase ZSM5 et de la phase boehmite. Après calcination à 550°C, les pics de la phase boehmite ne sont plus présents du fait de la transformation de la boehmite en une phase alumine-γ faiblement cristallisée (pic large vers 37 nm),alors que les pics de la zéolithe ZSM-5 restent bien visibles et indiquent donc que cette phase est préservée lors de la calcination.

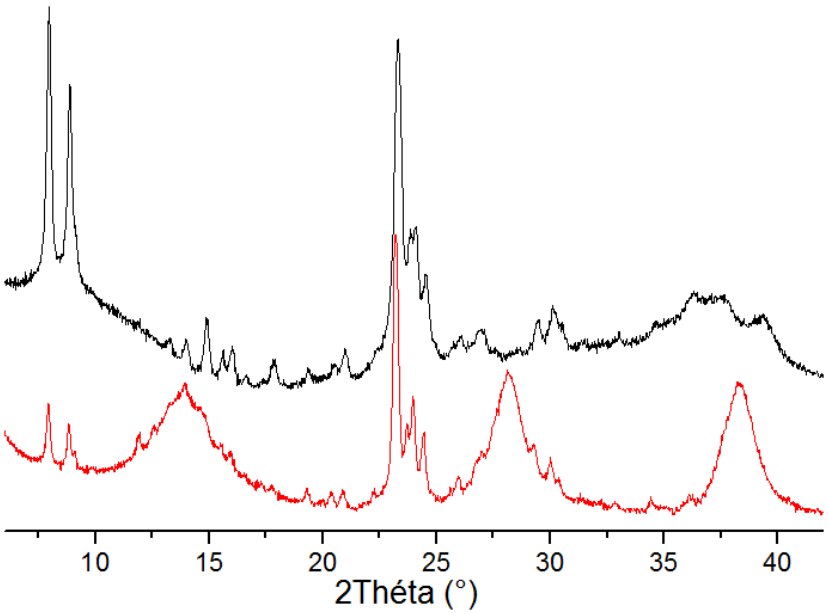


Figure III-35 : diffractogrammes X du composite ZSM5-boehmite à 70% de boehmite (courbe rouge) et du composite ZSM5-alumine-γ formé par sa calcination è 550°C (courbe noire)

Ces résultats préliminaires montrent la faisabilité de la préparation de composites ZSM5-alumine par hétérocoagulation de nanoparticules de ZSM-5 avec des particules de boehmite. Des caractérisations complémentaires seraient nécessaires pour ces échantillons mais cette étude n'a pas été poursuivie faute de temps et du fait de la faible densité de sites acides des nanoparticules de ZSM-5 (comme mis en évidence par les analyses de ces particules détaillées dans le chapitre II).

III.3.3 Conclusion

Cette deuxième partie du chapitre III a porté sur la préparation de composites zéolithe/alumine par hétérocoagulation de suspensions colloïdales de zéolithe (Beta ou ZSM-5) avec des particules de boehmite, un oxyhydroxyde d'aluminium précurseur de l'alumine-γ. Pour réaliser cette hétérocoagulation dans des conditions optimales, un domaine de pH dans

lequel chaque suspension est suffisamment stable et où les suspensions de zéolithe et d'alumine ont des charges opposées a été déterminé expérimentalement par mesure des courbes potentiel zêta vs. pH des différentes suspensions. Le domaine favorable pour l'hétérocoagulation des suspensions de zéolithe et de boehmite est compris en pH=6 et pH=8.

Les hétérocoagulations ont donc été réalisées en plaçant chaque composante à un pH ou elle forme une suspension stable (pH=9 pour les particules de zéolithe et pH=6 pour les particules de boehmite) et en additionnant les deux suspensions. Des mélanges avec des proportions différentes des deux composantes ont été réalisés et les suspensions ainsi que les composites après séchage et calcination (dans le cas des composites à base de zéolithe beta) ont été caractérisés. La caractérisation (potentiel zêta, DLS, cryo-TEM) des suspensions contenant des proportions élevées de boehmite a permis de mettre en évidence la formation de particules secondaires constituées d'un cœur de zéolithe et d'une couronne de boehmite. Pour des teneurs plus faibles en boehmite des agrégats de grande taille sont obtenus (floculation).Quelque soit la composition du mélange la caractérisation des hétéroagrégats par cryo-TEM a permis de mettre en évidence l'homogénéité à l'échelle nanométrique des composites.

Cette étude des mélanges en suspension a donc permis de valider le procédé d'hétérocoagulation pour la préparation de composites nanométriques à base de zéolithe. Les études d'acidité des particules zéolithe ZSM-5 et beta réalisées dans le chapitre II ont mis en évidence une acidité nettement plus importante pour les particules de zéolithe beta que pour les particules de zéolithe ZSM-5. Pour suite de cette étude (préparation de catalyseurs et mesures d'activités catalytiques), seules les composites issus de la beta ont été utilisés. Pour les hétéroagrégats beta-boehmite, la caractérisation a donc été poursuivie après séchage et après calcination.

La caractérisation des composites beta-boehmite (échantillons séchés) et beta-alumine (échantillons calcinés) a permis d'une part de déterminer la composition des hétéroagrégats et de mettre en évidence une différence entre la composition des hétéroagrégats et celle du mélange de synthèse. Ainsi, la teneur en boehmite des hétéroagrégats est, dans la gamme de compositions que nous avons testées, plus élevée que celle du mélange de synthèse, à part pour la teneur en boehmite la plus élevée. Les caractérisations de texture et d'acidité des composites formés par hétérocoagulation sont cohérentes avec cette composition.

Dans cette partie, nous avons également étudié les caractéristiques de composites plus

classiques formés par co-malaxage de particules commerciales de zéolithe beta avec des particules de boehmite. Les clichés TEM de ce composite indiquent une intimité nettement plus faible entre la zéolithe et l'alumine pour cet échantillon (de l'ordre de 0,1 à 1 μm) que nous qualifierons par la suite de composite micrométrique.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la préparation de composites à base de nanoparticules de zéolithe selon deux approches : la première a consisté à réaliser des synthèses de nanoparticules de zéolithe ZSM-5, dans des conditions similaires à celles mises au point dans le chapitre II mais en présence de différents supports.

Parmi les quatre supports testés pour la synthèse directe, les deux alumines (alumine-α et alumine-γ) ont donné les résultats les moins satisfaisants puisque nous n'avons pas observé la formation de particules de ZSM-5 en présence de ces supports. Cette inhibition de la cristallisation de la zéolithe ZSM-5 en présence d'un support alumine a été attribuée à la dissolution des alumines dans les conditions de synthèse des nanoparticules de ZSM-5. Cette dissolution, en augmentant la teneur en aluminium de la solution de synthèse inhibe la cristallisation de la ZSM-5. Les supports alumine ne sont donc pas adaptés à la cristallisation directe de la ZSM-5 mais ne poseraient probablement pas de problème pour la synthèse d'autres nanoparticules de zéolithe (beta ou faujasite par exemple) qui sont moins sensibles à une augmentation de la teneur en aluminium de la solution de synthèse.

La cristallisation des nanoparticules de ZSM-5 a été possible avec les deux autres supports (ZrO_2 monoclinique et nanotubes de carbone, CNT). Pour ces deux supports, et plus particulièrement pour la zircone, on observe un léger retard à la cristallisation de la zéolithe en présence du support ce qui conduit également à la présence d'une composante de silice-alumine amorphe mise en évidence en particulier par les analyses de physisorption de N_2. Des ajustements dans les protocoles de synthèse devraient néanmoins permettre de s'affranchir de cette composante amorphe.

La caractérisation des composites ZSM-5/CNT à différentes températures de calcination (500°C et 700°C) indique que, malgré une cristallisation incomplète de la zéolithe, la phase aluminosilicique a des propriétés (texture et coordination des atomes d'aluminium) similaires à celle de la zéolithe ZSM-5 et que cette phase silico-aluminique est présente sous deux formes : d'une part sous forme de nanoparticules et d'autre part, sous forme de

nanotubes qui recouvrent les nanotubes de carbones. L'étude des propriétés texturales des composites après calcination met également en évidence une surface externe et mésoporeuse nettement plus élevée pour les composites que pour les nanoparticules seules. La cristallisation des nanoparticules de zéolithe sur un support carboné peut donc être un bon moyen pour faciliter l'extraction des nanoparticules de zéolithe de la suspension de synthèse (en s'affranchissant de l'étape de centrifugation à haute vitesse) et pour obtenir des particules de zéolithe avec une porosité secondaire importante pour en améliorer les propriétés de diffusion.

La deuxième méthode testée pour la préparation de composites à base de zéolithe a été l'hétérocoagulation des suspensions colloïdales de zéolithes avec des suspensions colloïdales de boehmite. Notre choix s'est porté sur la boehmite parce que c'est un précurseur de l'alumine-γ (l'un des supports les plus utilisés en catalyse) et que son point de charge nulle relativement élevé (9) en fait un bon partenaire pour les particules de zéolithe (point de charge nulle <5). Après avoir déterminé un domaine de pH favorable pour l'hétérocoagulation de particules de zéolithe et de boehmite (6<pH<8), des mélanges des deux suspensions ont été réalisés avec différentes compositions. La formation de particules secondaires constituées d'un cœur de zéolithe et d'une couronne de boehmite a été mise en évidence dans les suspensions les plus riches en boehmite. Cette morphologie assure un contact proche entre les deux composantes et une teneur en alumine (environ 70%) assez élevée pour permettre une bonne dispersion de la phase métallique.

Pour la suite de cette étude, qui porte donc sur l'utilisation de composites à base de zéolithe comme supports de particules métallique, nous allons conserver les composites préparés par hétérocoagulation de nanoparticules de zéolithe beta et de boehmite et avons sélectionné la composition à 70% de boehmite pour assurer une surface d'alumine suffisante dans le composite pour une bonne dispersion de la phase métallique (particules de platine). Des composites micrométriques, préparés par co-malaxage de boehmite et de particules micrométriques de zéolithe beta seront également utilisés. Nous avons donc laissé de côté les composites préparés par synthèse directe malgré leur caractéristiques prometteuses, en particulier pour les composites réalisés à partir des nanotubes de carbone. La raison de ce choix est que nous avons besoin, pour la suite de cette étude d'un matériau présentant deux types de surface avec des propriétés chimiques bien distinctes pour pouvoir déposer sélectivement le platine sur l'un ou l'autre support.

Références bibliographiques

1. Carrier, X., et al., *Transformations of γ-alumina in aqueous suspensions: 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH.* Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **308**(2): p. 429-437.
2. Ravenelle, R.M., et al., *Structural Changes of γ-Al2O3-Supported Catalysts in Hot Liquid Water.* ACS Catalysis, 2011. **1**(5): p. 552-561.
3. Lefèvre, G., et al., *Hydration of γ-Alumina in Water and Its Effects on Surface Reactivity.* Langmuir, 2002. **18**(20): p. 7530-7537.
4. Verdes, G., R. Gout, and S. Castet, *Thermodynamic properties of the aluminate ion and of bayerite, boehmite, diaspore and gibbsite.* European journal of mineralogy, 1992. **4**(4): p. 767-792.
5. Wang, H., et al., *Hydrated surface structure and its impacts on the stabilization of t-ZrO2.* Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(10): p. 2790-2797.
6. Swaddle, T.W., *Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems.* Coordination Chemistry Reviews, 2001. **219–221**: p. 665-686.
7. Batalha, N., et al., *BEA zeolite nanocrystals dispersed over alumina for n-hexadecane hydroisomerization.* Microporous and Mesoporous Materials, 2013. **166**: p. 161-166.
8. Expósito, E., C.M. Sánchez-Sánchez, and V. Montiel, *Mineral Iron Oxides as Iron Source in Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Mineralization Processes.* Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(8): p. E116-E122.
9. Melian-Cabrera, I., F. Kapteijn, and J.A. Moulijn, *Room temperature detemplation of zeolites through H2O2-mediated oxidation.* Chemical Communications, 2005(21): p. 2744-2746.
10. Peng, L., et al., *17O Magic Angle Spinning NMR Studies of Brønsted Acid Sites in Zeolites HY and HZSM-5.* Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(2): p. 335-346.
11. Jolivet, J.-P., et al., *Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling.* Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(21): p. 3281-3288.
12. Quirino, M., et al., *Boehmite nanometric with high surface area synthesized from a microwaves hydrothermal method.*
13. Chiche, D., et al., *Growth of boehmite particles in the presence of xylitol: morphology oriented by the nest effect of hydrogen bonding.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(47): p. 11310-11323.
14. Froidefond, C., *Contrôle morphologique et dimensionnel de particules d'(oxyhydr)oxyde d'aluminium*, 2001, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6.
15. Mäurer, T., S.P. Müller, and B. Kraushaar-Czarnetzki, *Aggregation and Peptization Behavior of Zeolite Crystals in Sols and Suspensions.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. **40**(12): p. 2573-2579.
16. Zecevic, J., et al., *Nanoscale intimacy in bifunctional catalysts for selective conversion of hydrocarbons.* Nature, 2015. **528**(7581): p. 245-248.
17. Cerbelaud, M., et al., *Heteroaggregation between Al2O3 Submicrometer Particles and SiO2 Nanoparticles: Experiment and Simulation.* Langmuir, 2008. **24**(7): p. 3001-3008.

Chapitre IV : Catalyseurs bifonctionnels : préparation, caractérisation et activité en conversion du n-heptane

IV.1. Introduction 183

IV.2. Préparation des catalyseurs 184

IV.2.1 Types de catalyseurs préparés 184

IV.2.2 Protocoles de préparation 185

IV.2.3 Effet de la calcination 186

IV.3. Caractérisation des catalyseurs 189

IV.3.1 Analyse chimique 189

IV.3.2 Etude de la dispersion du platine par chimisorption de H_2 190

IV.3.3 Etude de la dispersion du platine par microscopie électronique en transmission 190

IV.3.4 Localisation des particules de platine 192

IV.4. Activités et sélectivités des catalyseurs en conversion du n-heptane 194

IV.4.1 Introduction 194

IV.4.2 Protocole 195

IV.4.3 Résultats des tests catalytiques 196

IV.4.3.1. Activités 197

IV.4.3.2. Sélectivité 199

IV.4.4 Sélectivité et localisation des particules métalliques 203

IV.5. Conclusion 205

Références bibliographiques 208

IV.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de préparer une série de catalyseurs permettant la variation de la distance sites métalliques-sites acides, afin d'étudier l'influence de celle-ci en catalyse bifonctionnelle. Ces catalyseurs sont préparés en déposant sélectivement des complexes de platine sur un domaine ou un autre des hétérocomposites Zéolithe beta/alumine-γ dont la préparation est décrite dans le chapitre précédent. Le présent chapitre s'organisera en deux parties. La première sera consacrée à la préparation des catalyseurs à 1% en platine sur les oxydes composites zéolithe-alumine et à leur caractérisation. La deuxième partie sera consacrée à l'étude des performances catalytiques de cette série de catalyseurs pour la réaction d'hydroconversion du n-heptane, avec comme objectif de mettre en évidence l'influence de la localisation des particules de platine sur l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs.

Dans le chapitre précédent, nous avons formé des hétérocomposites par hétérocoagulation entre des particules de boehmite et des particules de zéolithe en prenant avantage du fait que ces deux oxydes ont des PCN éloignés. C'est cette même propriété qui sera utilisée ici pour assurer un dépôt sélectif d'un complexe de platine sur l'un ou l'autre oxyde de l'hétérocomposite. Pour ce faire, nous utiliserons :

- Soit un complexe anionique du platine, l'acide chloroplatinique, $[PtCl_6]^{2-},2H^+$ (noté CPA). Ce complexe, de par sa charge négative, pourra interagir avec la surface d'alumine par interaction électrostatique, à condition que celle-ci soit chargée positivement, donc placée à un pH inférieur à son PCN ;

- Soit un complexe cationique du platine, le nitrate de tetraammineplatine (II), ($[Pt(NH_3)_4]^{2+},2[NO_3]^-$; noté PTA). Ce complexe, chargé positivement pourra interagir avec la zéolithe par échange cationique avec un contre-ion, compensant la charge des sites AlO_4^- (dans le cas présent, un proton).

Pour obtenir une bonne sélectivité dans l'adsorption de chacun de ses complexes sur un des deux oxydes, il faut choisir un domaine de pH pour lequel l'autre support porte la même charge que le complexe de platine. Ainsi, dans le cas de l'adsorption électrostatique du CPA sur l'alumine, il faut se placer non seulement en dessous du PCN de l'alumine mais aussi au-dessus du PCN des silanols des zéolithes, soit vers un pH de 5-6 (en considérant que le PCN des silanols des zéolithes est similaire à celui d'une silice soit 3-4). Pour l'échange cationique du PTA dans la zéolithe (sans adsorption électrostatique sur l'alumine), il faudra se placer en dessous du PCN de l'alumine, soit également dans cette gamme de pH. Ainsi, en se basant

sur ce concept de dépôt sélectif sur un support ou l'autre nous avons préparé une série de catalyseurs à différentes distances entre sites métalliques et acides.

IV.2. Préparation des catalyseurs

IV.2.1 Types de catalyseurs préparés

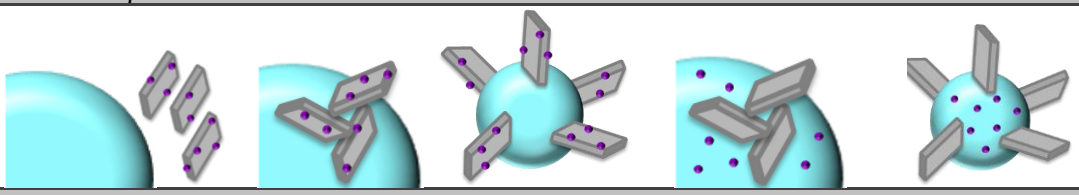
	Systèmes avec phase active supportée sur Alumine			Systèmes avec phase active supportée sur Zéo	
	Mélange mécanique Al_2O_3 + Zéo µm	Composite **µm** Al_2O_3/Zéo	Composite **nm** Al_2O_3–zéo	Composite **µm** Al_2O_3/Zéo	Composite **nm** Al_2O_3–Zéo
Modèles					
Distances	1µm<	0.1µm< <1µm	<50 nm	<2 nm	<2 nm
Accessibilité Pt°	++	++	++	-	+
Accessibilité H^+	-	-	+	-	+

Tableau IV-1 : Série de catalyseurs préparés selon les différents mélanges alumine-zéolithe

Les catalyseurs ont été préparés en utilisant comme supports, en plus d'un composite nanométrique, soit l'oxyde simple (zéolithe beta commerciale ou alumine), soit un composite zéolithe/alumine préparé par malaxage dans l'eau de zéolithe commerciale et d'alumine (méthode inspirée de la préparation d'extrudés, composite nanométrique). Selon le support et la méthode de dépôt du platine, la proximité entre la phase métallique et le support acide change. Le Tableau IV-1 regroupe les différents catalyseurs obtenus, classés suivant la distance sites métalliques-sites acides. La plus grande distance (probablement supérieure à 1µm) correspond au mélange mécanique au mortier entre la zéolithe et un catalyseur Pt°/alumine. Les supports composites obtenus par malaxage de zéolithe et d'alumine offrent, après dépôt sélectif de platine sur l'alumine, des distances plus faibles que le mélange mécanique (que l'on peut estimer comprise en 0.1 et 1 µm). Les matériaux composites nanométriques apportent une distance encore plus réduite que l'on peut évaluer à 10-50 nm. La distance la plus faible, assurant la proximité maximale entre les sites acides et métalliques

(de l'ordre du nm) correspond au cas où le platine est déposé sélectivement dans la zéolithe.

Les représentations schématiques de ces différents systèmes (Tableau IV-1) mettent également en évidence, pour les différents catalyseurs de la série, une différence dans l'accessibilité de la phase métallique et aussi dans celle des sites acides. Pour les sites métalliques l'accessibilité sera grande quand ils sont localisés sur les domaines d'alumine (hors de la porosité des zéolithes), ils resteront relativement accessibles quand ils sont localisés dans des particules nanométriques de zéolithe et d'accessibilité réduite quand ils sont localisés dans des particules micrométriques de zéolithe. Pour les sites acides, l'accessibilité des sites acides sera meilleure dans le cas de particules de zéolithe de taille nanométrique que dans celui de particules de taille micrométrique.

IV.2.2 Protocoles de préparation

Protocole de préparation des catalyseurs bifonctionnels[1, 2]

Pour chaque type de catalyseur, 1 g de matériau est placé dans 400 mL d'eau sous forte agitation pendant 1 h. A cette suspension, sont rajoutés 50 mL d'une solution du précurseur de Pt (0.02g de $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ ou 0,238 g d'une solution de H_2PtCl_6 à 8.8% dans l'eau (soit l'équivalent de 1 % massique en platine, en supposant une adsorption sur le support de tout le platine présent dans la solution). Cette solution est ajoutée goutte à goutte à la suspension et la suspension résultante est laissée à agiter pendant 3 h. La suspension est ensuite centrifugée à 11000 tours.min^{-1}(18533 g) et la phase solide est lavée à l'eau distillée, centrifugée une seconde fois, puis séchée à l'étuve sous vide environ 24 h à T = 35 °C. Après séchage, cette poudre est calcinée sous flux d'O_2 selon différents protocoles décrits dans la Figure IV-1. La réduction des catalyseurs (sous flux d'H_2 à 400 ° C suivant le même protocole que celui décrit dans l'annexe K) est réalisée in situ, préalablement à la mesure de dispersion (chimisorption de H_2) ou au test catalytique.

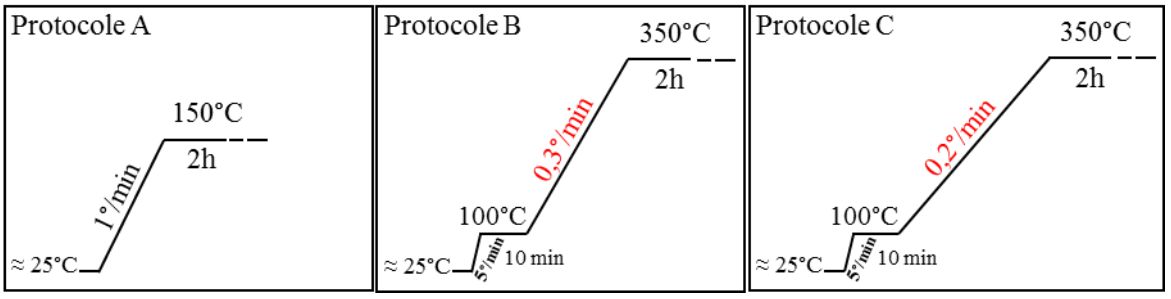


Figure IV-1 : Protocoles de calcination du complexe de platine sur alumine (A) et sur zéolithe HBEA (A, B et C) débit$_{O2}$=1 L.min^{-1}.g^{-1}

Le protocole décrit ci-dessus est un protocole général, qui doit être adapté en fonction du précurseur de platine utilisé. Le Tableau IV-2 regroupe les conditions de pH surtout dans le cas de l'adsorption du platine sur alumine.

La sélectivité de l'adsorption à ce stade n'est pas facile à mettre en évidence expérimentalement. Elle reste cependant assurée par le principe même de l'adsorption et des études antérieures ont validé ce mode d'adsorption pour un dépôt sélectif de la phase métallique[2, 3].

	Cas de dépôt sur alumine	**Cas de dépôt sur zéolithe**
Précurseur de platine	H_2PtCl_6	$Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$
Solution initiale de Pt	pH ajusté (NaOH 0.5M)	Pas d'ajustement de pH
	pH_i = 2 $pH_{ajusté}$ = 4	pH_i = 5,5
Solution après adsorption	pH_i = 5 pH_f = 4,5 - 5	pH_f = 5

Tableau IV-2 *:conditions expérimentales de l'adsorption du précurseur de platine*

IV.2.3 Effet de la calcination

La formation de phase métallique nécessite une étape de réduction. Il s'agit, lors de cette étape, d'obtenir une dispersion la plus élevée possible de la phase métallique non seulement pour maximiser le nombre de sites métalliques mais aussi pour limiter la diffusion du platine pendant cette étape (ce qui pourrait conduire à une modification de la localisation de la phase métallique par migration d'un support à l'autre). Comme mentionné dans le chapitre I, des études antérieures ont montré que, dans le cas du dépôt du précurseur $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ dans les zéolithes, la réduction directe sous H_2 des précatalyseurs résulte dans une très faible dispersion de la phase platine [4, 5]. Ces études ont également démontré que, afin d'améliorer la dispersion de la phase métallique, une calcination sous O_2 est nécessaire. Elle a pour objectif de décomposer les ligands NH_3 en les oxydant pour éviter que l'ammoniac ne joue un rôle de réducteur et ne conduise à l'auto-réduction du précurseur de platine. D'après ces études, les conditions qui permettent d'obtenir une dispersion maximale sont très particulières puisqu'elles supposent une montée très lente jusqu'à 350 °C sous un fort flux de O_2 (la montée lente et le débit de O_2 élevé ayant tous deux comme objectif de favoriser l'oxydation de NH_3 ou tout du moins l'élimination rapide de NH_3 et H_2O). Comme

ce protocole (protocole C de la Figure IV-1) est très exigeant (il nécessite en tout près de 24 h), nous l'avons comparé à deux protocoles simplifiés de traitement thermique (protocoles A et B de la Figure IV-1) sur un précatalyseur $Pt(NH_3)_4^{2+}$/HBEA. Dans ces trois protocoles nous avons choisi de travailler à haut débit d'O_2 (1 $L.min^{-1}.g^{-1}$) afin de renforcer au maximum l'élimination de l'eau et du NH_3 [6].A noter que le protocole A est également celui utilisé pour traiter thermiquement les catalyseurs préparés en utilisant le précurseur H_2PtCl_6.

La calcination selon le protocole A a été utilisée pour les deux précatalyseurs de référence ($[Pt(NH_3)_4]^{2+}$/HBEA et $[PtCl_6]^{2-}/Al_2O_3$). Les calcinations selon les protocoles B et C ont été utilisées uniquement pour le précatalyseur $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$/HBEA. Pour évaluer ces trois protocoles nous avons comparé les dispersions des phases métalliques mesurées par chimisorption de H_2 (Annexe K). Le protocole A conduit, comme le montre les valeurs de dispersion reportées dans le Tableau IV-3, à une dispersion très faible dans le cas du support zéolithique alors que ce même protocole permet une très bonne dispersion dans le cas du précatalyseur $[PtCl_6^{2-}]/Al_2O_3$. L'application du protocole intermédiaire (protocole B), qui inclut une montée lente en température jusqu'à 350 °C, permet d'améliorer la dispersion d'un facteur 2 mais celle-ci reste trop faible pour une application en catalyse. C'est seulement lorsque le protocole le plus long (protocole C) est appliqué au précatalyseur $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$/HBEA qu'une dispersion élevée est obtenue, ce qui confirme les résultats publiés par de Graaf et al. [6]. Les clichés de microscopie électronique en transmission des échantillons Pt/HBEA calcinés suivant les protocoles A et B, confirment la faible dispersion de la phase métallique pour ces deux échantillons (Figure IV-2) et la très bonne dispersion de la phase métallique lorsque le protocole A est appliqué au précatalyseur $[PtCl_6]^{2-}/Al_2O_3$. Les clichés confirment également la bonne dispersion du platine lorsque le protocole C est appliqué au précatalyseur $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$/HBEA. Dans ces deux derniers cas, la dispersion élevée correspond à des tailles de particules très faibles, ce qui fait que leur observation sur les clichés de microscopie électronique n'est pas facile.

Pt/Support	Protocoles de calcination	[Réf]	t_{H2} (nm)[1]	D_{H2} (%)[1]
1%Pt/Al_2O_3	A : 1°C/min, 150°C 2h	[1]	1,6	70,9
1%Pt/HBEA	A : 1°C/min, 150°C 2h	[1]	15,9	7
	B : 0,3°C/min, 350°C 2h	-	7	16,4
	C : 0,2°C/min, 350°C 2h	[6]	1,6	69,5

Tableau IV-3: influence du protocole de calcination sur la dispersion de la phase active évaluée par chimisorption de H_2.

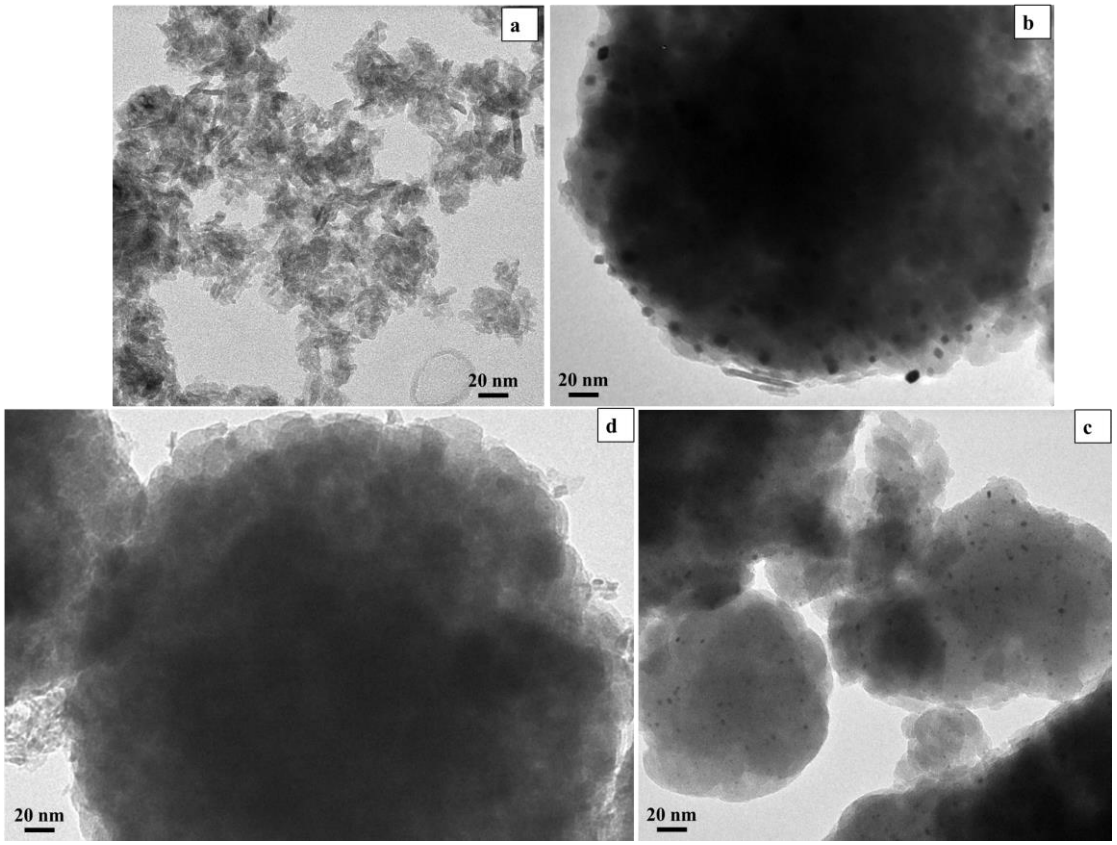


*Figure IV-2 : Clichés TEM des catalyseurs calcinés selon les différents protocoles puis réduits (**a** : Pt/Al_2O_3 protocole A ; **b** : Pt/HBEA protocole A ; **c**: Pt/HBEA protocole B ; **d** : Pt/HBEA protocole C).*

Cette étude de l'effet de la calcination sur la dispersion confirme la nécessité d'appliquer un prétraitement de calcination différent selon le précurseur de platine. Pour résumer, dans le cas du précurseur $[PtCl_6]^{2-}$ sur alumine, il s'agit avant tout de favoriser le greffage du précurseur métallique sur la surface. Compte tenu que, au pH de l'adsorption, une partie des ligands Cl^- a déjà été substituée par des ligands OH^- ou H_2O, il s'agit surtout d'éliminer des molécules d'eau de complexation pour faire entrer les groupements hydroxyls (-OH) ou oxo ($-O^-$) de surface de l'alumine dans la sphère de coordination du platine [7, 8]. Par contre, pour les catalyseurs préparés par échange ionique du tetraamineplatine, le traitement thermique a pour objectif d'oxyder tous les ligands NH_3 pour éviter la formation d'espèces réductrices en phase gaz (H_2, NH_3) qui pourraient donner lieu à une autoréduction du complexe et donc à une faible dispersion. Lorsque le protocole de calcination C est utilisé on observe une légère coloration bleu-vert qui a été attribuée à la formation d'un complexe entre les oxygènes de la zéolithe et le Pt^{2+}[6].

On peut déjà noter que le dépôt du platine sur la phase alumine plutôt que dans la porosité de la zéolithe présente un avantage majeur pour ce qui est de l'étape de préparation

du catalyseur puisque, dans ce cas, du fait de l'utilisation du précurseur H_2PtCl_6, l'étape de calcination pour obtenir une dispersion optimale est beaucoup plus aisée. Pour la suite de l'étude, les précatalyseurs préparés avec $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ seront calcinés selon le protocole C alors que les précatalyseurs préparés avec H_2PtCl_6 seront calcinés selon le protocole A.

IV.3. Caractérisation des catalyseurs

IV.3.1 Analyse chimique

La première technique de caractérisation est la spectroscopie fluorescence des rayons X afin de déterminer les teneurs massiques des différents catalyseurs préparés (Tableau IV-4).

Catalyseurs	Pt (%mass. théorique)	Pt (%mass. expérimental)
Pt/Al_2O_3	1	0,75
Pt/Al_2O_3-HBEA (composite µm)	1	0,77
Pt/Al_2O_3-HBEA (Composite nm)	1	1,04
Pt/HBEA	1	1
Pt/HBEA-Al_2O_3 (composite µm)	1	0,9
Pt/HBEA-Al_2O_3 (composite nm)	1	0,4

Tableau IV-4 : Pourcentages massiques en platine pour les différents catalyseurs déterminés par FRX.

L'analyse chimique de la teneur en platine révèle une assez bonne concordance avec les pourcentages attendus (dans l'hypothèse d'une adsorption totale du précurseur de platine présent dans la solution), sauf dans le cas du catalyseur préparé par dépôt du platine dans les nanoparticules de zéolithe du composite nanométrique. Astafan et al. ont également observé une diminution de la capacité d'adsorption du platine sur une série de zéolithes beta quand la taille des particules de zéolithe devient nanométrique. Ils ont attribué ce résultat à la diminution du nombre de sites acides de Brønsted pour les particules nanométriques de zéolithe (dosés par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge [9]. Ce n'est cependant pas évident que cette explication convienne dans le cas présent puisque la caractérisation de l'acidité par thermodésorption de NH_3 a mis en évidence la présence d'une quantité élevée de sites acides pour ces échantillons, largement suffisante pour atteindre une teneur en platine de 1%. Il reste cependant possible qu'une grande partie de ces sites soient des sites acides de Lewis qui ne permettraient pas l'échange cationique du platine. Pour déterminer de la nature chimique des sites acides (Brønsted vs. Lewis) de ces matériaux il faudrait réaliser des caractérisations complémentaires de leur acidité par adsorption de pyridine.

IV.3.2 Etude de la dispersion du platine par chimisorption de H_2

La chimisorption de H_2 a été utilisée pour évaluer le nombre de sites métalliques. Le protocole expérimental est donné en annexe K. Pour tous les catalyseurs, la dispersion de la phase métallique est supérieure à 50%, ce qui correspond à des tailles de 2 nm ou moins.

Catalyseurs	Pt (wt%)[1]	$Ø_{H2}$ (nm)[2]	D_{H2} (%)[2]	C_{Pt} (µmol/g)
Pt/Al_2O_3	0,75	2,1	52,5	20,2
Pt/Al_2O_3-HBEA (composite micrométrique)	0,77	2,1	54,7	30
Pt/Al_2O_3-HBEA (Composite nanométrique)	1,04	1,5	76	40,5
Pt/HBEA	1,0	1,6	69,5	37,8
Pt/HBEA-Al_2O_3 (composite micrométrique)	0,9	2,0	56	25,5
Pt/HBEA-Al_2O_3 (composite nanométrique)	0,4	1,5	76	19,1

Tableau IV-5: Récapitulatif des caractéristiques des catalyseurs déterminés par [1] : FRX et [2] : chimisorption d'hydrogène (D étant la dispersion du platine sur le support et Ø la taille moyenne des particules de platine estimée à partir de cette dispersion).

Contrairement aux travaux de Astafan et al., [10] nous n'avons pas observé de différence de tailles de particules de platine dispersées sur zéolithe nanométrique et zéolithe micrométrique. L'utilisation de la procédure de calcination optimisée qui réduit fortement la mobilité du platine, pourrait expliquer cette absence de différence.

IV.3.3 Etude de la dispersion du platine par microscopie électronique en transmission

Les différents catalyseurs ont été caractérisés par MET (Figure IV-3). Les nanoparticules de Pt, dont la taille attendue est de 1,5 à 2 nm selon les échantillons d'après les mesures de physisorption restent difficiles à détecter sur la plupart des échantillons du fait de leur petite taille. Quand elles sont attendues sur la phase alumine car la forme plaquettaire des particules d'alumine et leur petite taille complique encore leur détection. Elles sont nettement visibles sur le cliché D (composite micrométrique, particules de platine localisés sur la phase zéolithe).

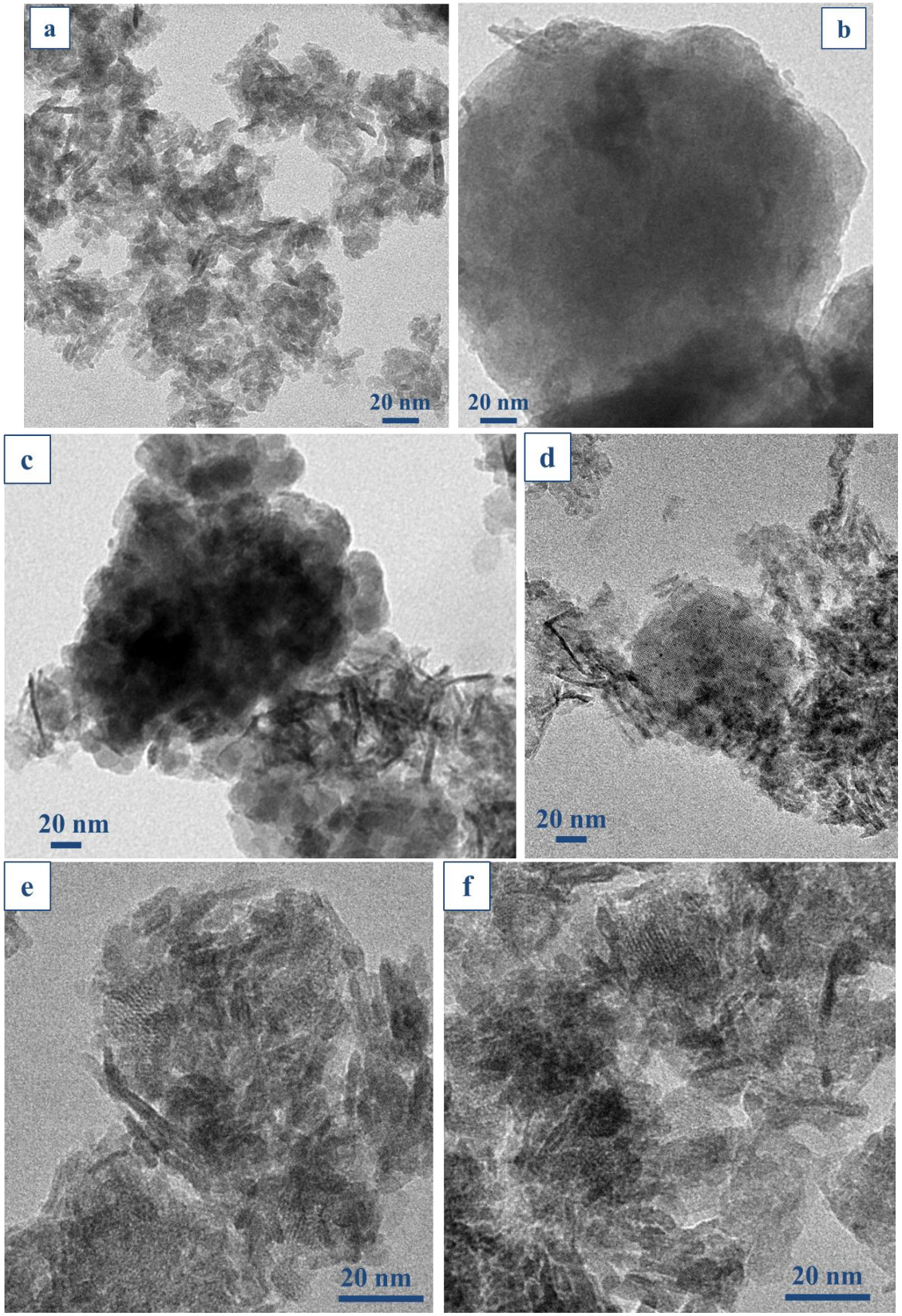


Figure IV-3: Cliché de TEM des différents catalyseurs réduits (a : Pt/Al_2O_3, b : Pt/µHBEA, c : Pt/Al_2O_3-HBEA (composite µm), d : Pt/HBEA-Al_2O_3, (composite µm) e : Pt/Al_2O_3-HBEA (Composite nm), f : Pt/HBEA-Al_2O_3, (Composite nm)).

Les images de microscopie électronique en transmission confirment indirectement les résultats de chimisorption, et montrent une dispersion homogène de la phase métallique de fait qu'aucune grosse particule de platine n'a été observée sur les clichés.

IV.3.4 Localisation des particules de platine

Sur la base des clichés de microscopie électronique il est impossible de conclure quant à la localisation des particules de platine après réduction dans les cas où le composite nanométrique est utilisé comme support. On peut néanmoins postuler que les particules de platine se sont formées sur le support sur lequel le précurseur de platine avait été déposé en nous basant sur la dispersion élevée des catalyseurs. En effet, les dispersions métalliques élevées que nous avons obtenues supposent une faible diffusion du platine lors des étapes de calcination et de réduction. Ainsi, si l'on considère une particule de 15 Å (soit la taille moyenne des particules de platine dans le cas des catalyseurs préparés à partir du composite nanométrique), elle contient, d'après la Figure IV-4, 79 atomes de platine. Si maintenant on considère une particule de zéolithe de 30 nm (soit la taille des nanoparticules de zéolithe beta évaluée par DLS) et une teneur en platine de 0,4%, chaque particule (masse 4.10^{-7} g) contient environ 500 atomes de platine. La formation de particules métalliques à moins de 79 atomes de platine correspond donc à une migration des atomes de platine sur une distance inférieure à la taille de la particule de zéolithe et on peut raisonnablement considérer que les particules de platine se forment dans la particule de zéolithe dans laquelle les précurseurs de platine ont été déposés. On remarque également l'importance particulière que revêt une dispersion élevée du platine dans le cas de ces catalyseurs : ainsi une dispersion faible, par exemple de 30%, correspondrait à des particules de 4 nm contenant environ 1000 atomes de platine. Pour une telle dispersion, la localisation des particules de platine deviendrait très incertaine. Le calcul est moins évident dans le cas du dépôt du précurseur métallique sur les domaines alumine parce que ces domaines sont de beaucoup plus petite taille et forme une couronne peu épaisse autour de la particule de zéolithe.

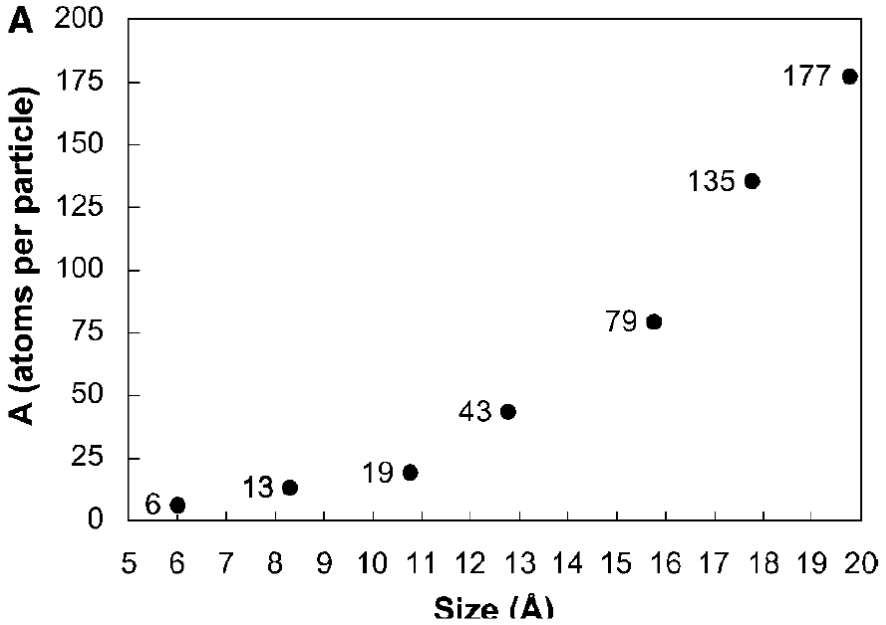


Figure IV-4 : nombres d'atomes par particule de platine dans un domaine de taille compris entre 6 et 20 Å [6]

Pour conclure de manière définitive quant à la localisation des particules de platine en fonction du mode de préparation, il faudrait poursuivre la caractérisation de ces échantillons. Cela pourrait être réalisé en utilisant la microscopie électronique. On peut en particulier penser à des mesures HAADF-STEM (High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) comme celles réalisées par Zecevik et al pour mettre en évidence la localisation des particules de platine dans un composite micrométrique de zéolithe HY et d'alumine [2]. Cependant, compte tenu de l'intimité du mélange entre les deux oxydes, cette technique ne sera peut-être pas suffisante et des expériences de tomographie 3D, similaires à celles réalisées par Kovarik et al. [11] pourraient être nécessaires pour bien localiser les particules métalliques. Une autre approche consisterait à déterminer la localisation des particules métalliques de manière indirecte, par exemple par spectroscopie XPS ou FTIR du CO adsorbé : une différence dans les propriétés électroniques des particules métalliques est attendue selon qu'elles sont localisées sur la zéolithe (support acide) ou sur l'alumine (support neutre) qui va modifier la position de la raie $4f_{7/2}$ et de la position de la bande du CO adsorbé [12].

IV.4. Activités et sélectivités des catalyseurs en conversion du n-heptane

IV.4.1 Introduction

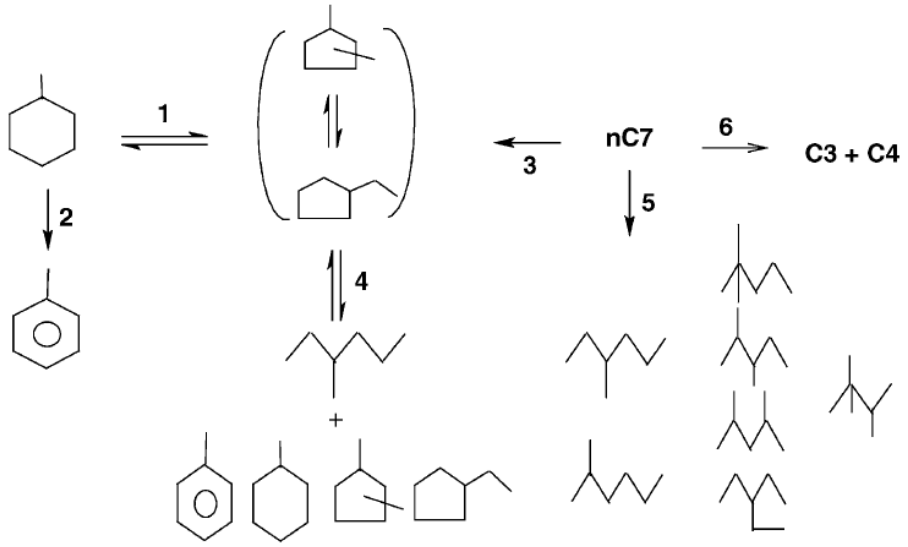


Figure IV-5 : Produits de la transformation du n-heptane selon la nature du catalyseur : les voies 1,2, 3 et 4 correspondent à un chemin réactionnel monofonctionnel métallique (catalyseur monofonctionnel ou catalyseur bifonctionnel dans lequel la fonction métallique l'emporte sur la fonction acide); la voie 5 correspond au chemin réactionnel bifonctionnel idéal (formation de produits d'isomérisation uniquement) alors que la voie 6 correspond, soit à un chemin réactionnel monofonctionnel acide, soit au cas ou la fonction acide l'emporte (en nombre ou en force) sur la fonction métallique dans un catalyseur bifonctionnel, soit, toujours sur un catalyseur bifonctionnel, à une très forte conversion (conversion des produits)[13]

Comme détaillé dans le chapitre I, les réactions de conversion d'alcanes linéaires permettent de caractériser le caractère bifonctionnel d'un catalyseur. Cependant, pour la plupart des alcanes, il est nécessaire d'étudier leur conversion dans un réacteur sous pression. Le n-heptane est, de ce fait une molécule particulièrement intéressante parce qu'elle peut être utilisée pour caractériser des catalyseurs bifonctionnels sous haute pression mais aussi à pression atmosphérique. Par ailleurs, comme détaillé dans le chapitre I, les voies d'hydroconversion du n-heptane sont similaires à celles des alcanes à chaîne plus longue (exceptée pour les scissions de type A qui ne sont possibles qu'à partir de 8 atomes de carbone) [14]. Nous avons donc fait le choix d'étudier la conversion de cette molécule à pression atmosphérique pour des raisons pratiques car ce type de test est plus simple à mettre en œuvre et permet d'obtenir des résultats préliminaires sur l'activité des catalyseurs bifonctionnels dans le temps imparti. La Figure IV-5 illustre les différents produits attendus en fonction de la nature du catalyseur (à noter que, bien que des produits d'isomérisation

puissent être obtenus sur un catalyseur monofonctionel métallique, la sélectivité en produits reste très différente de celle d'un catalyseur bifonctionnel).

IV.4.2 Protocole

La réaction de conversion du n-heptane a été réalisée à pression atmosphérique dans un réacteur en pyrex à flux continu avec une masse ajustée de façon à avoir le même nombre de sites métalliques dans chaque échantillon (entre 0,1 et 0,4g). Le réactif a été introduit en balayant un saturateur maintenu à 12,5 °C et contenant le n-heptane avec un flux de H_2 (débit initial 25 ml.min^{-1} puis ajusté pour faire varier le temps de contact et atteindre la conversion souhaitée). Il en résulte un flux H_2/n-heptane avec un rapport molaire de 33/1. A la sortie du réacteur, les produits sont injectés automatiquement toutes les 65 min dans un chromatographe pour y être séparés (colonne capillaire CP-Sil PONA CB, 50 x 0.21 mm, Varian) et détectés (détecteur à ionisation de flamme). Les temps de rétention des différents produits possibles ont été déterminés expérimentalement par injection de produits de référence et, quand la molécule n'était pas commercialement disponible, en nous basant sur les travaux de Al-Shaikhali et al. [15]. L'analyse quantitative des produits a été faite à partir des surfaces des pics chromatographiques, corrigée d'un coefficient déterminé préalablement par un étalonnage par injections des produits purs. Pour ce qui est des produits de craquage, pour simplifier le calcul, nous n'avons considéré que les produits avec 4 carbones ou plus et leur avons associé un coefficient de 1 (cela revient à considérer implicitement les produits associés, à 1, 2 et 3 carbones). Nous avons vérifié que le bilan carbone était bouclé en comparant la somme des surfaces corrigées à la surface corrigée du pic du n-heptane seul (mesure à zéro conversion, sans passer par le réacteur). Les variations sont de l'ordre de 5%. La conversion totale et la sélectivité en produit i sont calculées par les équations suivantes :

$$conversion = \frac{\sum S_{produits}}{S_{n-heptane} + \sum S_{produits}} \quad sélectivité(produit_i) = \frac{S_{produit(i)}}{\sum S_{produits}}$$

Les sélectivités en produits ont été réparties en 4 catégories :

-Sélectivité en isomères du n-heptane monobranchés : c'est la somme des sélectivités en 3-ethylpentane (produit minoritaire), 2- et 3-methylhexane (produits majoritaires)

-Sélectivité en isomères du n-heptane dibranchés : c'est la somme des sélectivités en 2,2-, 2,4- 2,3-(produits majoritaires) et 3,3- (produit minoritaire) dimethylpentane

-Sélectivité en produits de craquage non ramifiés : c'est la somme des sélectivités en n-

hexane, n-pentane (produits très minoritaires) et n-butane (produit majoritaire)

-Sélectivité en produits de craquage ramifiés : c'est la somme des sélectivités en 2- et 3-methylpentane, 2,2-dimethylpropane et isobutane (produit majoritaire).

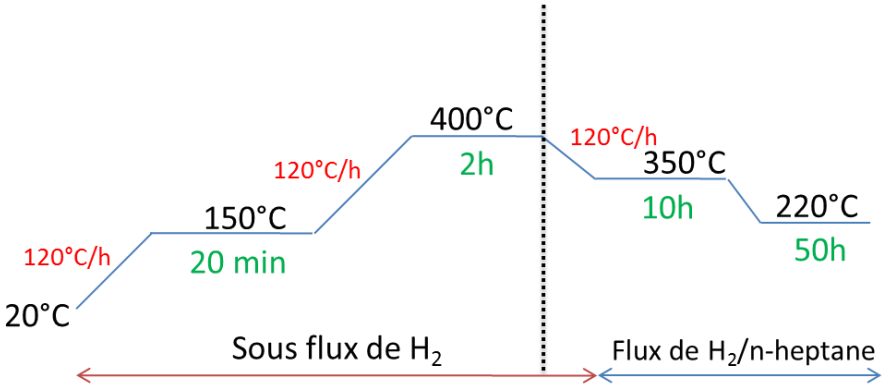


Figure IV-6 : protocole du test de conversion du n-heptane

Avant de procéder aux tests catalytiques, tous les catalyseurs subissent, in situ, un prétraitement de réduction sous flux de H_2 (Figure IV-6). Ensuite, tous les catalyseurs passent par une période de vieillissement accéléré en présence du réactif à 350 °C (débit de H_2 : 25 $ml.min^{-1}$) pendant 10 h. Cette période permet d'atteindre un état stationnaire.

A cette température et dans ces conditions, tous les catalyseurs bifonctionnels que nous avons testés ont présenté une conversion de 100% sur toute la durée de la période de « désactivation » et forment, très majoritairement des produits de craquage (butane et isobutane). Il n'est donc pas possible de savoir s'ils subissent effectivement une désactivation sur cette période. Les mesures d'activité et de sélectivité sont effectuées par la suite à une température nettement plus faible (220 °C) que nous avons choisie parce qu'elle permettait, pour tous les catalyseurs bifonctionnels, de faire varier la conversion au moins sur une plage comprise entre environ 15 et environ 50% en faisant varier le débit du réactif, et, ainsi, le temps de contact t_c est défini par la relation suivante.

$$t_c = \frac{masse\ de\ catalyseur\ (g)}{débit\ massique\ de\ réactif\ (g.h^{-1})}$$

IV.4.3 Résultats des tests catalytiques

Les catalyseurs testés sont les suivants:

Deux catalyseurs monofonctionnels qui vont servir de référence,

- **composite micrométrique Al_2O_3 + µHBEA**: alumine (70%)-µzéolithe(30%)
  Il s'agit d'un catalyseur **monofonctionnel acide** ;

- **1%Pt/Al_2O_3** : Catalyseur **monofonctionnel métallique**

Cinq catalyseurs bifonctionnels qui correspondent aux catalyseurs schématisés dans le Tableau IV-1 (p184) :

- **Mélange mécanique 1%Pt/Al_2O_3 + µHBEA** : Ce catalyseur a été préparé par mélange mécanique à sec de 30% en masse d'une zéolithe HBEA micrométrique (µHBEA, Si/Al=20.5) et de 70% en masse d'un catalyseur Pt/Al_2O_3 avec une teneur en platine de 1%. Ce catalyseur correspond à la distance maximale entre sites acides et sites métalliques
- **Pt/Al_2O_3-µHBEA (composite micrométrique)** : Catalyseur a été préparés en utilisant le composite micrométrique (composite préparé par co-malaxag) comme support avec le Pt déposé sélectivement sur les domaines alumine. Il correspond à une distance intermédiaire entre sites acides et sites métalliques;
- **Pt/Al_2O_3-HBEA (Composite nanométrique)** : Ce catalyseur a été préparé en utilisant le composite nanométrique comme support avec le Pt déposé sélectivement sur les domaines alumine. Il correspond à une distance courte entre sites acides et sites métalliques.
- **Pt/µHBEA-Al_2O_3 (composite micrométrique)** : Ce catalyseur a été préparé en utilisant le composite micrométrique comme support avec le Pt déposé sélectivement sur les domaines de la HBEA ;
- **Pt/HBEA-Al_2O_3 (Composite nanométrique)** ; Ce catalyseur a été préparé en utilisant le composite nanométrique comme support avec le Pt déposé sélectivement sur les domaines de la HBEA.

Pour ces deux derniers catalyseurs, la distance entre sites acides et sites métalliques est minimale.

IV.4.3.1. Activités

Les caractéristiques (densité de sites acides, densité de sites métalliques) des catalyseurs testés sont regroupées dans le Tableau IV-6. La masse de catalyseur utilisé pour le test catalytique est également reportée dans ce tableau. Cette masse a été choisie de manière à garder constant le nombre de sites métalliques pour tous les tests catalytiques

Catalyseur	C_{Pt} (µmol/g)	C_A(µmol/g)	C_{Pt}/C_A	Masse catalyseur*	C_A (µmol)
Al_2O_3 + µHBEA (composite micrométrique)	-	420	-	0,2 g	84
Pt/Al_2O_3	20,2	-	-	0,132 g	-
Pt/Al_2O_3 + µHBEA (mélange mécanique)	37,8	436	0,09	0,37 g	161
Pt/Al_2O_3-µHBEA (micrométrique)	30	420	0,07	0,248 g	104
Pt/Al_2O_3-HBEA (nanométrique)	40,5	401	0,1	0,225 g	90
Pt/µHBEA-Al_2O_3 (micrométrique)	25,5	420	0,06	0,274 g	115
Pt/HBEA-Al_2O_3 (nanométrique)	19,1	401	0,05	0,449 g	180

**La masse de catalyseur a été ajustée de manière à travailler à nombre constant de sites métalliques.*
Tableau IV-6 : balance entre sites acides et sites métalliques pour les différents catalyseurs de la série

La Figure IV-7 montre l'évolution de la conversion du n-heptane sur les neuf catalyseurs en fonction du temps de contact. Les deux catalyseurs de référence ont une conversion très faible (4% de conversion pour le composite micrométrique à un temps de contact de 5,5 h) ou quasi nulle (0.5% de conversion sur le catalyseur Pt/Al_2O_3 à un temps de contact de 2 h), alors que tous les catalyseurs bifonctionnels ont une conversion importante dans ces conditions et se classent dans l'ordre suivant : Pt/Al_2O_3 (composite nanométrique) ≈ Pt/Al_2O_3 (mélange mécanique) < Pt/Al_2O_3 (composite micrométrique) < Pt/HBEA (composite micrométrique) ≈ Pt/HBEA (composite nanométrique). L'absence de conversion pour le catalyseur Pt/Al_2O_3 dans ces conditions de réaction indique un caractère purement monofonctionnel pour ce catalyseur et donc l'absence d'acidité de Brønsted forte de l'alumine. Il semble donc que, dans les conditions de préparation que nous avons utilisées, à la différence des résultats reportés précédemment[16, 17], la chloration de l'alumine par les ions chlorure du précurseur H_2PtCl_6 n'ait pas eu lieu ou soit trop faible pour donner lieu à une acidité de Brønsted suffisante pour donner un caractère bifonctionnel à ce catalyseur. La faible conversion, à temps de contacté élevé, observée pour le composite micrométrique (catalyseur monofonctionnel acide) par rapport aux catalyseurs bifonctionnels, permet de conclure que l'on pourra négliger une conversion éventuelle par le support seul. Les différences de conversion à même temps de contact entre les catalyseurs bifonctionnels sont au plus d'un facteur 1.8. Il est difficile de les commenter directement puisque nous avons fait

le choix de mesurer l'activité catalytique à nombre de sites métalliques constants et que, de ce fait, le nombre de sites acides dans le réacteur est différent selon le catalyseur.

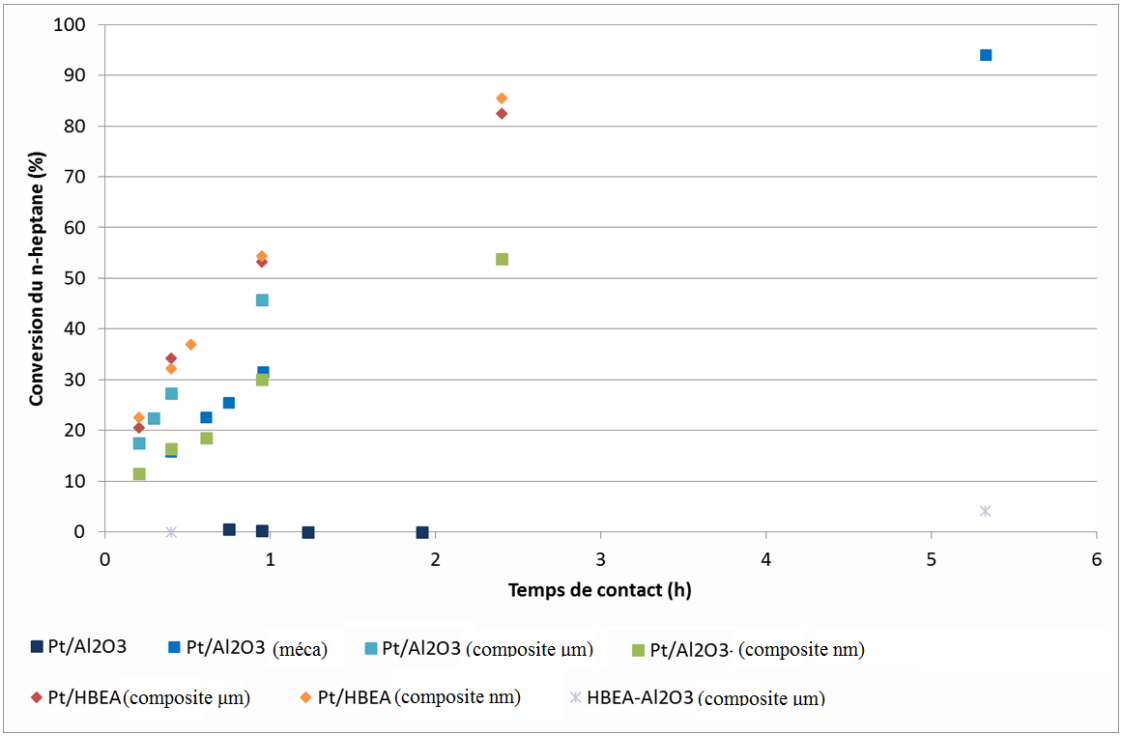


Figure IV-7 : Conversion du n-heptane à 220 °C en fonction du temps de contact.

IV.4.3.2. Sélectivité

La sélectivité du composite micrométrique (Figure IV-8, à gauche) est caractéristique d'un catalyseur monofonctionnel acide avec la formation majoritaire de produits de craquage.

Les sélectivités des cinq catalyseurs bifonctionnels pour la réaction de conversion du n-heptane sont comparées sur les Figures IV-8 à IV-10. Les produits de la réaction se répartissent en 4 catégories : les isomères monobranchés de l'heptane, les isomères dibranchés et les produits de craquage linéaires et branchés. Ce sont les seuls produits qui ont été observées en quantité > 1% lors des tests catalytiques. En particulier, aucun produit issu des voies de conversion purement métalliques n'a été observé et la formation de produits de craquage à 5 et 6 atomes de carbone est négligeable ce qui permet d'exclure la conversion du n-heptane par hydrogénolyse sur les sites métalliques. Les produits de craquage sont donc très majoritairement des produits à 4 carbones (et donc des produits à 3 carbones qui leur sont associés) et sont constitués, environ pour moitié, d'alcane linéaire et pour moitié d'alcane branchées.

La comparaison des histogrammes des cinq catalyseurs montre que le catalyseur

préparé par mélange mécanique (Figure IV-8) présente une sélectivité très différente des quatre autres avec, quelle que soit la conversion, une sélectivité d'au moins 50% vers les produits de craquage (en vert), alors que, pour les quatre autres catalyseurs, la sélectivité en produits d'isomérisation (mono- et multi-branchés) est toujours supérieure à celle en produits de craquage, quelle que soit la conversion. Si l'on compare plus en détails les quatre autres catalyseurs, on remarque, que, pour les deux supports composites (composite micrométrique sur la Figure IV-9 et composite nanométrique sur la Figure IV-10), la distribution des produits est différente selon la localisation des particules de platine (à gauche sur l'alumine, à droite, dans la zéolithe), avec, dans les deux cas, une meilleure sélectivité en produits d'isomérisation quand la phase métallique est localisée sur l'alumine. Si maintenant on compare le composite micrométrique au composite nanométrique, on observe, pour les deux localisations des particules de platine, une sélectivité plus élevée en produits d'isomérisation pour les catalyseurs utilisant le composite nanométrique.

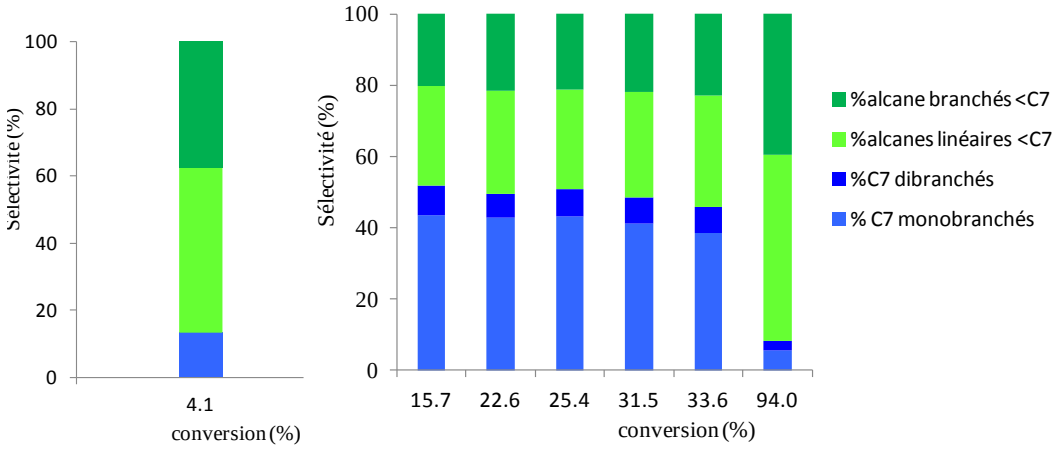


Figure IV-8 : Histogrammes des distributions des produits de conversion du n-heptane à 220°C sur le composite micrométrique (à gauche) et sur Pt/Al_2O_3+HBEA (mélange mécanique) (à droite)

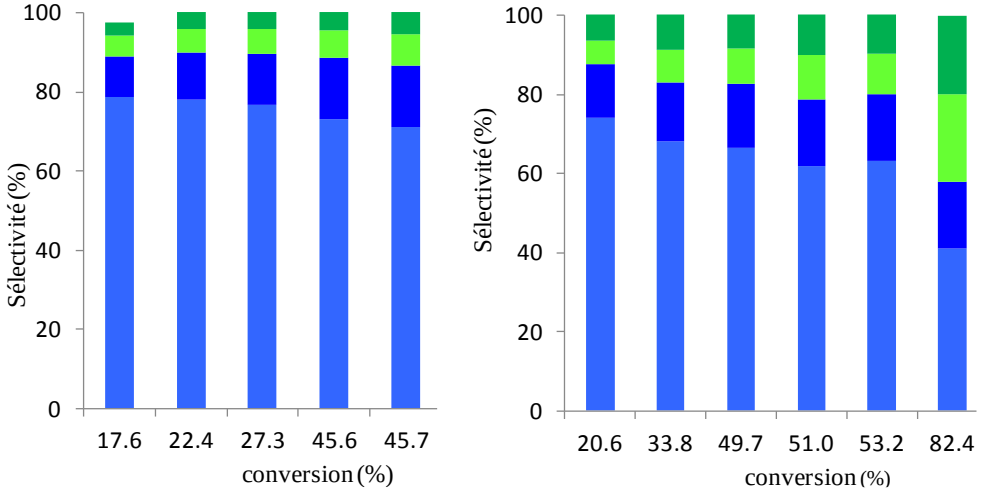


Figure IV-9 : Histogrammes des distributions des produits de conversion du n-heptane à 220°C sur les catalyseurs préparés à partir du composite micrométrique: à droite Pt/Al_2O_3 ; à gauche : Pt/HBEA. Les codes couleurs des produits sont les mêmes que ceux utilisés pour la Figure IV-8.

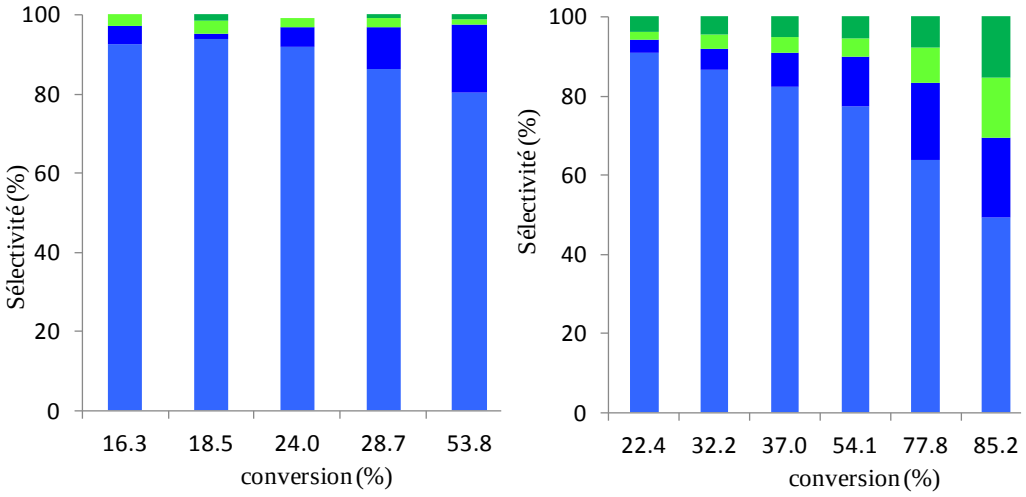


Figure IV-10 : Histogrammes des distributions des produits de conversion du n-heptane à 220°C sur les catalyseurs préparés à partir du composite nanométrique: à droite Pt/Al_2O_3 ; à gauche : Pt/HBEA. Les codes couleurs sont les mêmes que ceux utilisés pour la Figure IV-8.

La répartition des produits de conversion du n-heptane est également représentée sur les IV-11 et IV-12 qui montrent l'évolution du rendement en produits d'isomérisation (Figure IV-11) et en produits de craquage (Figure IV-12). La droite en pointillée représentée sur ces 2 figures correspond au rendement pour une sélectivité totale en l'un des produits. On retrouve le fait que le catalyseur préparé par mélange mécanique se distingue nettement des quatre autres avec un rendement élevé en produits de craquage qui apparaissent, pour ce catalyseur uniquement, comme des produits primaires de la réaction. Parmi les quatre autres, qui ont tous des rendements élevés en produits d'isomérisation, les produits de craquage apparaissent bien comme des produits secondaires (observés seulement à conversion élevée), formés par la conversion des produits d'isomérisation. C'est particulièrement visible pour les deux catalyseurs pour lesquels le platine est déposé dans la zéolithe : à forte conversion le rendement en produit d'isomérisation chute au profit de celui en produits de craquage. La Figure IV-13 (gauche) montre l'évolution des rendements en isomères monobranchés et dibranchés en fonction de la conversion. Les isomères dibranchés semblent apparaître à plus forte conversion que les isomères monobranchés, ce qui indiquerait que les isomères dibranchés sont aussi des produits secondaires. L'augmentation du rapport entre la sélectivité en isomères dibranchés et celle en isomères monobranchés (Figure IV-13 (droite)) avec la conversion confirme que les isomères dibranchés sont des produits secondaires de la réaction pour ces quatre catalyseurs.

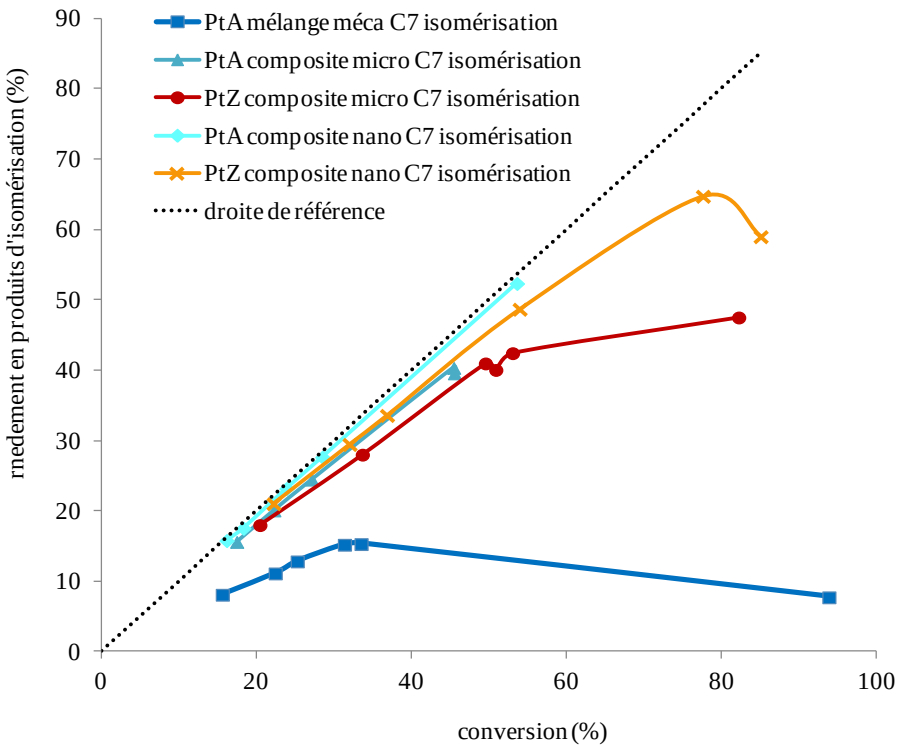


Figure IV-11 : rendement en produits d'isomérisation du n-heptane des catalyseurs bifonctionnels (PtA : platine sur alumine ; PtZ : platine sur zéolithe). La droite en pointillés représente le rendement pour une sélectivité totale en produits d'isomérisation

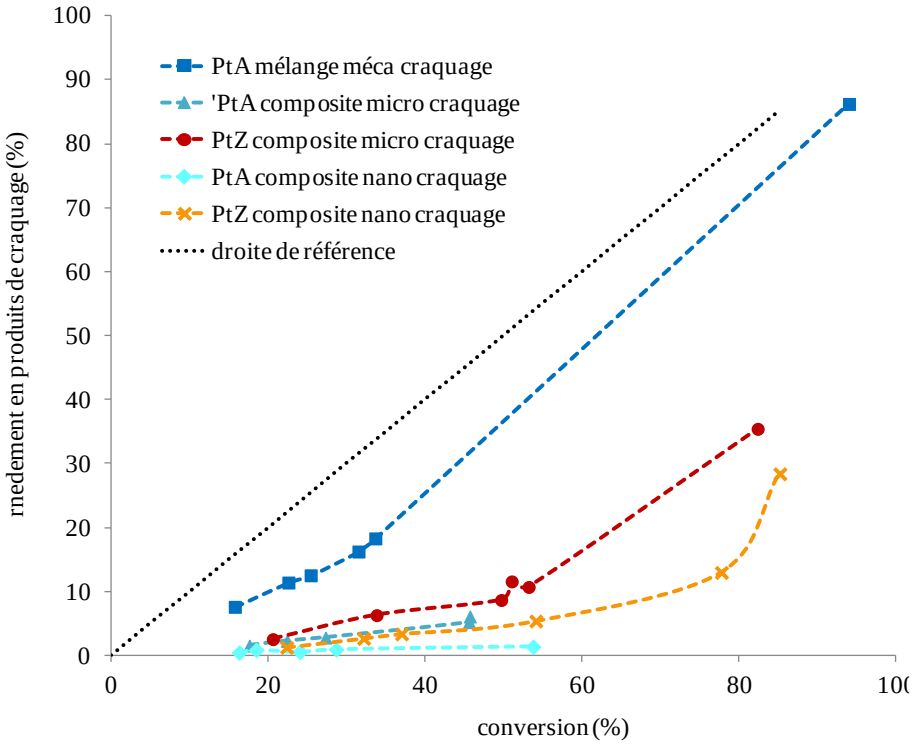


Figure IV-12 : rendement en produits de craquage du n-heptane des catalyseurs bifonctionnels (PtA : platine sur alumine ; PtZ : platine sur zéolithe). La droite en pointillés représente le rendement pour une sélectivité totale en produits de craquage

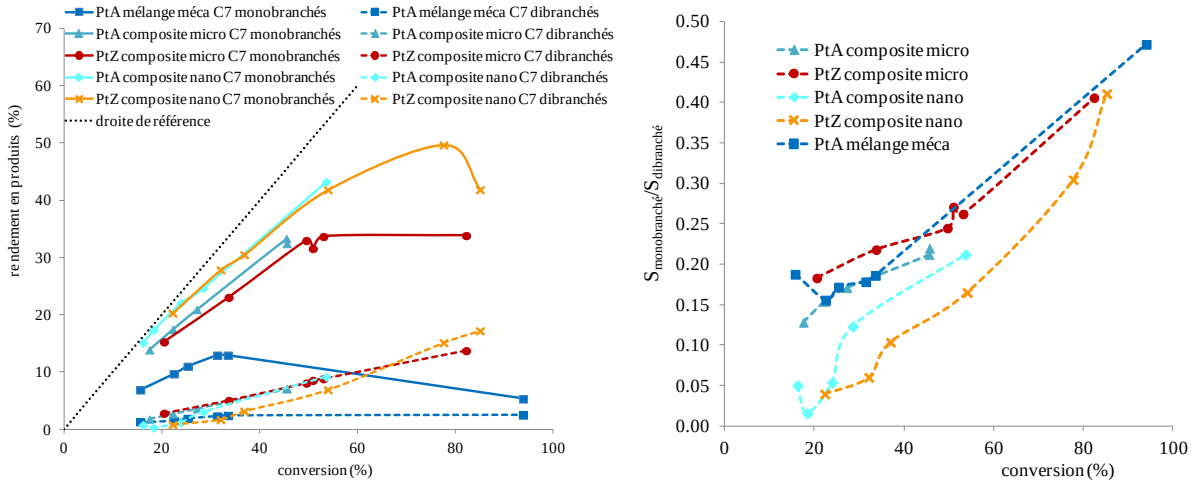


Figure IV-13 : à gauche : rendement des catalyseurs en isomères mono et multi branchés (PtA : platine sur alumine ; PtZ : platine sur zéolithe). La droite en pointillés représente le rendement pour une sélectivité totale en un seul type de produit ; à droite : rapport des sélectivités en produits mono et di-branchés

IV.4.4 Sélectivité et localisation des particules métalliques

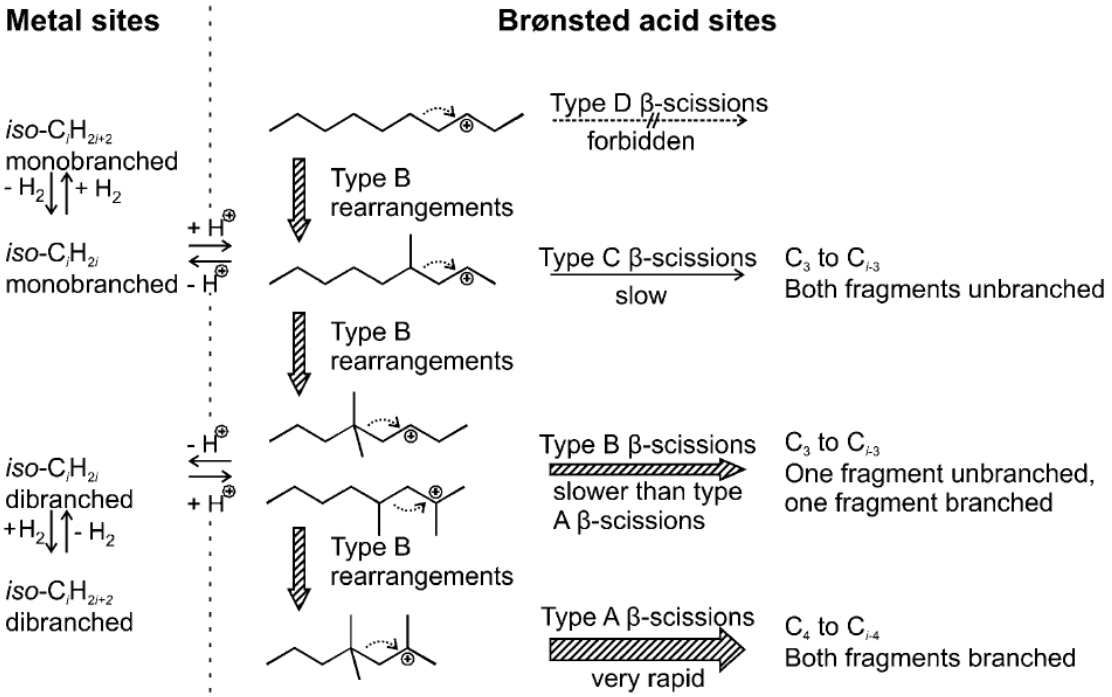


Figure IV-14 : Mécanisme d'hydrocraquage proposé pour la transformation du n-décane sur un catalyseur bifonctionnel métal/acide[14]

Le schéma de conversion des alcanes sur un catalyseur bifonctionnel est rappelé sur la Figure IV-14. Dans un catalyseur bifonctionnel idéal, la désorption des alkylcarbéniums isomérisés est rapide et l'intermédiaire oléfinique désorbé diffuse vers un site métallique pour

former un isomère monobranché de l'alcane de départ. Les produits de craquage (et les produits d'isomérisation dibranchés) sont alors des produits secondaires de la réaction (c'est-à-dire qu'ils sont formés par conversion des produits primaires, les isomères monobranchés). Par contre, dans le cas d'un catalyseur monofonctionel acide, l'adsorption des alkylcarbéniums sur les sites acides est beaucoup plus forte et conduit à des isomérisations successives sur un même site et à la formation de produits de craquage (c'est le cas par exemple du composite micrométrique (Figure IV-8, gauche). Dans cas tous les produits peuvent être des produits primaires de la réaction [14]. La formation de produits de craquage à faible conversion peut également être observée sur des catalyseurs bifonctionnels en particulier quand le rapport entre sites métalliques et sites acides est déséquilibré en faveur de ces derniers. Ainsi, d'après Astafan et al., quand le rapport n_{Pt}/n_{H+} est trop faible, le nombre de sites acides qui séparent deux sites métalliques est tel que les oléfines monobranchées rencontrent à nouveau des sites acides avant d'être hydrogénées et subissent d'autres transformations [9]. Cependant ce n'est probablement pas le cas ici puisque le rapport n_{Pt}/n_A du catalyseur préparé par mélange mécanique est similaire à celui des autres catalyseurs (voir Tableau IV-6). Cette sélectivité différente est donc plus probablement liée à la grande distance entre sites métalliques et sites acides dans ce catalyseur. Compte tenu de cette distance élevée, les oléfines monobranchées ont une probabilité élevée de se réadsorber sur un site acide pour conduire à des oléfines dibranchées et à des produits de craquage avant de rencontrer un site métallique pour être hydrogénées.

Les différences observées entre les sélectivités des quatre autres catalyseurs sont plus faibles mais semblent dégager des tendances. Tout d'abord on peut remarquer que le catalyseur préparé en localisant les particules métalliques sur les domaines alumine du composite micrométrique, ne présente pas une sélectivité très différente des trois autres. Cela signifie que la distance entre sites métalliques et sites acide est, pour ce catalyseur, suffisamment réduite pour que le nombre de sites acides qui séparent deux sites métalliques soit suffisamment faible pour éviter la réadsorption des oléfines ramifiées avant leur hydrogénation. Ce résultat est conforme aux conclusions de Zecevik et al. qui ont observé que la localisation des particules métallique sur les domaines alumine d'un extrudé (soit à une distance moyenne d'environ 500 nm des sites acides) ou dans la partie zéolithe de l'extrudé (donc 1 ou 2 nm tout au plus des sites acides) conduisait dans les deux cas à une conversion similaire [2].

De plus, la localisation des particules métalliques sur les domaines alumine plutôt que

dans les particules de zéolithe conduit à une meilleure sélectivité en produits d'isomérisation. Les deux catalyseurs préparés sur le support micrométrique ayant à peu près le même rapport n_{Pt}/n_A, cette différence n'est pas due à une différence dans la balance entre les deux types de sites. Il n'est pas facile de conclure quant à l'origine de cette différence sans expériences complémentaires mais on pourrait envisager que cette différence soit liée à la meilleure accessibilité des particules de platine quand elles sont supportées sur les domaines alumine. Zecevik et al ont également observé une meilleure sélectivité en produits d'isomérisation quand les particules métalliques sont localisées sur les domaines alumine du composite plutôt que sur les domaines zéolithe. Ils ont attribué cette amélioration de la sélectivité au fait que cette localisation, en favorisant une réactivité de la bordure extérieure des particules de zéolithe, conduire à un catalyseur bifonctionnel idéal en limitant la probabilité de réactions multiples. Au contraire, quand les particules de platine sont localisées au cœur des particules de zéolithe, la probabilité de réactions successives serait plus élevée ce qui conduirait à une sélectivité plus faible en produits d'isomérisation. Les résultats que nous avons obtenus confirment leur observation et sont en accord avec leur interprétation.

La comparaison des sélectivités a également mis en évidence une plus grande sélectivité en produits d'isomérisation pour le composite nanométrique que pour le composite micrométrique. Là encore, il est difficile de conclure quant à l'origine de cette différence de sélectivité sans expériences complémentaires. Comme cette meilleure sélectivité en isomérisation pour le composite nanométrique est observée pour les deux localisations des particules de platine (sur les domaines alumine ou dans la zéolithe), cette meilleure sélectivité n'est probablement pas liée à une distance plus courte entre sites acides et sites métalliques. Elle pourrait par contre être liée au caractère nanométrique des particules de zéolithe : des domaines de zéolithe de taille réduite, en améliorant la diffusion des intermédiaires réactionnels et des produits réduiraient la probabilité de réactions successives conduisant aux produits de craquage. Elle pourrait également être liée à une différence dans la balance entre sites acides de Brønsted et site métalliques ou à la nature même des sites acides de Brønsted puisque, selon les travaux de Astafan et al. la force des sites acides de Brønsted de la zéolithe beta diminue quand les particules de zéolithe atteignent une taille nanométrique [9].

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons rapporté la préparation de catalyseurs bifonctionnels métal-acide et l'étude de leurs activités et sélectivités en hydroconversion du n-heptane à

pression atmosphérique. La préparation des catalyseurs bifonctionnels a été réalisée par dépôt sélectif de précurseurs de platine sur deux types de composites alumine-zéolithe beta: un composite nanométrique préparé par hétérocoagulation de zéolithe et d'alumin et un composite micrométrique préparé par co-malaxage dans l'eau de particules micrométriques de zéolithe beta commerciale et d'alumine.

L'utilisation de précurseurs de platine et de conditions expérimentales adaptés, ont permis de déposer sélectivement le platine sur l'un ou l'autre des deux supports. Les conditions ultérieures de traitement thermique (en particulier l'étape de calcination) ont été optimisées pour limiter la diffusion des atomes de platine pendant les étapes de calcination et de réduction et ainsi préserver au mieux la localisation initiale du platine. Cette optimisation de l'étape de calcination a mis en évidence un premier avantage à localiser les particules métallique sur les domaines alumine plutôt que dans les particules de zéolithe. En effet, l'utilisation du cation $Pt(NH_3)_4^{2+}$ pour une localisation des particules métalliques dans la zéolithe implique un traitement thermique long et complexe pour aboutir à une bonne dispersion alors que, dans le cas d'une localisation des particules métalliques sur les domaines alumine en utilisant le précurseur $PtCl_6^{2-}$, le traitement thermique permettant une dispersion élevée s'apparente plutôt à un séchage.

La caractérisation des catalyseurs après réduction par microscopie électronique n'a pas permis de conclure de manière définitive quant à la localisation des particules métalliques de platine dans les catalyseurs préparés en utilisant les composites. La localisation des particules de platine est rendue particulièrement difficile du fait, d'une part, de leur petite taille (1,5 à 2 nm) et aussi de l'intimité du mélange entre les deux oxydes. Des expériences complémentaires de microscopie (HAADF-STEM et/ou 3D tomographie) ou bien de spectroscopie (FTIR du CO adsorbé ou XPS) seraient donc nécessaires pour déterminer précisément la localisation des particules métalliques.

La localisation des particules de platine soit dans les particules de zéolithe soit sur les domaines alumine de composites zéolithe/alumine ainsi que l'utilisation de deux types de composites (composite micrométrique et composite nanométrique) ont permis de préparer une série de catalyseurs avec des distances différentes entre sites acides et sites métalliques mais aussi avec une accessibilité différente des sites métalliques. Cette série de catalyseurs, à laquelle un catalyseur préparé par mélange mécanique (correspondant à une distance entre sites acides et sites métalliques encore supérieure) a été adjoint, a été utilisée pour étudier le rôle de la localisation des particules métalliques et de la distance entre sites acides et sites

métalliques sur la réactivité de catalyseurs bifonctionnels métal-acide.

Les activités et sélectivités de ces catalyseurs ont été mesurées et comparées pour la réaction d'hydroconversion du n-heptane à pression atmosphérique et à 220 °C. Le catalyseur préparé par mélange mécanique, en montrant une sélectivité caractéristique d'un catalyseur bifonctionnel non idéal confirme la nécessité d'une plus grande intimité entre phase métallique et phase acide pour accéder à un catalyseur bifonctionnel idéal. Les catalyseurs préparés en utilisant les composites comme support ont tous montré un caractère bifonctionnel proche d'un caractère idéal. Ceci indique qu'une intimité de l'ordre du micromètre (celle qui est obtenue lorsque les particules métalliques sont localisées sur les domaines alumine des composites micrométrique) est apparemment suffisante pour obtenir un catalyseur bifonctionnel idéal.

Des différences ont néanmoins été observées dans les sélectivités de ces quatre catalyseurs, qui nous ont conduits à proposer que la localisation des particules de platine sur les domaines alumine et une taille nanométrique des particules de zéolithe conduisent à une meilleure sélectivité en isomérisation. L'amélioration de la sélectivité en isomérisation lorsque les particules de platine sont localisées sur les domaines alumine pourrait être due au fait que, dans ce cas, toutes les réactions se passent près de la surface externe des particules de zéolithe, ce qui limite la probabilité de réactions secondaires. Une explication similaire peut être avancée pour expliquer la meilleure sélectivité des catalyseurs préparés à partir des composites nanométriques : la taille nanométrique des composites, en favorisant une diffusion rapide des intermédiaires réactionnels hors de la porosité de la zéolithe limite les réactions secondaires de conversion des produits et en particulier la formation de produits de craquage. On ne peut pas non plus exclure que cette différence de sélectivité entre les catalyseurs supportés sur les composites micrométriques et ceux supportés sur les composites nanométriques soit liée à une différence dans la force ou le nombre des sites acides de Brønsted sur ces deux supports.

Références bibliographiques

1. Handjani, S., et al., *Influence of the support composition and acidity on the catalytic properties of mesoporous SBA-15, Al-SBA-15, and Al2O3-supported Pt catalysts for cinnamaldehyde hydrogenation.* Journal of Catalysis, 2011. **282**(1): p. 228-236.
2. Zecevic, J., et al., *Nanoscale intimacy in bifunctional catalysts for selective conversion of hydrocarbons.* Nature, 2015. **528**(7581): p. 245-248.
3. Samad, J.E., et al., *Selective Pt deposition and nanoparticle synthesis on amorphous aluminosilicates.* J. Catal., 2016. **ASAP**.
4. Oudenhuijzen, M.K., et al., *Understanding the Influence of the Pretreatment Procedure on Platinum Particle Size and Particle-Size Distribution for SiO2 Impregnated with [Pt2+(NH3)4](NO3−)2: A Combination of HRTEM, Mass Spectrometry, and Quick EXAFS.* Journal of Catalysis, 2002. **205**(1): p. 135-146.
5. Dalla Betta, R. and M. Boudart, *in "Proceedings, 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, 1972" (J. W. Hightower, Ed.).* North Holland, Amsterdam, 1973.
6. de Graaf, J., et al., *Preparation of Highly Dispersed Pt Particles in Zeolite Y with a Narrow Particle Size Distribution: Characterization by Hydrogen Chemisorption, TEM, EXAFS Spectroscopy, and Particle Modeling.* Journal of Catalysis, 2001. **203**(2): p. 307-321.
7. Shelimov, B., et al., *Initial Steps of the Alumina-Supported Platinum Catalyst Preparation: A Molecular Study by 195Pt NMR, UV–Visible, EXAFS, and Raman Spectroscopy.* Journal of Catalysis, 1999. **185**(2): p. 462-478.
8. Spieker, W.A. and J.R. Regalbuto, *A fundamental model of platinum impregnation onto alumina.* Chemical Engineering Science, 2001. **56**(11): p. 3491-3504.
9. Astafan, A., et al., *Impact of extreme downsizing of *BEA-type zeolite crystals on n-hexadecane hydroisomerization.* New Journal of Chemistry, 2016. **40**(5): p. 4335-4343.
10. Astafan, A., et al., *Impact of extreme downsizing of* BEA-type zeolite crystals on n-hexadecane hydroisomerization.* New Journal of Chemistry, 2016. **40**(5): p. 4335-4343.
11. Kovarik, L., et al., *Tomography and High-Resolution Electron Microscopy Study of Surfaces and Porosity in a Plate-like γ-Al2O3.* The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(1): p. 179-186.
12. Kubička, D., et al., *Metal−Support Interactions in Zeolite-Supported Noble Metals: Influence of Metal Crystallites on the Support Acidity.* The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(10): p. 4937-4946.
13. Belatel, H., et al., *Catalytic reactions of methylcyclohexane (MCH) on partially reduced MoO3.* Applied Catalysis A: General, 2004. **275**(1–2): p. 141-147.
14. Weitkamp, J., *Catalytic Hydrocracking—Mechanisms and Versatility of the Process.* ChemCatChem, 2012. **4**(3): p. 292-306.
15. Al-Shaikhali, A., *n-Heptane Hydroisomerization over Bifunctional Zeolite Catalysts*. 2012, The University of Manchester: Manchester, UK
16. Espinosa-Alonso, L., K.P. de Jong, and B.M. Weckhuysen, *A UV-Vis micro-spectroscopic study to rationalize the influence of Cl-(aq) on the formation of different Pd macro-distributions on [gamma]-Al2O3 catalyst bodies.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(1): p. 97-107.
17. Karhu, H., et al., *XPS analysis of chlorine residues in supported Pt and Pd catalysts with low metal loading.* Applied Catalysis A: General, 2003. **247**(2): p. 283-294.

Conclusion générale

Les travaux de thèse décrit dans ce manuscrit se articulés autour de la préparation de catalyseurs bifonctionnels à caractéristiques contrôlées par la stratégie de synthèse et d'assemblage mise en jeu et leur utilisation dans un test catalytique mettant en évidence la sélectivité de ces catalyseurs. La série de systèmes préparés sont des composites zéolithe-alumine supportant une phase métallique de platine dispersée sélectivement sur une des deux composantes. Selon le mode de préparation du composite et la sélectivité du dépôt de platine, il a été possible de faire varier la distance entre les deux fonctions acide et métallique du catalyseur bifonctionnel et ainsi d'étudier l'influence de l'intimité des phases actives sur conversion du n-heptane.

L'accomplissement de cette étude a nécessité la préparation et la caractérisation de nanomatériaux stables en suspension colloïdale. Nous avons utilisé un large panel de techniques de caractérisation allant de l'observation d'opalescence de la suspension et son état d'agglomérations déterminés par diffusion dynamique de lumière jusqu'à la cryo-microscopie électronique à transmission qui nous a renseigné sur l'organisation des particules en suspension lors d'une agrégation naturelle ou contrôlée. En deuxième temps, après séchage et calcination …

Dans notre approche du contrôle de la distance entres sites actifs un travail préliminaire a été de maîtriser la préparation de particules de zéolithes non plus micrométriques mais nanométriques pour pouvoir les combiner plus intimement avec l'autre phase support et limiter les problèmes de diffusion dans les canaux de ce matériau microporeux. Nos travaux de synthèses sous forme de suspensions colloïdales ont concerné trois familles de zéolithes (structure faujasite, ZSM-5 et beta). Concernant les particules de faujasite, bien que nous ayons réussi à obtenir des suspensions colloïdales de cette zéolithe et à améliorer le rendement des synthèses en utilisant un chauffage microonde, cette famille de zéolithe a été laissée de côté pour la suite de l'étude du fait de son instabilité à la calcination engendré par sa teneur élevée en aluminium. Pour les deux autres structures (Beta et ZSM-5) nous avons, en partant de protocoles de la bibliographie et éventuellement en les optimisant (structure ZSM-5) obtenir des suspensions colloïdales de ces zéolithes, répondent à nos critères de tailles de particules (30-70nm), d'agrégation et de rendement des synthèses (de l'ordre de

50%). L'optimisation de la synthèse colloïdale pour de la ZSM-5 a en particulier nécessité une augmentation de sa teneur en aluminium (pour augmenter la teneur en sites acides de Brønsted après calcination. Cependant, bien que nous ayons effectivement augmenter l'acidité des nanoparticules de ZSM-5, elle reste nettement plus faible que celles des nanoparticules de zéolithe beta.

Ce travail s'est poursuivi par la préparation d'hétérocomposites à base de zéolithes selon deux méthodes : soit par nucléation directe de nanoparticules de zéolithe en présence de supports (alumines α et γ, zircone monoclinique et nanotubes de carbones) soit par hétérocoagulation de nanoparticules de zéolithes et de boehmite en suspension. Concernant la première méthode, les deux supports alumine, du fait de leur réactivité dans les conditions de synthèse des nanoparticules de zéolithes, a inhibé la formation des nanoparticules cristallines de zéolithe. La présence des particules de zéolithe a pu être mise en évidence pour les deux autres supports, indiquant que la cristallisation de la zéolithe n'est pas ou peu ralentie par leur présence. La préparation de composites ZSM-5/CNT a été étudiée plus en détails car elle conduit aux résultats les plus prometteurs. Ainsi des composites de surface externe plus élevée que celles des nanoparticules de zéolithe seules ont pu être obtenus. Sans présenter la même cristallinité que les particules de zéolithes, les propriétés de ces composites (microporosité élevée mise en évidence par physisorption de N_2, environnement tétraédrique de l'aluminium mis en évidence par RMN ^{27}Al MAS) sont similaires à celles d'une zéolithe ce qui rend ces matériaux composites prometteurs pour des applications en catalyse. Une calcination à haute température (700°C) a permis l'élimination complète des nanotubes de carbone. Les analyses réalisées sur ces matériaux ont permis de conclure à la conservation des propriétés zéolithique (microporosité et environnement tétraédrique de l'aluminium) et de mettre en évidence la formation de nanotubes de zéolithes par recouvrement des nanotubes de carbone.

L'autre procédé de préparation de composites à base de zéolithe que nous avons exploré est basé sur l'hétérocoagulation de nanoparticules de zéolithe avec un autre support. La boehmite a été choisie comme support parce que ce précurseur de l'alumine-γ présente un point de charge nulle élevé, donc compatible avec une hétérocoagulation avec des particules de zéolithe (point de charge nulle faible). Cette réaction, réalisée à partir de suspensions aqueuses a requis l'étude préalable des conditions favorables à l'hétérocoagulation des deux oxydes (Beta et boehmite). Ces pré-expériences ont permis d'identifier les conditions de pH pour lesquelles les nanoparticules des deux oxydes sont stables et de charges opposées,

validant ainsi la possibilité de réaliser une hétérocoagulation de ces deux suspensions via les forces électrostatiques générées par les charges de surface opposées des deux matériaux dans la suspension. La variation des teneurs en boehmite a permis la conception de structures variées de composite. De ce fait nous avons pu fixer la composition en boehmite pour la formation de composite beta-boehmite de type cœur-couronne, qui permet de préparé un composite riche en boehmite (pour fournir, pour l'étape ultérieure une surface suffisante pour une bonne dispersion des particules métalliques). La formation de cette couronne de boehmite assure l'obtention d'un composite à l'échelle nanométrique. Par ailleurs cette couronne de boehmite est peu dense et permet une bonne accessibilité à la surface de zéolithe. La formation de composites ZSM5-boehmite a également fait l'objet d'une étude préliminaire et la formation de composites similaires a été observée. La transformation topotactique de la boehmite en alumine- γ ne modifie pas l'organisation des particules dans les composites cœur-coquille.

Pour la suite de l'étude, seuls les composites beta-alumine préparés par hétérocoagulation ont été conservés. En effet les composites à base de CNT, bien que présentant des propriétés très intéressantes n'ont pas une des caractéristiques indispensables à notre étude qui est de fournir deux types de surface présentant des propriétés chimiques différentes pour permettre l'adsorption sélective du platine sur l'une ou l'autre.

La préparation des catalyseurs repose sur l'utilisation de deux précurseurs différents pour une localisation sélective des particules métalliques dans la zéolithe ou sur les domaines alumine. Tous les catalyseurs sont préparés à environ 1% de platine et ont montré une bonne dispersion (taille des particules métalliques : 1,5 à 2 nm). Deux type de composites beta/Al_2O_3 ont été utilisés : un composite nanométrique (préparé par hétérocoagulation entre zéolithe et boehmite, composite homogène à l'échelle de 20-50 nm) et un composite micrométrique préparé par co-malaxage (composite homogène à l'échelle 0,1-1 μm). Un composite avec une homogénéité à une échelle encore plus grande a été préparé par mélange mécanique des deux matériaux. Le dépôt du platine sur zéolithe assure une intimité maximale, tandis que le dépôt du platine sur alumine, correspond, selon le type de composite à des distances métal-acide variables.

Les mesures de sélectivité vs. conversion du n-heptane indiquent que tous les catalyseurs excepté celui préparé par mélange mécanique suivent un mécanisme bifonctionnel presque « idéal » (formation très majoritaire d'isomères monobranchés du n-heptane à conversion faible et moyenne). La localisation des particules de platine à distance

micrométrique des sites acides (catalyseur Pt/Al_2O_3-composite micrométrique) semble donc suffisante pour assurer un caractère bifonctionnel au catalyseur. La comparaison des quatre catalyseurs préparés en utilisant les composites micrométrique et nanométriques comme supports a permis de mettre en évidence une influence de la localisation des particules de platine sur la sélectivité. Ainsi, les deux catalyseurs pour lesquels le platine est déposé sur les domaines alumines présentent la meilleure sélectivité en isomérisation. Par ailleurs, les catalyseurs préparés en utilisant le composite nanométrique comme support présentent chacun une meilleure sélectivité en isomérisation que leur équivalent avec le support micrométrique. Ces différences de sélectivité ont été attribuées au fait que quand les particules de platine sont placées à l'exterieur de la zéolithe ou dans une zéolithe de dimension nanométrique, la probabilité de réadsorption des intermédiaires réactionnels sur un site acide avant leur ré-hydrogénation est réduite.

Annexes

Annexes i

A. Compléments de Synthèses des nanoparticules de zéolithe ii

A.1. Conditions générales de synthèse ii

A.2. Calculs des rendements des synthèses de nanozéolithes ii

B. Diffraction des rayons X iii

B.1. Appareil et calcul des tailles des cristallites iii

B.2. Étalonnage DRX des mélanges LTA/FAU iv

B.3. Étalonnage DRX des mélanges SB3/BEA iv

C. Fluorescence X v

D. Résonnance magnétique nucléaire vi

E. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) vi

F. Mesures de potentiel zêta vii

G. Microscopie électronique à transmission vii

G.1. MET vii

G.2. Cryo-MET viii

H. Analyse thermique ix

I. Physisorption d'azote ix

J. Chimisorption d'ammoniac : désorption en température programmée (TPD) x

K. Chimisorption xi

L. Complément des tests catalytiques xi

A. Compléments de Synthèses des nanoparticules de zéolithe

A.1. Conditions générales de synthèse

D'une façon générale, pour les synthèses de nanoparticules de zéolithe il existe certaines précautions à respecter :

-Utiliser des flacons appropriés (flacons Duran GL 45 pressure plus qui peuvent être utilisés jusqu'à une pression de 1.5 bar fermés par des bouuchons à joint PTFE.
-Ne les utiliser que pour des synthèses à relativement basse température (≤100°C)
-Vérifier avant chaque utilisation l'intégrité du flacon.
-Ne pas manipuler les flacons quand ils sont encore chaud (et donc sous pression)
Et bien sûr, porter les équipements de sécurité appropriés.

A.2. Calculs des rendements des synthèses de nanozéolithes

Tous les rendements sont des rendements en silice calculés à partir des échantillons calcinés

$$r = \frac{masse\ finale\ _{SiO_2}}{masse\ initiale\ _{SiO_2}} = \frac{\frac{m_{zeo.calcinée}}{M_{zéo}} \times M_{SiO_2} \times n_{atomes_{Si}}}{n_{i\ (SiO_2)} \times V_{Centrif} \times M_{SiO_2}}$$

Pour calculer la masse en silice, il faut calculer le nombre de mole de zéolithe par unité, ce qui nécessite la connaissance de la formule de la zéolithe concernée. Par contre la masse finale en silice est calculée en considérant le volume de suspension centrifugé et qui a donc donné une poudre séchée et calcinée que nous avons noté $m_{zéo\text{-}calcinée}$.

Zéolithe	Formule	M ($g.mol^{-1}$)
Faujasite Y	$(Na)_{58}\,(H_2O)_{240}\,[Al_{58}Si_{134}O_{384}]$-FAU	17116
Beta	$[Al_7Si_{57}O_{128}]$-*BEA	3833
ZSM-5	$(H_2O)_{16}\,[Al_1Si_{96}O_{192}]$-MFI	603

B. Diffraction des rayons X

B.1. Appareil et calcul des tailles des cristallites

Les diffractogrammes des poudres ont été réalisés à température ambiante moyennant un diffractomètre de type D8 ADVANCE de société BRUKER en mode réflexion à la longueur d'émission K_α du cuivre ($\lambda_{K\alpha1}$ = 1,5406 Å, $\lambda_{K\alpha2}$ = 1,5443 Å), avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA. Le pas d'acquisition de l'appareil est de 0,02 ° pour un angle de 2θ variant entre 6 et 42 ° avec un temps d'acquisition de 2 secondes par pas.

Les zéolithes ainsi que les composites synthétisés sont caractérisés à l'aide de support en silicium afin d'exclure sans doute l'existence éventuelle d'une phase amorphe relative au porte échantillon classique. L'identification des phases cristallines synthétisées et des indices de Miller se fait par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec des diffractogrammes de référence présent dans la base de données International Center for Diffraction Data (ICDD). La taille des cristallites (D_{hkl}) est calculé grâce à la largeur des pics à mi-hauteur et à la formule de Scherrer :

Équation 1

$$D_{hkl} = \frac{0{,}9 \times 57{,}3 \times \lambda}{\sqrt{\beta^2 - \beta_1^2} \times \cos\theta_{hkl}}$$

Avec :

D_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans une direction perpendiculaire à celle du plan hkl, en Å ;

λ : la longueur d'onde de l'onde incidente = 1,54059 Å ;

β : la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction, en rad ;

β_1 : Correction de la largeur due aux erreurs d'optique (rad). Cette correction dépend de la valeur en 2θ du pic. Elle a été déterminée sur l'appareil utilisé (fonction de Cagliotti) ;

θ_{hkl} : angle de diffraction, en rad.

B.2. Étalonnage DRX des mélanges LTA/FAU

Durant cette thèse nous avons synthétisés des nanoparticules de la zéolithe faujasite comportant une autre phase cristalline d'une autre zéolithe nommée NaA. Afin de quantifier ce pourcentage nous avons procédé à un étalonnage par mélange mécanique des zéolithes NaA et NaY commerciales à 100%, 10%, 20% et 30% massique de NaA. Pour chaque mélange, l'air du pic relatif au plan (200) sur la phase A est divisé par l'air du pic (111) de la phase Y. Cet étalonnage a permis le traçage de la droite d'étalonnage. Par la suite les rapports air(200)/air(111) sont déterminés pour l'ensemble de nos échantillons comportant une phase LTA en plus de la faujasite, et par extrapolation, nous avons déterminé les %de la zéolithe A des échantillons synthétisés.

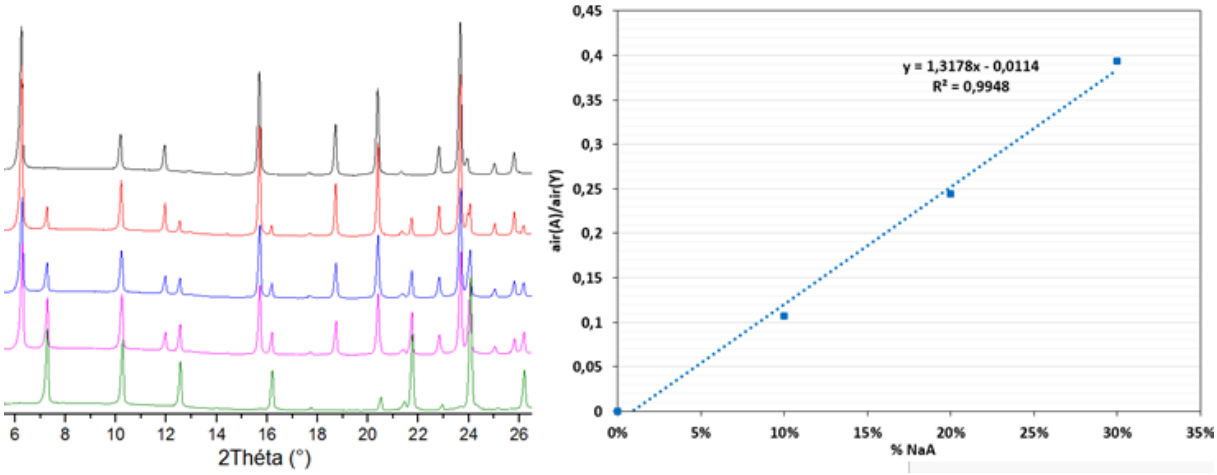


Figure 1 Gauche : Diffractogrammes des mélange mécanique zéolithes NaA et NaY commerciales : 100% NaY (courbe noir), 10% NaA (courbe rouge), 20% NaA (courbe bleu), 30% NaA (courbe rose) et 100% NaA (courbe verte). Droite : Courbe d'étalonnage des rapport des air des pic(200)NaA/ pic(111)NaY en fonction des pourcentage de NaA.

B.3. Étalonnage DRX des mélanges SB3/BEA

La formation des composites par hétérocoagulation a associé des suspensions colloïdales de nanozéolithe beta à un certain pourcentage avec des suspensions de boehmite commerciale redispercées. Nous avons procédé à un étalonnage afin de quantifier le pourcentage réel de chacun des matériaux dans le composite après hétérocoagulation. Pour ce faire, des mélanges mécaniques à différentes teneurs massique en boehmite SB3 (75%, 50% et 25%) sont préparés. Les pics ayant servis pour cet étalonnage sont les pics du plan (302) de la beta et (130) de la boehmite (Figure 2).

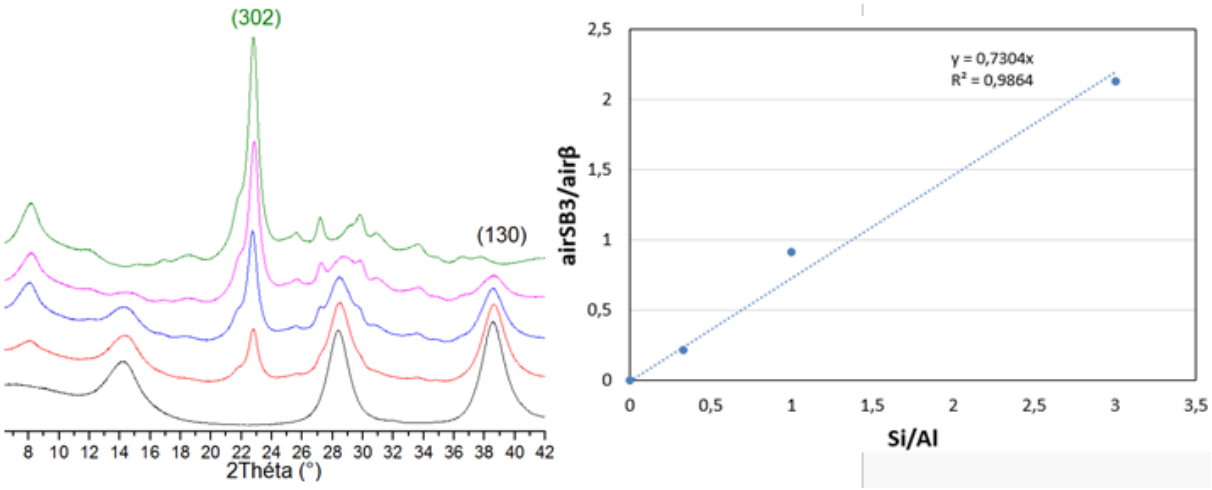


Figure 2 Gauche : Diffractogrammes des mélange mécanique de zéolithe beta et PURAL SB3 : 100% SB3pural (courbe noir), 75% SB3pural (courbe rouge), 50% SB3pural (courbe bleu), 25% SB3pural (courbe rose) et 100% Beta (courbe verte). Droite : Courbe d'étalonnage des rapport des air des pic(130)SB3A/ pic(302)Beta en fonction des pourcentage massique de SB3.

C. Fluorescence X

L'appareil de spectrométrie de fluorescence X utilisé au laboratoire est un spectromètre XEPOS de AMETEK, équipé d'un tube de puissance 2,4 kW (anode en rhodium). Environ 200 mg de l'échantillon sont broyés finement dans un mortier en agate d'être introduit dans une cellule appropriée dont la base est constituée d'un film fin de polymère qui permet le passage du faisceau X. L'analyse est théoriquement possible pour les éléments de numéro atomique supérieur à 5 (Bore). Dans l'appareil utilisé, le rayonnement de la source X n'est pas directement envoyé sur notre échantillon mais passe d'abord par des matériaux qui eux, réémettent un rayonnement secondaire. Cela permet ainsi de balayer une grande gamme d'énergie et chaque matériau permet de sonder certaines couches de certains éléments. Les rayonnements secondaires sont complémentaires entre eux et seul quatre des huit matériaux proposés sont utilisés car il couvre la quasi-totalité des éléments. Pour les éléments aluminium et silicium, seul le spectre obtenu avec une cible HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) est intéressant tandis que le spectre obtenu avec du molybdène est utile pour le platine. Un exemple de spectre obtenu sur une cible HOPG ainsi que le fit associé pour la droite d'étalonnage est donné dans Figure 3.

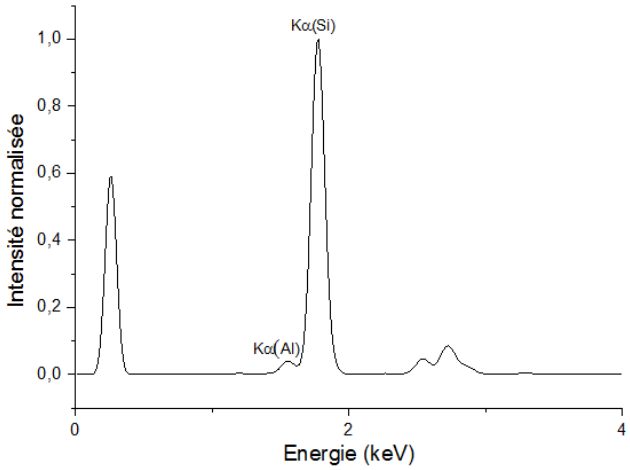


Figure 3 : Spectre de fluorescence X pour une zéolithe Beta commerciale

D. Résonnance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AVANCEIII 500 opérant à 11,4 T en utilisant une sonde 4 mm et une vitesse de rotation à l'angle magique (MAS) de 14 kHz. La fréquence de Larmor de l'aluminium est de 130,3 MHz. Le déplacement chimique a été référencé par rapport au nitrate d'aluminium (0 ppm). Les spectres ^{27}Al ont été enregistrés avec une durée d'impulsion de 1,5 µs ($\pi/6$), un temps de répétition de 0.5 s et un nombre d'accumulation de 512. La simulation des spectres a été effectuée avec le logiciel dmfit.

E. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière ont été réalisées sur un appareil Zetasizer nanoZS90 de marque Malvern équipé d'un laser monochromatique He-Ne 633 nm, 4 mW et d'un détecteur placé à 90°. Les suspensions colloïdales sont diluées avant d'être introduites dans des cuves en plastique jetable. L'analyse des suspensions colloïdales concentrées risque d'entrainer le phénomène de diffusion multiple, dans ce cas les mesures du diamètre hydrodynamique des particules seront surestimées. Chaque échantillon a été mesuré 3 fois (10 scans de 10 secondes pour chaque mesure) en prenant l'eau comme solvant.

F. Mesures de potentiel zêta

Le potentiel zêta ξ est mesuré par Zetasizer nanoZS90 (Malvern). La suspension est placée dans une cellule soumise à un champ électrique, il en résulte un phénomène de microélectrophorèse. Les particules chargées vont se déplacer vers Partie expérimentale l'électrode de signe opposé. Les suspensions colloidales des zéolithes beta et ZSM-5 ainsi que la boehmite PURAL SB3 redispersée sont diluée dans le but d'avoir des suspensions à 1g/L. La dilution est faite à l'aide d'une solution à 1 mmol/L de KNO_3 pour stabiliser la force ionique et augmenter la conductivité des nanoparticules. La gamme du pH est obtenue par ajustement de pH soit par une solution de NaOH (1M) soit par une solution d'acide nitrique HNO_3 (1M). Après une période de stabilisation (2h) les pH des solutions sont mesurés à nouveau et réajustées si nécessaire. Cette opération est répétée 2 fois avant une dernière stabilisation pendant 14h. Le potentiel zêta de ces suspensions aux différents pH est ensuite mesuré par le zêtamètre Zetaseizer nanoZS90.

G. Microscopie électronique à transmission

G.1. MET

Les grilles MET ont été préparées en déposant 2 µL de la suspension de particules sur une grille de cuivre recouverte de carbone séchées à l'air ambiant. Les analyses réalisées durant le stage ont été fait sur deux appareils :

- Un appareil Tecnai Spirit 2 équipé d'un canon à électron à cristal de LaB_6 et opérant à une tension d'accélération de 120 kV situé au Collège de France ;
- Un appareil JEOL 1011 avec une source de tungstène, opérant à une tension de 100kV, de la plateforme de microscopie de l'Institut de Matériaux de Paris Centre.

G.2. Cryo-MET

Nous avons également travaillé avec une technique particulière qui permet que l'échantillon conserve sa morphologie et d'entrevoir son état en suspension colloïdal. La préparation des échantillons pour la cryo-MET consiste à déposer une goutte d'une suspension colloïdale diluée sur une grille MET lyophilisée à l'avance pour charger les grilles positivement et renforcer ainsi leur pouvoir attractif pour les particules de la suspension (Figure 4). L'excès d'échantillon est éliminé de la grille avec du papier absorbant en appliquant une pression de 3 secondes. Ensuite, la grille est trempée rapidement à l'aide d'un système de guillotine dans de l'éthane liquide à -160°C. À cette température, l'absence de croissance des cristaux de glace nous permet de conserver une glace amorphe. L'obtention de glace amorphe est essentielle pour éviter la pollution de l'échantillon par des cristaux de glace et des contraintes pouvant détériorer l'échantillon. Pour refroidir l'échantillon, nous avons utilisé de l'éthane liquide dont la chaleur spécifique (2,27 $J.K^{-1}.g^{-1}$) est supérieure à celles de l'azote liquide (2,06 $J.K^{-1}.g^{-1}$). L'éthane est lui-même maintenu à température grâce à un bain d'azote liquide. Une fois refroidie, la grille est conservée dans l'azote liquide.

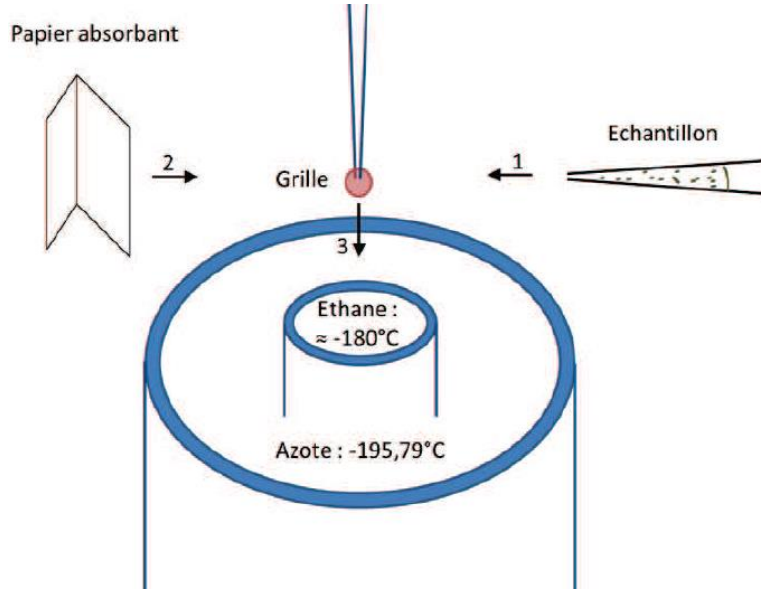


Figure 4 : Schéma du dispositif de cryogénisation des échantillons

H. Analyse thermique

L’étude du comportement en température des nanoparticules de zéolithes en fonction de la température. L’échantillon est soumis à un cycle de température préalablement programmé (Figure 5).

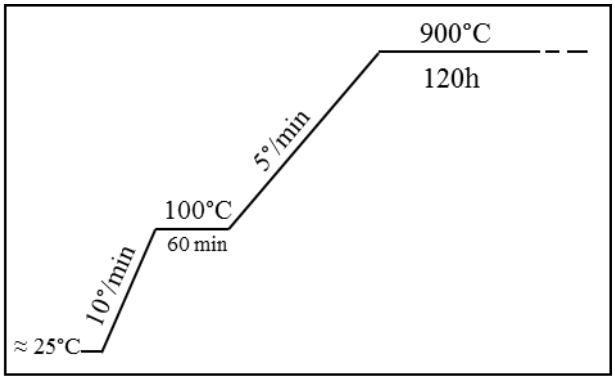


Figure 5 : Profil de température programmée pour l’analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet l'étude en fonction de la température des transformations qui s'effectue avec variation de masse. L'analyse thermique différentielle (ATD) permet d'enregistrer, en fonction du temps ou de la température la différence de température entre l'échantillon et un milieu de référence inerte et d'inertie calorifique comparable. Les courbes se présentent sous l'allure de pics successifs orientés vers le haut ou vers le bas selon que la réaction est endothermique ou exothermique. Cette technique a permis de vérifier la décomposition de la molécule organique utilisée comme agent structurant dans les synthèses de zéolithes, d’estimer la teneur des nanotubes de carbone dans les composites zéolithes/CNT et de détecter la formation de coke des catalyseurs après test catalytique.

I. Physisorption d’azote

La physisorption d’azote, technique très importante pour la caractérisation des matériaux poreux, permet d’estimer :

- La surface spécifique d’un adsorbant (m^2/g) ;
- Le volume poreux (cm^3/g) ;

- La taille des pores ;
- La distribution des pores.

Les isothermes ont été mesurées sur un BELSORP-max. Avant de commencer les mesures, les échantillons sous forme de poudre sont tout d'abord pesés (80 à 100 mg) et placés dans des cellules de mesures où ils sont dégazés sous vide à température ambiante jusqu'à atteindre 10^{-2} kPa. Par la suite ils sont transférés dans la partie chauffante de l'appareil pour continuer le dégazage à 300°C durant environ 3h sous pression réduite sauf dans le cas des composite sur nanotube de carbone, pour éviter tout risque de dégradation de celui-ci nous fessant un prétraitement sous vide à 200°C durant 3h. Finalement, les échantillons sont placés dans l'appareil BELSORP-max au dessus d'un Dewar rempli d'azote liquide à -196 °C (77K).Ce dewar sera remonté lors de l'analyse pour amener l'échantillon à la température de l'azote liquide, c'est à dire à une température à laquelle l'adsorption d'azote gazeux est possible sur une surface solide. L'acquisition de l'isotherme (V(ads)=f(P/P°) avec P/P° la pression relative) est automatique et obtenue par introduction successive (adsorption) ou retrait successif (désorption) de dose d'azote.

J. Chimisorption d'ammoniac : désorption en température programmée (TPD)

La technique de désorption en température programmée (TPD) d'une molécule sonde basique (NH3-TPD) est largement utilisée pour mesurer l'acidité totale (Brønsted+Lewis) à la surface des zéolithes. Dans ces tests, un échantillon est, dans un premier temps, prétraité à haute température, puis après avoir ramené la température à 150°C un flux d'ammoniac est envoyé sur l'échantillon de manière à saturer les sites acides. L'échantillon est chauffé progressivement sous un flux d'hélium et l'ammoniac désorbé est détecté par un TCD. On trace ainsi une courbe NH3désorbé=f(T). La quantité d''ammoniac désorbée permet de calculer la concentration de sites acides. Les températures des pics de désorption reflètent la nature et la force des sites. Plus la température est élevée et plus le site est fort (interaction forte avec la molécule sonde).

L'ammoniac est, en fait, une base de force moyenne (*pKa* = 9,2) et de petite taille, ce qui lui permet d'interagir avec les sites acides de Brønsted moyens et forts et d'accéder à tous les sites acides y compris ceux situés au cœur des pores des zéolithes. Cette méthode exploite des zéolithes sous leur forme acide, c'est-à-dire ayant subi une calcination ou un échange cationique si nécessaire.

K. Chimisorption

Les mesures de chimisorption ont été réalisées sur un appareil BELSORP Max. Les mesures d'isothermes de chimisorption ont été faites dans un bain thermostaté à 25 °C. Préalablement à la mesure des isothermes d'adsorption, les échantillons (environ 0,1 g) sont réduits in situ sous flux d'H_2 à 25 ml.min^{-1} selon le protocole suivant :

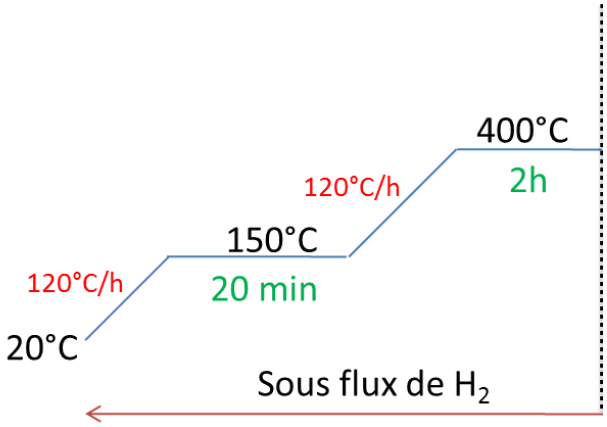


Figure 6 : Profil de température programmée pour la chimisorption de H_2

Pendant la première mesure, il y a, à la fois, une chimisorption et une physisorption de H_2 sur l'échantillon ce qui permet d'obtenir la quantité totale de gaz adsorbés. Pendant la deuxième, seule la quantité physisorbée est mesurée. Donc la différence des deux isothermes permet d'accéder à la quantité chimisorbée et ainsi la dispersion de nos échantillons en platine.

L. Complément des tests catalytiques

Dans tout ce qui suit, les gaz seront considérés comme parfait. Durant les tests catalytiques, le saturateur est maintenu à l'aide d'un cryostat à 12.5 °C. Il est donc possible de

calculer la pression de vapeur saturante du n-heptane grâce à l'équation d'Antoine :

$$\ln Psat = A - \frac{B}{T + C}$$

Avec :

- Psat : la pression de vapeur saturante (Pa) ;
- T : la température (°C) ;
- A, B et C : des constantes tabulées pour chaque composé. Pour le n-heptane A = 13.86, B = 2910,26 et C =216.432.

Le test catalytique se déroule à la pression atmosphérique et la pression partielle de H2 est environ égale à la pression totale car il est en large excès. On a donc, avec les gaz considérés comme parfaits :

$$\frac{P°H_2}{Psat} = \frac{n(H_2)}{n(n-\text{heptane})}$$

Connaissant alors ce rapport molaire et le débit de H_2 envoyé dans le réacteur ($mL.h^{-1}$), on en déduit le débit de *n*-heptane dans le réacteur. Pour obtenir le débit massique ($g.h^{-1}$), il faut ensuite calculer la masse volumique de *n*-heptane donnée par :

$$\rho(n-heptane) = \frac{M(n-heptane)}{M(air)} * \rho(air)$$

Et obtenir ainsi le débit massique :

$$D_{\text{massique}}\,(g.h^{-1}) = D_{\text{volumique}}\,(mL.h^{-1}) * \rho(n-heptane)(g.mL^{-1})$$