



HAL
open science

Synthèse et évaluation catalytique de cristaux creux de zéolithe Y

Céline Pagis

► **To cite this version:**

Céline Pagis. Synthèse et évaluation catalytique de cristaux creux de zéolithe Y. Autre. Université de Lyon, 2018. Français. NNT: 2018LYSE1156 . tel-01969320v2

HAL Id: tel-01969320

<https://theses.hal.science/tel-01969320v2>

Submitted on 8 Jan 2019

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.



N°d'ordre NNT : 2018LYSE1156

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Matériaux et Catalyse
Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 03/10/2018, par :
Céline Pagis

Synthèse et évaluation catalytique de cristaux creux de zéolithe Y

Devant le jury composé de :

Giroir-Fendler, Anne	Professeur, Université Lyon 1, IRCELYON	Présidente
Martens, Johan	Professeur, KU Leuven	Rapporteur
Patarin, Joël	Directeur de Recherche CNRS, Université Haute-Alsace, IS2M	Rapporteur
Gerardin, Corine	Directrice de Recherche CNRS, Université de Montpellier, ICGM	Examinatrice
Martinez-Franco, Raquel	Ingénieure de Recherche, IFPEN	Examinatrice
Farrusseng, David	Directeur de Recherche CNRS, IRCELYON	Directeur de thèse
Dodin, Mathias	Ingénieur de Recherche, IFPEN	Invité
Tuel, Alain	Directeur de Recherche CNRS, IRCELYON	Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

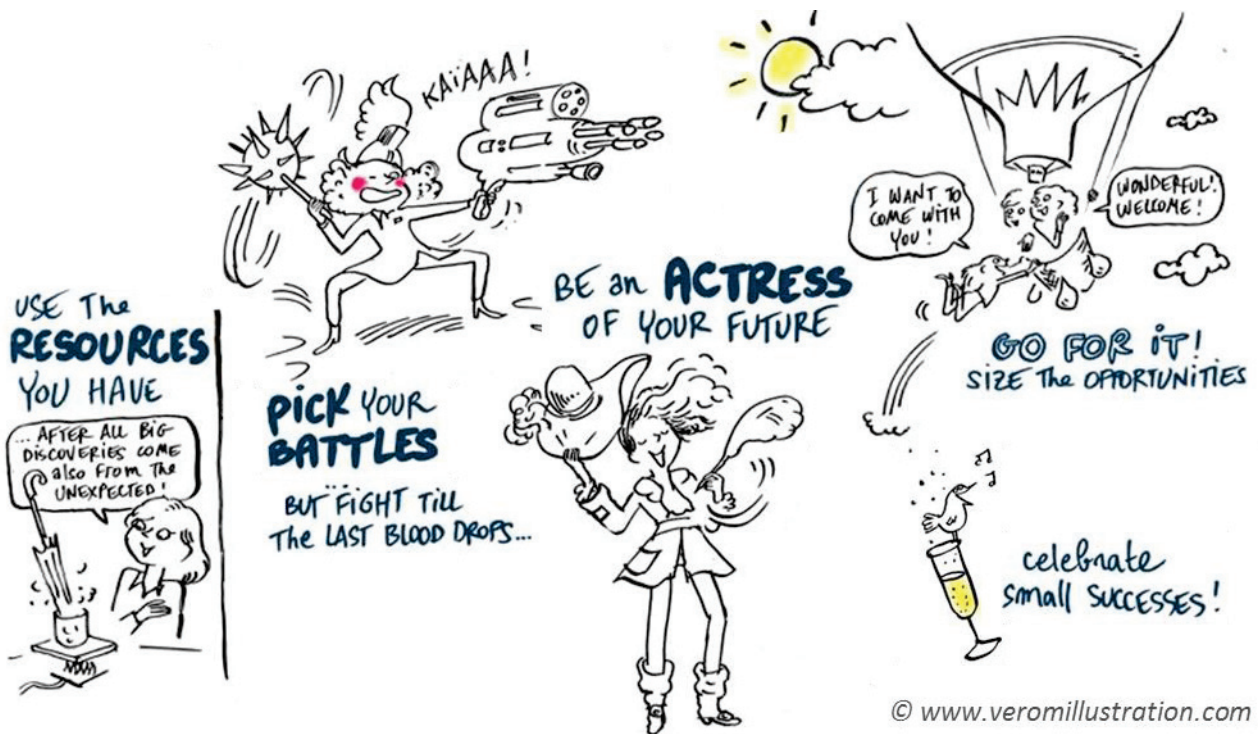
Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

Car l'on dit souvent que les images sont plus fortes que les mots,

Mes impressions de la vie en thèse



Illustrations faites en l'honneur de la remise des Bourses France 2018 « Pour les Femmes et la Science » dont je suis lauréate.

Remerciements

La thèse est une aventure de trois années où l'on est à la fois le stagiaire, le chercheur, le chargé de communication, l'analyste et même le manager du projet. Selon moi, ce statut si particulier fait que la thèse est l'expérience d'une vie qui permet d'en apprendre sur soi, ses attentes et sur ce qui nous entoure. Bien sûr, une telle expérience ne se construit pas seule et je souhaite joindre à mes travaux de thèse de nombreuses personnes.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) en collaboration avec le département Génie des Matériaux Divisés (R064) de la division Catalyse et Séparation (R06) de l'IFP Energies Nouvelles. A ce titre, je tiens à exprimer ma gratitude envers Catherine Pinel, directrice de l'IRCELYON, Luc Nougier, directeur de la division R06 de IFPEN, et Alain Méthivier, chef du département R064 de IFPEN, pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire ou équipe respective.

Cette thèse a été co-dirigée par David Farrusseng et Alain Tuel, tous deux directeurs de recherche à l'IRCELYON. Je tiens à les remercier chaleureusement pour leur aide précieuse pendant ces trois années. Merci Alain pour ta présence au quotidien, pour le partage de tes brillantes idées et pour l'expertise que tu m'as transmise. Merci David pour le pilotage de ce projet tel un chef d'entreprise, pour ta disponibilité malgré un agenda très chargé, pour les nombreuses orientations proposées ayant permis de rendre ce travail plus attrayant et si complet et enfin merci, pour tout l'appui que tu m'as fourni durant mes longs questionnements sur mon avenir.

Merci à Nicolas Bats, anciennement ingénieur de recherche à l'IFPEN, pour avoir fait naître ce projet et m'avoir sélectionnée parmi les candidats. Ce projet très exploratoire assorti de la confiance de mes encadrants m'ont permis de m'épanouir dans mes recherches avec une certaine liberté qui est, selon moi, indispensable pour vivre une expérience formatrice et enrichissante.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Mathias Dodin et Raquel Martinez-Franco, ingénieurs de recherche à l'IFPEN, qui ont accepté de poursuivre le suivi de ma thèse après le départ de Nicolas. Je suis consciente que ce n'était pas une tâche facile et vous avez su trouver votre place dans ce projet.

Je remercie Laurence Burel, Lucian Roiban, Mimoun Aouine, Frédéric Meunier et Yves Schuurman de l'IRCELYON qui se sont investis pour amener leur propre expertise durant des moments clefs de cette thèse. Merci pour votre disponibilité au fil des orientations du projet et de mes sollicitations. Du même institut, je souhaite exprimer ma gratitude aux personnes des services

d'analyses et administratifs qui, par leurs actions, nous permettent d'avoir d'excellentes conditions de travail indispensables pour prétendre à un projet de recherche de qualité.

Il m'est impossible d'oublier Ana Rita Morgado Prates, mon « Dupont ou Dupond » durant ces 3 ans. Nous avons commencé le même jour, dans le même bureau et sur des sujets étroitement liés. Nous avons pris conscience qu'une telle proximité comportait des avantages et des inconvénients. Je tiens à te remercier chaleureusement pour tout ce qui a rendu ces 3 années telles qu'elles ont été en ta compagnie et pour la bonne ambiance qui a régné dans le bureau.

J'ai également eu la chance d'encadrer un étudiant de master2 durant ma deuxième année de thèse (merci David d'avoir accédé à cette requête qui me tenait à cœur). Merci à Alban Guesdon Vennerie d'avoir accepté ce sujet de stage ambitieux que j'avais rédigé et d'avoir pris en main ce projet. Merci pour ta motivation et ta curiosité.

Je tiens également à remercier Gadi Rothenberg qui, lors de mon inoubliable séjour dans son équipe à l'Université d'Amsterdam, m'a soufflé le nom de David Farrusseng lorsque je lui évoquais mon envie de me lancer dans une thèse en catalyse hétérogène.

Je remercie sincèrement Messieurs Johan Martens et Joël Patarin d'avoir été rapporteurs de ce travail : avoir de tels experts lors de sa soutenance est un réel honneur. Merci également à Mesdames Corine Gerardin et Anne Giroir-Fendler d'avoir accepté d'être membres de mon jury. Merci à tous les quatre pour les échanges très constructifs et les questions si « challengeantes » lors de la soutenance, je ne pouvais espérer un meilleur clap de fin.

Ces années de thèse ont aussi été l'occasion pour moi d'encadrer des travaux pratiques à l'école d'ingénieur CPE LYON. Je remercie chaleureusement Hélène Provendier, Maître de Conférences à l'Université Lyon 1 et à l'IRCELYON, de m'avoir aidée à construire ce projet d'enseignement qui me tenait à cœur et à Monsieur Pierre Monkam de m'avoir fait confiance pour ces premiers pas d'enseignante.

Enfin, cette thèse n'aurait certainement pas été la même sans les relations qui l'ont animée. Que ce soit grâce aux moments avec la team IFPEN, aux soirées « piapia », aux goûters Brownie, aux pauses café Ingénierie, aux échanges de couloir à l'IRCELYON ou encore aux pauses repas dans notre petite tour avec le réseau des Jeunes de la SCF Rhône-Alpes. Merci à toutes les personnes qui ont participé à ces moments. J'ai également une pensée pour les ami(e)s « de l'extérieur » qui se sont toujours demandés pourquoi j'avais choisi de faire une thèse, tout en s'assurant que je ne me transforme pas en chercheur fou. Merci d'être toujours présents !

Enfin, je ne peux terminer sans dire un grand merci à ma famille pour son soutien sans faille tout au long de mon cursus, particulièrement à mes parents et à Arthur pour m'avoir écoutée et m'avoir fait relativiser pendant mes phases d'énervement, d'euphorie, de démotivation ou encore lorsque je me mettais à parler sciences sans fin et ceci de façon cyclique et inarrêtable (bien entendu) pendant 3 ans. Puis merci à eux trois d'avoir eu le courage de lire ce manuscrit pour éviter (je l'espère) les dernières coquilles. Je finis par un petit mot pour Arthur : merci d'avoir été à mes côtés durant ces trois années rythmées par les résultats de thèse et merci pour la suite.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I – Etat de l’art sur la synthèse de matériaux zéolithiques à morphologie particulière	7
1. Matériaux zéolithiques.....	7
1.1. Historique et avancées majeures	7
1.2. Synthèse hydrothermale de zéolithes.....	13
1.3. Applications	15
1.3.1. Echange ionique	16
1.3.2. Adsorption et séparation.....	17
1.3.3. Catalyse hétérogène.....	18
1.4. La zéolithe Y (FAU).....	19
1.4.1. Historique et caractéristiques de la zéolithe Y.....	20
1.4.2. Synthèse hydrothermale de la zéolithe Y.....	22
1.4.3. Applications de la zéolithe Y.....	23
2. La hiérarchisation.....	24
3. Formation d’une macroporosité centrale unique	26
3.1. Sphères zéolithiques creuses synthétisées en présence d’un gabarit inerte	28
3.1.1. Cristallisation dans un espace confiné	28
3.1.2. Cristallisation sur des gabarits mous.....	30
3.1.3. Cristallisation sur des gabarits durs.....	32
3.1.4. Dépôt de nanocristaux sur des gabarits durs.....	33
3.2. Sphères zéolithiques creuses synthétisées grâce à un gabarit sacrificiel	35
3.2.1. Cristallisation en phase vapeur de sphères de silice amorphes pré-germées	35
3.2.2. Cristallisation hydrothermale de sphères amorphes de SiO ₂ et SiO ₂ -Al ₂ O ₃	36
3.2.3. Conversion hydrothermale de cristaux de zéolithes en structures creuses	38
3.3. Cristaux zéolithiques creux obtenus par dissolution contrôlée	40
3.3.1. Cristaux creux obtenus par dissolution contrôlée.....	40
3.3.2. Dissolution / Recristallisation	43
Références bibliographiques du chapitre I.....	47

Chapitre II – Méthodes et techniques expérimentales	55
1. Protocoles de synthèses	55
1.1. Réactifs utilisés	55
1.2. Synthèse conventionnelle	55
1.3. Post-traitements.....	56
1.3.1. La calcination.....	56
1.3.2. L'échange ionique.....	57
1.3.3. L'imprégnation à sec suivie d'une réduction.....	59
2. Techniques de caractérisations utilisées	59
2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	60
2.2. Microscopies électroniques.....	63
2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	64
2.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	66
2.3. Etude de l'adsorption	68
2.3.1. Adsorption de diazote	68
2.3.2. Adsorption d'hydrocarbures	70
2.4. Analyses élémentaires	72
2.4.1. Analyse chimique (ICP-OES)	72
2.4.2. Analyse avec une microsonde électronique (EDX).....	73
2.4.3. Analyse de surface : l'XPS.....	74
2.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide	75
2.6. L'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	78
2.6.1. FTIR en transmission.....	78
2.6.2. FTIR à réflectance diffuse (DRIFTS).....	80
2.7. Test catalytique : hydroisomérisation du n-C ₁₆	82
Références bibliographiques du chapitre II.....	83
Chapitre III – Synthèse de capsules polycristallines constituées de nanocristaux de zéolithe Y	85
1. Introduction à la synthèse	85
1.1. Approche et objectifs	86
1.1.1. Approche envisagée	86
1.1.2. Objectifs.....	87
1.2. Conditions expérimentales.....	87
2. Paramètres clefs de synthèse	87
2.1. La synthèse	88
2.2. L'ajout de germes	96
2.3. La nature des germes	97
2.4. L'alcalinité du milieu.....	100

2.5. La quantité d'aluminium.....	101
2.6. La zéolithe Beta de départ et ses eaux mères.....	106
2.7. Post-traitement basique avec une solution de Na ₂ CO ₃	111
3. Bilan du matériau modèle obtenu	113
4. Conclusion	115
Références bibliographiques du chapitre III	117
Chapitre IV – Synthèse de cristaux creux de zéolithe Y	118
1. Introduction à la synthèse	118
1.1. Approche envisagée et objectifs	120
1.1.1. Étape 1 : désalumination de la zéolithe initiale	121
1.1.2. Étape 2 : extraction des aluminiums extra-réseau.....	123
1.1.3. Étape 3 : désilication sélective avec apport d'atomes d'aluminium	124
1.1.4. Bilan et objectifs	124
1.2. Conditions expérimentales.....	124
2. Matériau obtenu et ses caractérisations	124
2.1. Étape 1	126
2.2. Étape 2	131
2.3. Étape 3 et matériau final	132
3. Mécanisme de formation et influence des paramètres de synthèse	136
3.1. Étape 1	136
3.2. Étape 2	137
3.3. Étape 3	139
4. Bilan du matériau modèle obtenu	145
5. Conclusion	147
Références bibliographiques du chapitre IV.....	149
Chapitre V – Mise en évidence du rôle de la morphologie en catalyse.....	153
1. Introduction.....	153
2. Préambule : détermination des longueurs caractéristiques.....	154
2.1. Par microscopie	155
2.2. Par adsorption et désorption de mésitylène suivies par analyse DRIFTS	157
2.2.1. Choix de l'adsorbant et de l'adsorbant	158
2.2.2. Partie expérimentale	158
2.2.3. Résultats et discussion	159
2.2.4. Conclusion	166
3. Préparations et caractérisations des catalyseurs.....	166
3.1. Echange ionique pour révéler l'acidité.....	166
3.2. Imprégnation à sec avec un sel de platine	168

3.3. Caractérisation phare de l'acidité des solides	170
4. Activité des matériaux en catalyse métallique	171
4.1. Activité catalytique : hydrogénation du cyclohexène	172
4.1.1. Le réactif, la réaction et le catalyseur	172
4.1.2. Résultats catalytiques.....	174
4.1.3. Transport versus cinétique de réaction.....	178
4.2. Corrélation catalyse – diffusion : hydrogénation du cyclohexène.....	182
4.2.1. Le coefficient de diffusion effectif (D_{eff})	182
4.2.2. L'énergie d'activation de diffusion ($E_{a\text{diffusion}}$).....	185
4.3. Conclusion catalyse métallique	187
5. Activité des matériaux en catalyse bifonctionnelle	188
5.1. Activité catalytique : hydroisomérisation du n-C ₁₆	188
5.1.1. Le réactif et la réaction.....	189
5.1.2. Résultats catalytiques.....	190
5.2. Corrélation catalyse – diffusion : hydroisomérisation du n-C ₁₆	199
5.3. Conclusion catalyse bi-fonctionnelle.....	199
6. Conclusion	200
Références bibliographiques du chapitre V.....	202
Conclusion et perspectives.....	207
Annexes	210
Annexe 1 : Protocole expérimental pour la voie 1 (chapitre III)	210
Annexe 2 : Méthode de calibration développée pour le chapitre III	215
Annexe 3 : Caractérisations supplémentaires pour le chapitre III	219
Annexe 4 : Protocole expérimental pour la voie 2 (chapitre IV).....	222
Annexe 5 : Caractérisations supplémentaires pour le chapitre IV	228
Annexe 6 : Considérations techniques pour le chapitre V.....	230
Annexe 7 : Liste des publications.....	235

Introduction et objectifs

Les zéolithes sont des solides cristallisés microporeux, contenant un réseau de canaux régulier et organisé leur conférant des propriétés uniques d'activité et de sélectivité, faisant d'elles un matériau de choix dans l'industrie comme catalyseurs, adsorbants ou supports. La présence régulière de micropores dans les zéolithes implique qu'elles agissent comme de véritables tamis moléculaires influençant directement les réactions catalytiques. En effet, seules les molécules dont les dimensions sont inférieures à la taille des pores ont accès aux sites actifs à l'intérieur des cristaux et les seuls produits de réaction détectés sont ceux pouvant sortir de la zéolithe. Cependant, même si des molécules sont capables de rentrer dans les pores, leur transport est limité par la diffusion qui va affecter directement les vitesses de réaction et réduire la fraction utile de chaque cristal (**Figure i.1**). Pour un système dont la vitesse de diffusion des molécules dans les pores est faible, c'est-à-dire ayant un module de Thiele grand, il est commun de dire que son facteur d'efficacité sera inférieur à 20 %. Cela signifie que seul 20 % de la zéolithe sera utile à la réaction chimique. A contrario, si le système possède un faible module de Thiele, sa vitesse sera limitée par la vitesse de la réaction cinétique et le facteur d'efficacité ainsi que la fraction du cristal utilisée seront maximisés.

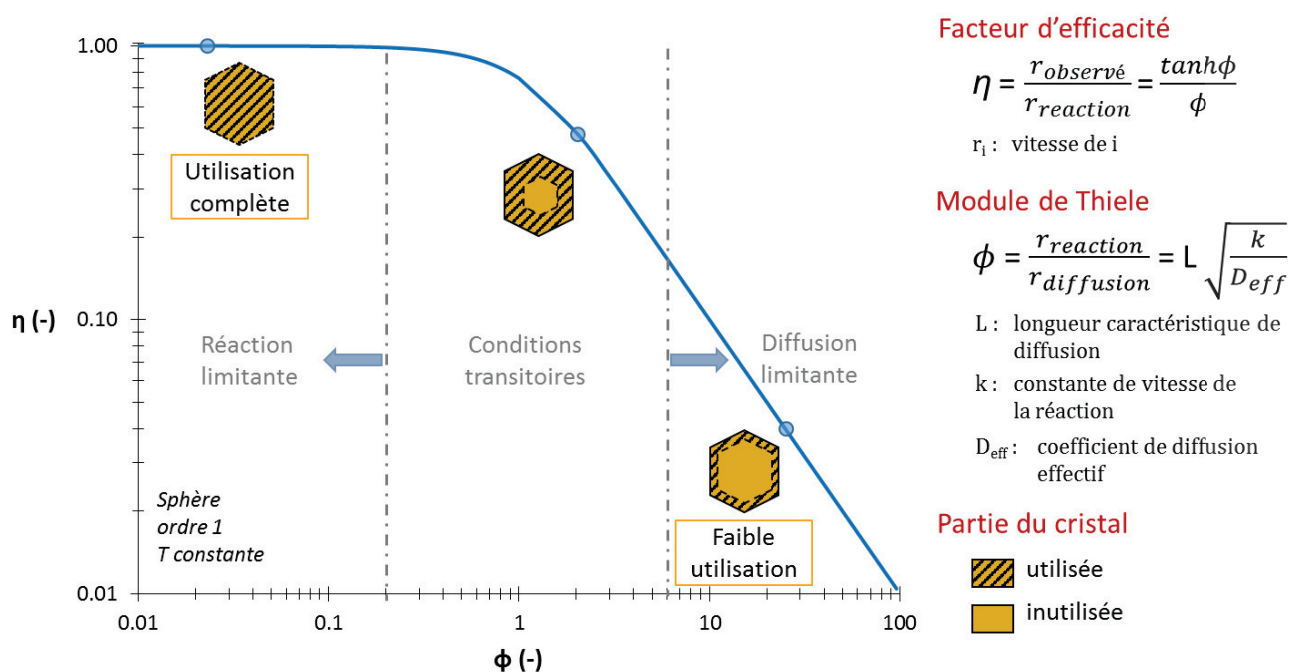


Figure i.1. Comportement du facteur d'efficacité en fonction du module de Thiele. Un faible module de Thiele conduit à une utilisation complète du catalyseur ($\phi \rightarrow 0, \eta \rightarrow 1$) tandis qu'un module de Thiele élevé indique que le catalyseur possède un grand volume inutilisé ($\phi \rightarrow \infty, \eta \rightarrow 1/\phi$).

Finalement, pour un système donné constitué d'un catalyseur microporeux et d'une réaction catalytique définis, le facteur d'efficacité sera maximal si le module de Thiele est faible sachant que l'équation de ce module est régie par trois grands paramètres : la constante de vitesse cinétique, propre à chaque réaction chimique et donc imposée par l'application visée, le coefficient de diffusion effectif, inhérent au catalyseur utilisé sachant que c'est la diffusion dans les micropores qui est limitante dans le cas d'une zéolithe, menant à $D_{\text{eff}} \approx 10^{-10}$ - 10^{-17} m²/s, et enfin la longueur de diffusion directement reliée à la morphologie du catalyseur et définie comme étant la distance moyenne que les molécules vont parcourir un sein d'un cristal microporeux tel qu'il soit rempli intégralement. On comprend donc que si la réaction chimique et le type de catalyseur sont imposés par l'application visée, seule la longueur moyenne de diffusion au sein des cristaux zéolithiques devient un paramètre modifiable. Pour réduire cette grandeur, deux grandes méthodes ont été élaborées par les scientifiques (**Figure i.2**) :

- (i) La première vise à synthétiser des nanocristaux de zéolithe permettant de réduire considérablement la longueur de diffusion, d'augmenter la surface externe des cristaux et de générer des larges pores entre les cristaux (porosité inter-cristalline). Malheureusement, leur synthèse n'est pas toujours aisée et les nanocristaux posent des problèmes de manipulation pour leur mise en forme à l'échelle industrielle.
- (ii) La deuxième consiste à créer un réseau supplémentaire de pores au sein des cristaux, le plus généralement des mésopores (2-50 nm), tout en conservant les propriétés et les avantages du réseau microporeux encore présent (porosité intra-cristalline). Ces zéolithes, dites hiérarchisées, possèdent de larges cavités et/ou canaux permettant de réduire la taille effective de la partie microporeuse de chaque cristal. Cependant, la longueur de diffusion reste difficilement mesurable car mal définie dans ce type de cristaux. Par ailleurs, cette transformation morphologique modifie également la valeur de la surface externe dans chaque cristal, paramètre qui joue très certainement un rôle sur les propriétés catalytiques des matériaux.

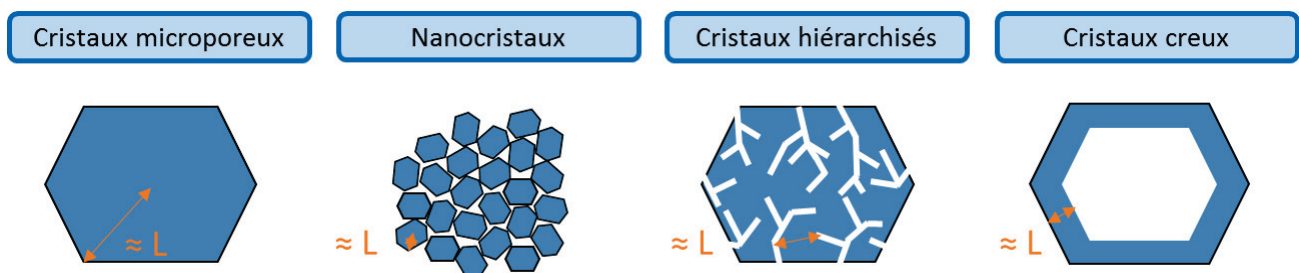


Figure i.2. Représentation des différentes façons de modifier la morphologie des cristaux purement microporeux d'une zéolithe dans le but de réduire leur longueur caractéristique de diffusion et donc le module de Thiele du système.

Ces travaux de thèse proposent une alternative à ces deux solutions visant à réduire la longueur de diffusion mais sans accroître la surface externe ni induire des problèmes de manipulation dus à des objets de taille nanométrique. Cela permettra ainsi de compléter la famille des zéolithes possédant différentes échelles de pores dont font partie les zéolithes hiérarchisées, qui ont déjà démontré de bonnes performances catalytiques. L'idée est donc de synthétiser des matériaux possédant une cavité unique de type macroporosité au centre de chaque cristal, pouvant être assimilés à des boîtes (**Figure i.2**). Durant ces trois années de thèse, le travail effectué s'est inspiré des deux grandes méthodes disponibles dans la littérature permettant de parvenir aux matériaux cibles (**Figure i.3**) :

- (i) L'approche constructive de type « bottom-up » utilisant des matériaux inertes ou sacrificiels détruits après ou pendant la synthèse, et servant de gabarits pour la croissance de la zéolithe. Après la destruction de ce gabarit, des capsules polycristallines constituées de zéolithes assez larges sont obtenues.
- (ii) L'approche destructive « top-down » débute, quant à elle, avec des monocristaux zéolithiques purement microporeux dont le cœur peut être dissout préférentiellement. Cette dissolution est induite par un gradient de composition au sein du cristal traité, généralement un gradient d'aluminium ou de défauts.

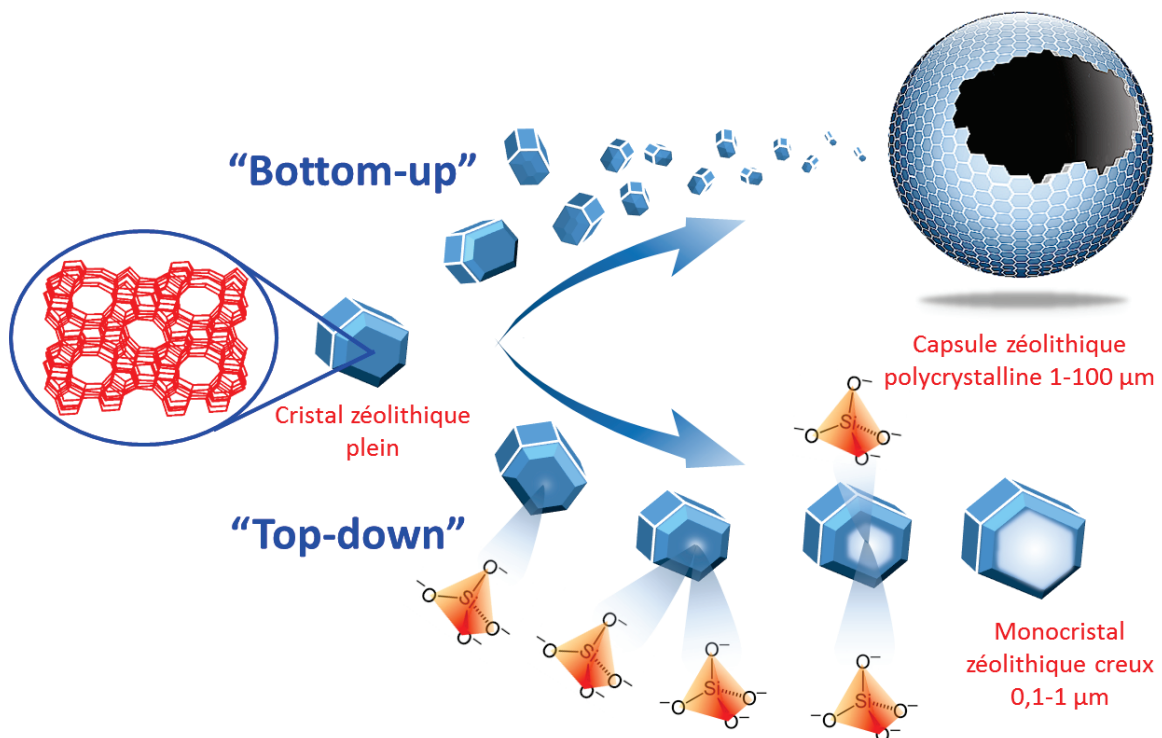


Figure i.3. Représentation des deux grandes approches permettant d'obtenir des cristaux creux de zéolithe.

Cette thèse a eu pour but d'adapter ces 2 méthodes de synthèse de cristaux creux disponibles dans la littérature (majoritairement existantes pour les zéolithes de type **MFI** et ***BEA**) à la zéolithe Y de type **FAU**. L'intérêt particulier que l'on porte à cette zéolithe en catalyse vient de son faible coût de fabrication, de sa bonne stabilité et de ses propriétés structurales très intéressantes telles qu'un grand volume microporeux d'environ $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$, une large taille de pores évaluée à $7,35 \text{ \AA}$ et la présence de supercages de 12 \AA .

Au-delà des synthèses de cristaux creux de zéolithe Y, développées durant cette thèse en s'inspirant des approches de la littérature énoncées ci-dessus et ayant mené à deux types de matériaux foncièrement différents, **l'objectif final de ces travaux** était de comprendre le rôle de la morphologie des cristaux zéolithiques et notamment de leur longueur de diffusion sur leurs propriétés catalytiques et diffusionnelles si importantes pour l'industrie. Dans cette optique, le manuscrit s'articule comme suit :

- Le chapitre I de ce mémoire présente un bref historique et les paramètres clefs de la synthèse des zéolithes ainsi que leurs applications majeures. Un paragraphe est ensuite consacré à la zéolithe Y, zéolithe de choix durant tout ce travail de thèse. Enfin, ce chapitre bibliographique dévoile les différents travaux de la littérature concernant la modification de la morphologie de cristaux zéolithiques notamment lors de la création d'une macrocavité centrale.

- Le chapitre II décrit les protocoles standards de synthèse, le principe et les conditions des techniques de caractérisation utilisées et surtout leurs adaptations aux matériaux de cette thèse.

- Le chapitre III est consacré à la première voie développée durant cette thèse c'est-à-dire la synthèse de capsules polycristallines de nanocristaux de zéolithe Y ayant cristallisé sur un cœur de zéolithe Beta (***BEA**) destructible. Cette approche, qui s'inspire d'un protocole de la littérature ayant permis d'obtenir des matériaux cœur-coquille, a été poursuivie et optimisée pour s'adapter aux objectifs de la thèse (**voie 1**).

- Le chapitre IV concerne une autre voie de synthèse conçue au laboratoire et ayant permis d'obtenir des monocristaux creux de zéolithe Y, matériau foncièrement différent de ceux obtenus dans le chapitre III mais répondant également aux verrous scientifiques de cette thèse (**voie 2**).

- Enfin, le chapitre V est dédié aux tests de ce nouveau type de matériaux et particulièrement à celui développé grâce à la **voie 2**. Le but de ces tests est d'identifier l'impact de la morphologie de

ces nouvelles zéolithes sur la diffusion et les performances catalytiques associées. Pour cela, un suivi du transport d'une molécule (le mésitylène) de diamètre cinétique légèrement supérieur au diamètre des micropores des matériaux zéolithiques plein et creux a été réalisé et a permis d'obtenir les longueurs caractéristiques de diffusion de ces nouveaux matériaux. Ensuite, ces solides ont été testés sur des réactions modèles, de catalyse métallique (hydrogénation du cyclohexène) et bifonctionnelle (hydroisomérisation du n-hexadécane), toujours dans l'optique de comprendre le rôle joué par la longueur caractéristique de diffusion des catalyseurs.

Chapitre I – Etat de l’art sur la synthèse de matériaux zéolithiques à morphologie particulière

1. Matériaux zéolithiques

Les zéolithes sont des matériaux qui ont fasciné les hommes dès leur découverte il y a plus de 260 ans. Bien que la science des zéolithes ait maintenant atteint sa maturité, l’intérêt scientifique qu’on lui porte est toujours aussi grand et dirigé vers des applications toujours plus nombreuses et plus diverses. Cette première partie de chapitre rappelle l’historique et les avancées majeures dans ce domaine qui ont notamment permis d’élucider les paramètres clefs de synthèse. Ces connaissances ont été utiles pour la synthèse de nouvelles structures zéolithiques, et leurs propriétés particulières en ont fait des matériaux de choix dans de nombreuses applications industrielles.

1.1. Historique et avancées majeures

L’histoire des zéolithes débute en 1756 lorsque le minéralogiste suédois A. F. Cronstedt constate que chauffée, la stilbite, un minéral naturel, semble bouillir. Ce phénomène était dû à la grande teneur en eau de cet aluminosilicate hydraté qui gonflait quand on le chauffait par une flamme [1]. Il proposa ainsi l’appellation de zéolithe dérivant des mots grecs *zeo* et *lithos* : la pierre qui bout. Pendant plus de deux cents ans, les zéolithes furent alors des minéraux de collection des musées d’histoire naturelle pour la beauté de leurs cristaux.

Les zéolithes sont des (alumino)silicates hydratés et cristallisés dont la structure tridimensionnelle est formée d’un enchaînement régulier de tétraèdres TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) liés par des atomes d’oxygène pontants. Cette organisation génère des micropores, définis par un diamètre d’ouverture inférieur à 2 nm [2]. Cette microporosité, ordonnée et régulière, conduit à des canaux et des cages répartis périodiquement dans l’espace, comme illustrés sur la **Figure I.1** pour la zéolithe A de type **LTA**. Ces canaux et cavités communiquent avec l’extérieur et sont de dimensions similaires à celles des molécules usuelles (diamètre de 3 à 20 Å) procurant ainsi aux zéolithes l’appellation de « tamis moléculaires ». Par ailleurs, ils renferment généralement des molécules d’eau, des cations et, dans le cas de certaines zéolithes synthétiques, des molécules organiques.

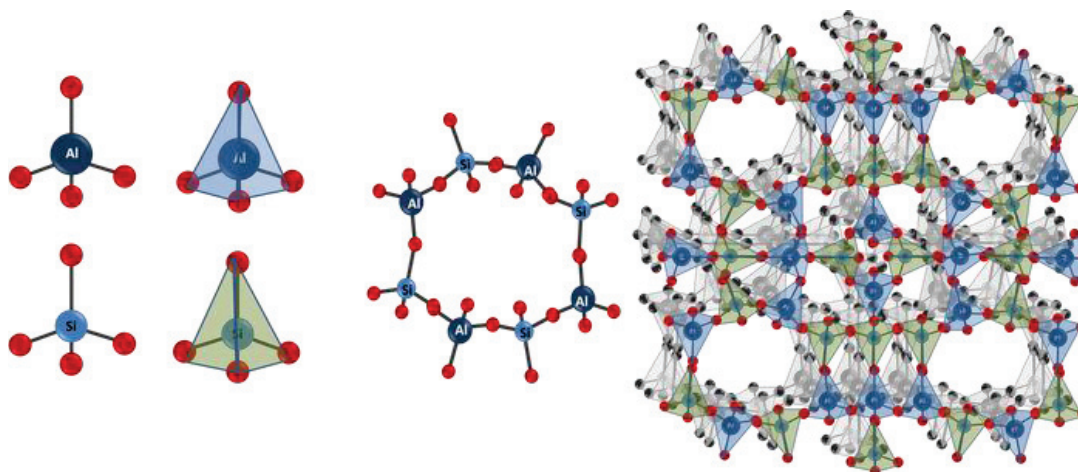
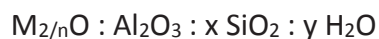


Figure I.1. Exemple d'assemblage de tétraèdres permettant de construire un réseau zéolithique de type LTA.

D'une manière générale, la formule chimique de ces aluminosilicates peut s'écrire :



où M : cation de valence n compensant les charges négatives des oxydes d'aluminium,

n : valence du cation M

x : peut varier de 2 à l'infini (règle de Lowenstein)

y : dépend du degré d'hydratation de la zéolithe

En effet, Lowenstein [3] a proposé en 1954 que la limite basse du rapport molaire Si/Al d'un réseau zéolithique est de 1 en raison de la répulsion électrostatique entre les charges négatives des tétraèdres AlO_4^- rendant impossible le placement adjacent de 2 atomes d'aluminium.

Il faut noter que la définition de zéolithe a été étendue au fil des années, acceptant des structures microporeuses cristallisées à base d'oxyde de silicium dont une partie a été remplacée par des atomes trivalents (Fe, B, Ga, ...), tétravalents (Ge, Ti, Zr, ...) voire pentavalent (P, As).

Concernant la formation de ces structures, c'est la combinaison des différents tétraèdres, appelés PBU (Primary Building Unit), aux longueurs et angles de liaison T-O-T dépendant des atomes T qui conduit tout d'abord à la formation d'unités de construction secondaires (Secondary Building Unit, SBU) représentées sur la **Figure I.2**. Ces SBU, au nombre de 23, sont toujours non chirales et peuvent contenir jusqu'à 16 atomes T. Initialement, elles étaient choisies de sorte que toute la structure puisse être décrite par un seul type de SBU et qu'une maille élémentaire en contienne toujours un nombre entier. Mais dû à la complexité grandissante des nouvelles structures de zéolithes découvertes ces dernières décennies, il est devenu impossible de décrire chacune des structures avec une seule SBU et souvent deux ou plus sont maintenant nécessaires [4]. Ces SBU se recombinaient ensuite entre elles pour former une des unités de construction composites (Composite Building Unit, CBU), précurseurs des zéolithes [5]. Ces unités représentent des structures communes figurant dans plus d'une zéolithe. Leur différence majeure avec les SBU est qu'elles ne décrivent pas

nécessairement l'intégralité du réseau et qu'elles peuvent se chevaucher. En définitive, l'assemblage périodique de CBU et SBU conduit à la formation de structures zéolithiques variées comme illustré sur la **Figure I.2**.

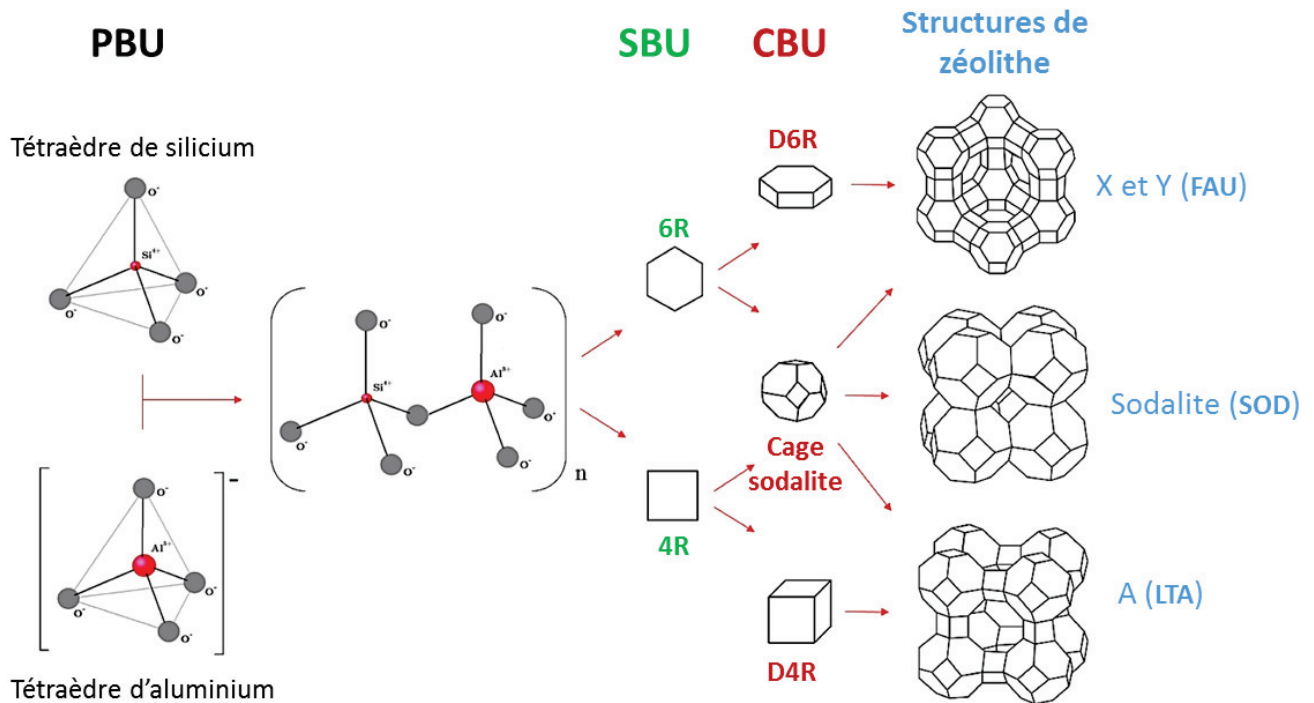


Figure I.2. Schématisation de la construction de zéolithes de type structural **FAU**, **SOD** et **LTA** à partir d'unités de construction primaires, secondaires et composites (respectivement, PBU, SBU et CBU).

C'est ainsi qu'à l'heure actuelle, 239 structures zéolithiques, naturelles ou synthétiques, ont été référencées par la commission de l'association internationale des zéolithes (IZA). A chacune de ces topologies de charpente (définie entre autres par un réseau périodique, un système de canaux, une taille de micropores) est attribué un code composé de trois lettres majuscules. Par exemple, la zéolithe naturelle faujasite a été synthétisée en laboratoire et son type structural est dénommé **FAU**. A ce jour, 176 structures sont référencées dans la sixième édition de l'Atlas des types de zéolithes datant de 2007 et 59 ont depuis été approuvées [5,6]. Il faut noter que seulement une quarantaine de zéolithes existent à l'état naturel, le reste ayant été synthétisé. En effet, la quasi-impossibilité de disposer de lots de zéolithes naturelles, homogènes en composition et en propriétés ont rendu difficile leur utilisation industrielle sur procédés complexes et un réel engouement s'est créé autour des zéolithes synthétiques ; c'est réellement cet essor dans la création de synthèse qui a rendu possible l'utilisation de zéolithes dans l'industrie. Les premières zéolithes synthétiques, la X (**FAU**), la Y (**FAU**) et la A (**LTA**, sans équivalent naturel), ont été synthétisées par Milton et Breck dans les années 1950 [7–10] et ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines (l'adsorption, la catalyse et l'échange d'ions). En l'espace

de quelques années seulement après ces premières découvertes, 20 zéolithes synthétiques sont obtenues.

Dans la majorité des cas, les zéolithes sont obtenues par voie hydrothermale en milieu fortement basique et en présence de cations alcalins et/ou organiques se retrouvant occlus dans les pores. Au fil des années de nombreux paramètres clefs ont permis de créer de nombreuses nouvelles structures :

- des conditions de synthèse douces (température avoisinant les 100 °C, pression autogène alors plus faible). Cette modification va permettre l'obtention de zéolithes à plus grandes ouvertures de pores et d'autres sans équivalent naturel, comme par exemple la zéolithe A (**LTA**).

- l'introduction de composés organiques basiques et azotés dans les années 1960 [11]. Ces molécules vont jouer le rôle de gabarit structurant, autour duquel va venir croître la charpente zéolithique. Elles sont ensuite facilement détruites par une étape de calcination permettant de libérer les pores occlus. C'est ainsi que la zéolithe de type ***BEA** a été synthétisée pour la première fois en 1967 par l'entreprise Mobil en présence du cation tétraéthylammonium (TEA^+) [12]. Cette approche a également permis d'obtenir des matériaux à rapport molaire Si/Al plus élevé. Par exemple, la zéolithe de type **MFI** peut être obtenue avec des rapports Si/Al allant de 10 (zéolithe ZSM-5, 1972)[13] à l'infini (zéolithe Silicalite-1, 1977)[14] uniquement en modifiant la nature de l'agent structurant. La synthèse de la silicalite-1, zéolithe isostructurale de la ZSM-5 mais purement silicique, permet de mettre en avant de nouvelles propriétés lipophile et hydrophobe d'une structure zéolithique.

- la synthèse en conditions solvothermales. La zéolithe de type **SOD** a ainsi pu être synthétisée pour la première fois dans un milieu éthylène glycol par Bibby et Dale en 1985, cette synthèse ayant mené à des cristaux purement siliciques [15]. Ces conditions permettent également de synthétiser de gros cristaux. Kuperman *et al.* [16]. ont ainsi obtenu des cristaux d'aluminosilicates et d'aluminophosphates dont la taille varie entre 0,4 et 5 mm ce qui est 1000 à 5000 fois plus grand que la moyenne, de l'ordre du micron.

- la synthèse en milieu fluorure plutôt qu'hydroxyde. C'est en 1978 que Flanigen *et al.* [17] utilisent pour la première fois l'anion fluorure comme agent minéralisateur dont le rôle est de solubiliser les espèces dans le milieu réactionnel. Le changement des ions hydroxyde en ions fluorure a permis de réaliser des synthèses en milieu neutre, d'utiliser des milieux extrêmement concentrés ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si} < 5$) et de travailler avec des durées de cristallisation plus longues. La présence

d'ions F^- permet également de synthétiser des réseaux zéolithiques avec de très petites unités de construction composites (CBU de type D4R). En effet, l'ion fluorure peut se positionner au centre d'un cube formé de 8 atomes de silicium et le stabiliser ; cette structure étant inexistante si elle reste purement silicique. C'est ensuite que ces petites unités vont pouvoir soutenir des pores de grande taille et permettre la synthèse de structures plus ouvertes. Par ailleurs, cette voie favorise la création de nouvelles compositions de réseau, généralement des zéolithes à plus haut rapport Si/Al ne pouvant être obtenues en milieu hydroxyde. Par exemple, Caullet *et al.* [18] ont pu synthétiser un clathrasil purement silicique (type **AST**) et des zéolithes **MFI** purement siliciques ont été obtenues avec une densité de défauts de réseau moindre et une taille très importante (de 130 x 30 x 20 μm par exemple) [19].

- l'introduction de germes zéolithiques (ensemencement). Usuellement, la synthèse d'une zéolithe passe par plusieurs étapes. Tout d'abord, le milieu de synthèse est homogénéisé à basse température, c'est le mûrissement ou le vieillissement. Le choix de ce processus et de ses conditions va grandement impacter l'étape suivante, appelée période d'induction. Cette nouvelle étape est réalisée sous température élevée, avec ou sans agitation, et est définie comme étant le temps nécessaire à l'apparition des premiers nucléis stables et capables de croître, généralement de taille comprise entre 1 et 8 mailles [20]. Cette taille critique correspond à l'instant où l'énergie de cohésion devient supérieure à l'énergie nécessaire à la création de nouvelles surfaces. Le mûrissement va également influencer le nombre de nucléis formés pendant l'induction et donc la taille finale des cristaux zéolithiques. La dernière étape correspond à la croissance cristalline proprement dite commençant une fois les premiers nucléis formés. Le rôle des germes dans une de ces synthèses est alors différent selon leur utilisation. Cela peut permettre d'accélérer la cinétique de cristallisation. Ainsi, des articles révèlent que la période d'induction peut être diminuée dans le cas de la synthèse de la zéolithe A (**LTA**) par l'ajout de germes de cette même zéolithe, les germes se comportant comme des centres de nucléation privilégiés [21,22]. Ces germes vont donc absorber à leur surface l'essentiel des espèces d'éléments de charpente T présents en solution, empêchant ainsi toute sursaturation et permettant un contrôle de la taille des cristaux obtenus reliée directement à la quantité de germes introduites (plus on met de germes i.e. de points de nucléation et plus les cristaux seront petits) [23,24]. Enfin, l'ajout de germes peut permettre d'orienter la structure cristalline de la zéolithe obtenue tout en privilégiant une synthèse avec une phase zéolithique majoritaire voire exclusive. Dutta et Bronić [25] ont travaillé sur la synthèse des zéolithes P (**GIS**) et Y (**FAU**), zéolithes cristallisant dans des conditions hydrothermales voisines. Au cours de leur étude, le gel réactionnel est disposé dans un réacteur à deux compartiments séparés par une membrane. Dans le compartiment 1 des germes de P sont introduits, dans le compartiment 2, des

germes de Y. Les espèces du gel sont libres de se déplacer à travers la membrane pour atteindre les deux compartiments durant la synthèse hydrothermale. Ils ont ainsi montré que le gel alimente la croissance de cristaux dans les deux compartiments dont la structure dépend entièrement des germes initialement présents.

- l'utilisation de micro-ondes comme méthode de chauffage. Depuis une trentaine d'années, le chauffage par micro-ondes a été largement utilisé pour de nombreuses réactions chimiques telles que des synthèses organiques et inorganiques, des réactions d'oxydation et de réduction ou encore de la polymérisation. La première apparition dans la littérature de synthèse de zéolithe par micro-ondes a été un brevet américain délivré par Mobil Oil Corporation en 1988 pour la synthèse de zéolithes **LTA** et **MFI** [26]. Depuis, le nombre de publications concernant la synthèse de zéolithe par micro-ondes augmente de façon exponentielle [27–29]. Ces synthèses avec chauffage par micro-ondes s'avèrent bien plus rapides et plus efficaces énergétiquement comparé à un chauffage conventionnel. L'impact de ces ondes sur la synthèse de zéolithes a été détaillé dans quelques revues [28,29] et ils évoquent notamment les avantages suivants : (i) un chauffage uniforme du milieu réactionnel, (ii) une augmentation de la vitesse de réaction et (iii) un changement des interactions entre les espèces du milieu de synthèse. Ainsi des différences dans la morphologie et la composition des cristaux finaux préparés par chauffage micro-ondes au lieu d'un chauffage conventionnel sont généralement observées. Par exemple, Xu *et al.* [30] arrivent, grâce à cette méthode, à synthétiser une membrane de cristaux de zéolithe **LTA** de petite taille et parfaitement uniformes. Weh *et al.* [31] reportent quant à eux qu'une membrane de zéolithe **FAU** préparée par chauffage micro-ondes possède un rapport Si/Al plus grand que si le chauffage conventionnel avait été utilisé (valeurs de 1,4 à 1,8).

- la synthèse de zéolithe par conversion de gel sec (dry-gel conversion, DGC). La méthode standard la plus utilisée pour synthétiser des zéolithes reste la synthèse hydrothermale. Cependant en 1990, Xu *et al.* [32] observent qu'un gel sec d'aluminosilicate peut être transformé en zéolithe **MFI** avec l'aide de vapeurs d'eau et d'amines volatiles, procédé appelé « dry-gel conversion » en anglais. Depuis cette date, la méthode DGC a été extrêmement employée pour synthétiser des cristaux microporeux et des membranes possédant de nouvelles compositions et structures. Cette méthode permet de séparer physiquement le gel sec et l'eau ce qui augmente le rendement des produits solides, de réduire la quantité de template organique utilisé et donc le coût et la pollution associés et d'augmenter le transfert de masse durant la cristallisation permettant de réduire la taille des cristaux synthétisés [33,34].

Ces différentes modifications des conditions et des méthodes de synthèse ont permis d'obtenir, au fil des années, un grand nombre de nouvelles structures zéolithiques ayant parfois été associées à de nouvelles applications industrielles. De nos jours, des outils de synthèse à haut-débit remplacent petit à petit les synthèses classiques en autoclaves, les techniques de caractérisation sont de plus en plus sophistiquées et l'approche empirique des pionniers tend désormais vers une rationalisation assistée par modélisation moléculaire ce qui mènera très probablement à de nouvelles découvertes dans les prochaines années.

1.2. Synthèse hydrothermale de zéolithes

Le processus de synthèse des zéolithes correspond à la transformation d'un mélange réactionnel (appelé gel) comprenant :

- des sources d'éléments T (Si, Al, B, Ge, ...) formant la charpente zéolithique
- des cations compensateurs de charges (métaux alcalins ou alcalino-terreux)
- éventuellement un agent structurant organique servant de gabarit pour la croissance de la porosité
- un agent minéralisateur (ions fluorure ou hydroxyde) ayant pour rôle de solubiliser les espèces du gel afin de les rendre accessibles à la transformation
- un solvant (généralement de l'eau)

Après mélange, les réactifs sont rapidement transformés en un gel aluminosilicaté. Le mûrissement de ce gel à température ambiante ou modérée peut jouer un rôle très important dans la synthèse des zéolithes mais n'est pas indispensable. En effet, le mûrissement sera par exemple nécessaire si la source d'atomes de silicium doit être dépolymérisée (pour le Ludox® par exemple). Le fait de laisser le gel à température ambiante permettra alors de transformer les longues chaînes polymériques en plus petites entités qui serviront ensuite à la création de nucléis. Le gel réactionnel est ensuite emmené vers des étapes de nucléation / cristallisation, réalisées généralement en autoclave, sous pression autogène et à une température allant de 80 à 200 °C. La température est indispensable et sert notamment à diminuer l'activité de l'eau et à déplacer les équilibres de déshydroxylation des silicates en solution (condensation), phénomène directement relié à la formation du réseau. Lors de la période d'induction (étape de nucléation) les premiers nucléis apparaissent puis ces unités croissent pendant l'étape de cristallisation. Selon la nature de la zéolithe souhaitée, la cristallisation sera complète après quelques heures ou plusieurs jours. Les cristaux formés sont alors lavés à l'eau puis séchés pour obtenir une fine poudre blanche. Pendant les deux grandes étapes de synthèse (nucléation et cristallisation), un nombre important de

paramètres joue un rôle sur les matériaux synthétisés. Une mise en évidence de ces paramètres clefs et leur contrôle au plus près de la synthèse est donc indispensable (**Figure I.3**).

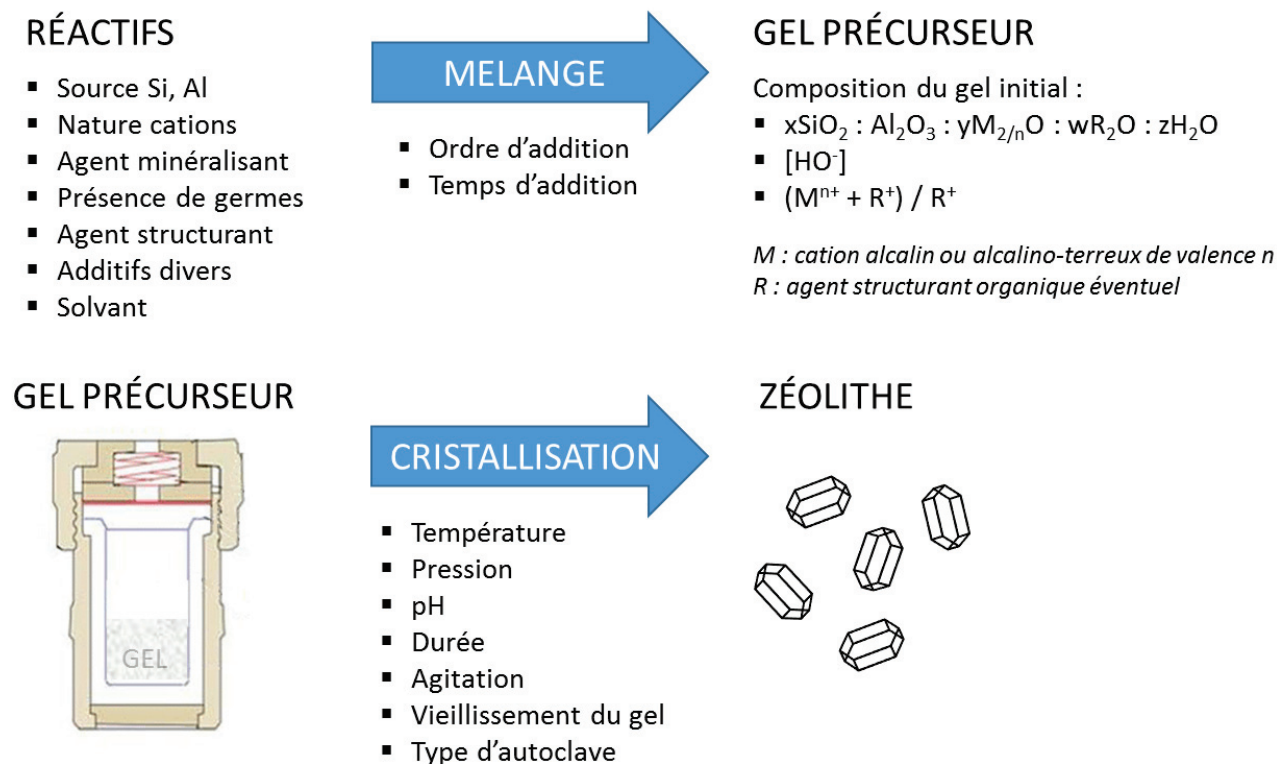


Figure I.3. Paramètres (▪) influençant la préparation et la cristallisation d'une zéolithe.

Pour expliquer le phénomène de cristallisation, deux mécanismes de synthèse pionniers, représentés sur la **Figure I.4**, ont été proposés au cours des années 1960.

Le premier, proposé par Barrer *et al.* [35], met en avant un phénomène de dissolution lente de la phase solide du gel lors de son étape de mûrissement et la formation en solution de monomères et d'oligomères de silicates et d'aluminates. Selon ce mécanisme, cette phase solide gélifiée sert de réservoir d'éléments réactifs et l'agent minéralisateur permet de contrôler sa dissolution par équilibre en solution. Lors de l'étape de cristallisation, ces monomères et oligomères en solution se condenseraient en précurseurs d'aluminosilicates spécifiques de la structure souhaitée (unités de construction secondaires, SBU) s'organisant ensuite en structures plus étendues conduisant finalement à la phase cristalline.

Le deuxième mécanisme, formulé par Flanigen et Breck [36], propose que la cristallisation résulte d'un réarrangement in situ des éléments composant la phase solide du gel. La nucléation s'initie au sein de cette phase et les cristaux se forment suivant une transformation dite solide-solide sans intervention de la phase liquide. Ce mécanisme semble aujourd'hui être abandonné car peu de faits expérimentaux ont permis de l'illustrer au fil des années.

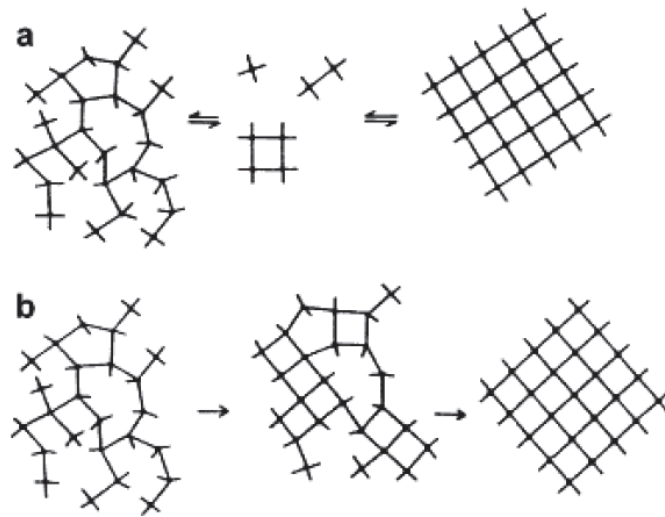


Figure I.4. Mécanismes de formation des zéolithes à partir d'éléments dissous issus de la phase solide (a, Barrer) ou par le réarrangement in-situ de cette phase solide (b, Flanigen) [37].

Finalement le processus de synthèse des zéolithes, passant par des étapes de nucléation (période d'induction) et de cristallisation, permet de synthétiser des réseaux structuraux divers et variés. Les caractéristiques physico-chimiques qui leur sont communes sont :

- une faible densité et un volume poreux important pouvant atteindre $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$
- une grande surface spécifique jusqu'à $900 \text{ m}^2/\text{g}$
- une taille de pores uniforme allant de 3 à 13 Å (cycles de 6 à 20 T respectivement)
- une grande modularité de synthèse (composition chimique, taille des cristaux et des pores)
- une stabilité thermique pouvant dépasser 1000 °C
- une capacité d'échange cationique très intéressante
- des propriétés d'adsorption de gaz
- des propriétés catalytiques
- la possibilité d'être régénérées

Suite à la cristallisation d'une zéolithe, des traitements post-synthèse tels que la désalumination, la désilication ou l'échange ionique permettent d'adapter un matériau zéolithique à une utilisation précise en modifiant ses propriétés (acidité, porosité, etc.).

1.3. Applications

Les propriétés physico-chimiques remarquables des zéolithes sont à l'origine de leurs trois grands domaines d'application : l'échange ionique, l'adsorption et la catalyse. Ceci représente un marché de plus de 28 milliards de dollars en 2014, pour les zéolithes synthétiques et naturelles [38], qui ne cesse d'être prolifique au fil des années avec la découverte de nouvelles applications. L'utilisation industrielle des zéolithes est détaillée dans le **Tableau I.1** qui montre notamment que

les zéolithes naturelles sont de loin les plus utilisées. Cependant, en raison de leur hétérogénéité de structure et de la présence non négligeable d'impuretés, elles sont uniquement utilisées comme produits de base dans des applications à haut tonnage et faible valeur ajoutée. Concernant les zéolithes synthétiques, seule une vingtaine des structures existantes (soit 8 %) est utilisée pour des opérations commerciales dont les fameuses zéolithes ***BEA, FAU, FER, MFI** et **MOR**, dénommées les « Big Five », fréquemment employées dans l'industrie de la catalyse.

Tableau I.1. Consommation mondiale de zéolithes, sur une base de matériaux anhydres.

<i>Données de 2004 [39]</i>	Consommation (ktonnes)	Partage (%) Volume	Partage (%) Valeur marchande	Croissance de 2003 à 2004 (%)
Zéolithe synthétique				
Adjuvants de détergents	1325	78.2	56	+ 3.8
Adsorbants	126	7.4	17	+ 12.3
Catalyseurs	241	14.2	27	+ 10.3
Zéolithe naturelle	2557			- 7.4

1.3.1. Echange ionique

Comme présenté dans la section précédente, les zéolithes possèdent des cations compensateurs de charges occlus dans la porosité de la charpente cristalline qui peuvent être échangés en suivant des équilibres en solution. La modification de la nature des cations présents dans la zéolithe permet de contrôler son caractère acide (acidité de Brønsted si le cation est un proton, acidité de Lewis si le cation est un alcalin), basique (avec un cation alcalin, les tétraèdres $(\text{AlO}_4)^-$ et les oxydes anioniques du réseau sont des sites basiques) ou même sa stabilité (par la taille du cation en comparaison à la taille des pores) [40,41]. Cette propriété remarquable d'échange est également utilisée pour modifier un milieu en piégeant certains ions. Par exemple, pour la détergence, qui est l'application la plus importante concernant 78 % des zéolithes synthétisées à des fins industrielles, le but du procédé est de piéger les ions calcium et magnésium contenus dans l'eau afin de l'adoucir et d'améliorer l'efficacité des agents de lavage. Ceci est réalisé par échange ionique avec les ions sodium initialement présents dans la zéolithe. C'est la zéolithe NaA (**LTA**) qui est majoritairement utilisée et qui peut représenter jusqu'à 30 % du poids des lessives en poudre [42]. Cette propriété d'échange est également mise à profit pour la fertilisation des sols (échanges d'ions ammonium) et l'élimination d'ammoniac, de nitrate, de métaux lourds (cuivre, nickel et zinc) pouvant être présents dans les eaux usées ou encore de cations radioactifs présents dans l'environnement à cause de rejets nucléaires [43]. Cela a notamment été le cas lors de la catastrophe nucléaire de Tchernobyl, où une grande quantité de clinoptilolite et de chabazite a été répandue afin de piéger les éléments césium et strontium relâchés dans la nature [44,45].

Comme énoncé plus haut, l'échange d'ions est également une méthode indispensable pour l'ajustement des propriétés structurales et acido-basiques des zéolithes. En effet, les ions présents dans la structure ont une grande influence sur le diamètre et la géométrie des pores. Par ailleurs, pour qu'une zéolithe soit acide elle doit se trouver sous sa forme protonique c'est-à-dire avec des protons en contre-ions des tétraèdres AlO_4^- de charpente. Pour cela, les cations alcalins ou alcalino-terreux des zéolithes de synthèse sont échangés par des cations ammonium qui, après traitement thermique, libéreront de l'ammoniac et permettront d'obtenir une zéolithe protonique. On remarquera que cette méthode est préférée à un échange direct cations / proton qui doit être réalisé par traitement d'une solution acide ce qui induit une désalumination de la charpente zéolithique voire même son effondrement. Une fois la propriété acide de la zéolithe révélée elle peut être utilisée dans différentes applications catalytiques discutées dans la section 1.3.3.

D'autres échanges cationiques sont utilisés notamment pour obtenir une bonne dispersion de métaux dans les cages ou canaux de zéolithes permettant d'obtenir des catalyseurs métalliques ou bifonctionnels (propriétés métallique et acide). Pour cela des cations métalliques d'un sel aqueux sont échangés avec les cations alcalins de la charpente et s'en suit des étapes de calcination et de réduction permettant de transformer les cations métalliques en métal à l'état d'oxydation zéro. Ce dernier cas est cependant un peu particulier car on cherche généralement à obtenir des taux d'échange très faibles de l'ordre du pourcent alors que dans les autres cas un échange quasi-total des ions alcalins est souhaité.

1.3.2. Adsorption et séparation

Les zéolithes possèdent des pores et des canaux de tailles bien définies, voisines de la taille de molécules, ce qui leur procure l'appellation de tamis moléculaire. Leurs propriétés d'adsorption sont donc basées sur les différences d'interaction entre les molécules adsorbées et la surface interne des pores de la zéolithe ainsi que sur les différences de taille entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Ces adsorptions sélectives permettent d'utiliser des zéolithes dans diverses applications telles qu'en déshydratation ou purification [46]. Par exemple, en jouant sur le rapport silicium sur aluminium de la charpente zéolithique, son affinité avec l'eau varie (plus le matériau est silicique plus il est hydrophobe) ce qui permet directement d'augmenter ou de diminuer la capacité d'adsorption de molécules organiques en fonction de leur affinité intrinsèque avec les molécules d'eau.

Historiquement, la première utilisation fut le captage d'eau pour préserver les solvants organiques et les gaz de l'humidité de l'air (agent dessicant) [47]. Aujourd'hui on continue à utiliser massivement les zéolithes comme dessicants dans des formulations telles que les résines, les

polyuréthanes, les mastics, etc. Cependant, l'application en adsorption consommant le plus de zéolithe (en masse) reste le double vitrage, dans laquelle on cherche à éliminer la vapeur d'eau présente entre les deux vitres pour éviter la formation de buée lors de variations thermiques [48,49].

Les zéolithes sont également employées pour le séchage du gaz naturel et des gaz craqués ainsi que pour éliminer les composés soufrés du gaz naturel et du GPL (gaz de pétrole liquéfié). En pétrochimie, elles sont utilisées pour la séparation des xylènes (procédés *Eluxyl* de l'IFPEN ou *Parex* de l'UOP) ainsi que pour la séparation par tamisage moléculaire des paraffines linéaires et branchées (procédés *Isosiv* de Union Carbide et *Molex* de l'UOP) [50]. Grâce aux zéolithes on produit également, à partir de l'air, du dioxygène à 93-95 % de pureté par procédé d'adsorption modulée en pression (Pressure Swing Adsorption, PSA) ou à vide (Vacuum Swing Adsorption, VSA) dans lesquels le diazote est préférentiellement adsorbé [50]. Enfin, une grande quantité de zéolithes naturelles (la clinoptilolite) est employée dans les litières pour chats pour adsorber l'ammoniac des urines et ainsi limiter les odeurs.

1.3.3. Catalyse hétérogène

Les zéolithes jouent un rôle majeur en catalyse hétérogène qui n'est pas l'application qui en utilise le plus mais qui est, de loin, celle à la plus grande valeur ajoutée (**Tableau I.1**) [51–53]. Un catalyseur est une espèce chimique, régénérable, qui permet d'accélérer la vitesse et d'augmenter la sélectivité d'une réaction chimique sans participer au bilan de la réaction. En particulier, la catalyse hétérogène est basée sur un mécanisme de diffusion – adsorption – réaction – désorption – diffusion des réactifs et des produits à la surface et au sein d'un catalyseur. Ces interactions modifient le chemin réactionnel et abaissent la barrière énergétique de la réaction chimique ce qui permet de convertir plus rapidement et dans des conditions plus douces les réactifs en produits. De nos jours, plus de 85 % des procédés industriels utilisent un catalyseur hétérogène ce qui représente au total un marché de 16 milliards de dollars en 2008 [39,53]. En termes de tonnage, les catalyseurs à base de zéolithes représentent 7 % des catalyseurs hétérogènes utilisés dans l'industrie [39]. En effet, les propriétés intrinsèques à la zéolithe en font un matériau de choix pour cette catalyse en proposant de nombreux avantages :

- une structure poreuse régulière et de taille moléculaire dans laquelle se situent les sites actifs, lieux où les réactions prennent place.
- un large éventail de structures proposant différents centres actifs, tailles et formes de pores et ouvertures induisant alors différentes vitesses, stabilités et sélectivités de transformations.
- une adaptabilité des centres actifs permettant de les façonner au besoin d'une catalyse acide, basique, d'oxydo-réduction ou bifonctionnelle (métal-acide).

- l'utilisation de procédés propres, économes en atomes et en énergie. Les réactions étant plus sélectives avec les zéolithes, la rentabilité économique augmente et moins de rejets de polluants liés aux étapes de séparation sont à prévoir. Par ailleurs, ces matériaux ne présentent aucun danger pour la santé.

Les zéolithes sont ainsi devenues un composant essentiel des catalyseurs les plus employés en raffinage du pétrole. Il existe aujourd'hui un procédé utilisant un catalyseur zéolithique pour la transformation de chacune des coupes pétrolières, des gaz aux résidus de distillation sous vide (**Figure I.5**). Les zéolithes sont aussi très employées en pétrochimie permettant notamment la production des aromatiques essentiels pour l'industrie chimique : benzène, paraxylène, alkylbenzènes (éthylbenzène, cumène) et la production d'éthylène et de propène à partir de méthanol. Qui plus est, elles prennent peu à peu une place de choix en catalyse de dépollution et en chimie fine. Le plus gros marché en volume est représenté par la catalyse de craquage en lit fluidisé (FCC) utilisant la zéolithe USY (zéolithe Y ultrastabilisée, **FAU**). La zéolithe ZSM-5 (**MFI**) étant, quant à elle, plutôt utilisée pour améliorer l'indice d'octane en raffinage.

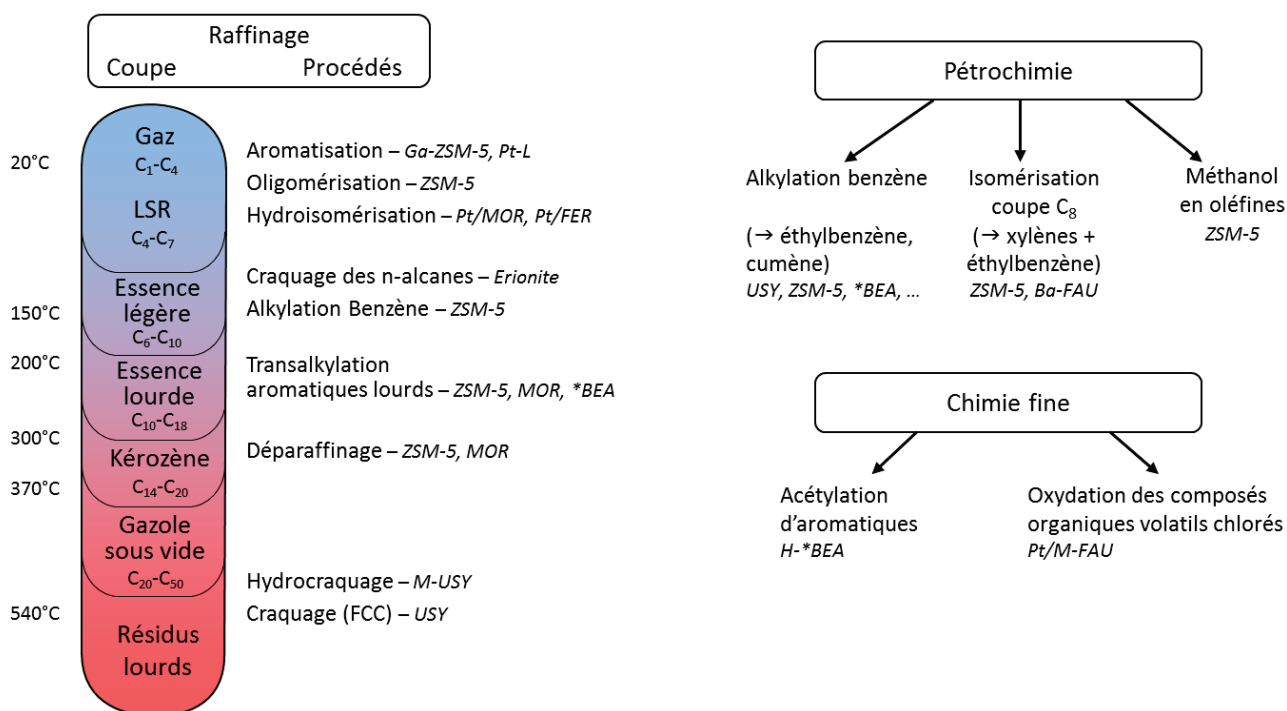


Figure I.5. Procédés industriels utilisant des catalyseurs zéolithiques et les types actuellement employés. Procédés classés par coupes pétrolières à traiter dans le cas des procédés du raffinage.

1.4. La zéolithe Y (FAU)

Bien que 239 structures zéolithiques aient été découvertes à l'heure actuelle, seul un nombre limité de ces matériaux sont employés dans des procédés industriels. En effet, en 2007, Maesen *et al.* [54] listent seulement 17 structures possédant un grand intérêt commercial. Parmi elles, seules

5 sont produites à haut tonnage pour des applications catalytiques et, comme énoncé plus haut elles sont communément appelées les « Big Five » (***BEA**, **FAU**, **FER**, **MFI** et **MOR**). Pour notre étude, le choix s'est porté sur la zéolithe Y de type structural **FAU** car cette structure est extensivement utilisée dans l'industrie du pétrole en particulier comme phase acide des catalyseurs d'hydrocraquage et de craquage catalytique, procédé de craquage des coupes pétrolières lourdes [55].

1.4.1. Historique et caractéristiques de la zéolithe Y

Existant à l'état naturel et découverte par le minéralogiste montilien Faujas de Saint-Fond, la faujasite reste un minerai naturel rare ne faisant l'objet d'aucun projet d'exploitation. Cependant, il a été largement étudié dans les années 1950 dans le but d'effectuer la synthèse d'un composé isostructural [56].

Les deux principaux composés synthétiques s'apparentant à la faujasite sont appelés zéolithe X et zéolithe Y (**FAU**). Leur différence repose sur la composition chimique de leur charpente. Le rapport molaire Si/Al de la zéolithe X après synthèse directe varie de 1 à 1,5 et celui de la zéolithe Y de 1,5 à 2,6 (si synthétisée sans agent structurant organique). Il faut noter que le traitement des cristaux par modifications post-synthèse de désalumination permet ensuite de faire varier ce ratio de 3 jusqu'à l'infini.

L'unité de base (la CBU) de cette zéolithe est un polyèdre octaédrique tronqué formé de 24 tétraèdres TO_4 et est appelée cage sodalite. Ces cages sont reliées entre elles par l'intermédiaire de prismes hexagonaux (des SBU 6-6 appelés communément D6R). Pour finir, l'arrangement tétraédrique des cages sodalites et des prismes hexagonaux délimite de grandes cavités appelées supercages de 12,5 Å de diamètre (**Figure I.6**). Elles sont reliées entre elles par des ouvertures circulaires de 12 atomes T de 7,35 Å de diamètre. Enfin, les cages sodalites de diamètre 6,6 Å communiquent avec les supercages par des ouvertures hexagonales de 2,2 Å (**Figure I.6**).

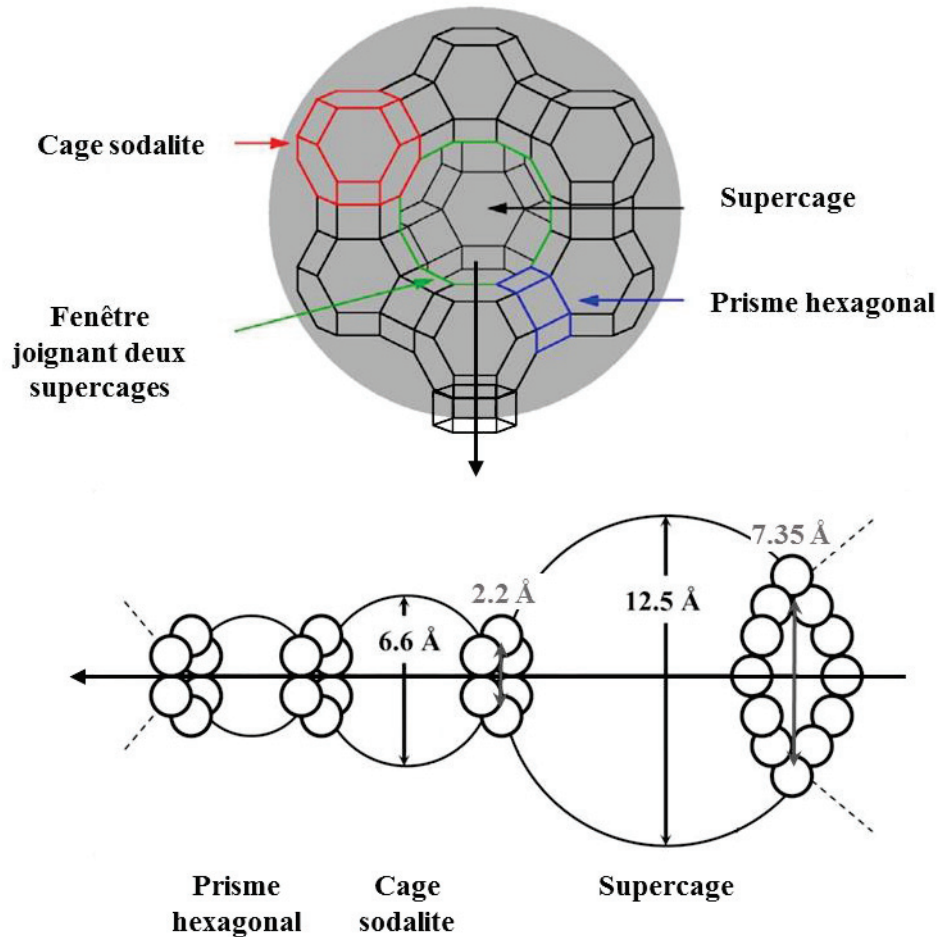


Figure I.6. Représentation des différentes unités construisant une maille de zéolithe FAU et les grandeurs associées.

L'arrangement périodique de l'unité présentée en **Figure I.6** constitue finalement un réseau tridimensionnel (**Figure I.7**). Ce réseau est cubique à faces centrées, de groupe d'espace Fd3m, la maille élémentaire de ce réseau est composée de 192 tétraèdres et possède un paramètre de maille a_0 compris entre 24,3 Å et 24,85 Å, valeur directement dépendante des liaisons T-O-T (T = Si ou Al) et donc du rapport molaire Si/Al [57]. La densité de squelette du réseau est de 12,7 T/1000 Å ce qui en fait une des structures les plus ouvertes au sein des zéolithes.

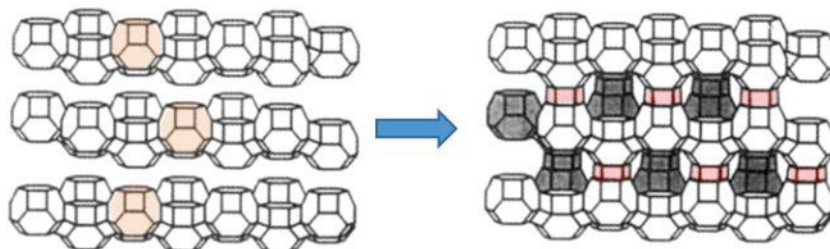


Figure I.7. Résultat de l'assemblage particulier de feuillets de cages sodalites interconnectées via des prismes hexagonaux (surlignage rouge) permettant d'obtenir le réseau tridimensionnel de type structural FAU.

1.4.2. Synthèse hydrothermale de la zéolithe Y

La synthèse de la zéolithe Y de type **FAU** est réalisée en milieu aqueux, à des températures voisines de 100 °C, pendant un temps relativement court de l'ordre d'un jour, dans un autoclave à pression autogène et avec un gel d'oxydes de type $x \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : y \text{Na}_2\text{O} : z \text{H}_2\text{O}$. Cet hydrogel est préparé à partir de sources de silice colloïdale (type Ludox®) ou de silice fumée amorphe (type Aerosil®) et de sources d'aluminium de réactivités différentes. Plusieurs paramètres sont très intéressants dans cette synthèse, par exemple, certains auteurs ont observé que la vitesse de cristallisation et la composition du solide final vont fortement dépendre de la quantité et de la composition d'un aluminosilicate amorphe produit durant l'étape de mûrissement. C'est alors qu'une étape longue permet une incorporation supplémentaire de silicium dans cette phase amorphe ce qui accroît le nombre et diminue la taille des nucléis formés pendant la période d'induction et permet ensuite d'augmenter le rendement final en cristaux de zéolithe Y [58,59]. L'incorporation d'un agent structurant organique dans le gel n'est pas indispensable pour la croissance mais a permis d'obtenir une nouvelle gamme de zéolithe Y possédant un rapport Si/Al plus élevé de l'ordre de 3 à 5 en utilisant par exemple le 15-éther-couronne-5 en milieu sodique [60–62].

Les paramètres gouvernant la synthèse hydrothermale de cette zéolithe sont nombreux (nature des précurseurs, préparation et vieillissement du gel, pH du milieu, chauffage, etc.) et interdépendants. En comparaison à la synthèse d'autres zéolithes, la zéolithe de type **FAU** est toutefois relativement facile à obtenir (un agent structurant n'est pas indispensable, la cristallisation est amorcée aisément et s'effectue dans des conditions douces, la durée de cristallisation est courte) mais sa synthèse peut être sensible. Cela mène à la possible création de phases parasites telles que les zéolithes A (**LTA**) et P (**GIS**) pouvant survenir au moment de la cristallisation. Cette compétition entre phases zéolithiques a été mise en avant dès 1968 par Breck et Flanigen [57] ayant utilisé des diagrammes ternaires pour illustrer les régions de formation de phase pure de zéolithes. Ces graphiques, utilisés par de nombreux groupes depuis, référencent les régions approximatives où différents types zéolithiques sont synthétisés basés sur les fractions molaires de SiO_2 , Al_2O_3 et Na_2O dans les conditions du gel de synthèse. La **Figure I.8** représente ainsi les gammes étroites en composition permettant d'obtenir de la zéolithe **FAU** pure et bien cristallisée.

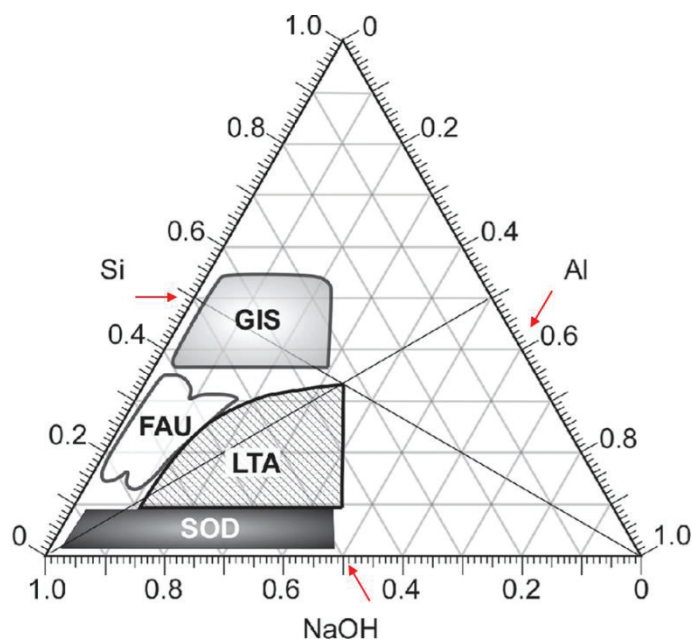


Figure I.8. Diagramme ternaire montrant les frontières de croissance de cristaux zéolithiques préparées à 100 °C avec 90-98 % d'eau en fonction de la composition molaire du gel [63].

1.4.3. Applications de la zéolithe Y

Au niveau des applications industrielles, la zéolithe Y (**FAU**) fait partie des zéolithes les plus utilisées en catalyse, notamment pour la conversion d'hydrocarbures. Ceci s'explique par sa structure à large pores, permettant l'adsorption d'une grande variété de molécules, et sa stabilité thermique remarquable, permettant d'effectuer de multiples modifications structurales au besoin du procédé et notamment la modification du rapport Si/Al pour contrôler l'acidité de la zéolithe obtenue. En effet, l'échange ionique est couramment utilisé pour transformer la forme NaY (forme synthétique) en Métal-Y et/ou H-Y permettant son utilisation en catalyses métallique et acide. La zéolithe Y désaluminée possédant un ratio Si/Al de réseau d'environ 6 ou plus est appelée Y ultrastabilisée (USY pour « Ultra-Stable Y ») due à sa stabilité hydrothermale exacerbée et ses propriétés catalytiques améliorées. Les applications majeures impliquant les zéolithes de type **FAU** (X et Y confondues) sont détaillées dans le **Tableau I.2**.

Tableau I.2. Procédés industriels utilisant les zéolithes de type **FAU** [51,64–66].

Procédés	Catalyseurs, Adsorbants
Craquage catalytique (FCC)	HUSY, Terre rare-Y
Hydrocraquage	M/HFAU avec M = Pt, Pd ou NiMoS
Isomérisation d'hydrocarbures	HY
Alkylation des aromatiques	M-Y avec M = Ca, H ou Terre rare
Acétylation par anhydride acétique	HFAU
Séparation sélective des xylènes (pX)	Ba(K)X
Séchage et purification (H ₂ O, H ₂ S, CO ₂ et composés oxygénés)	13X

2. La hiérarchisation

Les zéolithes possèdent de nombreux avantages faisant d'elles le matériau de choix dans l'industrie notamment comparé à leurs homologues amorphes, les aluminosilicates amorphes (les ASAs). Aujourd'hui plus de 230 réseaux zéolithiques différents ont été découverts offrant des possibilités sans fin d'adaptation pour des applications ciblées. Cependant, comparée à la taille des micropores, jouant le rôle de tamis moléculaires, la taille des cristaux zéolithiques est grande, généralement entre 1 et 3 μm soit plusieurs centaines de milliers de fois la taille d'un micropore. Cette microporosité sur un long trajet engendre des problèmes de diffusion et la vitesse intracrystalline des molécules est faible. En effet, le transport d'une molécule dans un pore de taille similaire est difficile mais en plus ceci est aggravé par un phénomène dynamique des réactifs entrant dans le système de pores pour atteindre les sites actifs à l'encontre des produits s'en échappant. Par ailleurs, la faible taille des micropores rend inaccessible le cœur des cristaux à une large variété de molécules volumineuses pouvant seulement réagir sur la surface externe. En catalyse, cela peut être problématique car l'entrée des pores est alors rapidement bouchée par un dépôt accru de coke et un grand nombre de sites actifs en profondeur restent inaccessibles [51].

Finalement, ces limitations diffusionnelles engendrées par un accès restreint et un transport lent jusqu'aux sites actifs confinés dans les micropores, induisent une faible utilisation du catalyseur. Ceci pose problème dans la plupart des réactions industrielles catalysées par des zéolithes car ces dernières ne sont alors pas exploitées à leur maximum. Conduit par des directives industrielles, le développement des catalyseurs zéolithiques s'est alors concentré sur une utilisation du catalyseur maximisé pour des réactions cibles. Ce sont finalement quatre différents types de matériaux zéolithiques offrant une accessibilité accrue de leurs sites catalytiques localisés dans les micropores qui ont été proposés au fil des années [67] :

- les zéolithes à très larges pores, ayant des micropores plus gros que les structures classiques (ouvertures > 12 atomes T) permettant un meilleur transport par augmentation du coefficient de diffusion. La UTD-1 a été la première zéolithe silicique à avoir des canaux à 14 T [68,69]. Cependant, pour synthétiser des zéolithes à plus larges pores il est nécessaire de renforcer ces ouvertures à plus de 12 T pour éviter l'effondrement de la structure globale. Pour cela, la substitution des siliciums de charpente T par des hétéroatomes est nécessaire. Cela permet une modification des angles et longueurs de liaison T-O-T diminuant ainsi les contraintes géométriques des nouvelles unités de base (SBU et CBU) et rendant la structure résultante stable structurellement. C'est ainsi que des zéolithes à très larges pores et possédant, par exemple, des atomes de béryllium (la OSB-1 (**OSO**)), de bore (SSZ-53 (**SFH**)), de gallium (ECR-34 (**ETR**)) ou encore de germanium (les ITQ-xx possédant des ouvertures de 14, 18 voire 30 T avec $xx = 15, 33$ et 37 , respectivement) ont été synthétisées

[70]. Cependant, la plupart de ces zéolithes sont plus instables chimiquement car la présence d'hétéroatomes X facilite généralement l'hydrolyse des liaisons Si-O-X. Par ailleurs, ces zéolithes sont inutilisables pour des applications industrielles car elles ne possèdent aucune propriété acide (amenée par les contre-ions des aluminiums de réseau). Dans cette voie, le défi d'aujourd'hui est donc de synthétiser des réseaux zéolithiques 3D à très larges pores et mésoporeux tel que l'ITQ-37 (-ITV), mais sous la forme d'aluminosilicate pour envisager une utilisation industrielle [70].

- les nanocristaux de zéolithes. Dans ce cas, la longueur de diffusion, associée à la taille du cristal, décroît et, pour une même masse, la surface externe augmente considérablement plus la taille des cristaux est faible. Leurs méthodes de préparation ont été reportées à plusieurs reprises dans des revues [71–73]. Et leur propriétés catalytiques ont été évaluées notamment en étudiant l'impact de la taille des cristaux sur les propriétés d'adsorption du toluène pour la **MFI** [74,75], sur le craquage des polyoléfines pour la **MFI** [76], l'isomérisation de l'hexane avec des nanocristaux de ***BEA** [77], sur la désalkylation d'une grosse molécule (le 1,3,5-triisopropylbenzène) par des nanocristaux de type **FAU** [78] et bien d'autres.

- les composites de zéolithe regroupant des cristaux de zéolithes supportés sur un matériau typiquement méso- (2-50 nm) ou macroporeux (> 50 nm). Dans ce cas, le matériau support fournit des pores, dits intercrystallins, exigés pour un meilleur transport à partir et vers les cristaux zéolithiques. De nombreuses méthodes existent dans la littérature pour synthétiser des composites avec des petits cristaux de zéolithe soit à la surface, dans les pores ou intégrés dans une matrice amorphe mésoporeuse [79,80]. Par exemple, récemment, un composite formé de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) et d'une phase mésoporeuse a été synthétisé par transformation partielle d'un aluminosilicate amorphe désordonné en présence de TPAOH ayant servi à la fois à la formation des micro- et des méso-pores [81].

- les zéolithes mésoporeuses dites hiérarchisées étant une combinaison de microporosité avec une porosité supplémentaire pouvant être méso- (2-50 nm) ou macro- (> 50 nm). Ces matériaux ont commencé à attirer l'attention à partir des années 2000 et de nombreuses revues leur ont été consacrées [67,79,82–85]. Ces mésopores intracrystallins peuvent être introduits par deux voies conceptuellement différentes, toutes deux très employées dans la littérature. Les mésopores sont introduits soit durant la cristallisation de la zéolithe (voie constructive) par l'intermédiaire de divers gabarits ou de petites unités de construction zéolithiques (nanocristaux ou germes) permettant de faire croître de la mésoporosité en accord avec la microporosité, soit par des traitements post-

synthèse (voie destructive) détruisant une partie de la zéolithe pour créer ces cavités et pouvant potentiellement donner lieu à une recristallisation à un endroit différent.

Ces quatre types de matériaux représentés dans la **Figure I.9** peuvent finalement être regroupés en deux catégories dépendant de la nature de leur porosité : soit un système de pores unimodal ne possédant qu'un type de pores, nanométrique, soit un système de pores hiérarchisés i.e. possédant des pores de plusieurs ordres de grandeurs différents ($d_{\text{micropores}} < 2 \text{ nm}$, $2 \text{ nm} < d_{\text{mésopores}} < 50 \text{ nm}$ et $d_{\text{macropores}} > 50 \text{ nm}$)[2] pouvant être intra ou intercrystallins.

Système de pores unimodal

Systèmes de pores multimodaux (hiérarchisés)

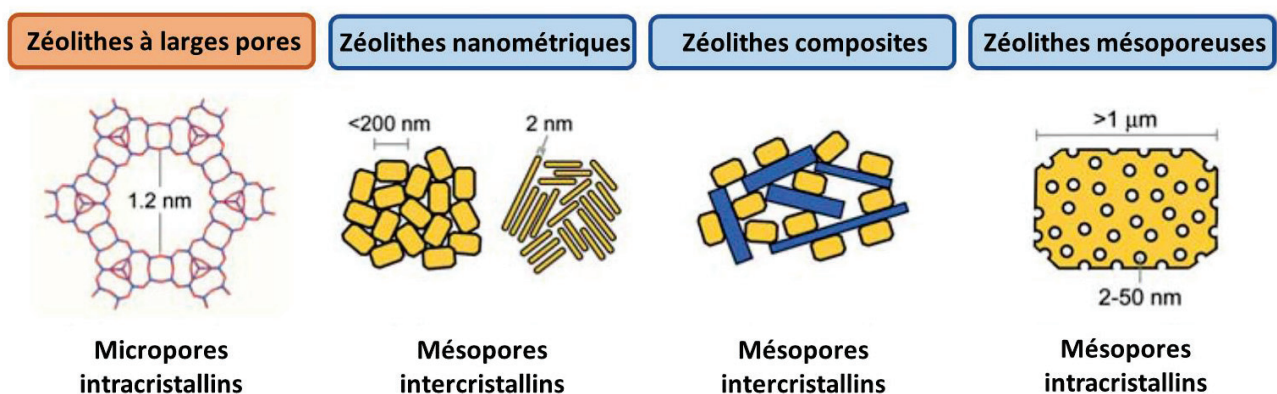


Figure I.9. Vue d'ensemble des morphologies de zéolithes permettant d'améliorer les propriétés de transport et leurs modes de synthèse [67].

3. Formation d'une macroporosité centrale unique

Outre les systèmes de pores hiérarchisés présentés sur la **Figure I.9**, une nouvelle classe de zéolithe émerge ces dernières années. Appelées « hollow zeolites » en anglais, ces nouveaux matériaux possèdent une macroporosité centrale unique au sein de chaque cristal. Grâce à cette morphologie sous forme de boîtes, la longueur de diffusion est grandement diminuée tout en conservant une surface externe similaire à celle des cristaux de départ. Cette nouvelle morphologie vient alors compléter la famille des structures de pores hiérarchisées de la **Figure I.9** et pourrait permettre une meilleure compréhension des phénomènes reliant morphologie des catalyseurs et efficacité catalytique.

Ces matériaux présentent de nombreux avantages comparés aux zéolithes hiérarchisés et/ou aux nanocristaux :

- L'épaisseur de la paroi est uniforme et peut généralement être contrôlée en faisant varier certains paramètres de synthèses.

- De par la taille de leurs cristaux, ces zéolithes peuvent être facilement mises en forme et manipulables (à l'inverse des nanocristaux).

- Leur large cavité interne peut être utilisée pour encapsuler des nanoparticules métalliques et créer ainsi des nano-réacteurs.

L'approche choisie pour synthétiser des boîtes de zéolithes influence grandement les propriétés finales de l'enveloppe zéolithique ainsi que la taille des cristaux. Avec une approche appelée « bottom-up », utilisant des gabarits destructibles pendant ou après la synthèse, des capsules polycristallines de zéolithes sont formées. Tandis qu'avec une approche « top-down », des monocristaux creux sont créés par dissolution préférentielle de leur cœur. Cette dissolution étant généralement influencée par un gradient de composition au sein du cristal traité (**Figure I.10**).

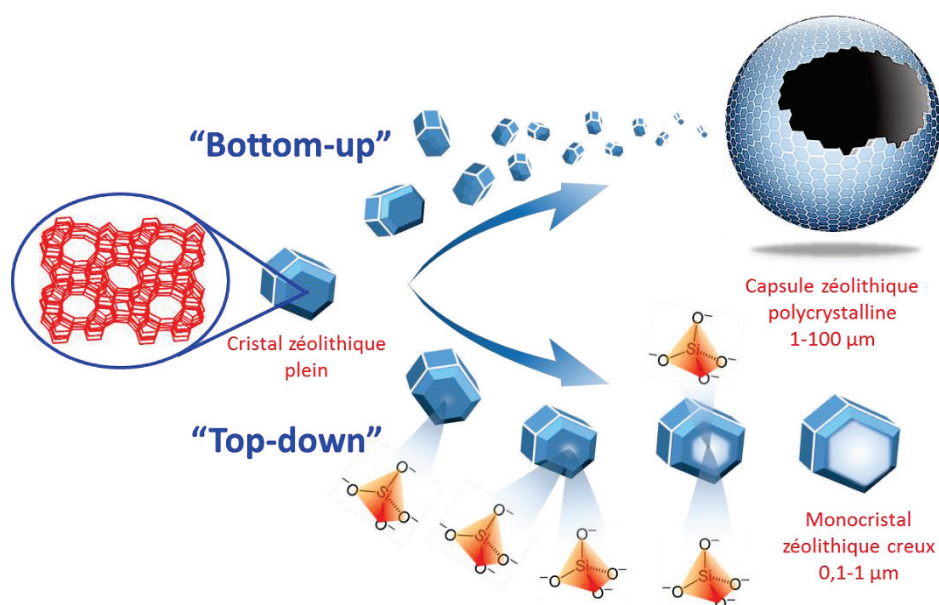


Figure I.10. Représentation schématique des deux approches permettant de synthétiser des structures creuses de zéolithes [86].

Cette partie bibliographique s'articule autour de trois parties détaillant chacune une stratégie pour synthétiser des cristaux creux de zéolithes :

3.1. La préparation de structures de type cœur-coquille durant laquelle le cœur peut agir comme un gabarit inerte supportant la cristallisation de la zéolithe (billes de carbone, polymères, gouttes de liquide, etc.) puis facilement destructible.

3.2. La préparation de matériaux de type cœur-coquille dont le cœur sert de nutriment à la cristallisation de la zéolithe et est donc détruit au cours de la synthèse (sphères de silice, cristaux zéolithiques, etc.).

3.3. La dissolution partielle de cristaux zéolithiques possédant un gradient de composition comme par exemple une dispersion inhomogène d'aluminium au sein du réseau ou des défauts de structure localisés au centre du cristal.

3.1. Sphères zéolithiques creuses synthétisées en présence d'un gabarit inerte

La croissance de couches uniformes de zéolithes sur des gabarits (in)-organiques est l'une des premières méthodes à avoir été utilisées pour préparer des structures zéolithiques creuses (**Figure I.11**).

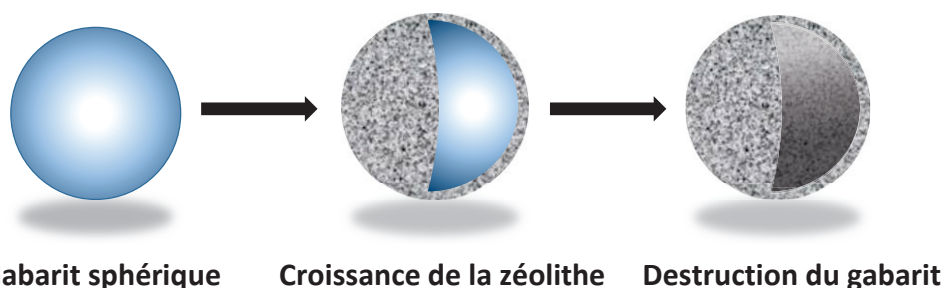


Figure I.11. Représentation schématique de la formation d'une capsule polycristalline de zéolithe sur la surface d'un gabarit dur [86].

Dans la plupart des études menées, les zéolithes grandissent sur la surface externe du gabarit, ce dernier étant ensuite éliminé pour créer une cavité interne. Cependant, dans quelques cas, les chercheurs utilisent le gabarit pour confiner le gel de la zéolithe à l'intérieur de cavités macroporeuses et ainsi forcer la zéolithe à prendre la forme d'une boîte lors de sa cristallisation.

3.1.1. Cristallisation dans un espace confiné

Dans un gel dense, une zéolithe cristallise à partir de germes qui vont progressivement grossir par addition d'espèces alumino-siliciques provenant de la dissolution locale du gel de synthèse [87]. Si le gel est confiné dans un espace restreint (cavité), les seules espèces disponibles pour la cristallisation sont celles présentes dans ces cavités et leur consommation progressive peut mener à la formation de structures creuses. Des couches zéolithiques ont ainsi été cristallisées sur la surface interne d'un carbone macroporeux obtenu par réplique de sphères de silice monodispersées [88]. Cette méthode a également été utilisée pour produire des sphères creuses de silicalite-1 de 500 nm avec une enveloppe lamellaire faite de feuillets de zéolithe empilés. Les cavités du gabarit carboné sont tout d'abord remplies par de la silice mésoporeuse amorphe qui est ensuite transformée en silicalite-1 lamellaire lors de la période de cristallisation. Des matériaux assez similaires ont été obtenus par cristallisation de zéolithes en présence d'hydrogels de polymères réticulés [89,90]. Une addition de polyacrylamide dans le gel de synthèse d'une zéolithe de type NaA (**LTA**), sodalite (**SOD**) ou ZSM-5 (**MFI**) conduit à la formation de structures creuses dont

la morphologie et l'épaisseur des murs peuvent facilement être contrôlées en ajustant la quantité de polymères et la température de cristallisation (**Figure I.12**).

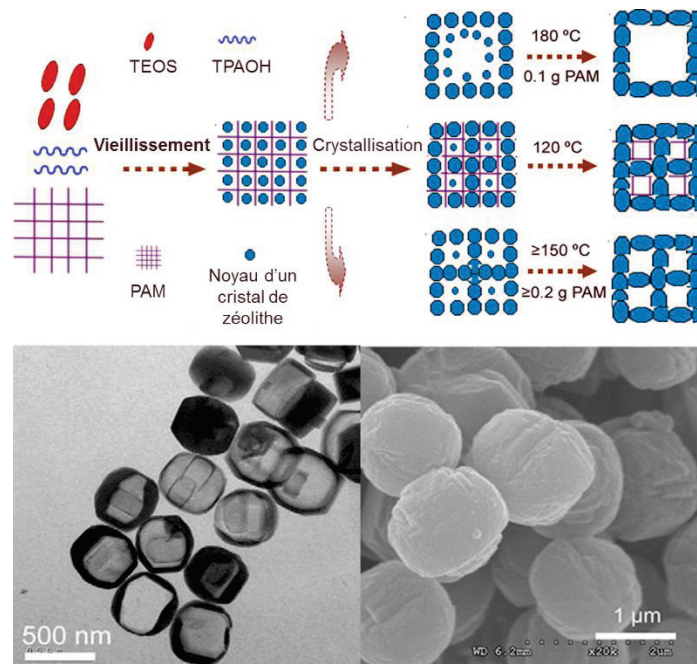


Figure I.12. Schéma représentant la formation de cristaux creux de ZSM-5 en présence de polyacrylamide (PAM) (haut) et images MEB et MET des échantillons obtenus à 180 °C (bas) [90].

A cause de l'instabilité du polymère à haute température, les cristaux creux de ZSM-5 cristallisés à 180 °C possèdent une enveloppe fine et très régulière similaire à celles obtenues par des méthodes de dissolution, dont il est question dans la suite de ce chapitre. Le mécanisme de formation de ces structures creuses inclut un processus de cristallisation de la surface vers le cœur. La nucléation a d'abord lieu à l'interface gel-gabarit, favorisée par les interactions entre les groupes carboxyliques (-COOH), hydroxyls (-COH) ou amides (-CON-) du polymère et les silanols de surface (SiOH) du noyau zéolithique. Ces interactions fortes emprisonnent le précurseur zéolithique à l'intérieur du réseau polymérique ce qui forme des cages amorphes pendant le processus de mûrissement. La dissolution du polymère dans le gel réactionnel suivie de sa décomposition à haute température (180 °C) permet de libérer de l'espace et promeut la cristallisation des précurseurs de zéolithe. A l'inverse des processus de synthèse non confinée, seules les espèces présentes dans les cavités sont disponibles pour la cristallisation et la consommation progressive du gel de synthèse conduit à des structures creuses.

Récemment, un mécanisme similaire a été utilisé pour former des microsphères de zéolithe ZSM-5 à partir d'un gabarit dérivé de la biomasse, le carbométhylcellulose de sodium (CMC) [91]. Malgré une similitude marquée dans le mécanisme de formation proposé, les matériaux obtenus sont polycristallins de taille inférieure à 1 µm et avec une enveloppe correctement fermée mais non uniforme et assez épaisse (**Figure I.13**).

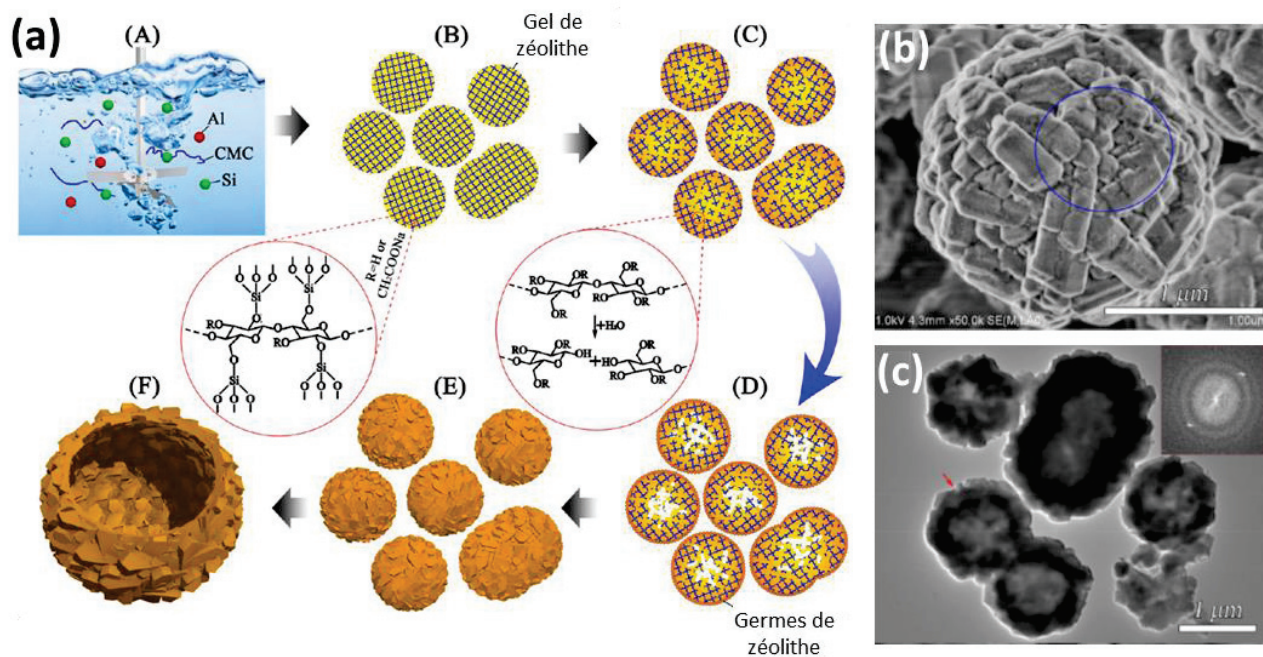


Figure 1.13. Schéma représentant la formation de cristaux creux de ZSM-5 en présence de carbométhylcellulose de sodium (CMC) (a) et images MEB (b) et MET (c) des échantillons obtenus à 180 °C [91].

Ce mécanisme a aussi été impliqué dans la formation de sphères creuses de cristaux de zéolithe ZSM-5 lorsque la synthèse est effectuée en présence d'une quantité précise d'ions H_2Y^{2-} (provenant du sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique (H_4Y , EDTA)) et NBA^+ (ion n-butylammonium). Ces espèces permettent de créer des conditions d'un environnement stable pour le gel aluminosilicique et des assemblages électrostatiques de type $(SiO_4^-)_m(NBA^+)_x(H_2Y^{2-})_y(NBA^+)_z[(SiO_4)Al^-]_n$ sous forme sphérique grâce aux interactions fortes entre les ions H_2Y^{2-} et NBA^+ . Ces particules sphériques cristallisent ensuite, à partir de leur surface, en zéolithe [92]. De la même manière des sphères de IM-5 ont été créées grâce à des tensioactifs [93]. Durant la cristallisation, des entités hydrophobes sont formées par interactions électrostatiques entre les espèces cationiques du tensioactif et les surfaces chargées négativement des particules de gel. La présence d'une couche hydrophobe sur la surface des particules empêche alors la croissance par acquisition d'espèces aluminosilicates en solution. Comme décrit plus haut, seules les espèces à l'intérieur de l'enveloppe hydrophobe sont alors disponibles et peuvent servir de nutriment pour la cristallisation.

3.1.2. Cristallisation sur des gabarits mous

Des microsphères creuses peuvent être préparées par réaction à l'interface de deux liquides non miscibles, par exemple autour d'une goutte dans une émulsion. La technique a été largement utilisée pour préparer des microsphères amorphes d'oxydes de type SiO_2 [94–96] ou $Al_2O_3-SiO_2$ [97] grâce à un procédé sol-gel. Ce procédé peut ensuite être suivi par une étape de recristallisation pour

convertir l'enveloppe d'(alumino)-silicate en boîtes de cristaux zéolithiques (**Figure I.14**) [98]. Cette méthode en deux étapes a été utilisée pour préparer des sphères creuses de ZSM-5 à partir d'oxydes aluminosilicates amorphes, obtenus en mélangeant une solution aqueuse de précurseurs d'aluminium et de silicium avec une phase huileuse contenant du kérosène et un tensioactif non-ionique : des mono-oléates de sorbitane (Span-80) [99]. Les sphères zéolithiques creuses obtenues possèdent un diamètre externe de 20 à 90 μm et une épaisseur de paroi d'environ 10 μm .

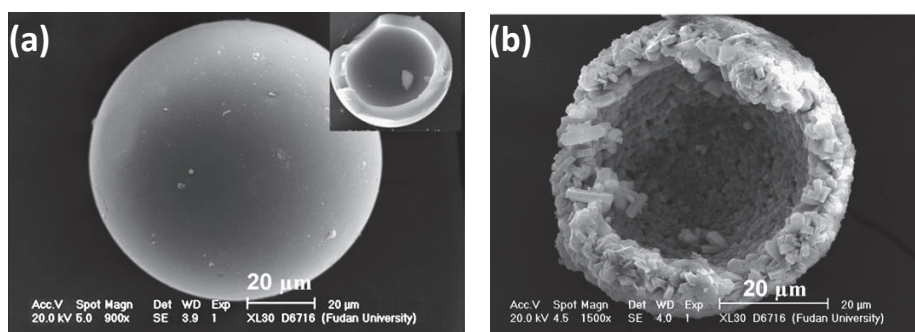


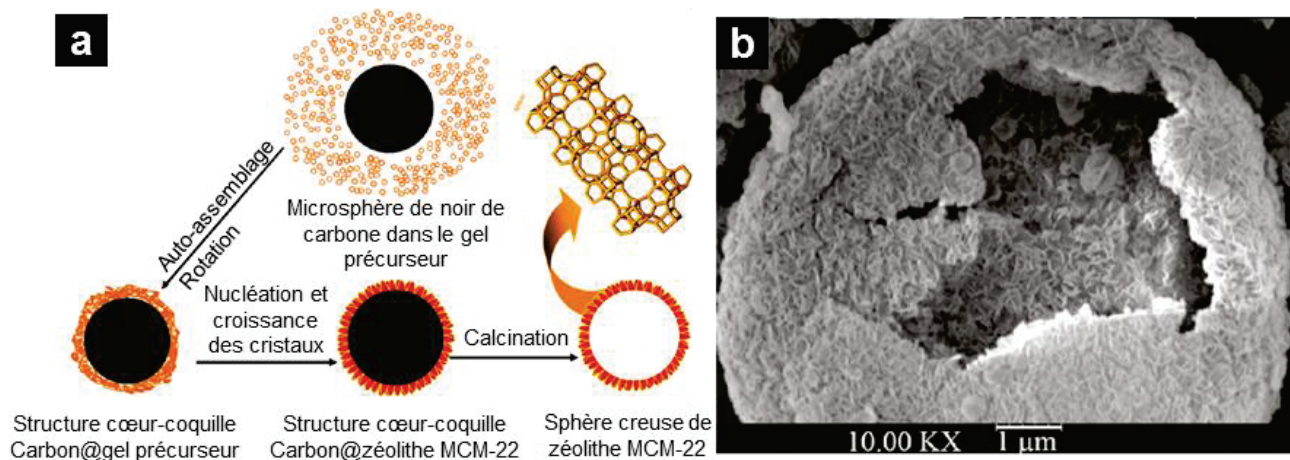
Figure I.14. Images MEB des sphères creuses d'aluminosilicates amorphes avant (a) et après (b) la cristallisation en zéolithe pendant 8 jours par une méthode de traitement en phase vapeur [99].

Les émulsions huile/eau peuvent également être utilisées pour cristalliser directement des couches de zéolithes sur la surface des bulles [100]. Dans le cas de la silicalite-1 (**MFI**), une solution mère est préparée en dispersant des nanocristaux de zéolithes dans une solution acide de chlorure de sodium. Ensuite, du toluène est ajouté et le mélange est agité vigoureusement pour créer une émulsion, cette dernière étant stabilisée par les germes de zéolithes préalablement introduits. Après séparation, la solution limpide la plus dense est remplacée par un gel de synthèse de la silicalite-1 et le mélange est placé en autoclave et chauffé à 85 $^{\circ}\text{C}$ pendant 3 jours. Durant cette étape, le gel de synthèse ajouté sert de nutriment pour la cristallisation de la zéolithe, préférentiellement sur la surface des gouttes de toluène chargée en germes zéolithiques. Les sphères creuses synthétisées sont alors plutôt polydispersées avec une taille moyenne comprise entre 20 et 100 μm et possèdent une enveloppe constituée d'une unique couche de cristaux. Des gouttes d'eau dispersées dans le toluène ont aussi été utilisées comme gabarit pour la préparation de microcapsules de zéolithes A, X et L sous ultrasonication [101]. Il est suggéré que la résistance mécanique des sphères creuses ainsi obtenues provient de la formation de liaisons directes entre les nanocristaux grâce notamment à la déshydroxylation des groupes de silanols se trouvant en surface durant l'étape de d'ultrasonication. Les ultrasons ont aussi directement été utilisés pour créer des sphères creuses dont la paroi est constituée de nanocristaux de silicalite-1 [102]. Quand des nanocristaux d'environ 10-20 nm sont dispersés dans un mélange ammoniac-éthanol, des sphères de 100-300 nm sont formées avec une paroi monocouche de nanocristaux d'environ 20 nm d'épaisseur. Ces structures creuses sont vraisemblablement créées en deux étapes : l'agrégation de

nanocristaux zéolithiques autour de bulles de cavitation formées durant le traitement dans le bain à ultrason suivie de la fusion de ces cristaux sous haute température lors de l'explosion des bulles.

3.1.3. Cristallisation sur des gabarits durs

Lorsque les gabarits sont des matériaux solides inertes et denses, ils restent stables sous les conditions de réactions et on estime qu'ils ne modifient en rien la chimie des gels précurseurs utilisés pour la création des cristaux zéolithiques. Ceci est par exemple le cas des billes de carbone ou des sphères de polymères qui sont insolubles dans une solution alcaline, même à relativement haute température. En théorie, la méthode de cristallisation d'une zéolithe sur un gabarit dur peut être appliquée à n'importe quelle zéolithe moyennant une taille de cristaux faible tels qu'ils puissent couvrir uniformément la surface du gabarit en question. Les structures creuses ainsi obtenues sont de taille contrôlée, approximativement celle du gabarit, et leur paroi est usuellement composée de nanocristaux imbriqués les uns avec les autres. Cependant, la formation d'une couche uniforme de zéolithe nécessite une certaine compatibilité du support avec le milieu de synthèse, en particulier il faut qu'il y ait possibilité d'interactions entre la surface du gabarit et les précurseurs utilisés pour cristalliser la zéolithe. Ce type d'interactions existe par exemple avec des particules de noir de carbone car elles possèdent une certaine quantité de groupements de surface de type $-COH$ et $-COOH$ qui sont capables de former des liaisons hydrogènes avec les groupes $-SiOH$ et $-NH$ présents dans les noyaux d'une zéolithe. Par exemple, l'addition de microsphères de noir de carbone de 4-8 μm de diamètre dans un gel de synthèse de la zéolithe MCM-22 permet de synthétiser, sous certaines conditions, un matériau de type cœur-coquille ensuite transformé en sphères creuses par traitement thermique (**Figure I.15**) [103].



On peut voir que l'enveloppe zéolithique de MCM-22 est relativement uniforme et constituée d'un enchevêtrement de cristaux de type plaquettes. La cristallisation se fait en deux temps : l'assemblage des précurseurs zéolithiques autour des particules de noir de carbone grâce aux liaisons hydrogènes est suivi des étapes de nucléation et croissance sous conditions hydrothermales [103].

Malheureusement dans la plupart des cas, le manque d'affinité entre la surface du gabarit et les espèces aluminosilicates en solution fait qu'il est difficile d'obtenir une couche régulière de zéolithe lorsque les gabarits sont directement ajoutés aux gels de synthèse. D'autres méthodes ont alors été développées de manière à créer des interactions entre le support et les précurseurs en solution pour ainsi forcer la zéolithe à grandir préférentiellement sur la surface du gabarit.

3.1.4. Dépôt de nanocristaux sur des gabarits durs

Dans la plupart des cas, la surface du gabarit est modifiée chimiquement par dépôt de polyélectrolytes cationiques afin de créer des interactions électrostatiques avec les nanocristaux zéolithiques qui sont, eux, chargés négativement. Par exemple, des billes de polystyrène chargées positivement ont été obtenues en recouvrant le polystyrène par des couches de polycations de type poly(diallyldiméthylammonium chloride) (PDDA) [104–106]. Le PDDA peut être utilisé seul ou combiné avec un sel de sodium anionique : le poly(styrènesulfonate) de sodium (PSS) pour créer des multi-couches PDDA/PSS/PDDA/PSS/.../PDDA [105,107]. Les billes de polymères chargées positivement sont dispersées dans une suspension colloïdale de zéolithe ; elles se recouvrent alors d'une couche plus ou moins homogène de nanocristaux. C'est alors que deux principales stratégies peuvent être utilisées pour préparer des matériaux de type cœur-enveloppe.

Dans la première, la procédure décrite ci-dessus est répétée plusieurs fois de sorte à couvrir entièrement le gabarit par des couches successives de nanocristaux. Ce dépôt « couche par couche » permet un contrôle strict de l'épaisseur de la paroi et de sa morphologie par changement du nombre de cycles réalisés ainsi que par le choix de la taille des cristaux de la suspension colloïdale de départ. Cette voie a été utilisée pour préparer des couches de zéolithes de type **LTA**, **FAU**, ***BEA** et **MFI** sur des billes de polystyrène de 4-8 μm de diamètre se transformant en sphères creuses après une étape de calcination [105]. Malheureusement, cette technique mène à des matériaux assez fragiles contenant de nombreuses boîtes cassées après l'étape de calcination à haute température.

Dans la deuxième stratégie, des sphères de gabarit couvertes avec seulement quelques couches de nanocristaux sont dispersées dans un gel de synthèse et servent de germes lors d'une seconde cristallisation visant à obtenir une nouvelle structure cœur-coquille zéolithique. Cette

technique mène généralement à des couches de zéolithe plus compactes, plus épaisses et faites de cristaux individuels enchevêtrés (**Figure I.16**) [108].

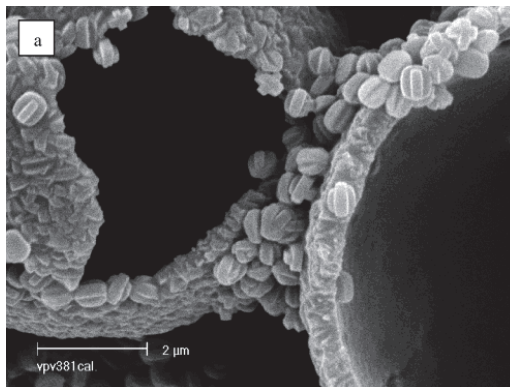


Figure I.16. Image MET de sphères creuses de ZSM-5 obtenues par cristallisation hydrothermale de billes de polystyrène préalablement traitées dans une solution de précurseur zéolithique [108].

Outre une synthèse de dépôt de couches de nanocristaux de zéolithe Beta sur des billes de carbone [109], la plupart des synthèses publiées utilisant cette stratégie concernent finalement la croissance de couches de ZSM-5 et de silicalite-1 sur des billes de polystyrène. L'homogénéité, l'épaisseur et la robustesse de la couche de zéolithe dépendent de nombreux facteurs dont l'homogénéité de la couche des germes, les conditions de synthèse et le rapport diamètre sur épaisseur de paroi du matériau final. Par exemple, des sphères creuses de silicalite-1 obtenues par croissance sur billes de 10 µm sont bien plus résistantes à la calcination que des matériaux préparés avec des conditions similaires mais en utilisant des billes de 260 µm [108]. La fragilité de ces dernières n'a pas seulement été mise en évidence par la proportion significative de sphères cassées après calcination mais aussi par le nombre de fissures dans la couche zéolithique immédiatement après séchage à seulement 90 °C. Ceci peut s'expliquer par le rétrécissement notable des billes de polymères à haute température beaucoup plus marqué pour les grosses billes. Dans un souci d'amélioration de la robustesse mécanique des boîtes calcinées, il a alors été essayé d'accroître l'épaisseur de la couche zéolithique. Ceci peut être fait en changeant soit la composition du gel de synthèse (essentiellement la valeur du pH) soit le temps de cristallisation. Par exemple, pour des conditions de cristallisation similaires, l'épaisseur de l'enveloppe de silicalite-1 sur des sphères de polystyrène de 10 µm peut être augmentée de 0,4 à 3 µm juste en diminuant de 75 % la quantité de TPAOH introduit dans la solution de synthèse. De plus, la combinaison d'assemblage couche par couche et de traitement hydrothermal n'est pas limitée à des billes de polystyrène. En effet, des exemples de structures creuses de silicalite-1 utilisant des gabarits de type CaCO_3 avec une morphologie cubique ou sphérique ont aussi été reportés [110]. Dans ce cas particulier, le cœur sur lequel la zéolithe a cristallisé est supprimé par dissolution dans une solution d'acide chlorhydrique, ce qui limite cette méthode de synthèse à des zéolithes purement siliciques.

3.2. Sphères zéolithiques creuses synthétisées grâce à un gabarit sacrificiel

Lors de ce type de préparation, le gabarit ne sert pas uniquement de support pour les germes de zéolithe mais il fournit également des espèces nécessaires à la cristallisation de l'enveloppe entière. Même si la plupart de ces matériaux sacrificiels sont des microsphères de silice ou de silice-alumine amorphes, quelques exemples utilisant des cristaux zéolithiques ont aussi été reportés.

3.2.1. Cristallisation en phase vapeur de sphères de silice amorphes pré-germées

La méthode est similaire à celle utilisée avec des gabarits inertes et consiste premièrement en une adsorption d'une couche de zéolithe à la surface des sphères. Cette étape nécessite de modifier la surface des sphères pour une meilleure fixation de la couche zéolithique par interaction électrostatique en surface, modification faite par exemple avec des polyélectrolytes tel que le PDDA cationique [111,112]. De façon alternative, les germes peuvent être déposés à la surface de sphères de silice par ablation laser [113]. Les sphères alors recouvertes de germes sont ensuite converties en zéolithe en utilisant une méthode de cristallisation en phase vapeur. Cette étape consiste en une transformation isomorphique du gabarit en zéolithe lors de laquelle la taille et la forme des supports initiaux sont conservées [114,115]. Pour une taille de gabarit donnée, les caractéristiques de la structure creuse dépendent essentiellement de la taille et de la quantité des germes de zéolithes introduits. Par exemple, l'épaisseur moyenne de la paroi de sphères creuses de silicalite-1 obtenues à partir de sphères de silice mésoporeuses (3-4 μm) augmente de 220 à 240 voire 350 nm quand la taille des germes augmente de 60 à 200 nm (**Figure I.17**) [111]. De plus, comme la silice mésoporeuse fournit des espèces siliciques utilisables lors de la croissance de la zéolithe, la taille de chaque cristal de silicalite-1 augmente également lors de la cristallisation.

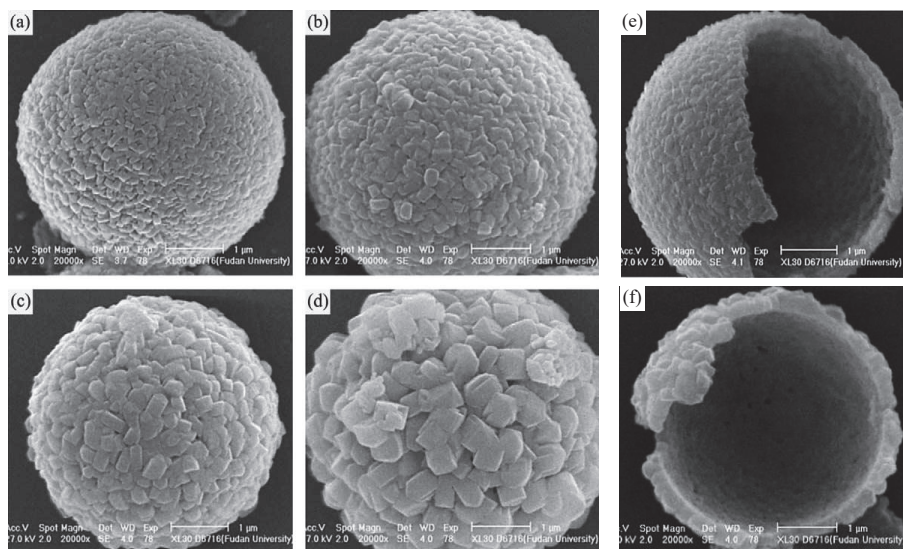


Figure I.17. Images MEB de sphères creuses de ZSM-5 obtenues par cristallisation en phase vapeur de sphères de silice mésoporeuses pré-germées avec des nanocristaux de silicalite-1 de 60 nm (a,e), 140 nm (b), 200 nm (c,f) et 330 nm (d) [111].

Curieusement, les cristaux de ZSM-5 déposés sur des sphères de silice mésoporeuses continuent à grandir par mûrissement d'Ostwald, même après que le cœur ait été entièrement consommé [113]. Finalement, cette méthode transforme des germes de ZSM-5 nanométriques en cristaux de taille micrométrique mais une croissance excessive mène à une perte du volume de la cavité de la structure.

Pour aller plus loin, la préservation de la forme extérieure du gabarit de silice permet finalement de synthétiser des structures zéolithiques creuses avec d'autres morphologies, tel que sous forme de gyroïde, d'œuf ou de disque [111]. Un mécanisme similaire permet la formation de coquilles de zéolithes de type NaP par cristallisation en phase vapeur d'un gel vieilli contenant des noyaux zéolithiques de type **FAU** [115].

3.2.2. Cristallisation hydrothermale de sphères amorphes de SiO_2 et $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Des sphères de silice ou de silice-alumine peuvent être transformées en zéolithe via un traitement hydrothermal en présence ou non de germes. Comparé à une cristallisation en phase vapeur, un traitement hydrothermal permet de synthétiser des matériaux avec des enveloppes plus uniformes et plus robustes. Par exemple, des boîtes de ZSM-5 peuvent être obtenues par addition directe de sphères de silice mésoporeuses (200-300 μm) dans un gel contenant de l'aluminate de sodium, de la soude et de l'isopropylamine comme agent structurant [116]. Des fractions de solides collectées à différents moments du traitement hydrothermal montrent que les espèces aluminiques sont rapidement incorporées dans les sphères de silice mésoporeuses, avant même que la cristallisation de la zéolithe commence. Les cristaux zéolithiques forment tout d'abord une fine couche d'environ 2 μm sur la surface externe des sphères puis la partie interne est progressivement dissoute et transformée en cristaux de ZSM-5. Après 2 jours, les structures creuses résultantes possèdent une structure à double enveloppe avec une enveloppe externe très fine faite d'agrégats de nanocristaux de ZSM-5 d'environ 200 nm et une enveloppe interne constituée de cristaux beaucoup plus larges d'environ 3 μm . Durant le processus, la capacité de l'agent structurant à diriger la croissance de la structure est primordiale pour diminuer la vitesse de cristallisation de la zéolithe et pour permettre le transport des espèces siliciques dissoutes du cœur des sphères à leur surface. De plus, l'incorporation de l'aluminium dans la partie externe des sphères de silice favorise aussi sûrement la dissolution préférentielle de cœur riche en silicium et donc la formation de sphères creuses.

Excepté dans l'exemple précédent, les sphères sont généralement recouvertes de germes de zéolithes avant le traitement hydrothermal. Pour cela une modification préalable de la surface des sphères avec des polyélectrolytes suivie d'une adsorption électrostatique des nanocristaux zéolithes

est nécessaire, comme il a déjà été expliqué précédemment. Cette voie est la plus communément utilisée pour préparer des capsules de silicalite-1 à partir de sphères de silice mésoporeuses en présence de cations tétrapropylammonium (TPA⁺) (**Figure I.18**). Différents facteurs tel que la teneur alcaline du gel initial, la concentration des TPA⁺, la température de cristallisation mais aussi l'addition optionnelle d'espèces siliciques influencent la dissolution du cœur et les caractéristiques de l'enveloppe zéolithique [117–123].

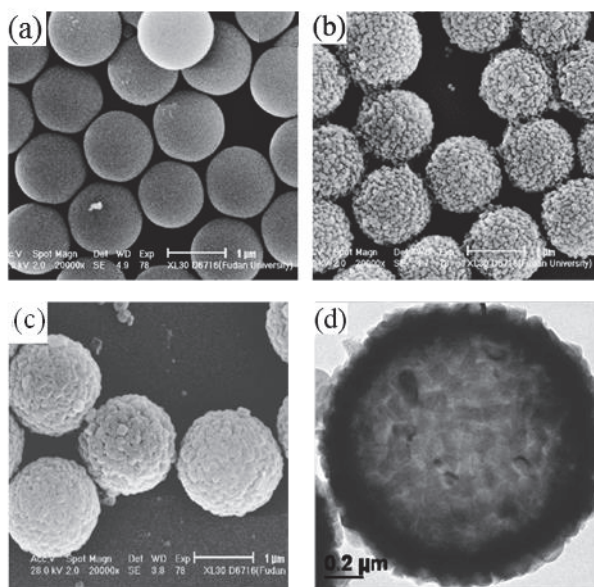


Figure I.18. Images MEB de billes de silice avant (a) et après (b) formation d'une monocouche de nanocristaux de silicalite-1 et sphères creuses de silicalite-1 obtenues après traitement hydrothermal (c). Image MET d'une des sphères creuses (d) [123].

Des coquilles dont l'enveloppe est constituée d'une couche dense de nanocristaux zéolithiques interpénétrés avec une structure creuse parfaite peuvent être obtenues en contrôlant les vitesses de dissolution du cœur et de cristallisation de la zéolithe. Avec des conditions optimales, de petites sphères d'environ 1 µm sont obtenues avec une épaisseur de parois entre 100 et 200 nm, ce qui correspond à une unique couche de cristaux de silicalite-1 [122]. Cette voie de synthèse, basée sur la dissolution de cœurs de silice mésoporeux, est particulièrement adaptée pour l'encapsulation de particules métalliques : Si ces dernières sont préalablement dispersées dans le cœur silicique, elles se retrouvent piégées à l'intérieur des sphères creuses de zéolithes car ces particules ne peuvent sortir par l'enveloppe zéolithique trop dense [118,119].

Par ailleurs, l'adsorption d'aluminium sur des gabarits purement siliciques possédant des germes de nanocristaux de silicalite-1 en surface peut mener à la formation d'enveloppes zéolithiques aluminosiliciques. En effet, ceci a été réalisé dans le cas de tubes creux de ZSM-5 obtenus à partir de gabarits siliciques mésoporeux de forme cylindrique [124]. Des zéolithes contenant de l'aluminium dans le réseau peuvent également être préparées par dissolution directe

de gabarits de type silice-alumine avec des conditions de synthèses appropriées. Des exemples typiques incluent la fabrication de coquilles de ZSM-5 (**MFI**), **FAU** ou **LTA** à partir de cénoosphères issues de déchets riches en aluminosilicates lors de la combustion du charbon dans les usines hydroélectriques [125,126]. Ces cendres se présentent sous la forme de sphères creuses d'un diamètre de l'ordre de 50-80 μm avec une épaisseur de murs de 2-4 μm et se composent d'aluminosilicates amorphes avec des parties cristallines de type mullite et quartz. Après mélange avec des germes de zéolithes appropriés, ces sphères cristallisent en entités toujours creuses de type **FAU** ou **LTA** en présence de soude et éventuellement d'aluminate de sodium. Un traitement hydrothermal des sphères en présence des germes induit une dissolution de la phase amorphe silice-alumine, des phases de quartz mais pas des cristaux de mullite qui forment une couche uniforme à la base de la couche de zéolithes.

Pour supprimer des étapes de séparation / calcination il est également possible d'utiliser comme gabarit une silice-alumine pure, sous forme de billes [127]. Ce composé peut-être, par exemple, obtenu par séchage par pulvérisation d'un mélange de solutions colloïdales d'acide silicique et de butoxyde d'aluminium. Ce composé servira alors d'agent structurant pour la formation des sphères mais aussi de source de silicium et d'aluminium essentielle à la croissance de la zéolithe. La cristallisation de ce précurseur amorphe est amorcée par introduction de germes de ZSM-5 donnant alors une intercroissance de cristaux sous forme d'une couche mince sphérique. Des sphères creuses de diamètre de 15-25 μm constituées de cristaux de ZSM-5 de 0,5-2,0 μm sont synthétisées. Cette méthode de synthèse permet ainsi d'éviter l'utilisation d'un gabarit et d'un agent structurant organique de type cation tétraalkylammonium à détruire en post-traitement et pouvant être coûteux et néfaste pour l'environnement.

3.2.3. Conversion hydrothermale de cristaux de zéolithes en structures creuses

Des capsules de zéolithes ont aussi été obtenues par dissolution et recristallisation de cristaux zéolithiques pleins. Dans le cas où le cœur sacrificiel (zéolithe I) et l'enveloppe zéolithique nouvellement formée (zéolithe II) ne possèdent pas la même topologie, le mécanisme de synthèse est similaire à celui précédemment décrit lors de l'utilisation de gabarit d'espèces amorphes. Cependant, la synthèse de la zéolithe II est beaucoup plus difficile dans ce cas car la présence de la zéolithe I tend à diriger la seconde cristallisation vers la même structure zéolithique. Il est donc nécessaire d'ajouter une grande quantité de germes pour forcer la nouvelle zéolithe à adopter la structure de la zéolithe II. Comme précédemment, cette procédure nécessite un bon compromis entre la vitesse de dissolution du cœur et la vitesse de cristallisation de l'enveloppe. Cette stratégie a par exemple été utilisée pour obtenir des boîtes de zéolithe Y (**FAU**) à partir de cristaux de structure ***BEA** [128].

Des cristaux de Beta sont tout d'abord synthétisés puis leur milieu réactionnel est utilisé directement pour la seconde étape de cristallisation. Des cristaux de zéolithe Y (approximativement 20 % en poids par rapport à la zéolithe Beta si ses cristaux étaient séchés) sont alors ajoutés au milieu et la valeur du pH ainsi que la teneur en aluminium sont ajustées par additions respectives de soude et d'aluminate de sodium. Après 22 heures de cristallisation à 90 °C, les sphères creuses obtenues sont principalement composées de zéolithe Y. Le mécanisme mis en jeu est expliqué par une adsorption des germes de zéolithe Y sur la surface des cristaux de Beta, suivie d'une croissance zéolithique en présence d'espèces siliciques en solution obtenues par dissolution des cristaux de Beta.

Des zéolithes creuses peuvent également être obtenues par dissolution d'un cœur possédant le même type de structure zéolithique que l'enveloppe. C'est par exemple le cas pour la synthèse de cristaux creux de zéolithe Beta obtenue par dissolution / recristallisation de cristaux de CIT-6, un zincosilicate avec une structure identique (***BEA**) (**Figure I.19**) [129,130]. Une quantité de cristaux de CIT-6 fraîchement synthétisés, correspondant à 10 % en poids de la source de silice, est ajoutée à un gel de synthèse de type aluminosilicate ne possédant pas d'agents organiques puis le mélange est chauffé à 140-150 °C durant différentes périodes. Un des facteurs déterminants ayant permis la synthèse de cristaux creux de zéolithe Beta est l'utilisation des germes de CIT-6. En effet, sous certaines conditions de réaction, ces germes sont moins stables que la zéolithe Beta formée (contenant de l'aluminium) mais tout de même suffisamment pour agir comme surface active pour la croissance des cristaux de Beta. La stabilité relative est attribuée à la présence de molécules organiques dans les pores, permettant d'éviter une dissolution trop rapide du réseau dans le milieu alcalin utilisé. A contrario, si les germes de CIT-6 sont préalablement calcinés, ils se dissolvent trop rapidement, ce qui conduit à une cristallisation « classique » de zéolithe Beta généralement contaminée par la présence de zéolithe de type structural **MOR** [129].

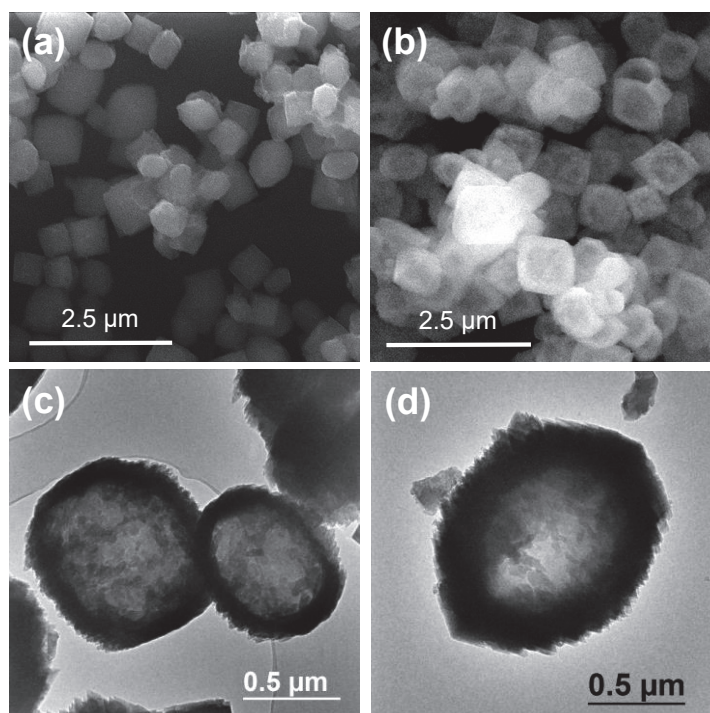


Figure 1.19. Images MEB (a,b) et MET (c,d) des zéolithes CIT-6 (a) et Beta creuse (b,c,d) obtenue à partir d'une dissolution/recristallisation de cristaux de CIT-6 dans un gel précurseur de zéolithe [130].

Selon les auteurs, de petits cristaux de zéolithe Beta se déposent de façon épitaxiale sur les cristaux de CIT-6 pour former une couche plus ou moins homogène. Ensuite le support est progressivement dissout, induisant la création d'une structure creuse en son centre sachant que la croissance des cristaux de Beta a alors lieu sur les deux faces de l'enveloppe cristalline qui se crée. Sa surface n'est pas lisse mais composée d'agrégats de petits cristaux de Beta avec une orientation préférentielle et une taille de 20-50 nm (**Figure 1.19-c,d**).

3.3. Cristaux zéolithiques creux obtenus par dissolution contrôlée

3.3.1. Cristaux creux obtenus par dissolution contrôlée

Dans tous les exemples présentés précédemment, les enveloppes zéolithiques sont polycristallines et synthétisées en présence de gabarits, espèces dictant la taille et la morphologie des sphères creuses formées. Cette procédure rend difficile la préparation de matériaux robustes et uniformes avec des diamètres en dessous de 1 μm et une épaisseur de parois inférieure à 100 nm. De plus, l'enveloppe est souvent mésoporeuse à cause de l'espace interparticulaire entre les nanocristaux formant les murs. Assez récemment il a été reporté que des boîtes de zéolithes pouvaient également être obtenues à partir de cristaux traités individuellement par modification post-synthèse. Pour ces zéolithes, la structure creuse ne résulte pas d'un assemblage de nanocristaux denses formant alors une enveloppe sphérique creuse mais de la présence d'une

cavité au sein de chaque cristal. En effet la cavité est formée par une suppression de matière au centre des cristaux et non par dépôt de nouveaux cristaux sur un gabarit existant. Ainsi la taille globale est celle de la zéolithe de départ et l'épaisseur des murs dépend de la quantité de matière extraite durant le traitement. Cependant, supprimer sélectivement la matière du centre des cristaux est seulement possible si ce dernier à une composition hétérogène en aluminium ou en densité de défauts par exemple.

Un des premiers articles parlant de cristaux de ZSM-5 creux utilise la différence de solubilité entre des régions riches ou pauvres en aluminium au sein des cristaux [131]. En effet, les cristaux de ZSM-5 sont généralement non homogènes car ayant une surface riche en aluminium comparé à leur centre [132,133]. Sous conditions alcalines, les parties du cristal riches en silicium sont préférentiellement dissoutes, alors que l'enveloppe riche en aluminium est préservée ce qui conduit à des cristaux creux. Ces dissolutions sélectives ont essentiellement été obtenues sur de larges cristaux de ZSM-5 avec une taille de 25 μm dans lesquels le gradient d'aluminium est particulièrement marqué (**Figure I.20**).

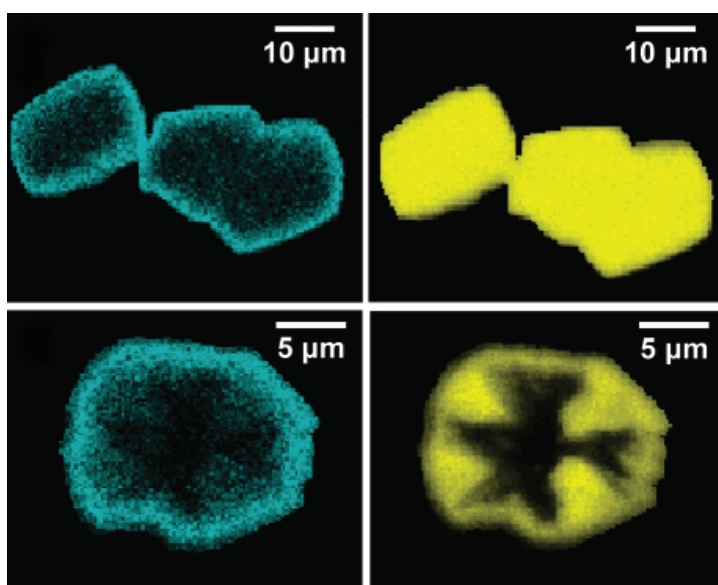


Figure I.20. Images EDX-MEB d'une coupe de larges cristaux de ZSM-5 avant (haut) et après (bas) traitement dans une solution de soude. Les couleurs bleu et jaune représentent l'aluminium et le silicium, respectivement [131].

Pour des plus petits cristaux d'environ 500 nm en taille, si un traitement similaire est appliqué, la distribution plus homogène en aluminium induit une mésoporosité uniforme au sein du cristal et non une cavité unique. Finalement, les perspectives offertes par une désilication contrôlée de cristaux de ZSM-5 étaient limitées à des tailles de cristaux importantes et la méthode ne permettait pas d'obtenir des cristaux creux pour des tailles inférieures à 1 μm . De plus, les parois des cristaux creux obtenus par cette méthode restaient très épaisses et ne permettaient pas une réduction significative des problèmes de diffusion rencontrés en catalyse. Plus récemment, la méthode a été appliquée avec succès à des nanocristaux de ZSM-5 avec une taille d'environ 100 nm [134]. Des

cavités irrégulières ont pu être obtenues par désilication à la soude, menant à des cristaux creux avec une épaisseur de parois de 15 nm. Cependant, l'échantillon était assez inhomogène avec une coexistence entre des cristaux intacts et des cristaux creux [135].

Des nanoboîtes régulières de ZSM-5 avec des murs fins ont finalement été obtenues par traitements alcalins doux de nanocristaux avec une solution de carbonate de sodium [136]. Comparé à un traitement à la soude, l'utilisation du carbonate de sodium comme agent de désilication permet un meilleur contrôle de la dissolution et évite une destruction excessive du centre des cristaux. Des murs très réguliers avec une épaisseur uniforme de 15-25 nm et un rapport molaire Si/Al de 49 sont obtenus en traitant une ZSM-5 protonique avec un rapport Si/Al de 72 pendant 36 jours

h dans une solution de Na_2CO_3 à 0,8 M (**Figure I.21**).

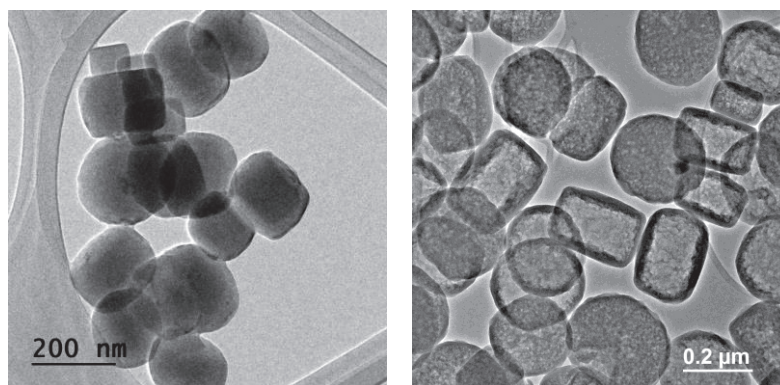


Figure I.21. Images MET de nanocristaux de ZSM-5 avant (gauche) et après (droite) traitement avec Na_2CO_3 à 0,8 M à 80 °C [136].

Cependant, aucune information n'a été donnée concernant l'influence de paramètres comme la quantité d'aluminium dans la zéolithe, la température et la durée du traitement ou la concentration en carbonate de sodium sur la morphologie des cristaux creux finaux. Finalement dans la littérature, la formation de structures creuses par dissolution sélective du cœur du cristal est malheureusement limitée à la ZSM-5 car seuls les cristaux de cette topologie possèdent une distribution en aluminium hétérogène. Quand la méthode est appliquée à des cristaux de composition homogène, leur dissolution n'est pas sélective et des mésopores irréguliers au sein du cristal sont formés à la place de la cavité. Des gradients de composition peuvent néanmoins être obtenus a posteriori en changeant la composition de la surface externe des cristaux par modifications post-synthèse. Une approche consiste à former un matériau de type cœur-coquille dans lequel un unique cristal, le cœur, est couvert par une enveloppe de même structure zéolithique mais de composition différente. Par exemple, des composites silicalite-1@ZSM-5 sont préparés par cristallisation secondaire d'une couche de ZSM-5 (**MFI**) sur des cristaux de silicalite-1 (**MFI** purement silicique) ce qui est décrit comme un monocristal hétérogène en composition car il existe un

changement abrupt dans la concentration en aluminium au sein du cristal [137]. Quand ces cristaux sont traités avec une solution de carbonate de sodium, la partie intérieure du cristal purement silicique est sélectivement dissoute ce qui mène à des nanocristaux creux dont l'enveloppe est constituée de ZSM-5. De plus, l'épaisseur de l'enveloppe peut facilement être contrôlée car elle s'avère être inversement proportionnelle à la quantité de germes (cristaux de silicalite-1) initialement introduits dans le gel de synthèse.

Dans le cas de zéolithes de type Beta, des structures creuses plus ou moins régulières sont obtenues par dissolution à température modérée de nanocristaux calcinés en présence d'espèces aluminiques [138]. Bien qu'aucune caractérisation détaillée des échantillons n'ait été reportée, il est évident que l'aluminium est primordial pour l'obtention de ces cristaux creux. Le mécanisme implique probablement un enrichissement de la surface externe des cristaux en aluminium suivi par une dissolution préférentielle du cœur.

Des boîtes de zéolithe Beta ont aussi été obtenues à partir de cristaux cœur-coquille dans lesquels l'enveloppe est une zéolithe purement silicique alors que le cœur contient de l'aluminium [139,140]. Typiquement le cœur est une zéolithe aluminique qui a été synthétisée en présence d'anions fluorure et ensuite calcinée pour supprimer l'agent organique nécessaire à la synthèse. Ensuite, ces cristaux sont dispersés dans un gel contenant de la silice, de l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH) et de l'acide fluorhydrique puis le mélange est soumis à cristallisation dans le but de créer des enveloppes purement siliciques de zéolithe Beta sur la surface des cœurs aluminosiliciques. Les espèces aluminiques sont ensuite supprimées du cœur par traitement acide et les cœurs de zéolithe alors désaluminés sont détruits sélectivement à l'aide de vapeurs de carbonate de diméthyle à 380 °C. Les cristaux finaux sont des cristaux creux, purement siliciques, de type Beta (Si/Al = 495) et d'environ 5 µm pour une épaisseur de parois d'environ 2 µm.

3.3.2. Dissolution / Recristallisation

Un intérêt particulier est porté aux monocristaux creux (nanoboîtes) de zéolithes car ils peuvent être de petite taille et leurs paramètres de synthèse permettent de facilement contrôler leurs différentes caractéristiques telles que l'épaisseur des murs. Cependant, avec les techniques décrites dans le paragraphe précédent, les composés extraits durant le processus de dissolution contrôlée sont définitivement perdus, ce qui peut être un désavantage pour une utilisation à plus grande échelle, particulièrement si la zéolithe utilisée est coûteuse. Mais si la dissolution est réalisée en présence d'agent structurant et dans des conditions de synthèse appropriées, les espèces dissoutes peuvent recristalliser à la surface externe des cristaux creux (**Figure I.22**).

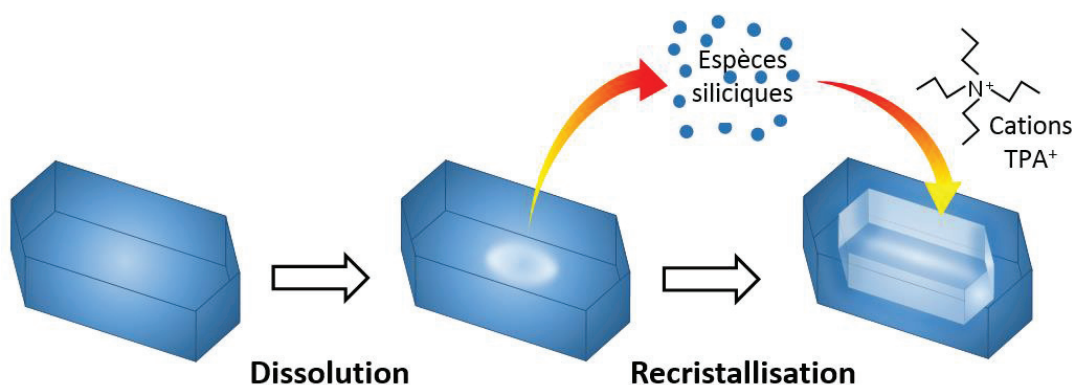


Figure I.22. Représentation schématique de la formation de monocristaux creux de zéolithes par une méthode de dissolution/recristallisation [86].

Le premier exemple d'un tel processus de dissolution / recristallisation a été reporté pour la zéolithe TS-1, une silicalite-1 contenant du titane [141]. En traitant des cristaux calcinés de TS-1 dans une solution concentrée d'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH) à 170 °C, les cœurs des cristaux zéolithiques sont dissouts et les espèces alors en solution recristallisent en présence des cations TPA⁺ jouant le rôle d'agent structurant.

Sachant que des résultats similaires ont été obtenus par traitement de cristaux purs de silicalite-1 (**Figure I.23**), la dissolution préférentielle du cœur ne peut pas être expliquée par une composition chimique hétérogène au sein des cristaux. Cette dissolution est plutôt attribuée à une cristallinité plus faible au centre des cristaux, induite par une plus grande quantité de défauts créés au début de la cristallisation [142,143]. Ensuite, les cations TPA⁺ étant trop larges pour entrer dans les pores de la zéolithe, la recristallisation a lieu seulement sur la surface externe, rendant possible la préparation de cristaux creux avec des gradients de composition. En effet, l'addition d'espèces aluminiques dans la solution de TPAOH induit la formation de cristaux creux de ZSM-5 à partir de silicalite-1, l'aluminium étant essentiellement localisé dans la partie extérieure des cristaux [144].

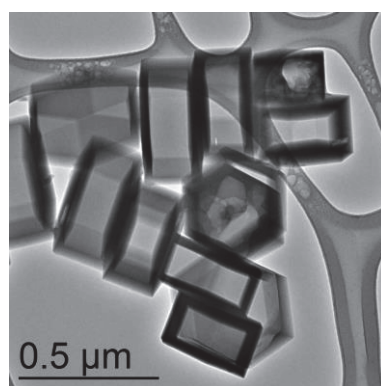


Figure I.23. Image MET de cristaux creux de silicalite-1 obtenu par un processus de dissolution / recristallisation à 170 °C en présence de TPAOH [86].

La recristallisation externe des espèces siliciques dissoutes peut être directement démontrée en suivant la localisation de nanoparticules d'argent durant le processus de dissolution.

Initialement, ces nanoparticules sont déposées sur la partie externe des cristaux pleins, puis après traitement elles sont retrouvées à l'intérieur de l'enveloppe zéolithique, ce qui confirme qu'elles ont été recouvertes par une couche de zéolithe nouvellement formée [145]. La recristallisation quasi complète des espèces siliciques dissoutes implique que les caractéristiques de la structure creuse finale dépendent seulement de la taille et de la forme des cristaux de départ. Par ailleurs, l'épaisseur de paroi peut être modifiée en changeant soit la durée du traitement soit en ajoutant une source de silicium supplémentaire dans la solution de TPAOH avant l'étape de recristallisation. Depuis sa découverte, il y a une dizaine d'année, ce mode de traitement a été reproduit de nombreuses fois et ces matériaux purement siliciques ont été utilisés comme nanoréacteurs pour diverses réactions de catalyse bifonctionnelle telles que l'oxydation du CO [146], le reformage catalytique [147,148], la dégradation des phénols [149], l'hydrogénation sélective d'aldéhyde en fonction de leur taille [150], etc., en introduisant une phase métallique de type Pt, Ni et/ou Rh, Fe-Cu, Pd, respectivement, à l'intérieur des cavités des cristaux de silicalite-1.

Ce procédé de dissolution / recristallisation a aussi été utilisé pour synthétiser des zéolithes ZSM-5 creuses à partir de cristaux pleins possédant une surface riche en aluminium [151,152]. La formation de boîtes régulières de zéolithes dépend de nombreux paramètres tels que le rapport Si/Al de la zéolithe de départ ou de la concentration de la solution de TPAOH. Avec des conditions appropriées, le cœur riche en silice est dissout et les espèces recristallisent sur la surface externe, menant à des matériaux creux avec une surface enrichie en aluminium.

En combinant cette technique de dissolution / recristallisation avec une méthode de dépôt couche par couche, il a alors été possible de préparer des matériaux creux de type ZSM-5@silicalite-1@ZSM-5 dans lesquelles une couche de silicalite-1 se trouve entre deux couches de ZSM-5. La dissolution de la couche du milieu permet d'obtenir des cristaux de ZSM-5 à double parois (**Figure I.24**) [151].

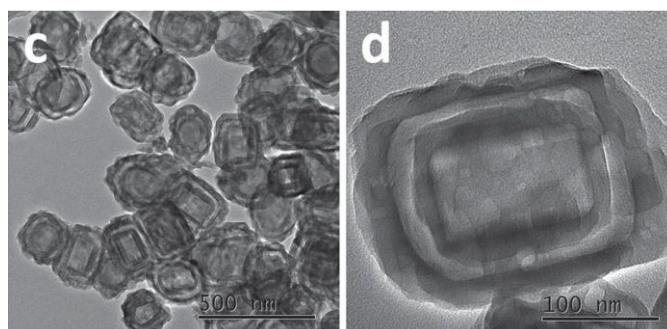


Figure I.24. Images MET de cristaux creux de zéolithe ZSM-5 avec une double enveloppe obtenus par combinaison d'un processus de dissolution/recristallisation avec une méthode de dépôt couche par couche [151].

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Cronstedt, A. F. Observation and Description on an Unknown Mineral-Species Called Zeolites. *Svenska Ventenskaps Akademiens Handlingar Stockholm* 1756, 18, 120–123.
- [2] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 1994, 66 (8), 1739–1758.
- [3] Loewenstein, W. The Distribution of Aluminum in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates. *American Mineralogist* 1954, 39, 92–96.
- [4] Čejka, J.; Morris, R. E. *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*; Royal Society of Chemistry, 2017.
- [5] The International zeolite Association (IZA). Zeolite Database Help <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [6] Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th rev. ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007.
- [7] Milton, R. M. Molecular Sieve Adsorbents. US2882243A, 14 avril 1959.
- [8] Milton, R. M. Molecular Sieve Adsorbents. US2882244A, 14 avril 1959.
- [9] Breck, D. W.; Eversole, W. G.; Milton, R. M.; Reed, T. B.; Thomas, T. L. Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. *Journal of the American Chemical Society* 1956, 78 (23), 5963–5972.
- [10] Breck, D. W.; Eversole, W. G.; Milton, R. M. New Synthetic Crystalline Zeolites. *Journal of the American Chemical Society* 1956, 78 (10), 2338–2339.
- [11] Barrer, R. M.; Denny, P. J. Hydrothermal Chemistry of the Silicates. Part IX. Nitrogenous Aluminosilicates. *Journal of the Chemical Society* 1961, 971–982.
- [12] Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. J. Catalytic Composition of a Crystalline Zeolite. US3308069A, 7 mars 1967.
- [13] Argauer, R. J.; Landolt, G. R. Crystalline Zeolite Zsm-5 and Method of Preparing the Same. US3702886A, 14 novembre 1972.
- [14] Flanigen, E. M.; Patton, R. L. Silica Polymorph and Process for Preparing Same. US4073865A, 14 février 1978.
- [15] Bibby, D. M.; Dale, M. P. Synthesis of Silica-Sodalite from Non-Aqueous Systems. *Nature* 1985, 317 (6033), 157–158.
- [16] Kuperman, A.; Nadimi, S.; Oliver, S.; Ozin, G. A.; Garcés, J. M.; Olken, M. M. Non-Aqueous Synthesis of Giant Crystals of Zeolites and Molecular Sieves. *Nature* 1993, 365 (6443), 239–242.
- [17] Flanigen, E. M.; Bennett, J. M.; Grose, R. W.; Cohen, J. P.; Patton, R. L.; Kirchner, R. M.; Smith, J. V. Silicalite, a New Hydrophobic Crystalline Silica Molecular Sieve. *Nature* 1978, 271 (5645), 512–516.
- [18] Caullet, P.; Guth, J. L.; Hazm, J.; Lamblin, J. M.; Gies, H. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of the New Clathrasil Phase Octadecasil. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry* 1991, 28, 245–361.
- [19] Guth, J. L.; Delmonte, L.; Soulard, M.; Brunard, B.; Joly, J. F.; Espinat, D. Synthesis of Al,Si-MFI-Type Zeolites in the Presence of F⁻ Anions: Structural and Physicochemical Characteristics. *Zeolites* 1992, 12 (8), 929–935.
- [20] Thompson, R. W.; Dyer, A. A Modified Population Balance Model for Hydrothermal Molecular Sieve Zeolite Synthesis. *Zeolites* 1985, 5 (5), 292–301.

- [21] Kerr, G. T. Chemistry of Crystalline Aluminosilicates. I. Factors Affecting the Formation of Zeolite A. *The Journal of Physical Chemistry* 1966, 70 (4), 1047–1050.
- [22] Hou, L.-Y.; Thompson, R. W. Stability and Growth of Silicalite Seeds: An Observation of Initial Breeding. *Zeolites* 1989, 9 (6), 526–530.
- [23] Kacirek, H.; Lechert, H. Growth of the Zeolite Type NaY. *The Journal of Physical Chemistry* 1975, 79 (15), 1589–1593.
- [24] Twomey, T. A. M.; Mackay, M.; Kuipers, H. P. C. E.; Thompson, R. W. In Situ Observation of Silicalite Nucleation and Growth: A Light-Scattering Study. *Zeolites* 1994, 14 (3), 162–168.
- [25] Dutta, P. K.; Bronic, J. Mechanism of Zeolite Formation: Seed-Gel Interaction. *Zeolites* 1994, 14 (4), 250–255.
- [26] Chu, P.; Dwyer, F. G.; Vartuli, J. C. Crystallization Method Employing Microwave Radiation. US4778666A, 18 octobre 1988.
- [27] Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Yngvesson, K. S. Microwave Synthesis of Nanoporous Materials. *ChemPhysChem* 2006, 7 (2), 296–319.
- [28] Cundy, C. S. Microwave Techniques in the Synthesis and Modification of Zeolite Catalysts. A Review. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 1998, 63 (11), 1699–1723.
- [29] Huang, A.; Caro, J. Application of Microwave Heating on the Facile Synthesis of Porous Molecular Sieve Membranes. In *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*; Grundas, S., Eds.; InTech, 2011.
- [30] Xu, X.; Yang, W.; Liu, J.; Lin, L. Synthesis of a High-Permeance NaA Zeolite Membrane by Microwave Heating. *Advanced Materials* 2000, 12 (3), 195–198.
- [31] Weh, K.; Noack, M.; Sieber, I.; Caro, J. Permeation of Single Gases and Gas Mixtures through Faujasite-Type Molecular Sieve Membranes. *Microporous and Mesoporous Materials* 2002, 54 (1–2), 27–36.
- [32] Xu, W.; Dong, J.; Li, J.; Li, J.; Wu, F. A Novel Method for the Preparation of Zeolite ZSM-5. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1990, 10, 755.
- [33] Hu, D.; Xia, Q.-H.; Lu, X.-H.; Luo, X.-B.; Liu, Z.-M. Synthesis of Ultrafine Zeolites by Dry-Gel Conversion without Any Organic Additive. *Materials Research Bulletin* 2008, 43 (12), 3553–3561.
- [34] Yang, N.; Yue, M.; Wang, Y. Synthesis of Zeolites by Dry Gel Conversion. *Progress in Chemistry* 2012, 24, 253–261.
- [35] Barrer, R. M.; Bultitude, F. W.; Kerr, I. S. Some Properties Of, and a Structural Scheme For, the Harmotome Zeolites. *Journal of the Chemical Society* 1959, 1521.
- [36] Flanigen, E. M. Review and New Perspectives in Zeolite Crystallization. *Advances in Chemistry Series* 1973, 121, 119–139.
- [37] Guth, J.-L.; Cullet, P. Synthèse des Zéolites. Perspectives D'avenir. *Journal de Chimie Physique* 1986, 83, 155–175.
- [38] Grand View Research, Inc. Zeolite Market Size, Share, Industry Research Report. 2015, 105.
- [39] Vermeiren, W.; Gilson, J.-P. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Topics in Catalysis* 2009, 52 (9), 1131–1161.
- [40] Busca, G. Acidity and Basicity of Zeolites: A Fundamental Approach. *Microporous and Mesoporous Materials* 2017, 254, 3–16.
- [41] Przystajko, W.; Fiedorow, R.; Dalla Lana, I. G. Base Properties of Zeolite Catalysts. *Zeolites* 1987, 7 (5), 477–481.
- [42] Mravec, D.; Hudec, J.; Janotka, I. Some Possibilities of Catalytic and Noncatalytic Utilization of Zeolites. *Chemical Paper* 2005, 59 (1), 62–69.

- [43] Townsend, R. P.; Coker, E. N. Chapter 11 Ion Exchange in Zeolites. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; 2001, 137, 467–524.
- [44] Misaelides, P. Application of Natural Zeolites in Environmental Remediation: A Short Review. *Microporous and Mesoporous Materials* 2011, 144 (1–3), 15–18.
- [45] Borai, E. H.; Harjula, R.; malinen, L.; Paajanen, A. Efficient Removal of Cesium from Low-Level Radioactive Liquid Waste Using Natural and Impregnated Zeolite Minerals. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 172 (1), 416–422.
- [46] Plee, D. Zéolites. *Techniques de l'ingénieur. Procédés chimie - bio - agro* 2003, I (J6675), 6675.
- [47] Mumpton, F. A. La Roca Magica: Uses of Natural Zeolites in Agriculture and Industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 1999, 96 (7), 3463–3470.
- [48] Schoofs, R. J. Double Glazed Windows Containing a Molecular Sieve Zeolite Adsorbent Having a Preadsorbed Low Molecular Weight Polar Material. US4151690A, 1 mai 1979.
- [49] Schoofs, R. J. Adsorbent for Use in Double Glazed Windows. CA1070937A, 5 février 1980.
- [50] Lee, H. Applied Aspects of Zeolite Adsorbents. In *Molecular Sieves*; Meier, W. M., Uytterhoeven, J. B., Eds.; American Chemical Society: Washington, D. C., 1973, 121, 311–318.
- [51] Guisnet, M.; Ribeiro, F. R. *Les Zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse*; EDP Sciences, 2006.
- [52] Yilmaz, B.; Müller, U. Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry. *Topics in Catalysis* 2009, 52 (6–7), 888–895.
- [53] Uzio, D. Catalyse hétérogène dans les procédés industriels. *Techniques de l'ingénieur* 2018, 2 (J1255), 255v2-1.
- [54] Maesen, T. L. M.; Marcus, B. Chapter 1 The Zeolite scene—An Overview. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2001, 137, 1–9.
- [55] Lutz, W. Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. *Advances in Materials Science and Engineering* 2014, 1–20.
- [56] Breck, D. W. Crystalline Zeolite Y. US3130007A, 21 avril 1964.
- [57] Breck, D. W.; Flanigen, E. M. *Molecular Sieves*; Society of Chemical Industry: London, 1968.
- [58] Ginter, D. M.; Went, G. T.; Bell, A. T.; Radke, C. J. A Physicochemical Study of the Aging of Colloidal Silica Gels Used in Zeolite Y Synthesis. *Zeolites* 1992, 12 (6), 733–741.
- [59] Ginter, D. M.; Bell, A. T.; Radke, C. J. The Effects of Gel Aging on the Synthesis of NaY Zeolite from Colloidal Silica. *Zeolites* 1992, 12 (6), 742–749.
- [60] Delprato, F.; Delmotte, L.; Guth, J. L.; Huve, L. Synthesis of New Silica-Rich Cubic and Hexagonal Faujasites Using Crown-Etherbased Supramolecules as Templates. *Zeolites* 1990, 10 (6), 546–552.
- [61] Delprato, F.; Guth, J.-L.; Anglerot, D.; Zivkov, C. Synthesis of Zeolites of Faujasite Structure. US5098686A, 24 mars 1992.
- [62] Delprato, F.; Guth, J.-L.; Anglerot, D.; Zivkov, C. Synthesis of Zeolites of Faujasite Structure. US5393511A, 28 février 1995.
- [63] Oleksiak, M. D.; Rimer, J. D. Synthesis of Zeolites in the Absence of Organic Structure-Directing Agents: Factors Governing Crystal Selection and Polymorphism. *Reviews in Chemical Engineering* 2014, 30 (1), 1–49.
- [64] Schwochow, F.; Puppe, L. Zeolites - Their Synthesis, Structure, and Applications. *Angewandte Chemie International Edition in English* 1975, 14 (9), 620–628.
- [65] Guisnet, M., Gilson, J.-P. (Eds.) *Zeolites for Cleaner Technologies*, Catalytic science series, Imperial College Press: London, 2002.

- [66] Liu, Z.; Wang, Y.; Xie, Z. Thoughts on the Future Development of Zeolitic Catalysts from an Industrial Point of View. *Chinese Journal of Catalysis* 2012, 33 (1), 22–38.
- [67] Pérez-Ramírez, J.; Christensen, C. H.; Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Groen, J. C. Hierarchical Zeolites: Enhanced Utilisation of Microporous Crystals in Catalysis by Advances in Materials Design. *Chemical Society Reviews* 2008, 37 (11), 2530.
- [68] Freyhardt, C. C.; Tsapatsis, M.; Lobo, R. F.; Balkus, K. J.; Davis, M. E. A High-Silica Zeolite with a 14-Tetrahedral-Atom Pore Opening. *Nature* 1996, 381 (6580), 295–298.
- [69] Lobo, R. F.; Tsapatsis, M.; Freyhardt, C. C.; Khodabandeh, S.; Wagner, P.; Chen, C.-Y.; Balkus, K. J.; Zones, S. I.; Davis, M. E. Characterization of the Extra-Large-Pore Zeolite UTD-1. *Journal of the American Chemical Society* 1997, 119 (36), 8474–8484.
- [70] Jiang, J.; Yu, J.; Corma, A. Extra-Large-Pore Zeolites: Bridging the Gap between Micro and Mesoporous Structures. *Angewandte Chemie International Edition* 2010, 49 (18), 3120–3145.
- [71] Tosheva, L.; Valtchev, V. P. Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications. *Chemistry of Materials* 2005, 17 (10), 2494–2513.
- [72] Larsen, S. C. Nanocrystalline Zeolites and Zeolite Structures: Synthesis, Characterization, and Applications. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111 (50), 18464–18474.
- [73] Tago, T.; Masuda, T. Zeolite Nanocrystals-Synthesis and Applications, chap.8. In *Nanocrystals*; InTech, 2010.
- [74] Song, W.; Justice, R. E.; Jones, C. A.; Grassian, V. H.; Larsen, S. C. Size-Dependent Properties of Nanocrystalline Silicalite Synthesized with Systematically Varied Crystal Sizes. *Langmuir* 2004, 20 (11), 4696–4702.
- [75] Song, W.; Justice, R. E.; Jones, C. A.; Grassian, V. H.; Larsen, S. C. Synthesis, Characterization, and Adsorption Properties of Nanocrystalline ZSM-5. *Langmuir* 2004, 20 (19), 8301–8306.
- [76] Serrano, D. P.; Aguado, J.; Escola, J. M.; Rodríguez, J. M. Influence of Nanocrystalline HZSM-5 External Surface on the Catalytic Cracking of Polyolefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2005, 74 (1–2), 353–360.
- [77] Sakthivel, A.; Iida, A.; Komura, K.; Sugi, Y.; Chary, K. V. R. Nanosized β -Zeolites with Tunable Particle Sizes: Synthesis by the Dry Gel Conversion (DGC) Method in the Presence of Surfactants, Characterization and Catalytic Properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 2009, 119 (1–3), 322–330.
- [78] Awala, H.; Gilson, J.-P.; Retoux, R.; Boullay, P.; Goupil, J.-M.; Valtchev, V.; Mintova, S. Template-Free Nanosized Faujasite-Type Zeolites. *Nature Materials* 2015, 14 (4), 447–451.
- [79] Chal, R.; Gérardin, C.; Bulut, M.; van Donk, S. Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores. *ChemCatChem* 2011, 3 (1), 67–81.
- [80] Vernimmen, J.; Meynen, V.; Cool, P. Synthesis and Catalytic Applications of Combined Zeolitic/Mesoporous Materials. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2011, 2, 785–801.
- [81] Wang, J.; Groen, J. C.; Yue, W.; Zhou, W.; Coppens, M.-O. Single-Template Synthesis of Zeolite ZSM-5 Composites with Tunable Mesoporosity. *Chemical Communications* 2007, 44, 4653.
- [82] Koohsaryan, E.; Anbia, M. Nanosized and Hierarchical Zeolites: A Short Review. *Chinese Journal of Catalysis* 2016, 37 (4), 447–467.
- [83] Verboekend, D.; Nuttens, N.; Locus, R.; Van Aelst, J.; Verolme, P.; Groen, J. C.; Pérez-Ramírez, J.; Sels, B. F. Synthesis, Characterisation, and Catalytic Evaluation of Hierarchical Faujasite Zeolites: Milestones, Challenges, and Future Directions. *Chemical Society Reviews* 2016, 45 (12), 3331–3352.
- [84] Zhang, K.; Ostraat, M. L. Innovations in Hierarchical Zeolite Synthesis. *Catalysis Today* 2016, 264, 3–15.

- [85] Hartmann, M.; Machoke, A. G.; Schwieger, W. Catalytic Test Reactions for the Evaluation of Hierarchical Zeolites. *Chemical Society Reviews* 2016, 45 (12), 3313–3330.
- [86] Pagis, C.; Morgado Prates, A. R.; Farrusseng, D.; Bats, N.; Tuel, A. Hollow Zeolite Structures: An Overview of Synthesis Methods. *Chemistry of Materials* 2016, 28, 5205–5223.
- [87] Cundy, C. S.; Cox, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005, 82 (1–2), 1–78.
- [88] Chen, H.; Liu, X.; Ma, X. Confined Synthesis of Silicalite-1 Hollow Spheres with a Lamellar Shell. *Scripta Materialia* 2015, 95, 31–34.
- [89] Han, L.; Yao, J.; Li, D.; Ho, J.; Zhang, X.; Kong, C.-H.; Zong, Z.-M.; Wei, X.-Y.; Wang, H. Hollow Zeolite Structures Formed by Crystallization in Crosslinked Polyacrylamide Hydrogels. *Journal of Materials Chemistry* 2008, 18 (28), 3337.
- [90] Jiang, J.; Yang, Y.; Duanmu, C.; Xu, Y.; Feng, L.; Gu, X.; Chen, J. Preparation of Hollow ZSM-5 Crystals in the Presence of Polyacrylamide. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012, 163, 11–20.
- [91] Pan, M.; Zheng, J.; Liu, Y.; Kong, Q.; Tian, H.; Li, R. Big World in the Small Space: Constructing Hollow Zeolite Microspheres Using a Sustainable Template. *Crystal Growth & Design* 2017, 17 (9), 4900–4907.
- [92] Wang, K.; Dong, M.; Li, J.; Liu, P.; Zhang, K.; Wang, J.; Fan, W. Facile Fabrication of ZSM-5 Zeolite Hollow Spheres for Catalytic Conversion of Methanol to Aromatics. *Catalysis Science & Technology* 2017, 7 (3), 560–564.
- [93] Wang, L.; Yang, W.; Ling, F.; Shen, Z.; Yang, R.; Sun, W.; Fang, X.; Ji, H. A Facile Method for the Fabrication of IM-5 Hollow Zeolite Sphere in Emulsion System. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012, 163, 243–248.
- [94] Hah, H. J.; Kim, J. S.; Jeon, B. J.; Koo, S. M.; Lee, Y. E. Simple Preparation of Monodisperse Hollow Silica Particles without Using Templates. *Chemical Communications* 2003, 14, 1712.
- [95] Fujiwara, M.; Shiokawa, K.; Tanaka, Y.; Nakahara, Y. Preparation and Formation Mechanism of Silica Microcapsules (Hollow Sphere) by Water/Oil/Water Interfacial Reaction. *Chemistry of Materials* 2004, 16 (25), 5420–5426.
- [96] Li, W.; Sha, X.; Dong, W.; Wang, Z. Synthesis of Stable Hollow Silica Microspheres with Mesoporous Shell in Nonionic W/O Emulsion. *Chemical Communications* 2002, 20, 2434–2435.
- [97] Jiang, Y.; Zhao, J.; Bala, H.; Xu, H.; Tao, N.; Ding, X.; Wang, Z. Synthesis of Stable Hollow Spheres of Si/Al Composite Oxide with Controlled Pore Size in the Shell Wall. *Materials Letters* 2004, 58 (19), 2401–2405.
- [98] Ali Zaidi, S. S.; Rohani, S. Progress towards a Dry Process for the Synthesis of Zeolite - A Review. *Reviews in Chemical Engineering* 2005, 21 (5).
- [99] Cheng, J.; Pei, S.; Yue, B.; Qian, L.; He, C.; Zhou, Y.; He, H. Synthesis and Characterization of Hollow Zeolite Microspheres with a Mesoporous Shell by O/W/O Emulsion and Vapor-Phase Transport Method. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 115 (3), 383–388.
- [100] Yue, N.; Xue, M.; Qiu, S. Fabrication of Hollow Zeolite Spheres Using Oil/Water Emulsions as Templates. *Inorganic Chemistry Communications* 2011, 14 (8), 1233–1236.
- [101] Kulak, A.; Lee, Y. J.; Park, Y. S.; Kim, H. S.; Lee, G. S.; Yoon, K. B. Anionic Surfactants as Nanotools for the Alignment of Non-Spherical Zeolite Nanocrystals. *Advanced Materials* 2002, 14 (7), 526–529.
- [102] Naik, S. P.; Chiang, A. S. T.; Thompson, R. W.; Huang, F. C. Formation of Silicalite-1 Hollow Spheres by the Self-Assembly of Nanocrystals. *Chemistry of Materials* 2003, 15 (3), 787–792.

- [103] Chu, N.; Wang, J.; Zhang, Y.; Yang, J.; Lu, J.; Yin, D. Nestlike Hollow Hierarchical MCM-22 Microspheres: Synthesis and Exceptional Catalytic Properties. *Chemistry of Materials* 2010, 22 (9), 2757–2763.
- [104] Jiang, J.; Yao, J.; Zeng, C.; Zhang, L.; Xu, N. Preparation of Magnetic Hollow ZSM-5/Ni Composite Spheres. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 112 (1–3), 450–457.
- [105] Yang, W.; Wang, X.; Tang, Y.; Wang, Y.; Ke, C.; Fu, S. Layer-by-Layer Assembly of Nanozeolite Based on Polymeric Microsphere: Zeolite Coated Sphere and Hollow Zeolite Sphere. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 2002, 39 (6), 509–526.
- [106] Valtchev, V. Core–Shell Polystyrene/Zeolite A Microbeads. *Chemistry of Materials* 2002, 14 (3), 956–958.
- [107] Wang, X. D.; Tang, Y.; Wang, Y. J.; Gao, Z.; Yang, W. L.; Fu, S. K. Fabrication of Hollow Zeolite Spheres. *Chemical Communications* 2000, 21, 2161–2162.
- [108] Valtchev, V. Silicalite-1 Hollow Spheres and Bodies with a Regular System of Macrocavities. *Chemistry of Materials* 2002, 14 (10), 4371–4377.
- [109] Zheng, Z.; Sun, C.; Dai, R.; Wang, S.; Wu, X.; An, X.; Xie, X. Organotemplate-Free Synthesis of Hollow Beta Zeolite Supported Pt-Based Catalysts for Low-Temperature Ethanol Steam Reforming. *Catalysis Science & Technology* 2016, 6 (17), 6472–6475.
- [110] Wang, D.; Zhu, G.; Zhang, Y.; Yang, W.; Wu, B.; Tang, Y.; Xie, Z. Controlled Release and Conversion of Guest Species in Zeolite Microcapsules. *New Journal of Chemistry* 2005, 29 (2), 272.
- [111] Dong, A.; Wang, Y.; Wang, D.; Yang, W.; Zhang, Y.; Ren, N.; Gao, Z.; Tang, Y. Fabrication of Hollow Zeolite Microcapsules with Tailored Shapes and Functionalized Interiors. *Microporous and Mesoporous Materials* 2003, 64 (1–3), 69–81.
- [112] Dong, A.; Wang, Y.; Tang, Y.; Ren, N.; Zhang, Y.; Gao, Z. Hollow Zeolite Capsules: A Novel Approach for Fabrication and Guest Encapsulation. *Chemistry of Materials* 2002, 14 (8), 3217–3219.
- [113] Xiong, C.; Coutinho, D.; Balkus, K. J. Fabrication of Hollow Spheres Composed of Nanosized ZSM-5 Crystals via Laser Ablation. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005, 86 (1–3), 14–22.
- [114] Matsukata, M.; Ogura, M.; Osaki, T.; Rao, P. R. H. P.; Nomura, M.; Kikuchi, E. Conversion of Dry Gel to Microporous Crystals in Gas Phase. *Topics in Catalysis* 1999, 9 (1–2), 77–92.
- [115] Huang, Y.; Dong, D.; Yao, J.; He, L.; Ho, J.; Kong, C.; Hill, A. J.; Wang, H. In Situ Crystallization of Macroporous Monoliths with Hollow NaP Zeolite Structure. *Chemistry of Materials* 2010, 22 (18), 5271–5278.
- [116] Wang, Z.; Liu, Y.; Jiang, J.; He, M.; Wu, P. Synthesis of ZSM-5 Zeolite Hollow Spheres with a Core/Shell Structure. *Journal of Materials Chemistry* 2010, 20 (45), 10193.
- [117] Navascués, N.; Téllez, C.; Coronas, J. Synthesis and Adsorption Properties of Hollow Silicalite-1 Spheres. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 112 (1–3), 561–572.
- [118] Dong, A.; Ren, N.; Yang, W.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Wang, D.; Hu, J.; Gao, Z.; Tang, Y. Preparation of Hollow Zeolite Spheres and Three-Dimensionally Ordered Macroporous Zeolite Monoliths with Functionalized Interiors. *Advanced Functional Materials* 2003, 13 (12), 943–948.
- [119] Ren, N.; Yang, Y.; Shen, J.; Zhang, Y.; Xu, H.; Gao, Z.; Tang, Y. Novel, Efficient Hollow Zeolitically Microcapsulized Noble Metal Catalysts. *Journal of Catalysis* 2007, 251 (1), 182–188.
- [120] Ren, N.; Yang, Y.; Zhang, Y.; Wang, Q.; Tang, Y. Heck Coupling in Zeolitic Microcapsular Reactor: A Test for Encaged Quasi-Homogeneous Catalysis. *Journal of Catalysis* 2007, 246 (1), 215–222.

- [121] Zornoza, B.; Esekhhile, O.; Koros, W. J.; Téllez, C.; Coronas, J. Hollow Silicalite-1 Sphere-Polymer Mixed Matrix Membranes for Gas Separation. *Separation and Purification Technology* 2011, 77 (1), 137–145.
- [122] Shi, J.; Ren, N.; Zhang, Y.-H.; Tang, Y. Studies on Formation of Hollow Silicalite-1 Microcapsules. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010, 132 (1–2), 181–187.
- [123] Dong, A.; Wang, Y.; Tang, Y.; Wang, D.; Ren, N.; Zhang, Y.; Gao, Z. Hydrothermal Conversion of Solid Silica Beads to Hollow Silicalite-1 Sphere. *Chemistry Letters* 2003, 32 (9), 790–791.
- [124] Song, W.; Kanthasamy, R.; Grassian, V. H.; Larsen, S. C. Hexagonal, Hollow, Aluminium-Containing ZSM-5 Tubes Prepared from Mesoporous Silica Templates. *Chemical Communications* 2004, 17, 1920.
- [125] Wang, D. J.; Zhang, Y. H.; Dong, A. G.; Tang, Y.; Wang, Y. J.; Xia, J. C.; Ren, N. Conversion of Fly Ash Cenosphere to Hollow Microspheres with Zeolite/Mullite Composite Shells. *Advanced Functional Materials* 2003, 13 (7), 563–567.
- [126] Tao, H.; Yao, J.; Zhang, L.; Xu, N. Preparation of Magnetic ZSM-5/Ni/Fly-Ash Hollow Microspheres Using Fly-Ash Cenospheres as the Template. *Materials Letters* 2009, 63 (2), 203–205.
- [127] Pashkova, V.; Tokarova, V.; Brabec, L.; Dedecek, J. Self-Templating Synthesis of Hollow Spheres of Zeolite ZSM-5 from Spray-Dried Aluminosilicate Precursor. *Microporous and Mesoporous Materials* 2016, 228, 59–63.
- [128] Zheng, J.; Zeng, Q.; Ma, J.; Zhang, X.; Sun, W.; Li, R. Synthesis of Hollow Zeolite Composite Spheres by Using β -Zeolite Crystal as Template. *Chemistry Letters* 2010, 39 (4), 330–331.
- [129] Iyoki, K.; Itabashi, K.; Okubo, T. Seed-Assisted, One-Pot Synthesis of Hollow Zeolite Beta without Using Organic Structure-Directing Agents. *Chemistry - An Asian Journal* 2013, 8 (7), 1419–1427.
- [130] Morgado Prates, A. R.; Pagis, C.; Meunier, F. C.; Burel, L.; Epicier, T.; Roiban, L.; Koneti, S.; Bats, N.; Farrusseng, D.; Tuel, A. Hollow Beta Zeolite Single Crystals for the Design of Selective Catalysts. *Crystal Growth & Design* 2018, 18 (2), 592–596.
- [131] Groen, J. C.; Bach, T.; Ziese, U.; Paulaime-van Donk, A. M.; de Jong, K. P.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J. Creation of Hollow Zeolite Architectures by Controlled Desilication of Al-Zoned ZSM-5 Crystals. *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127 (31), 10792–10793.
- [132] von Ballmoos, R.; Meier, W. M. Zoned Aluminium Distribution in Synthetic Zeolite ZSM-5. *Nature* 1981, 289 (5800), 782–783.
- [133] Derouane, E. G.; Determerie, S.; Gabelica, Z.; Blom, N. Synthesis and Characterization of ZSM-5 Type Zeolites I. Physico-Chemical Properties of Precursors and Intermediates. *Applied Catalysis* 1981, 1 (3–4), 201–224.
- [134] Fodor, D.; Pacosová, L.; Krumeich, F.; van Bokhoven, J. A. Facile Synthesis of Nano-Sized Hollow Single Crystal Zeolites under Mild Conditions. *Chemical Communications* 2014, 50 (1), 76–78.
- [135] Fodor, D.; Krumeich, F.; Hauert, R.; van Bokhoven, J. A. Differences Between Individual ZSM-5 Crystals in Forming Hollow Single Crystals and Mesopores During Base Leaching. *Chemistry - A European Journal* 2015, 21 (16), 6272–6277.
- [136] Mei, C.; Liu, Z.; Wen, P.; Xie, Z.; Hua, W.; Gao, Z. Regular HZSM-5 Microboxes Prepared via a Mild Alkaline Treatment. *Journal of Materials Chemistry* 2008, 18 (29), 3496.
- [137] Ren, N.; Yang, Z.-J.; Lv, X.-C.; Shi, J.; Zhang, Y.-H.; Tang, Y. A Seed Surface Crystallization Approach for Rapid Synthesis of Submicron ZSM-5 Zeolite with Controllable Crystal Size and Morphology. *Microporous and Mesoporous Materials* 2010, 131 (1–3), 103–114.

- [138] Fan, F.; Ling, F. H.; Wang, S.; Zhang, H.; Chen, X.-G.; Yang, C. Hollow Beta Zeolite and Preparation Method. CN 104591220 A, 5 juin 2015.
- [139] Okamoto, M.; You, J.; Iwasoto, J. Synthesis Methods for Hollow Zeolite and for Drugs Support Made of Hollow Zeolite. JP 2009-269788 A, 19 novembre 2009.
- [140] Okamoto, M. Synthesis of Core-Shell Structured Porous Materials and Applications as Catalysts and Precursors for Hollow Porous Materials. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 2013, 56 (4), 198–205.
- [141] Wang, Y.; Lin, M.; Tuel, A. Hollow TS-1 Crystals Formed via a Dissolution–recrystallization Process. *Microporous and Mesoporous Materials* 2007, 102 (1–3), 80–85.
- [142] Anderson, M. W.; Agger, J. R.; Hanif, N.; Terasaki, O. Growth Models in Microporous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 2001, 48 (1–3), 1–9.
- [143] Agger, J. R.; Hanif, N.; Anderson, M. W. Fundamental Zeolite Crystal Growth Rates from Simulation of Atomic Force Micrographs. *Angewandte Chemie International Edition* 2001, 40 (21), 4065.
- [144] Wang, Y.; Tuel, A. Nanoporous Zeolite Single Crystals: ZSM-5 Nanoboxes with Uniform Intracrystalline Hollow Structures. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 113 (1–3), 286–295.
- [145] Dai, C.; Zhang, A.; Li, L.; Hou, K.; Ding, F.; Li, J.; Mu, D.; Song, C.; Liu, M.; Guo, X. Synthesis of Hollow Nanocubes and Macroporous Monoliths of Silicalite-1 by Alkaline Treatment. *Chemistry of Materials* 2013, 25 (21), 4197–4205.
- [146] Li, S.; Aquino, C.; Gueudré, L.; Tuel, A.; Schuurman, Y.; Farrusseng, D. Diffusion-Driven Selectivity in Oxidation of CO in the Presence of Propylene Using Zeolite Nano Shell as Membrane. *ACS Catalysis* 2014, 4 (12), 4299–4303.
- [147] Laprune, D.; Theodoridi, C.; Tuel, A.; Farrusseng, D.; Meunier, F. C. Effect of Polyaromatic Tars on the Activity for Methane Steam Reforming of Nickel Particles Embedded in Silicalite-1. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 204, 515–524.
- [148] Laprune, D.; Farrusseng, D.; Schuurman, Y.; Meunier, F. C.; Pieterse, J. A. Z.; Steele, A. M.; Thorpe, S. Effects of H₂S and Phenanthrene on the Activity of Ni and Rh-Based Catalysts for the Reforming of a Simulated Biomass-Derived Producer Gas. *Applied Catalysis B: Environmental* 2018, 221, 206–214.
- [149] Dai, C.; Zhang, A.; Luo, L.; Zhang, X.; Liu, M.; Wang, J.; Guo, X.; Song, C. Hollow Zeolite-Encapsulated Fe-Cu Bimetallic Catalysts for Phenol Degradation. *Catalysis Today* 2017, 297, 335–343.
- [150] Wei, F.-F.; Liu, J.; Zhang, Q.-Y.; Zhang, Y.-T.; Zhang, X.; Cao, C.-Y.; Song, W.-G. Sharp Size-Selective Catalysis in a Liquid Solution over Pd Nanoparticles Encapsulated in Hollow Silicalite-1 Zeolite Crystals. *RSC Advances* 2016, 6 (92), 89499–89502.
- [151] Dai, C.; Zhang, A.; Liu, M.; Guo, X.; Song, C. Hollow ZSM-5 with Silicon-Rich Surface, Double Shells, and Functionalized Interior with Metallic Nanoparticles and Carbon Nanotubes. *Advanced Functional Materials* 2015, 25 (48), 7479–7487.
- [152] Li, S.; Tuel, A.; Laprune, D.; Meunier, F.; Farrusseng, D. Transition-Metal Nanoparticles in Hollow Zeolite Single Crystals as Bifunctional and Size-Selective Hydrogenation Catalysts. *Chemistry of Materials* 2015, 27 (1), 276–282.

Chapitre II – Méthodes et techniques expérimentales

1. Protocoles de synthèses

1.1. Réactifs utilisés

Les principales sources de réactifs utilisées pendant cette thèse et leurs caractéristiques sont détaillées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1. Caractéristiques des différents réactifs utilisés pendant cette thèse.

Source	Réactif	Pureté (%), Composition	Phase, pH	Fournisseur
Silicium	Ludox® HS-40 SiO ₂	40 %pds dans l'eau Na ₂ O : 0,4 %pds	Colloïde 9,2 – 9,9	Sigma Aldrich
"	Ludox® HS-30 SiO ₂	30 %pds dans l'eau Na ₂ O : 0,3 %pds	Colloïde 9,5 – 10,2	Sigma Aldrich
"	Aerosil® 380 SiO ₂	> 98,9 %	Solide	Evonik Industries
Aluminium	Riedel-de Haën® Aluminate de sodium	Al ₂ O ₃ : 50–56 (53 %) Na ₂ O : 40–45 (42 %) Hydratation : > 5%	Solide	Honeywell Riedel- de Haën
Base	Hydroxyde de sodium	≥ 97,0 %	Solide	Carlo Erba
"	Hydroxyde d'ammonium	28 – 30 % NH ₃ basis	Aqueux [NH ₃] = 15,3 M	Sigma Aldrich
"	Carbonate de sodium	≥ 99,5 %	Solide	Fluka
Agent structurant	TEABr, (C ₂ H ₅) ₄ N(Br)	98 %	Solide	Sigma Aldrich
"	TEAOH, (C ₂ H ₅) ₄ N(OH)	35 %pds dans l'eau	Aqueux [HO ⁻] = 2,4 M	Sigma Aldrich
Echange ionique	Nitrate d'ammonium	≥ 95 %	Solide	Merck
Imprégnation	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	> 99 %	Solide	Strem chemicals
"	H ₂ (PtCl ₆)	25 %pds Pt	Liquide	Johnson Matthey
Solvant	Eau permutée		Aqueux	Laboratoire

1.2. Synthèse conventionnelle

Les zéolithes étudiées et synthétisées durant cette thèse sont des zéolithes Beta (***BEA**) et Y (**FAU**).

Leurs synthèses se réalisent par traitement hydrothermal dans des milieux basiques. Les conditions classiques de synthèse sont résumées dans le **Tableau II.2** pour ces zéolithes et également pour les post-traitements réalisés lors de la voie 2 (chapitre IV).

Tableau II.2. Conditions de synthèse pour les zéolithes étudiées.

Synthèse	Réceptacle	Température	Durée vieillissement	Durée	Agitation
Beta	Autoclave + chemise en téflon	135 – 145 °C	/	10 jrs	Non
Y	Autoclave + chemise en téflon	90 – 110 °C	24 – 65 h	24 h	Non
Traitements Beta en Y (voie 1)	Flacon vissable en téflon	90 – 100 °C	/	24 h	Non
Traitements chimiques	Ballon en verre Pyrex®	60 – 90 °C	/	1 – 8 h	Magnétique (200 rpm)
Composition molaire type des gels de synthèse					
<u>De la Beta</u> : 20 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃ : 2,2 Na ₂ O : 4,6 (TEA) ₂ O : 2,3 (NH ₄) ₂ O : 403 H ₂ O					
<u>De la Y</u> : 10 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃ : 4 Na ₂ O : 180 H ₂ O					

Le protocole suivant est identique pour toutes les synthèses de zéolithes réalisées. Le mélange des réactifs est effectué directement dans les chemises et les flacons en téflon ou, lorsque le volume se révèle trop important, dans des béchers en téflon, le gel étant ensuite transféré dans les chemises. Les réactifs solides hormis la source de silicium sont introduits en premier puis l'ajout d'environ 3/4 de l'eau est réalisé. La source de silicium est ensuite ajoutée petit à petit, le reste d'eau est utilisé pour rincer le réceptacle puis le mélange est agité pendant une dizaine de minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. Il est laissé sous agitation pendant une dizaine de minutes voire quelques heures en fonction de la synthèse pour une homogénéisation du milieu. L'ensemble des opérations précédentes est réalisé à température ambiante. La chemise en téflon contenant le gel réactionnel est placée dans l'autoclave, le flacon en téflon est fermé précautionneusement et ces derniers sont ensuite introduits dans l'étuve chaude à la température de traitement.

À la fin du traitement hydrothermal, l'autoclave ou le flacon en téflon est refroidi dans de la glace, puis le mélange réactionnel est filtré et lavé grâce à une filtration sous vide ou par centrifugation, dépendant de la taille des cristaux. Le solide récupéré est ensuite séché dans une étuve à 80 °C pendant une nuit minimum. Après chaque usage, les chemises et flacons en téflon sont systématiquement lavés avec de la soude concentrée à une température comprise entre 80 et 120 °C puis rincés à l'eau permutée. Si besoin, de l'acide fluorhydrique permettant de dissoudre les traces de résidus minéraux est également utilisé.

Concernant les traitements chimiques de zéolithe, l'échantillon est placé dans un ballon à fond rond de taille adaptée, la solution de traitement y est ajoutée et le ballon fermé à l'aide d'un bouchon jupe. Le ballon est placé dans un bain d'huile à la température souhaitée et le mélange est mis sous agitation. Après le temps de traitement, le mélange est filtré grâce à une filtration sous vide utilisant un entonnoir filtre en verre borosilicaté de porosité 4 (Carl Roth). Le solide déposé sur le filtre est ensuite séché dans une étuve à 80 °C pendant une nuit.

1.3. Post-traitements

Dans la partie suivante, les protocoles expérimentaux optimisés pendant ce travail de thèse sont détaillés. Ils ont été établis grâce à la littérature, dont les références majeures ont été notées, et grâce à des essais au laboratoire.

1.3.1. La calcination

L'étape de calcination sert à libérer les pores d'éléments tels que l'eau ou l'agent structurant organique éventuel. Pour cela, l'échantillon est étalé en fine couche dans un récipient en porcelaine et placé dans un four à moufle de marque Naberthem (modèle 6/11/B150). Les produits sont habituellement calcinés 6 h à 500 °C en statique (c'est-à-dire en contact de l'air ambiant mais sans aucun flux d'oxygène entrant), avec une montée en température de 1 °C/min (soit 8 h).

1.3.2. L'échange ionique

Pour disposer d'un matériau utilisable en catalyse acide, les cations compensateurs des aluminiums de charpente doivent être des protons. La zéolithe synthétisée étant sous sa forme sodique, il faut réaliser un échange ionique le plus poussé possible avec des cations ammoniums puis une étape de calcination permettant de libérer de l'ammoniac et ainsi obtenir une zéolithe protonique.

Ce procédé nécessite au moins trois étapes successives d'échange / calcination. En effet, dans la zéolithe **FAU**, les cations sont majoritairement localisés sur 6 sites cristallographiques distincts : dans des supercages (III et III'), des cages sodalites (I', II et II') ou des prismes hexagonaux (I) (**Figure II.1**) [1,2].

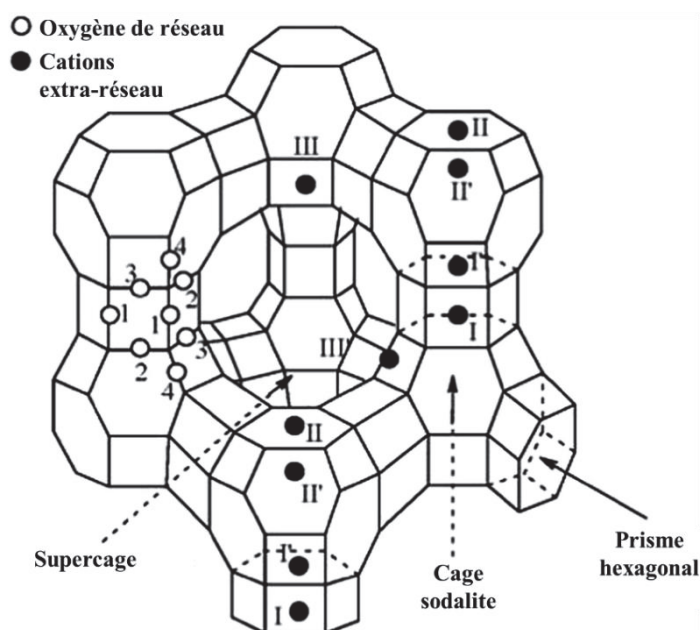


Figure II.1. Localisation préférentielle des cations dans une zéolithe FAU [2].

Lors du traitement, quasiment seuls les cations des supercages sont échangés [3], il est donc nécessaire, après l'étape d'échange ionique, de faire migrer les cations sodiums emprisonnés dans les cages sodalites et les prismes hexagonaux vers les supercages. Pour cela une étape de calcination est réalisée, suivie de deux nouveaux cycles d'échange / calcination au minimum pour obtenir un échange maximal. Par ailleurs, les conditions de cette étape doivent être choisies avec précaution car la présence des protons peut induire une désalumination de la charpente due à sa déstabilisation pendant l'étape d'activation. En effet, des espèces Al-OH vont être créées laissant des défauts dans le réseau zéolithique. Ceci est d'autant plus important que la zéolithe est riche en aluminium. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle il n'est pas possible d'utiliser une zéolithe X (rapport molaire Si/Al compris entre 1 et 1,5) en catalyse acide ; l'échange des cations compensateurs avec des protons induit immédiatement un effondrement de la structure.

Expérimentalement, ces échanges sont effectués dans un ballon à fond rond en verre Pyrex® dont la contenance dépendra de la quantité de zéolithe à traiter. Après étude de la littérature concernant les échanges ioniques sur zéolithe Y, c'est finalement 100 mL de NH_4NO_3 à 2 M qui sont introduits par gramme de zéolithe et amenés à 80 °C pendant 2 heures sous agitation [4,5]. Ensuite le solide est lavé par centrifugation (x4) puis séché à l'étuve pendant 2-3 h à 90 puis 120 °C. L'étape de calcination a lieu (voir section 1.3.1 pour les conditions) et un cycle échange / calcination est réalisé de nouveau à 2 reprises au minimum. Ce protocole nous a permis d'obtenir des zéolithes avec moins de 0,15 %pds de sodium (ces atomes résiduels étant sûrement présents dans une phase oxyde amorphe dans notre échantillon et non en compensation des charges négatives des aluminiums de charpente).

1.3.3. L'imprégnation à sec suivie d'une réduction

La préparation de catalyseur métallique peut se faire de diverses manières [6]. Durant cette thèse, l'insertion du platine dans les zéolithes se fait par une méthode d'imprégnation à sec. La zéolithe est tout d'abord calcinée pour libérer ses pores (protocole classique ou 4 heures à 300 °C avec une montée de 1 °C/min si une calcination a déjà été réalisée au préalable) puis est maintenue à 200 °C en amont de la mise en contact avec la solution d'imprégnation. Une solution aqueuse de nitrate de tétraammine platine(II) ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) est préparée telle que le volume introduit corresponde au volume des pores de la zéolithe (0,40 cm³/g pour les voies 1 et 2) et que sa concentration permette d'avoir le pourcentage massique en platine souhaité (concentration de 0,128 mol/L pour 1 %pds Pt souhaité). Des tests ont également été réalisés avec de l'acide chloroplatinique (H_2PtCl_6) pour comparer l'influence de la charge du précurseur [7]. La solution est déposée sur la zéolithe placée dans un pilulier et tout juste sortie du four, la poudre est ensuite mélangée pendant une dizaine de minutes à température ambiante puis laissée reposer pendant une nuit dans le pilulier fermé (étape de maturation). Elle est ensuite placée à l'étuve pendant 6 heures environ à 90 °C permettant une complète évaporation de la solution de platine.

L'échantillon imprégné et sec est ensuite introduit dans un tube en U pour être réduit ce qui permet de disposer de platine sous sa forme métallique. Après étude, aucune étape de calcination préalable n'a été réalisée, bien que plusieurs références évoquent une migration de platine vers la surface externe ou d'agglomération si cette étape est omise, cela n'a pas été observé avec nos matériaux [8,9]. Le tube est placé sous flux sec de diazote une dizaine de minutes à température ambiante (30 mL/min) puis sous flux de dihydrogène (50 mL/min) pendant 1 heure en montée (de 4,7 °C/min) et 2 heures au palier à 300 °C. La redescente libre en température s'effectue sous flux de diazote (50 mL/min). Ces conditions ont été établies après étude de la littérature pour obtenir un platine métallique le plus dispersé possible [7,10].

2. Techniques de caractérisations utilisées

Cette thèse s'inscrit dans le domaine de la chimie des matériaux. Des efforts majeurs ont donc été mis en œuvre pour caractériser au mieux les matériaux synthétisés permettant d'imaginer des voies pour les améliorer et les adapter en vue d'applications industrielles visées. Comme expliqué dans le chapitre I, les zéolithes sont des matériaux complexes possédant de nombreuses propriétés remarquables qui sont, pour la plupart, caractérisables grâce à des appareils disponibles au laboratoire (**Tableau II.3**).

Tableau II.3. Caractérisation des zéolithes : techniques utilisées et informations recherchées.

Techniques utilisées	Abréviations	Informations recherchées
Diffractions des rayons X sur poudre	DRX sur poudre	Structure. Cristallinité. Pureté Composition de charpente (rapport Si/Al)
Microscopie électronique à balayage	MEB	Morphologie. Répartition en taille
Microscopie électronique en transmission	MET	Morphologie Dispersion de métaux
Microsonde électronique	EDX	Composition chimique Cartographie. Profil de concentration
Physisorption (N ₂ , alcanes)	Adsorption	Caractérisation de la porosité (S _{BET} , V _{micro} , V _{pores}) Capacité et chaleur d'adsorption
Analyse élémentaire	ICP-OES	Composition chimique totale
Analyse de surface	XPS	Composition chimique superficielle
Résonance magnétique nucléaire du solide	²⁹ Si & ²⁷ Al MAS-RMN	Rapport Si/Al de charpente Proportion des types d'aluminiums
Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	FTIR	Quantité d'aluminium de charpente Acidité de Brønsted et de Lewis Suivi de tests catalytiques
Spectroscopie FTIR à réflectance diffuse	DRIFTS	Analyse de surface Suivi de tests catalytiques

Les informations importantes concernant les techniques du **Tableau II.3** sont détaillées dans les paragraphes suivants. Dans chacun d'eux, le principe de la technique est succinctement expliqué, les spécifications de l'appareillage à disposition sont données ainsi qu'une explication de l'adaptation de cette technique à notre problématique et des informations en dérivant.

2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans l'échantillon synthétisé et son degré de pureté.

- Principe de la technique [11]

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Ce motif, appelé maille élémentaire est défini grâce à 3 dimensions caractéristiques (a , b , c) et 3 angles de liaison (α , β , γ). Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'ångström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X. Cette diffraction est basée sur la loi de Bragg, caractérisation d'interférences constructives (**Figure II.2**) :

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

Avec d_{hkl} : distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans d'atomes d'une même famille possédant un indice de Miller hkl donné (h, k et $l \in \mathbb{Z}$)

θ : demi-angle de diffraction

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde des rayons X (Å)

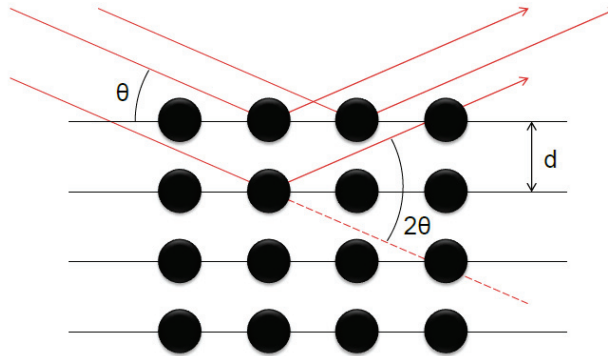


Figure II.2. Illustration de la loi de Bragg représentant les ondes résultantes des interférences du faisceau incident avec les atomes constituant un cristal.

Lors de l'acquisition d'un diffractogramme de rayons X, l'échantillon est irradié par le faisceau de rayons X avec un angle d'incidence θ variable. Pour chaque valeur de θ , s'il y a une famille de plans au sein de l'échantillon dont la distance interréticulaire satisfait la loi de Bragg, il y aura émission d'une onde diffractée. Un diffractogramme de rayons X représente ainsi les intensités diffractées par les familles de plans (hkl) en fonction de l'angle 2θ . Ce diagramme de diffraction forme une véritable signature de la phase cristalline.

Des milliers de matériaux ont ainsi été étudiés par diffraction des rayons X et les valeurs de leurs distances interréticulaires ont été regroupées sous forme de fiches, appelées fiches ICDD® (International Centre for Diffraction Data®) [12]. La comparaison informatique d'un diffractogramme de rayons X avec les fiches ICDD permet de connaître la ou les phase(s) contenue(s) dans le solide analysé, leurs géométries, leurs paramètres de mailles (a, b, c) et leurs groupes d'espaces.

- Appareillage à disposition

Les diffractogrammes sont enregistrés sur le diffractomètre D8 advance A25 (Bruker) en utilisant les radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre ($CuK\alpha_1$ à $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ et $CuK\alpha_2$ à $\lambda = 1,5430 \text{ \AA}$, les pics $K\alpha_2$ étant généralement soustraits). Cet appareil est équipé d'un filtre au nickel et d'un détecteur rapide 1D multipistes en silicium (LynxEye, 192 canaux à $2,95^\circ$).

La poudre d'échantillon est placée sur des supports en PVC possédant une sous-épaisseur cylindrique pour une meilleure tenue de la poudre et pour s'assurer d'une surface plane. Les

mesures sont réalisées à température ambiante, sous air, dans un domaine angulaire 2θ variant de 4 à 80° avec des pas de 0,02° et une vitesse de 0,5 s par pas.

- Adaptation à notre problématique

Dans notre cas, pour chaque synthèse, il est important de vérifier que notre matériau final est de la zéolithe Y parfaitement cristallisée et avec un minimum de phases parasites. Pour cela, on vérifie que la ligne de base n'est pas bruitée ni déformée par de la phase amorphe, que les pics sont de taille cohérente (d'après l'équation de Scherrer, il est possible de relier leur largeur à mi-hauteur à la taille des cristallites, pour des tailles inférieures à 200 nm [13,14]) et qu'aucun autre pic étranger à la diffraction des plans de la zéolithe Y n'apparaît. Si plusieurs phases cristallines sont présentes, il est possible de faire une analyse quantitative grâce à l'introduction d'un étalon interne ou par une méthode de calibration grâce à des mélanges mécaniques de ces mêmes matériaux. Cette dernière méthode a été réalisée pour la voie 1 mettant en jeu un mélange de zéolithes Beta et Y (chapitre III).

La diffraction des rayons X permet également d'obtenir le rapport molaire Si/Al de la charpente zéolithique. Comme discuté dans le chapitre I-section 1.4.1, la zéolithe Y possède un réseau cubique à face centrée c'est à dire de paramètres de maille $a = b = c$ communément nommé a_0 et d'angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Dans ce cas, ce paramètre est facilement retrouvable à partir de la formule définissant la distance interréticulaire :

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

En 1968, Breck et Flanigen [15] ont relié la valeur de ce paramètre de maille (a_0) au nombre d'atomes d'aluminium par maille élémentaire de la charpente zéolithique (N_{Al}) de zéolithes hydratées de type NaX et NaY en se basant sur 37 solides synthétisés (avec $51 \leq N_{Al} \leq 91$) [16]. L'équation empirique obtenue est :

$$a_0 = 24,191 + 0,00868 N_{Al}$$

Sachant que dans la maille élémentaire d'une zéolithe **FAU**, le nombre total d'atomes de silicium et aluminium ($N_{Si} + N_{Al}$) est égal à 192, il est possible d'écrire :

$$\frac{Si}{Al} = \frac{192 * 0,00868}{a_0 + 24,191} - 1$$

Cette relation empirique se basant donc sur des solides possédant des rapports Si/Al compris entre 1,1 et 2,8. Sachant que dans l'étude de la voie 2 (chapitre IV) les zéolithes Y seront amenées à être désaluminées et échangées en vue d'être testées en catalyse, il a été préférable, dans ce cas, d'utiliser une autre équation, proposée par Fichtner-Schmittler [17], utilisant des solides possédant

des rapports allant de 2,7 à l'infini et étant sous la forme NH_4Y . Cette équation, également empirique, est basée sur 17 échantillons dont le rapport Si/Al a été déterminé par Engelhardt *et al.* [18,19] en prenant la moyenne des rapports obtenus par méthodes RMN, infrarouge et par analyse chimique. Cela donne :

$$a_0 = 24,233 + 0,00890 N_{\text{Al}} \quad \text{avec } N_{\text{Al}} \leq 52$$

Plusieurs auteurs ont comparé les différentes équations disponibles dans la littérature reliant le paramètre de maille a_0 et le rapport molaire Si/Al pour les zéolithes **FAU** [3,16,17]. Dans chaque cas, il faut bien considérer la nature des zéolithes X ou Y utilisées, son cation compensateur ainsi que la gamme de Si/Al couverte pour choisir l'équation la plus adaptée. Durant cette thèse, le choix s'est porté sur l'équation de Breck-Flanigen pour la voie 1 (chapitre III) et de Fichtner-Schmittler pour la voie 2 (chapitre IV) au vu des solides obtenus.

- Informations obtenues

Finalement, cette méthode d'analyse indispensable pour la caractérisation d'espèces cristallines permet de lever le voile sur de nombreux paramètres d'un solide (pas tous détaillés dans cette section). Appliquée à notre problématique, elle nous permet d'obtenir pour les matériaux zéolithiques Y synthétisés :

- la pureté de la phase cristalline
- la cristallinité de l'échantillon
- le rapport molaire Si/Al de la charpente

Cette analyse est donc réalisée de manière quasi-systématique avant toute modification ultérieure sur le solide car il est primordial de vérifier l'obtention de la zéolithe Y pure et parfaitement cristallisée.

2.2. Microscopies électroniques

La visualisation des échantillons par microscopie permet de connaître la morphologie et la taille des cristaux, l'homogénéité de l'échantillon mais également de faire des cartographies pour connaître la localisation et le pourcentage atomique des différents éléments constitutifs de l'échantillon. Les techniques de microscopies électroniques à balayage et en transmission, plutôt complémentaires, sont détaillées ci-dessous.

2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces à des échelles de grossissement allant de x10 à x30 000 en conventionnel, et jusqu'à x500 000 en haute résolution, pour des échantillons de l'ordre du micromètre jusqu'à une dizaine de centimètres.

- Principe de la technique

Un faisceau d'électrons (5-15 kV en moyenne), est projeté par l'intermédiaire de lentilles sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau et l'échantillon génère, entre autres, des électrons secondaires de basse énergie provenant des couches externes des atomes de l'échantillon. Ils sont accélérés vers un détecteur spécifique qui amplifie et convertit l'intensité de ce signal en une image avec contraste. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact et de la topographie de l'échantillon au point considéré. L'échantillon est déposé sur un scotch carbone situé sur un porte-objet fixé sur une platine ce qui permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions. Un jeu de bobines de déflexion permet également de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon pour obtenir une cartographie de la zone balayée, soit une image de la surface des cristaux. Le flux d'électrons incident étant très élevé, il est nécessaire que la surface de l'échantillon soit conductrice afin de pouvoir éliminer une grande partie des électrons incidents par l'intermédiaire du porte-échantillons et avoir un meilleur contraste. C'est pour cela qu'usuellement l'échantillon est métallisé sous vide d'argon par un plasma d'or en amont de l'observation microscopique.

- Appareillage à disposition

Le MEB utilisé appartient au Consortium Lyon-Saint Etienne de Microscopie (CLYM, FED 4092) (**Figure II.3**). C'est un FEI ESEM-XL30 (Philips) utilisé en haut vide avec une pointe FEG. La tension d'accélération usuellement utilisée lors de cette thèse est de 5–10 kV dans le cas d'échantillon métallisé et de 20 kV pour les échantillons sur grilles MET permettant la visualisation par transparence sans effet de charge important.

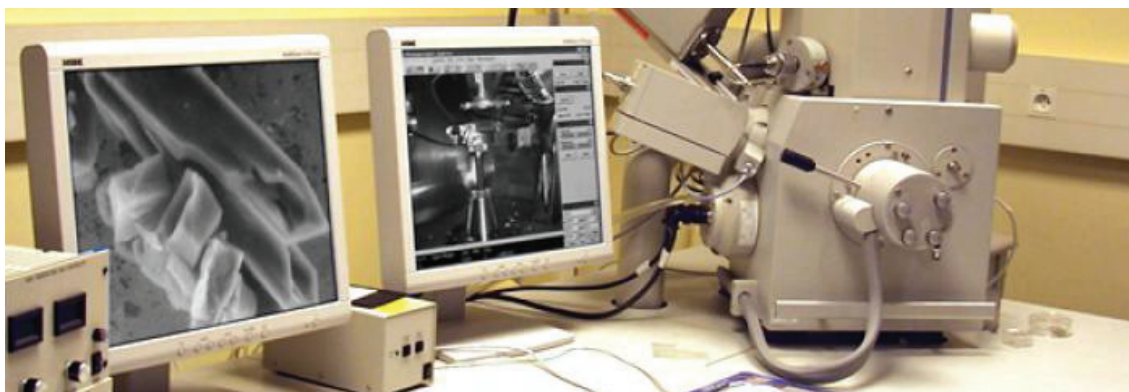


Figure II.3. Photo du MEB FEI ESEM-XL30 mis à disposition par le CLYM après des heures de formation.

- Adaptation à notre problématique

Le MEB est utilisé dans son mode haut vide à pression contrôlée (dit low vacuum) permettant l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar et rendant possible l'examen d'échantillons humides ou isolants sans métallisation préalable. Connaissant notre problématique d'observation de la cavité de cristaux zéolithiques, une technique a été développée pour ne pas voir uniquement la surface des cristaux métallisée mais plutôt leur densité volumique. Une préparation de type microscopie en transmission (voir section 2.2.2) avec dépôt de l'échantillon sur grille de cuivre supportant un film de carbone est réalisée sans métallisation postérieure. Grâce à un travail à haut voltage (20 - 30 kV) il est ainsi possible d'obtenir un contraste différent en fonction de la profondeur et donc de la densité de la couche zéolithique. Cette technique permet de visualiser les cristaux creux à l'échelle du MEB et d'avoir une vue d'ensemble de l'échantillon allant jusqu'à 500 cristaux sur un même cliché.

Durant cette thèse, le MEB a également servi à faire des cartographies d'éléments chimiques sur quelques cristaux. Pour cela, le MEB est équipé d'un détecteur approprié pour faire de la microanalyse X. Cette technique de microsonde électronique (EDX), détaillée dans la section 2.4.2., permet de faire de l'analyse élémentaire locale. Ainsi des cartographies des éléments Si, Al, O, Na et C ont pu être réalisées au besoin du projet. Il ne faut cependant pas oublier que dans le cas de la microscopie à balayage, l'observation se base sur les électrons renvoyés vers le faisceau incident. Ces derniers ne sont pas simplement réfléchis par la surface de l'échantillon mais y pénètrent, avant de ressortir, dans un volume de diamètre de 0,1 à 1 μm appelée poire d'interaction, il est donc difficile de faire une analyse en composition quantitative.

- Informations obtenues

Finalement, cette technique d'observation par microscope à balayage permet :

- de visualiser la morphologie de la surface de l'échantillon si ce dernier est métallisé
- de deviner la macroporosité interne lorsque l'échantillon est déposé sur une grille de MET
- de cartographier les éléments chimiques présents dans les cristaux

2.2.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

- Principe de la technique

Le microscope électronique en transmission utilise un faisceau d'électrons à haute tension, émis par un canon à électrons sous vide. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. Dans le cas du MET, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée dont la résolution peut atteindre 0,2 nanomètre sur un MET de type JEOL 2010. Le contraste traduit à la fois l'absorption des électrons liée à l'épaisseur du matériau et la diffusion cohérente ou incohérente des électrons, liée à sa structure cristallographique. Contrairement aux microscopes optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques.

- Appareillage à disposition

Le microscope à l'IRCELYON, visible sur la **Figure II.4**, est un JEOL 2010 possédant comme source d'émission un monocristal de LaB₆ et opérant à une tension de 200 kV. L'appareillage utilisé pour collecter l'image est une caméra CCD pilotée par le logiciel Digital Micrograph. Le traitement d'images est habituellement réalisé avec le logiciel Image J.

Au niveau de la préparation, l'échantillon est broyé et mélangé dans un mortier avec de l'éthanol anhydre, déposé sur une grille de cuivre recouverte d'un film mince de carbone puis placé sous une lampe chauffante pour une complète évaporation de l'éthanol. Cette procédure permet de déposer une très faible couche d'échantillon sur la grille et évite une superposition des cristaux pouvant rendre l'observation par microscopie délicate.

- Adaptation à notre problématique

Les matériaux synthétisés lors de la thèse sont de l'ordre du micromètre, ce qui est grand pour le MET mais petit pour le MEB. Le MET a donc été utilisé soit à faible grossissement (inférieur à $\times 4000$) pour avoir quelques cristaux entiers par cliché, soit en grossissement beaucoup plus élevé ($> \times 100\,000$) pour étudier l'enveloppe zéolithique des cristaux creux et prendre des clichés du réseau cristallin, assez stable sous le faisceau dans le cas de la zéolithe Y. Le MET est également utilisé pour calculer la dispersion de particules métalliques dans les catalyseurs. Pour chaque catalyseur plus de



Figure II.4. Photo du MET JEOL 2010 disponible à l'IRCELYON.

400 particules étaient considérées pour prétendre à une estimation fiable du diamètre moyen des particules et de la dispersion associée (basée sur le modèle d'un octaèdre tronqué).

- Informations obtenues

Finalement, cette technique d'observation par microscopie en transmission permet :

- de visualiser la morphologie des cristaux et notamment leur taille et épaisseur
- de voir les franges du réseau cristallin dépendant de la zéolithe étudiée
- de calculer le diamètre moyen et la dispersion des particules métalliques

Concernant l'étude des particules métalliques, de platine dans cette thèse, une distribution de 400 particules minimum est tout d'abord relevée grâce au logiciel de traitement d'images ImageJ. Ensuite, chaque distribution de taille est modélisée en utilisant une loi normale centrée sur le diamètre moyen pondéré en nombre d_{10} (défini comme $d_{NW} = \sum n_i d_i / \sum n_i$ avec n_i le nombre de particules de diamètre d_i) et de largeur correspondante à l'écart-type expérimental. Le diamètre moyen pondéré en surface d_{32} (défini comme $d_{SW} = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$) est ensuite estimé à partir de la distribution en taille. Fondamentalement, d_{SW} représente la taille d'une particule qui a le même rapport volume sur surface que la distribution entière. Ce diamètre moyen a été choisi comme grandeur d'intérêt durant cette étude car il est inversement proportionnel à la surface spécifique du métal.

Par la suite, la dispersion des nanoparticules métalliques, représentant la fraction de métal exposée, est calculée comme étant le pourcentage d'atomes de surface parmi la quantité totale d'atomes de métal présent. Cette dispersion peut être estimée à partir du diamètre d_{SW} en utilisant un modèle d'un cuboctaèdre et une méthode de calcul selon la technique de Van Hardeveld et Hartog [20]. Sans rentrer dans les détails de calculs disponibles dans l'article, en considérant que les atomes de platine sont sphériques et que la distance entre deux centres d'atomes est de 0,2775 nm, il est possible de calculer le nombre (m) d'atomes de platine sur une arête du cuboctaèdre, fonction du diamètre moyen d'une particule estimé par microscopie (d_{SW}) (**Figure II.5**). Ce nombre m et le modèle permettent ensuite d'estimer le nombre d'atomes aux différents endroits du cuboctaèdre (sur les bords, les nœuds, les terrasses, la surface, etc.) et donc la dispersion.

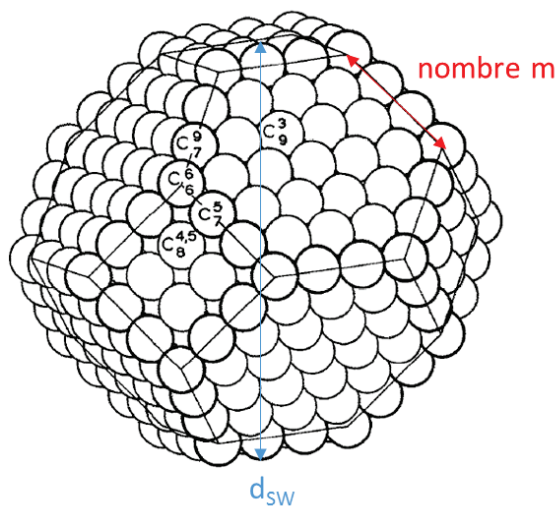


Figure II.5. Représentation d'un cuboctaèdre avec $m = 4$ [20].

2.3. Etude de l'adsorption

La manométrie d'adsorption est une technique importante dans le cadre de l'étude de matériaux zéolithiques pour étudier leurs propriétés d'adsorption reliées à leur texture, en particulier leur porosité.

2.3.1. Adsorption de diazote

- Principe de la technique

Cette technique est basée sur l'allure de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote : cette courbe représente l'ensemble des états d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée, pour des pressions comprises entre zéro et la pression de vapeur saturante de la substance adsorbable. Le tracé d'une isotherme d'adsorption-désorption nécessite de mesurer la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre de l'adsorbable gazeux. Pour cela le solide à étudier, préalablement dégazé (afin de libérer au mieux la porosité), est placé dans une cellule de mesures de volume connu. La pression d'azote introduite dans le doseur est mesurée (p_I), puis le gaz est introduit dans la cellule d'adsorption.

La pression diminue progressivement du fait de l'adsorption de certaines molécules d'adsorbat dans la porosité du solide. Lorsque la pression ne varie plus, celle-ci est mesurée (p_F). Pour chaque dose d'azote introduite, la quantité de gaz adsorbée peut être calculée à partir des valeurs p_I et p_F , de la température de la cellule et du volume dans lequel se trouve le gaz ; habituellement appelé "volume mort". Cette méthode est alors basée sur l'introduction d'une succession de doses d'azote permettant de tracer l'isotherme d'adsorption point par point, en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable et de sa pression saturante, à la température considérée (77 K pour N_2).

Au cours des différentes mesures, les pores vont se remplir successivement des plus petits au plus gros et la pression va augmenter jusqu'à une valeur limite notée p_0 qui est la pression de vapeur saturante de l'azote gazeux à 77 K. Au-delà de cette pression l'azote commencerait à se liquéfier. C'est la phase d'adsorption. Elle est suivie d'une phase de désorption, qui est étudiée selon un principe tout à fait similaire mais cette fois, la pression diminue de p_0 jusqu'à être nulle et les pores vont se vider dans le sens inverse, c'est-à-dire des plus gros aux plus petits.

- Appareillage à disposition

L'appareil utilisé est un Belsorp-mini (BEL Japan) possédant trois ports de mesures permettant d'analyser jusqu'à trois échantillons en parallèle. Au préalable, 50-80 mg d'échantillons sont calcinés puis placés dans la cellule de mesures. Cette dernière est placée sur un Belprep (BEL Japan) permettant un dégazage à 300 °C sous vide secondaire pendant une nuit. Cette étape de prétraitement permet de libérer les pores de toutes impuretés ou traces d'eau. Ensuite la cellule est placée sur l'appareil de mesures et la méthode est adaptée en fonction de l'adsorbant et l'adsorbat.

- Adaptation à notre problématique

Les matériaux étudiés lors de ce travail sont microporeux voire mésoporeux. En étudiant les isothermes, de nombreuses caractéristiques texturales peuvent être déterminées grâce à différents protocoles tirés de la littérature : [21–23]

- le volume microporeux ; bien qu'usuellement calculé à l'aide du t-plot [24], nous avons volontairement choisi de le calculer comme étant le volume à partir duquel la pente de l'adsorption est inférieure à $10^3 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$. En effet, nos matériaux pouvant contenir des petits mésopores, la méthode du t-plot ne permet pas de les discriminer convenablement des micropores. Il est à noter que le volume adsorbé est donné en volume d'azote gazeux adsorbé (exprimé en $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$). Pour toute utilisation ultérieure il est donc nécessaire de le convertir en volume d'azote liquide (en cm^3/g) grâce au facteur de densité de l'azote (en L/g) avec la relation :

$$D = \frac{V_m(\text{STP})}{d_{N_2(\text{liq})} M_{N_2}}$$

Soit $D = 1,549 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{g}$ pour le diazote

Avec D : facteur de densité (dm^3/g)

V_m : volume molaire du diazote gazeux aux conditions standards de pression et température (STP) (cm^3/mol)

$d_{N_2(\text{liq})}$: densité de l'azote liquide

M_{N_2} : masse molaire du diazote (g/mol)

- la surface spécifique qui est la surface totale (interne et externe) accessible à la molécule d'azote. Elle est calculée à partir de la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) [25] et est appelée par extension la surface BET.

Cette méthode théorique permet de calculer cette surface à partir du volume d'azote adsorbé à la pression où une monocouche est complètement formée sur la surface totale. Pour déterminer cette pression clef, Brunauer, Emmett et Teller ont développé un modèle permettant d'abord de mesurer le volume d'azote adsorbé lorsque la monocouche est complète, puis la surface spécifique. Les hypothèses sur lesquelles est basée cette théorie sont valables uniquement sur un domaine de pressions relativement faibles, d'autant plus lorsque la distribution de taille des pores est large. Des tests [21] permettant de vérifier la cohérence des résultats obtenus par application de la loi BET nous ont permis de fixer le domaine d'étude à des pressions $p/p_0 < 0,1$ pour chaque analyse BET.

- le volume poreux total qui correspond au volume total des pores accessibles aux petites molécules de diazote. Il est déduit de la courbe de désorption à une pression relative p/p_0 de 0,90, pression relative à laquelle on considère que tous les pores intra-cristallins sont remplis sans que l'on prenne en compte les molécules adsorbées entre les grains de zéolithe.

- Informations obtenues

Finalement, en étudiant les isothermes, de nombreuses caractéristiques texturales peuvent être déterminées et quelques-unes ont particulièrement été d'intérêts pendant ce travail :

- le volume microporeux (cm^3/g)
- la surface BET (en m^2/g)
- le volume poreux total (cm^3/g)
- la morphologie des mésopores, déterminée grâce à la forme de l'hystérèse

2.3.2. Adsorption d'hydrocarbures

- Principe de la technique

La technique est identique à celle d'adsorption du diazote à l'exception près que la molécule à adsorber peut être un liquide. Dans ce cas, l'adsorbat est placé dans un réservoir appelé bulleur et c'est la vapeur, dont la quantité est directement reliée à la pression de vapeur saturante de la molécule, qui va être envoyée dans la cellule de mesures. Une simple modification de la sensibilité des vannes du manifold est alors nécessaire pour jauger au mieux les doses de vapeur à envoyer. La température de travail est généralement la température ambiante.

- Appareillage à disposition

L'appareil utilisé est un Belmax de la société BEL Japan, de la même série que le Belmini mais permettant l'adsorption de nombreux autres adsorbats (eau, hydrocarbures, etc.). La préparation de l'échantillon est identique à celle de la partie précédente.

- Adaptation à notre problématique

Dans notre cas, il est intéressant de disposer des isothermes d'adsorption aux températures de tests catalytiques. Une méthode a alors été développée pour adsorber ces molécules à la température de travail (aux environs de 100 °C). Des isothermes d'adsorption à plusieurs températures permettent de déduire les chaleurs d'adsorption de la molécule cible dans nos matériaux grâce à la constante de Henry. La contrainte de cette technique est de garder le bulleur à la température des vannes du manifold (40 °C) pour éviter un risque de condensation de la vapeur dans les lignes. A chaque test, un contrôle est donc réalisé pour s'assurer que le bulleur reste aux alentours de 30 °C. Ceci implique que la pression maximale atteinte lors de l'étude d'adsorption est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à 30 °C ($P_{vsat}(30\text{ °C})$) et non celle à la température de travail (plus élevée). Par exemple, pour l'adsorption de l'isooctane à 150 °C, la pression maximale atteinte sera de $(P_{vsat}(30\text{ °C})/P_{vsat}(150\text{ °C})) = 0,024$ fois la $P_{vsat}(150\text{ °C})$; pour le mésitylène, très peu volatil, ce sera 0,0065 fois la $P_{vsat}(150\text{ °C})$ nous empêchant d'obtenir des informations pertinentes car trop peu de molécules seront adsorbées à la pression maximale atteignable par l'appareillage. Un autre inconvénient à prendre en compte est la réactivité de l'hydrocarbure sous température dans une zéolithe acide. En effet, des phénomènes de craquage peuvent avoir lieu pouvant induire un changement de la taille et de la morphologie des pores par déposition de coke, de la quantité de moles adsorbée et surtout de la capacité d'adsorption.

- Informations obtenues

Finalement, après avoir tenu compte des différents inconvénients que cette méthode induit, elle est tout de même très intéressante et peut fournir :

- la capacité d'adsorption d'un adsorbat dans nos matériaux à 30 °C
- la chaleur d'adsorption d'un adsorbat dans nos matériaux
- le taux de couverture d'un adsorbat dans nos matériaux à température de test catalytique
- une première indication sur la diffusion effective de l'adsorbat au sein du matériau (grâce à la mesure du temps mis pour arriver à l'équilibre après l'envoi d'une dose)

2.4. Analyses élémentaires

2.4.1. Analyse chimique (ICP-OES)

- Principe de la technique

La spectrométrie de masse à plasma induit (ICP) mesure les radiations émises par les atomes excités ou ionisés. Le rayonnement émis est spécifique à un élément donné et son intensité proportionnelle à sa concentration. Pour être excité, l'échantillon est nébulisé sous argon puis injecté dans une torche plasma pouvant atteindre des températures de 8000 °C. A une température aussi élevée, toute substance à analyser subit une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. Elle peut alors être détectée et quantifiée avec un spectromètre à émission optique (OES) analysant la lumière émise par les ions excités. Chaque élément émet des longueurs d'ondes caractéristiques et leurs intensités, confrontées à une calibration externe, permettent de remonter aux concentrations élémentaires (du millième de ppm au pourcentage massique). Les seuls éléments ne pouvant pas être mesurés par cette méthode sont H, C, O, N et les halogènes car ils possèdent une énergie d'ionisation trop haute et ne sont que partiellement ionisés par le plasma.

- Appareillage à disposition

Le spectromètre d'émission optique à plasma disponible à l'IRCELYON est un ACTIVA de marque Horiba Jobin Yvon. Il couvre le domaine spectral 160-800 nm. Les longueurs d'ondes d'émission plasma des éléments étudiés sont récapitulées dans le **Tableau II.4.**

Tableau II.4. Longueurs d'ondes utilisées pour les éléments cibles.

Eléments	Si	Al	Na	Pt
Longueurs d'ondes (nm)	212,41	396,15	589,59	214,42
	251,61	394,40		265,95
	252,85	309,27		306,47

Dans le cas d'échantillons contenant des matières en suspension ou pour des solides, une mise en solution est nécessaire. Pour cela, des solutions acides sont utilisées. Pour l'aluminium, le platine et le sodium, l'échantillon est attaqué dans un bécher par un mélange de H₂SO₄, HNO₃, HCl et HF. Pour le silicium, l'échantillon est attaqué par fusion dans des creusets de Pt-Au avec du tétraborate de lithium jusqu'à 1100 °C puis est repris avec du HCl à 20 % pour une totale dissolution.

- Informations obtenues

Pour notre travail, il est important de disposer des :

- pourcentages massiques de Si et Al dans nos matériaux, pour suivre les conséquences des étapes de traitement sur la composition

- rapport molaire Si/Al global dans notre échantillon
- pourcentage massique de métal dans un catalyseur

2.4.2. Analyse avec une microsonde électronique (EDX)

- Principe de la technique

La microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX) permet d'analyser la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X des éléments en présence. Lorsque le faisceau d'électrons incident interagit avec l'échantillon à analyser, des électrons des niveaux de cœur sont éjectés. L'atome ainsi ionisé va se désexciter par une transition d'un électron d'un niveau externe vers la lacune. L'énergie disponible est libérée par l'émission d'un photon X d'énergie $h\nu$ (ou d'un électron d'Auger) caractéristique de la transition et donc de l'atome concerné. Le nombre de photons est quant à lui proportionnel à la concentration massique de l'élément. Le spectre EDX représente ainsi le nombre de photons détectés en fonction de leur énergie en eV.

Dans le cas du MET, le faisceau incident fait 5-10 nm et en passant à travers l'échantillon, fait générer ces photons X. L'analyse est quasi-ponctuelle < 20 nm car associée à la diffraction.

Pour le MEB, l'émission X provient d'un volume d'interaction électrons-échantillon appelé poire de diffusion. Sa dimension de l'ordre $1 \mu\text{m}^3$ et sa forme dépendent de l'énergie primaire et de la densité de l'échantillon.

- Appareillage à disposition

Le MEB FEI XL30 et le MET JEOL 2010 sont équipés de spectromètres à sélection d'énergie de chez Oxford Instruments. L'appareil EDX installé sur le MEB possède un détecteur à dérive de silicium (Silicon Drift Detector, SDD) piloté par le logiciel AZtec. Pour le MET c'est un détecteur composé d'une diode Si dopée au Li montée sur un doigt refroidi à l'azote liquide (Link ISIS) permettant d'obtenir une très bonne résolution. Les données sont exploitées grâce au logiciel INCA.

- Informations obtenues

L'analyseur EDX disponible sur le MET peut fournir précisément la constitution d'une partie de l'échantillon en pourcentage massique et à l'échelle nanométrique. En effet, la résolution est nettement meilleure que sur un MEB et le travail sur échantillons minces permet une analyse plus aisée. En revanche, le taux de comptage est faible et il est souvent à craindre des évolutions des concentrations en cours d'analyse, sous l'impact du faisceau de haut voltage. Le quantitatif nécessite donc un contrôle de la préparation.

Quant à l'analyseur sur le MEB, il apporte une vision plus globale et permet d'enregistrer des cartographies 2D, des lignes de profils réalisées sur un cristal ou une analyse classique sur un point. Il ne faut pas oublier que dans ce cas, la plage analysée est de l'ordre du micromètre-cube pour des

échantillons épais, indépendamment du diamètre du faisceau d'électrons et ceci à cause de la diffusion des électrons dans le matériau et le grand libre parcours moyen des X.

Finalement, on obtient :

- pourcentage atomique en Si, Al, O et Na
- profil de concentration dans le cristal

2.4.3. Analyse de surface : l'XPS

La spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) sert à déterminer la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur approximative de 1 à 10 nm grâce à l'analyse quantitative de la nature des atomes en présence ainsi que de l'information chimique associée (notamment le degré d'oxydation). Alternativement, l'analyse XPS peut servir au profilage en profondeur par abrasion de couches fines en quantifiant les éléments du niveau de matrice comme fonction de profondeur.

- Principe de la technique

Le procédé, présenté sur la **Figure II.6**, travaille en irradiant un échantillon de rayons X monochromatiques, cet apport d'énergie, pour peu qu'il soit suffisant, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique E_c . Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent.

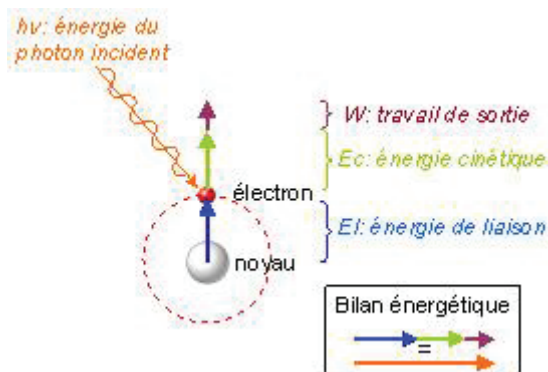


Figure II.6. Principe de la technique XPS et bilan énergétique.

Les électrons atteignent ensuite la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques. La relation $E_l = h\nu - E_c - W$ permet de déterminer l'énergie de liaison E_l des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent (**Figure II.6**). Tous les éléments, exceptés l'hydrogène et l'hélium, sont détectables.

- Appareillage à disposition

Les analyses XPS sont réalisées à l'IFPEN sur un spectromètre ESCA KRATOS Axis Supra utilisant la radiation $K\alpha$ de l'aluminium ($h\nu = 1486,6$ eV) comme source X avec une puissance d'excitation de 15 kV x 10 mA. La surface d'analyse est de 700 x 300 μm^2 . Les échantillons sont déposés tel quel sur

un support, sans mis en forme préalable et à l'air. Six prises d'essai sont effectuées pour vérifier la répétabilité des mesures.

- Adaptation à notre problématique

Dans notre cas, nous nous intéressons au rapport Si/Al de surface de nos échantillons. Cela permet notamment d'établir s'il existe un gradient de composition au sein des cristaux pouvant expliquer une dissolution préférentielle du cœur ou toute autre hypothèse géométrique. Les bandes utilisées pour calculer le pourcentage atomique de chaque élément, par intégration des aires sous les bandes, sont Si2s, Al2p, Na1s, O1s, Pt4f et C1s. Deux informations cruciales pour notre problématique sont à prendre en compte : tout d'abord, pour des concentrations relatives en aluminium inférieures à 1 %, l'incertitude augmente fortement du fait d'un faible signal et du bruit important. Ensuite, le carbone visible sur les analyses provient du CO₂ présent dans l'air car l'analyse est réalisée à l'air, ce dernier n'est donc absolument pas représentatif de l'échantillon.

- Informations obtenues

Cette technique, complémentaire de bien d'autres, permet d'obtenir :

- le rapport Si/Al global de surface (profondeur 5–10 nm)
- le pourcentage atomique de sodium de surface, grandeur comparée avec celle de l'analyse ICP-OES pour information
- le pourcentage atomique de platine de surface

2.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique très utile en complément de la diffraction des rayons X. En effet, alors que la diffraction des rayons X fournit des informations sur l'arrangement des atomes à longue distance, la RMN du solide permet d'obtenir des informations sur l'environnement proche des atomes.

- Principe de la technique

Dans les liquides, les mouvements browniens entraînent des réorientations très rapides de molécules de sorte que seule la moyenne des interactions prise sur l'ensemble des orientations est mesurée. Dans les solides, ce n'est pas le cas puisque les mouvements des molécules sont souvent beaucoup plus lents que la mesure du signal RMN. Les signaux de poudres possiblement très larges si le milieu est fortement anisotrope, se superposent, rendant la séparation d'espèces chimiques en fonction de leur déplacement chimique complexe. Dans l'expression globale de l'hamiltonien qui regroupe les termes des composantes magnétiques, le couplage dipolaire et l'anisotropie du déplacement chimique responsables de l'élargissement de bandes contiennent une interaction

angulaire en $3\cos^2\theta-1$ où θ représente l'angle entre le champ magnétique statique et les dipôles. Faire tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de $54,74^\circ$ (solution de l'équation $3\cos^2\theta-1 = 0$) par rapport au champ magnétique B_0 permet ainsi de moyenniser cette interaction à zéro et d'obtenir des spectres mieux résolus.

- Appareillage à disposition

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Avance III 500WB (Bruker) avec un champ magnétique B_0 de 11,7 T pour une analyse RMN du solide. Les échantillons sont placés dans un rotor en zircone de 4 mm de diamètre tournant à une vitesse de 10 kHz. Les noyaux étudiés ainsi que les paramètres d'acquisitions sont récapitulés dans les **Tableau II.5** et **Tableau II.6**.

Tableau II.5. Caractéristiques des différents noyaux étudiés en RMN du solide.

Isotope	Spin	Abondance naturelle (%)	Rapport gyromagnétique γ ($10^6 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Fréquence de résonance ν (MHz) pour $B_0 = 11,7 \text{ T}$
^{29}Si	1/2	4,7	53,19	99,1
^{27}Al	5/2	100	69,76	129,9

Tableau II.6. Paramètres acquisitions des spectres RMN effectués sur des échantillons solides.

Isotope	Référence	Vitesse de rotation (Hz)	Durée de l'impulsion (μs)	Angle correspondant (rad)	Temps de recyclage (s)
^{29}Si	TMS ^a	10 000	4	$\pi/3$	100
^{27}Al	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$	10 000	1	$\pi/12$	1

^a Tétraméthylsilane

- Adaptation à notre problématique

La technique de l'angle magique a notamment permis de discriminer les noyaux de silicium tétra-coordinés en fonction de leurs différents voisins. Comme l'a montré Klinowski [26], les spectres RMN du solide du noyau ^{29}Si des zéolithes sont constitués de 1 à 5 signaux distincts correspondant quantitativement aux noyaux de silicium tétra-coordinés en fonction de leurs différents voisins allant de 0 à 4 aluminiums ($\text{Si}(n\text{Al})$, $0 \leq n \leq 4$) (**Figure II.7**).

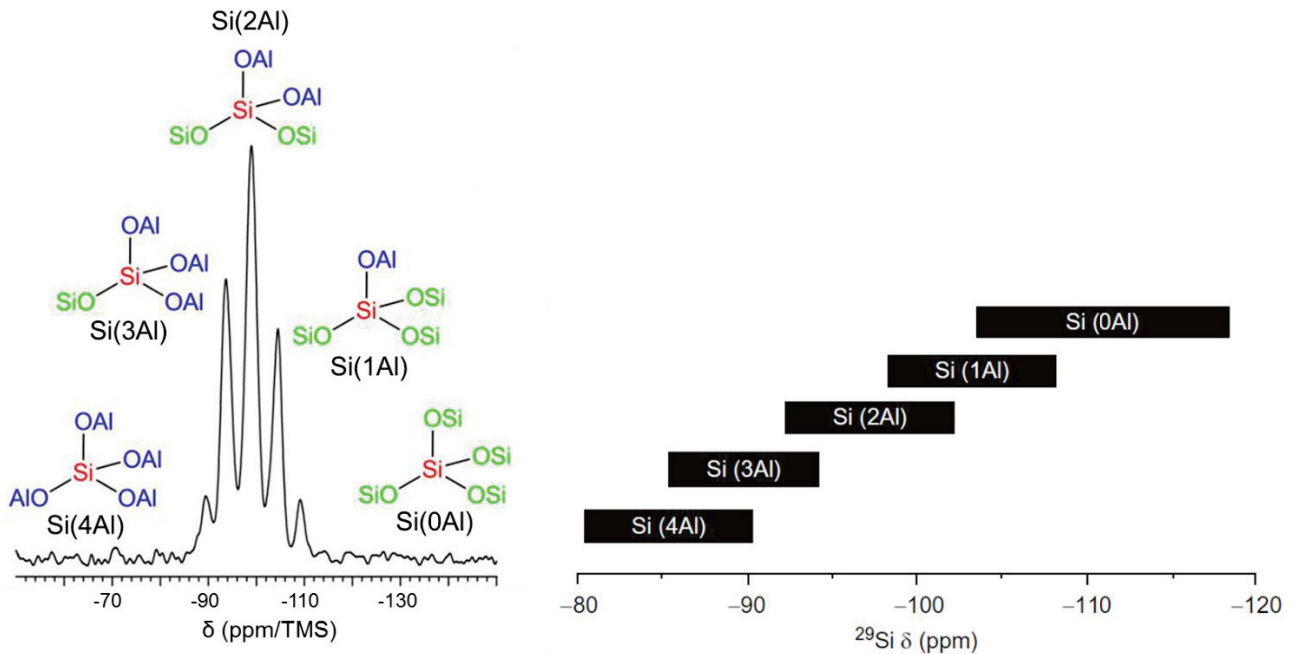


Figure II.7. Exemple d'un spectre RMN du solide du noyau de silicium-29 d'une zéolithe Y possédant un rapport Si/Al proche de 2 et l'attribution de ses signaux (gauche) et ordre de grandeur des déplacements chimiques des espèces Si(nAl) pour les zéolithes (droite) [26,27].

Quand un spectre contient plus d'un signal, qu'il est correctement interprété au niveau des unités de Si(nAl) et qu'aucune liaison Al-O-Al n'est présente, il est alors possible de calculer le rapport silicium sur aluminium de la charpente zéolithique par simple décomposition du spectre ^{29}Si . En effet, en l'absence de liaisons Al-O-Al l'environnement de chaque atome d'aluminium est Al(4Si). Chaque liaison Si-O-Al incorpore alors 1/4 d'un atome d'aluminium lié 4 fois et au global on a n/4 atomes Al par Si(nAl). Le rapport Si/Al dans un réseau zéolithique est alors :

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{RMN}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{\text{Si}(n\text{Al})}}$$

où $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ est l'intensité du signal RMN attribuable à une unité Si(nAl) ($0 \leq n \leq 4$)

La RMN du solide du noyau d'aluminium-27 est également très intéressante pour l'étude des zéolithes. En effet, les aluminiums présents dans le réseau zéolithique sont tétra-coordinés (Al^{IV}) tandis que les aluminiums extra-réseau seront penta- (Al^{V}) ou hexa-coordinés (Al^{VI}). Chacune de ces espèces sortant à des déplacements chimiques distincts étant de 60, 30 et 0 ppm, respectivement, (**Figure II.8**), il est alors possible de suivre le degré de désaluminatation d'une zéolithe en mesurant la surface relative de chacun des pics.

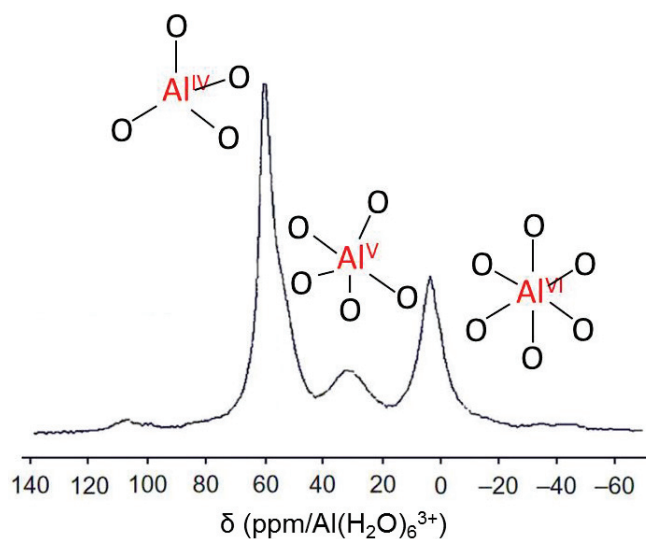


Figure II.8. Exemple d'un spectre RMN du solide du noyau d'aluminium-27 d'une zéolithe USY (désaluminée par méthode de « steaming ») et l'attribution de ses signaux. Ces atomes d'aluminium étant tous de degré d'oxydation +III, l'exposant indiqué représente leur indice de coordination. NB : spectre reproduit de la référence [28].

- Informations obtenues

Cette technique a été utilisée pour obtenir des informations :

- sur la structure du matériau (rapport Si/Al)
- sur la façon dont l'aluminium est incorporé au sein du matériau (dans la charpente zéolithique ou en extra-réseau) et les proportions associées.

2.6. L'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, dite FTIR, est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Au lieu d'enregistrer directement la quantité d'énergie absorbée lors du balayage de la lumière infrarouge (spectromètre conventionnel à monochromateur), le rayon IR passe à travers un interféromètre puis le signal résultant subit une transformée de Fourier pour obtenir le spectre IR rapidement, avec une meilleure résolution et un bon rapport signal/bruit. En fonction du mode de préparation de l'échantillon, du montage de l'appareillage et du faisceau émergent observé, la technique se décline en plusieurs modes : en transmission, à réflectance totale atténuée (ATR), à réflectance spéculaire ou à réflectance diffuse (DRIFT).

2.6.1. FTIR en transmission

- Principe de la technique

La FTIR en transmission travaille grâce au faisceau infrarouge transmis. Lorsque les rayons IR traversent l'échantillon, certains sont absorbés par l'échantillon, tandis que d'autres le traversent.

Le signal qui en résulte au niveau du détecteur est un spectre qui représente une empreinte moléculaire de l'échantillon en fournissant donc des informations structurales. L'échantillon peut être sous forme solide, liquide ou gazeux.

- Appareillage à disposition

1. Analyse de gaz en sortie

Les effluents sortant du réacteur sont analysés en utilisant une cellule à gaz thermostatée de PIKE Technologies de longueur optique de 10 cm, possédant deux fenêtres en BaF₂ puis connectée à un spectromètre Tensor 27 FTIR (Bruker) équipé d'un détecteur au sulfate triglycine deutéré (DTGS). La cellule est usuellement utilisée à une température de 60 °C mais elle peut aller jusqu'à 300 °C s'il est nécessaire d'éviter la condensation d'espèces gazeuses à haut poids moléculaire. Les spectres sont enregistrés avec une résolution de 4 cm⁻¹ et en accumulant 64 scans. Les gaz analysés proviennent de la réaction d'hydrogénation du cyclohexène dont les conditions sont développées dans le chapitre V.

2. Analyse des sites acides par adsorption de pyridine

Pour cette application, le spectromètre utilisé est un Nexus 1 (ThermoOptek Nicolet) en mode transmission via une cellule d'adsorption et équipé d'un détecteur au sulfate triglycine deutéré (DTGS). Les spectres sont enregistrés avec une résolution de 4 cm⁻¹ et en accumulant 64 scans. Avant d'être soumis à une atmosphère saturée en pyridine, l'échantillon est prétraité pendant 10 h à 450 °C sous vide secondaire suivi d'une redescente en température jusqu'à 150 °C. Le spectre de référence sera pris à ce moment-là. L'adsorption de pyridine se fait ensuite pendant 10 min à 150 °C, puis la thermodésorption sous vide à 150 °C pendant 2h puis à 250, 350 et 450 °C pendant 1 h pour chaque palier. Chaque spectre est pris à température ambiante en descendant la cellule pyridine vers le détecteur du spectromètre IR.

- Adaptation à notre problématique

Au cours du projet de thèse, la méthode FTIR en transmission a été utilisée à deux reprises :

1. pour analyser des gaz en sortie d'un réacteur sur test catalytique modèle

Dans ce cas, le gaz à analyser est transféré dans une chambre scellée et exposé à une source IR pulsée. Dès que le gaz absorbe le rayonnement IR, l'atténuation est détectée en utilisant un détecteur approprié. Cela permet notamment le suivi d'une réaction chimique et l'analyse des composés après réaction.

2. pour analyser un solide qui a été préalablement saturé en pyridine

La pyridine permet de sonder les sites acides d'une zéolithe (Brønsted et Lewis) par adsorption puis désorption de cette molécule sur les sites. Grâce à l'infrarouge il va être possible de quantifier le nombre d'ions pyridiniums (bande à 1545 cm⁻¹) ou de pyridines coordonnées avec un site de Lewis

(bande à 1450 cm^{-1}) par gramme de zéolithe. Pour cela l'échantillon, de masse connue, est pastillé et le faisceau infrarouge passe à travers cette pastille pour mesurer, en fonction de la température de désorption, le comportement des sites.

- Informations obtenues

1. Analyse de gaz en sortie

- Espèces et proportions relatives en sortie de réacteur
- Conversion de la réaction chimique mise en jeu

2. Analyse d'un solide avec thermodésorption de pyridine

- Nombres de sites acides de Brønsted et de Lewis présents dans la charpente zéolithique (aluminium de réseau)
- Force des sites acides (fonction de la température de désorption)

2.6.2. FTIR à réflectance diffuse (DRIFTS)

- Principe de la technique

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflectance diffuse (DRIFTS) utilise les faisceaux émergents réfléchis. Expérimentalement, un faisceau infrarouge est concentré vers un creuset en céramique rempli d'un mélange d'échantillon et d'une matrice IR transparente (KBr, SiC). Le rayonnement IR interagit avec les particules puis est réfléchi par leurs surfaces, amenant la lumière à se diffuser ou à se disperser à mesure qu'elle se déplace dans l'échantillon. La réflectance diffuse est le résultat de la pénétration du rayonnement incident dans une ou plusieurs particules d'échantillon et de la dispersion ultérieure de la matrice d'échantillons. Le miroir de sortie dirige ensuite cette énergie dispersée vers le détecteur du spectromètre. Le détecteur enregistre le faisceau IR altéré sous forme d'un signal d'interférogramme, qui est ensuite utilisé pour générer un spectre. Généralement, un fond est acquis grâce à la cellule DRIFT remplie uniquement de la matrice IR. Des données qualitatives et quantitatives peuvent être collectées avec une préparation d'échantillons adaptée. Cependant, en raison de la longueur du trajet optique pouvant varier dans la chambre de la cellule, la FTIR en transmission est préférable à la réflectance diffuse pour les données quantitatives.

- Appareillage à disposition

Les mesures DRIFTS sont réalisées à pression ambiante avec une cellule DRIFT haute température de chez Spectra-Tech équipée de fenêtres en KBr (**Figure II.9**). La cellule a été modifiée pour éliminer le risque de by-pass au niveau du lit d'échantillon en ajoutant du scotch en téflon entre la base métallique et le creuset en céramique. Le spectromètre Tensor 27 FTIR (Bruker) utilisé est équipé d'un détecteur au tellure de mercure-cadmium (MCT) refroidit avec de l'azote liquide.

L'intérieur du creuset est rempli par du carbure de silicium (SiC) puis une fine couche de poudre d'échantillon (environ 2-3 mg). Usuellement, les spectres sont enregistrés grâce au logiciel OPUS avec une résolution de 4 cm^{-1} et en accumulant 64 scans.

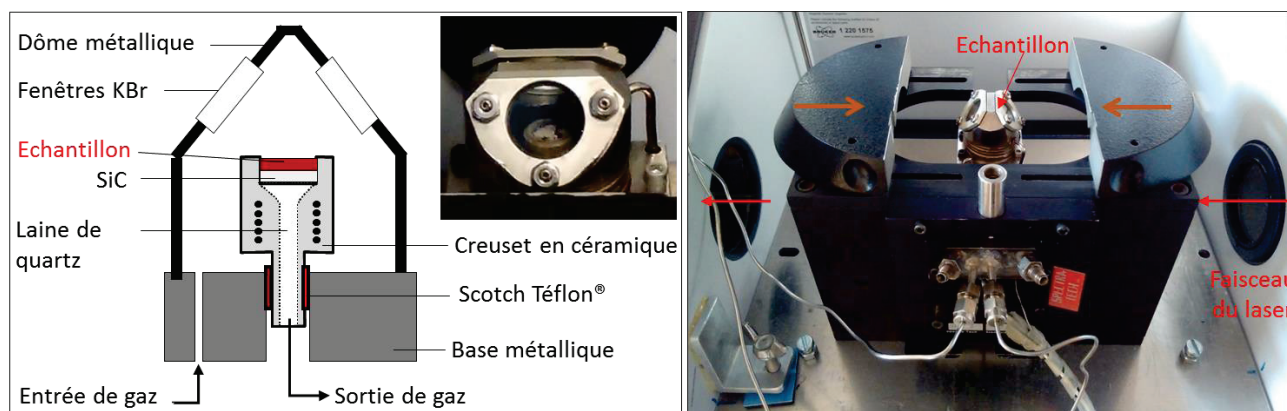


Figure II.9. Schéma et photo de la cellule DRIFTS utilisée (gauche) ainsi qu'une photo du dispositif entier (droite).

- Adaptation à notre problématique

Au niveau théorique, la réflexion diffuse est un phénomène complexe car il faut décrire la propagation de la lumière à travers un matériau inhomogène. Seules des descriptions approximées existent et le modèle le plus utilisé est celui développé par Kubelka et Munk [28]. Cependant, dans notre travail, nous avons choisi de reporter les spectres DRIFTS comme étant le logarithme de l'inverse de la réflectance de l'échantillon ($\log(1/R)$) en fonction du nombre d'ondes. Cette pseudo-absorbance donne une meilleure représentation des intensités des bandes vis-à-vis du recouvrement de la surface que celle donnée par la fonction Kubelka–Munk plutôt utilisée dans le cas de milieux fortement absorbants tels que les oxydes.

- Informations obtenues

Cette technique a été utilisée durant cette thèse pour différents buts :

- estimer la quantité relative des silanols des matériaux zéolithiques en fonction de leur morphologie et des traitements subis
- étudier la capacité d'adsorption de certains échantillons
- déduire la longueur de diffusion des matériaux par différenciation de morphologie

2.7. Test catalytique : hydroisomérisation du n-C₁₆

Les tests catalytiques d'hydroisomérisation du n-hexadécane ont été effectués à l'IFPEN sur une unité d'expérimentation à haut débit (EHD) permettant l'évaluation de 16 réacteurs en parallèle. Ces tests ont pour but de déterminer l'activité catalytique des matériaux creux synthétisés et de la comparer à celles de leurs homologues pleins et des solides de référence.

- Appareillage à disposition

L'analyse des gaz en sortie s'effectue in-situ grâce à des chromatographes en phase gazeuse équipés de colonnes capillaires de faible polarité et d'un détecteur à ionisation de flamme. Pour chaque température, deux analyses GC sont réalisées pour s'assurer de la stabilité du catalyseur entre les mesures.

- Informations obtenues

Ce test catalytique a été utilisé durant cette thèse dans l'optique de comparer les performances catalytiques des nouveaux matériaux creux synthétisés avec leurs homologues pleins et des solides de référence. Une diminution de la longueur caractéristique du matériau induite par la création de cavités devrait améliorer la diffusion et donc l'accès aux sites actifs rendant meilleur l'activité catalytique. Mais ceci à condition que la réaction se passe en profondeur et que la globalité des cristaux participe à la catalyse. Ce test utilisant une longue chaîne d'alcane linéaire a donc été très utile pour discuter de ces différents points.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Klein, H.; Kirschhock, C.; Fuess, H. Adsorption and Diffusion of Aromatic Hydrocarbons in Zeolite Y by Molecular Mechanics Calculation and X-Ray Powder Diffraction. *The Journal of Physical Chemistry* 1994, 98 (47), 12345–12360.
- [2] A. Kaduk, J.; Faber, J. Crystal Structure of Zeolite Y as a Function of Ion Exchange. *The Rigaku Journal* 1995, 12 (2), 14–34.
- [3] Lutz, W. Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. *Advances in Materials Science and Engineering* 2014, 1–20.
- [4] Sanz, J.; Fornés, V.; Corma, A. Extraframework Aluminium in Steam- and SiCl₄-Dealuminated Y Zeolite. A ²⁷Al and ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance Study. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 1988, 84 (9), 3113–3319.
- [5] Al-Zaidi, B. Y.; Holmes, R. J.; Garforth, A. A. Study of the Relationship between Framework Cation Levels of Y Zeolites and Behavior during Calcination, Steaming, and *N*-Heptane Cracking Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, 51 (19), 6648–6657.
- [6] Schwarz, J. A.; Contescu, C.; Contescu, A. Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chemical Reviews* 1995, 95 (3), 477–510.
- [7] Quiñones, L.; Martínez-Iñesta, M. M. Effect of the Precursor and Reduction Methods on the Synthesis of Supported Pt Nanostructures in Zeolite Mordenite. *Journal of Materials Science* 2011, 46 (22), 7289–7297.
- [8] Philippaerts, A.; Paulussen, S.; Turner, S.; Lebedev, O. I.; Van Tendeloo, G.; Poelman, H.; Bulut, M.; De Clippel, F.; Smeets, P.; Sels, B. Selectivity in Sorption and Hydrogenation of Methyl Oleate and Elaidate on MFI Zeolites. *Journal of Catalysis* 2010, 270 (1), 172–184.
- [9] Gates, B. C. Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis. *Chemical Reviews* 1995, 95 (3), 511–522.
- [10] de Graaf, J.; van Dillen, A. .; de Jong, K. .; Koningsberger, D. . 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), 307–321.
- [11] Aronica, C.; Jeanneau, E. Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines. *Ressources scientifiques pour l'enseignement de la physique*, 2009.
- [12] The International Centre for Diffraction Data - ICDD <http://www.icdd.com/>.
- [13] Scherrer, P. Bestimmung Der Grösse Und Der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen [Determination of the Size and Internal Structure of Colloidal Particles Using X-Rays]. *Göttinger Nachrichten Gesellschaft* 1918, 2, 98–100.
- [14] Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* 1939, 56 (10), 978–982.
- [15] Breck, D. W.; Flanigen, E. M. *Molecular Sieves*; Society of Chemical Industry: London, 1968.
- [16] Stamires, D. N. Properties of the Zeolite, Faujasite, Substitutional Series: A Review with New Data. *Clays and Clay Minerals* 1973, 21 (5), 379–389.
- [17] Fichtner-Schmittler, H.; Lohse, U.; Engelhardt, G.; Patzelová, V. Unit Cell Constants of Zeolites Stabilized by Dealumination Determination of Al Content from Lattice Parameters. *Crystal Research and Technology* 1984, 19 (1), K1–K3.

- [18] Engelhardt, G.; Lohse, U.; Patzelová, V.; Mägi, M.; Lippmaa, E. High Resolution ^{29}Si N.m.r. of Dealuminated Y-Zeolites 1. The Dependence of the Extent of Dealumination on the Degree of Ammonium Exchange and the Temperature and Water Vapour Pressure of the Thermochemical Treatment. *Zeolites* 1983, 3 (3), 233–238.
- [19] Engelhardt, G.; Lohse, U.; Patzelová, V.; Mägi, M.; Lippmaa, E. High Resolution ^{29}Si N.m.r. of Dealuminated Y-Zeolites. 2. Silicon, Aluminium Ordering in the Tetrahedral Zeolite Lattice. *Zeolites* 1983, 3 (3), 239–243.
- [20] Van Hardeveld, R.; Hartog, F. The Statistics of Surface Atoms and Surface Sites on Metal Crystals. *Surface Science* 1969, 15 (2), 189–230.
- [21] Rouquerol, F.; Luciani, L.; Llewellyn, P.; Denoyel, R.; Rouquerol, J. Texture Des Matériaux Pulvérulents Ou Poreux. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* 2003, 2 (P1050), 1050–1.
- [22] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 2015, 87 (9–10), 1052–1069.
- [23] Thommes, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chemie Ingenieur Technik* 2010, 82 (7), 1059–1073.
- [24] Storck, S.; Bretinger, H.; Maier, W. F. Characterization of Micro- and Mesoporous Solids by Physisorption Methods and Pore-Size Analysis. *Applied Catalysis A: General* 1998, 174 (1–2), 137–146.
- [25] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 1938, 60 (2), 309–319.
- [26] Klinowski, J. Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Zeolites. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 1984, 16, 237–309.
- [27] The Engineering and Physical Sciences Research Council. Solid-State NMR: Basic Principles, Practice, Interpretation and Applications. Durham University 2015.
- [28] Mafra, L.; Vidal-Moya, J. A.; Blasco, T. Structural Characterization of Zeolites by Advanced Solid State NMR Spectroscopic Methods. *Annual Reports on NMR Spectroscopy* 2012, 77, 259–351.
- [29] Kubelka, P.; Munk, F. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. *Zeitschrift für technische Physik* 1931, 12, 593–601.

Chapitre III – Synthèse de capsules polycristallines constituées de nanocristaux de zéolithe Y

Ce troisième chapitre s'attache à présenter les travaux de synthèse de cristaux creux de zéolithe Y réalisés selon une approche « bottom-up ». La première partie détaille l'approche mise en œuvre pour créer les « capsules » polycristallines de zéolithe Y recouvrant un cœur résiduel de zéolithe Beta. Ces matériaux se présentent sous la forme de sphères creuses dont la paroi fine est constituée de nanocristaux de zéolithe Y. La deuxième partie décrit les paramètres clés de synthèse et leurs impacts sur le solide final. Cette étude a permis de mieux comprendre les phénomènes régissant le mécanisme de formation de ces matériaux. La dernière section de cette partie est consacrée à un post-traitement des capsules Beta-Y permettant de diminuer la quantité de zéolithe Beta résiduelle dans le solide final. Enfin, la dernière partie récapitule le mode de synthèse et les caractéristiques essentielles du matériau optimisé final obtenu à partir de cette voie.

1. Introduction à la synthèse

Dans des matériaux microporeux, le transport peut être significativement amélioré en diminuant la longueur caractéristique de diffusion des cristaux ; typiquement en utilisant des zéolithes nanométriques c'est-à-dire possédant des cristaux plus petits que quelques centaines de nanomètres. Dans la partie 2 du chapitre I, ont été présentées de nombreuses techniques permettant de synthétiser ce type de matériaux. Cependant, la synthèse de cristaux zéolithiques de moins de 500 nm n'est généralement pas aisée et la diminution de leur taille peut entraîner des changements de propriétés et de composition. Par exemple, dans le cas de la zéolithe Y, une diminution de la taille des cristaux est généralement associée à une augmentation de la quantité d'aluminium dans le réseau et la plupart des cristaux de zéolithe Y nanométriques se caractérisent par des rapports molaires Si/Al inférieurs à 2 [1–3]. De plus, les cristaux nanométriques sont difficiles à manipuler en grande quantité sous la forme de poudre et des processus postérieurs à la synthèse sont généralement nécessaires pour concevoir des agglomérats de cristaux avec une taille et une morphologie adaptées à leur utilisation dans des applications industrielles [4].

Des sphères polycristallines creuses, aussi appelées capsules, constituent donc une approche très intéressante pour agglomérer des nanocristaux de zéolithe tout en gardant une épaisseur de paroi faible et en bénéficiant d'un objet macroscopique facilement manipulable et mis en forme [5–9]. De plus, les sphères creuses de zéolithe peuvent trouver des applications dans l'encapsulation, la libération contrôlée de médicaments, la catalyse, etc. [5].

1.1. Approche et objectifs

1.1.1. Approche envisagée

Dans la littérature, une équipe de recherche chinoise a travaillé pendant plusieurs années sur la création de matériaux zéolithiques de type cœur-coquille [10–14]. Récemment, ils ont utilisé des cristaux de zéolithe Beta de taille micrométrique comme gabarit sacrificiel pour la formation de composite ***BEA-FAU** sous forme de sphères par une synthèse en deux étapes (**Figure III.1**) [15]. Après cristallisation du gel réactionnel permettant d'obtenir une zéolithe Beta, le milieu de synthèse est directement utilisé et des germes de zéolithe Y, une source d'aluminium et de l'hydroxyde de sodium sont ajoutés de telle manière que la teneur des différentes espèces chimiques dans le milieu soit propice à la croissance d'une zéolithe Y de type **FAU**. Durant cette seconde étape de cristallisation, la zéolithe Beta va se dissoudre dans le milieu sévèrement alcalin de façon lente car elle possède toujours son agent structurant ce qui la stabilise. Par ailleurs, cette zéolithe, plus silicique que les germes de zéolithe Y, servira directement de source de silicium pour la croissance de la zéolithe Y. Progressivement, la zéolithe Y va croître en périphérie de la zéolithe Beta en la consommant jusqu'à création d'un composite polycristallin dont l'enveloppe est constituée de zéolithe Y couvrant des débris de cristaux de zéolithe Beta. Néanmoins, avec ce protocole, le cœur zéolithique n'est pas complètement dissout et la fraction de zéolithe Beta restante est loin d'être négligeable, comme en témoigne le diffractogramme de rayons X du solide final [10]. De plus, la coexistence des zéolithes de type **FAU** et ***BEA** rend la caractérisation de l'enveloppe difficile, en particulier la détermination de la quantité d'aluminium et de la taille des cristaux de zéolithe Y.

Étape I



Étape II

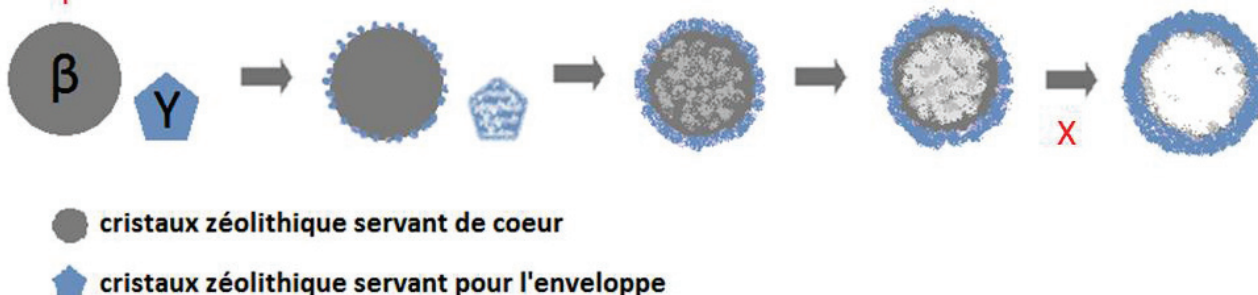


Figure III.1 Présentation schématique de la fabrication d'une capsule polycristalline de zéolithe Y en s'inspirant du protocole de la littérature [10]. L'étape « X » schématise l'objectif de ce travail (voir section suivante).

1.1.2. Objectifs

Le but de ce travail a alors été de reproduire, de développer et d'optimiser cette synthèse pour obtenir des capsules creuses de zéolithe Y, en adéquation avec le projet de thèse. Pour cela, une investigation détaillée de l'influence des paramètres de synthèse sur la nature et les caractéristiques des capsules de zéolithe Y obtenues par une dissolution contrôlée de la structure cœur-coquille de Beta-Y a été réalisée. Les expériences se sont dirigées vers une optimisation de la dissolution préférentielle du cœur de zéolithe Beta dans le but d'obtenir des enveloppes avec un minimum d'impuretés tout en gardant les nanocristaux de zéolithe Y aussi petits que possible.

1.2. Conditions expérimentales

Le protocole expérimental de cette synthèse en 2, 3 ou 4 étapes est détaillé dans l'**Annexe 1**. Il décrit de façon précise et fidèle les expériences réalisées au laboratoire ayant permis d'obtenir le matériau final optimisé (voir section 3 de ce chapitre).

2. Paramètres clefs de synthèse

Pour obtenir le type de matériaux recherché, c'est-à-dire des capsules creuses polycristallines constituées au maximum de zéolithe Y, un long travail d'optimisation et d'études des paramètres a été effectué au laboratoire. Concernant les paramètres ayant joué un rôle déterminant dans la compréhension du mécanisme de synthèse des matériaux, leur impact est détaillé dans les différents paragraphes de cette section. Les autres paramètres examinés ayant eu peu d'influence ou dont l'étude n'a pas permis de dégager une tendance claire sont simplement indiqués sur la **Figure III.2** et ne font pas l'objet d'une discussion dans ce manuscrit.

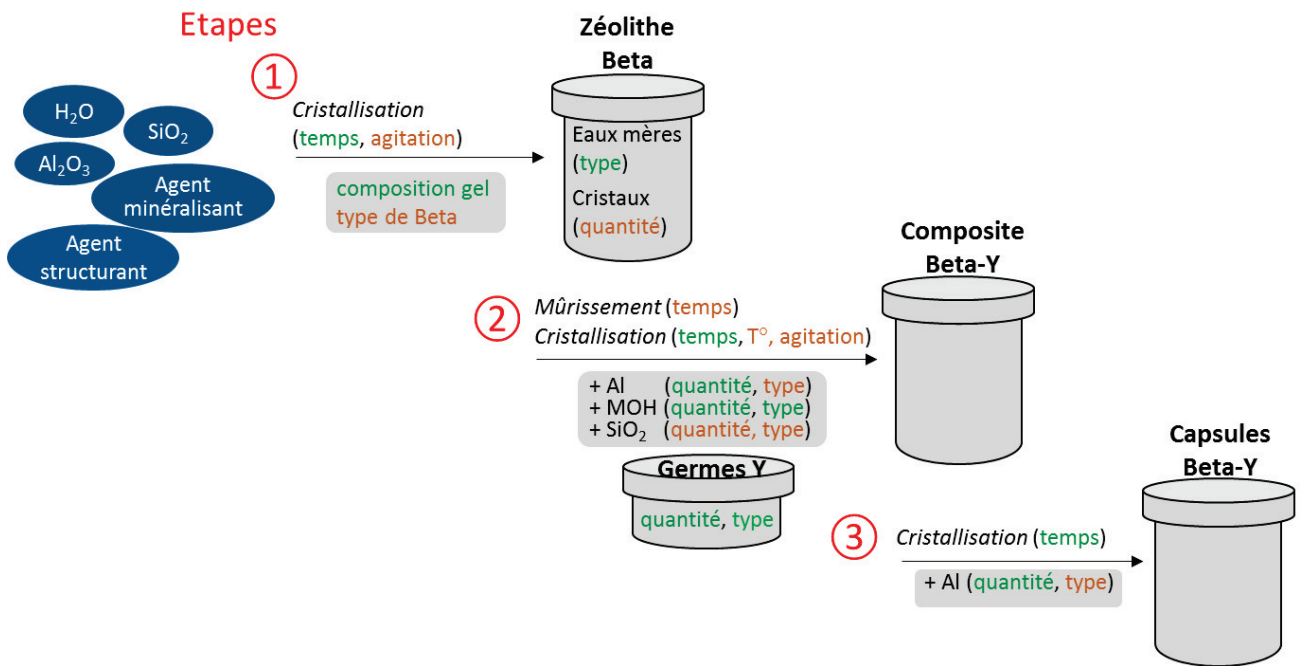


Figure III.2. Principe de synthèse en 2 puis 3 étapes pour la croissance des capsules Beta-Y et les paramètres étudiés qui sont détaillés dans ce chapitre (vert) ou simplement évoqués (marron).

2.1. La synthèse

Un premier ensemble d'expériences a été mené en utilisant une zéolithe Beta micrométrique préparée en laboratoire (**Annexe 1**) et en reproduisant la procédure de la littérature en deux étapes permettant de synthétiser des structures cœur-coquille Beta-Y appelées « composite » (**Figure III.3**).

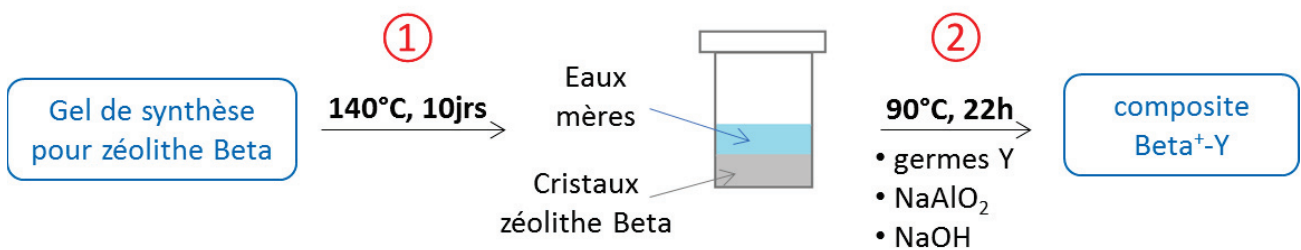


Figure III.3. Principe de synthèse en deux étapes pour la formation de composite Beta-Y proposé dans la littérature [10].

Après une cristallisation complète de la zéolithe Beta (étape 1), les eaux mères correspondantes, analysées par ICP-OES, contiennent 2,05 g/L de silicium et seulement des traces d'aluminium (< 0,1 mg/L) ce qui témoigne d'une complète incorporation des aluminiums dans la phase solide. Dans le but d'obtenir un milieu approprié à la croissance de la zéolithe Y, de l'aluminium est ajouté en solution sous la forme d'aluminate de sodium (NaAlO₂), ce qui augmente la concentration d'aluminium à 10,61 g/L. De l'hydroxyde de sodium est également introduit pour ajuster le pH de la phase liquide. Après une agitation de 2 heures à température ambiante en présence de germes de zéolithe Y (synthèse selon l'**Annexe 1**), les deux concentrations diminuent à

5,8 et 0,045 g/L pour l'aluminium et le silicium, respectivement. Durant cette période de précristallisation, la température est trop faible pour une quelconque cristallisation de zéolithe et l'absence de changement significatif d'intensités des pics du diffractogramme de rayons X du solide lavé et séché suggère que les germes ne se sont pas dissouts (voir **Annexe 3-Figure A3.1**). Une explication cohérente serait que les siliciums et une partie des aluminiums initialement présents en solution aient précipité sous la forme d'une phase amorphe riche en aluminium avec Al/Si > 1. Lorsque le gel est chauffé à 90 °C (t = 0, étape 2), l'excès d'aluminium dans la phase solide et en solution empêche alors une cristallisation rapide de la zéolithe Y. En effet, la **Figure III.4** montre que la cristallisation de la zéolithe Y commence seulement après 18 heures lorsque le milieu de synthèse a été enrichi en espèces siliciques (**Tableau III.1**), grâce à la solubilisation des cristaux de Beta riche en silicium dans ce milieu très alcalin.

Tableau III.1. Tableau récapitulatif de la composition de la phase liquide en silicium, aluminium et sodium à différentes étapes du traitement obtenues par analyse élémentaire ICP-OES.

	Si (g/L)	Al (g/L)	Na (g/L)
Après synthèse de la Beta : étape ①	2,05	< 0,1 mg/L	10,65
Après ajout des réactifs pour l'étape ②	2,05	10,61	43,37
2 h après l'ajout des réactifs pour l'étape ②	0,045	5,8	27,6
Après une étape ② de 22 heures	9,5	0,014	n.m.

n.m. : non mesuré

Pour une étude complète de la cristallisation lors de cette seconde étape, un mélange réactionnel a été réalisé en grande quantité puis divisé en petits autoclaves avant l'étape 2 de cristallisation. Durant une large période de 48 heures, les autoclaves ont été prélevés à intervalles réguliers et la phase solide associée a été analysée par DRX (**Figure III.4-a**).

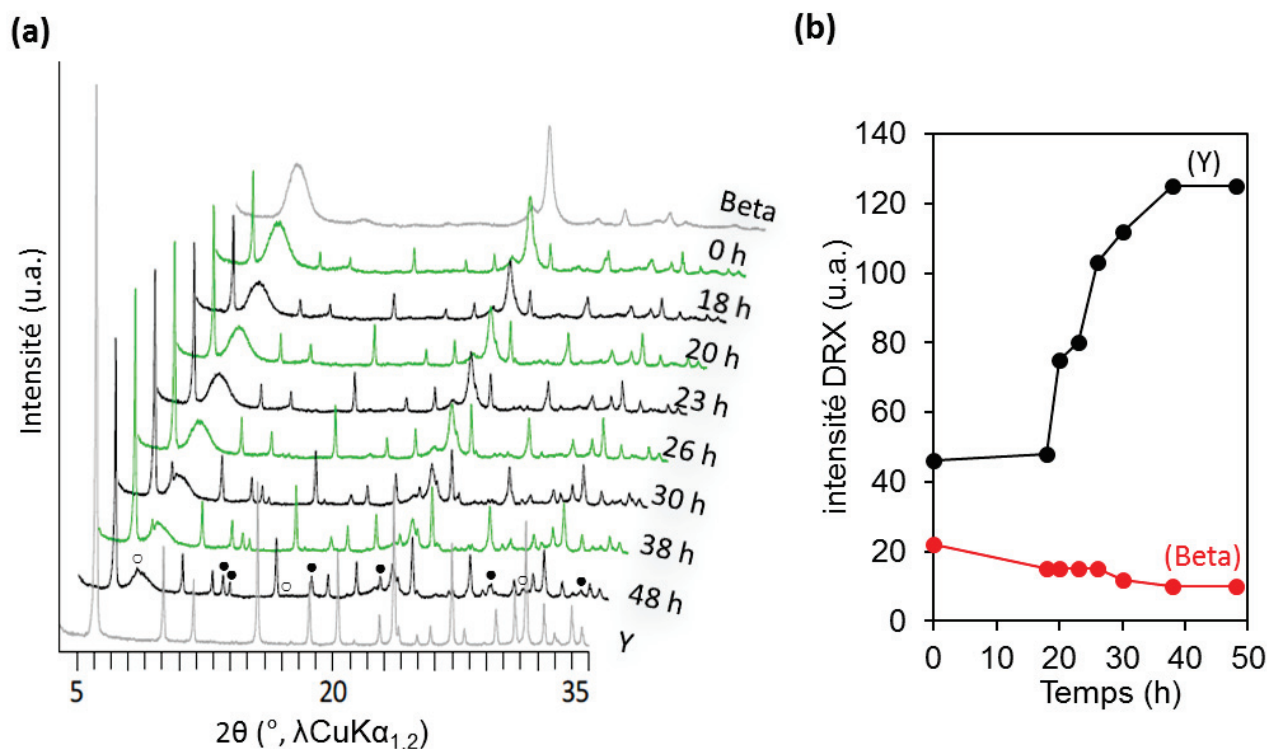


Figure III.4. (a) Diffractogrammes de la phase solide récupérée à différents temps de cristallisation de l'étape 2. Les pics d'impuretés sont inscrits sur le diffractogramme obtenu après 48 h (zéolites A \circ et P \bullet). (b) Evolution des intensités de pics DRX pour les zéolites Beta à $7,5^{\circ}$ et Y à $6,2^{\circ}$ (2-theta) en fonction du temps. Le temps commence arbitrairement ($t = 0$ h) lorsque le mélange est placé dans le four à 90°C .

En analysant les diffractogrammes de rayons X des solides finaux, il est notable qu'entre $t = 0$ h, correspondant au début de la seconde cristallisation à 90°C , et $t = 18$ h, l'intensité du pic DRX principal de la zéolithe Beta décroît d'environ 30 % alors que celle de la zéolithe Y reste inchangée (**Figure III.4-b**). Après 18 heures, la zéolithe Y commence à cristalliser pendant que la zéolithe Beta continue de se dissoudre de façon constante jusqu'à atteindre environ 50 % de son intensité initiale à $t = 38$ h. Alors que les zéolites Beta et Y étaient les deux seules détectées à des temps de synthèse courts, de nouveaux pics de diffraction, attribués aux zéolites A (**LTA**) et P (**GIS**), apparaissent après 23 heures. Ces zéolites, non attendues ni souhaitées dans le milieu, seront appelées « impuretés » dans la suite de ce chapitre. Après 38 heures, les intensités des pics DRX de la Beta ne varient plus et une légère diminution de l'intensité des pics de la Y au profit de ceux de la P est notable. Au final, la concentration en aluminium de la phase liquide chute en dessous de 10 mg/L et la cristallisation de la zéolithe Y s'arrête probablement par manque d'aluminium disponible dans le milieu de synthèse. Une fois le milieu arrivé à un équilibre, le diffractogramme du solide final montre que la phase solide contient toujours une quantité non négligeable de zéolithe Beta qui n'a pas été dissoute et des zéolites A et P.

Une observation par microscopie électronique à balayage du solide sans impuretés obtenu après 23 heures de cristallisation révèle que les cristaux octaédriques d'environ 1 μm représentant les germes de zéolithe Y ne sont plus visibles ce qui témoigne de leur dissolution totale durant cette période (**Figure III.5**).

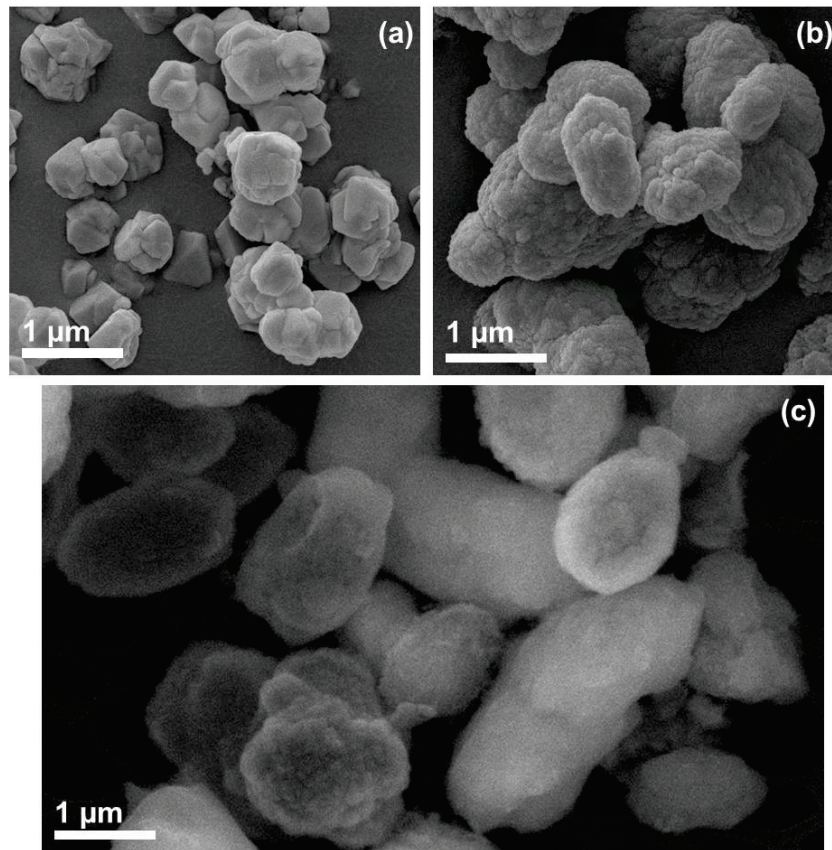


Figure III.5. Images MEB à même échelle des germes de zéolithe Y (a) et de la zéolithe Beta de départ (b) ; images prises à 2 kV ainsi que du composite Beta-Y final obtenu après 23 h de cristallisation, image prise à 20 kV sur grille de MET (c).

L'analyse chimique du solide fournit une valeur globale du rapport molaire Si/Al de 3,7. En supposant que les compositions de la zéolithe Beta restante et de la zéolithe Y fraîchement formée sont similaires à celles des cristaux de départ ($\text{Si/Al} = 9,6$ et $2,4$ pour les zéolithes Beta et Y, respectivement), on obtient par calcul un mélange composé de 42 %pds de Y et 58 %pds de Beta.

Dans l'optique de comparer semi-quantitativement la composition des solides obtenus durant ce travail de thèse par différentes techniques, des calibrations externes en DRX et RMN du solide ont été réalisées grâce à 6 mélanges mécaniques de zéolithes Beta et Y de départ de proportions connues (0, 20, 40, 60, 80 et 100 %pds de Y). Ces échantillons ont été passés en DRX et en RMN du solide du silicium-29 avec les mêmes paramètres d'acquisitions, permettant une quantification relative des 2 zéolithes Beta et Y dans les solides synthétisés en fonction des données obtenues si

l'on considère que ces zéolithes restent inchangées (voir **Figure III.6**). Le détail et l'explication de ces tables de calibration se trouvent en **Annexe 2**.

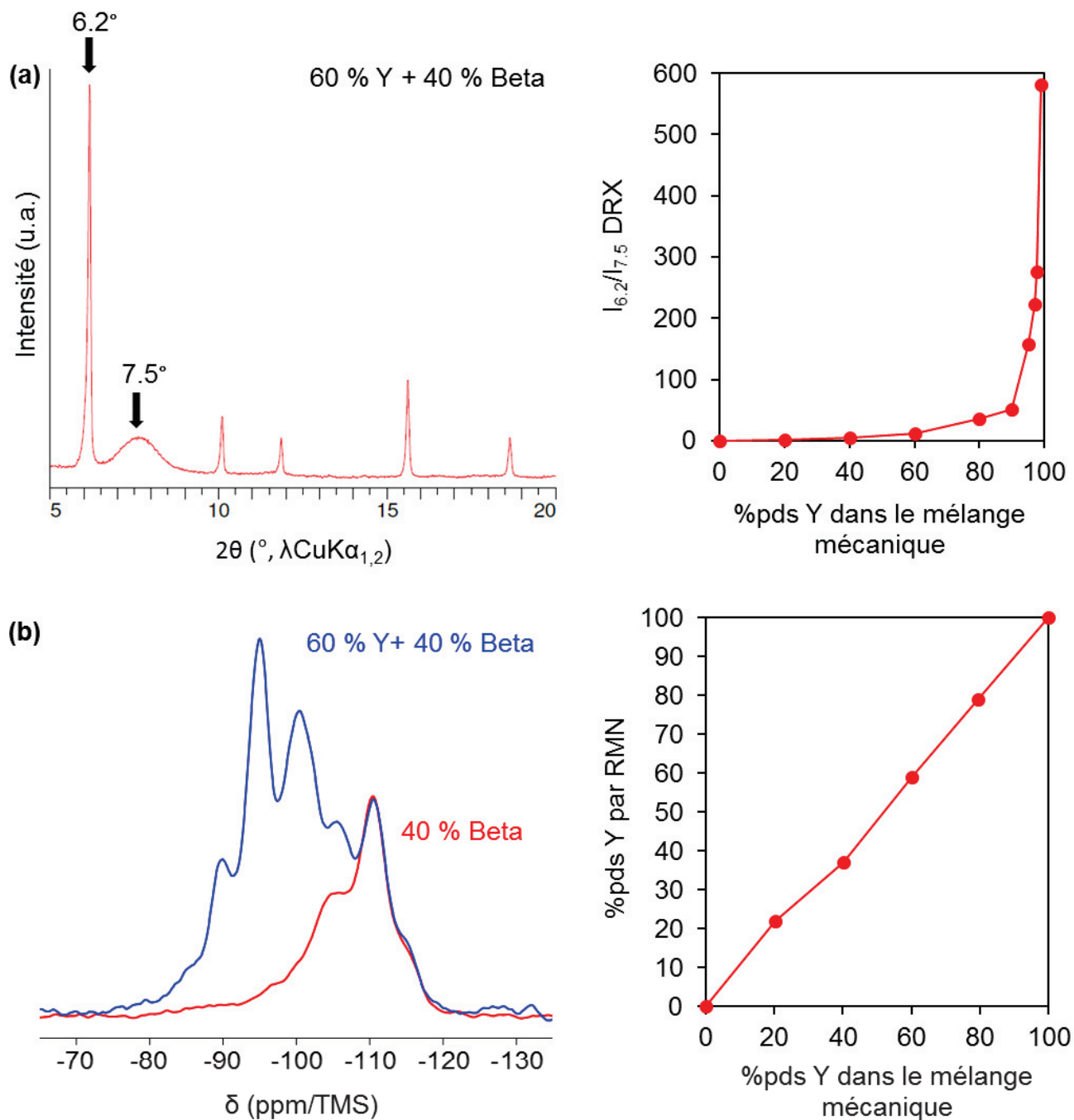


Figure III.6. Courbes de calibration DRX et ^{29}Si -RMN du solide de mélanges mécaniques Beta-Y. (a) Diffractogrammes du mélange 60 %pds Y et 40 %pds Beta et l'évolution du rapport des intensités en fonction des différentes compositions. (b) Spectres ^{29}Si -RMN du solide du même mélange et de la Beta ainsi que l'évolution de la proportion du signal RMN associée à la Y (obtenu par soustraction) pour les différentes compositions.

La proportion de 42 %pds Y et 58 %pds de Beta pour le solide étudié par analyse chimique est d'abord confirmée grâce aux intensités relatives sur le diffractogramme du solide de cet échantillon et la calibration (**Figure III.4-23h**) et la calibration DRX permettant d'obtenir une valeur de 61 %pds

de Beta. Ceci diffère de ce qui a été obtenu dans la littérature (environ 50 %pds de zéolithe Beta dans le composite, estimé à partir de la DRX) mais plusieurs paramètres clés tels que la nature des germes de Y, la source de silicium ou le matériel à disposition sont différents d'un protocole à l'autre.

La **Figure III.7** montre le spectre de RMN du solide du silicium-29 de ce même solide. Il est constitué de plusieurs signaux entre -80 et -120 ppm pouvant être attribués à la zéolithe Beta, pour les signaux à haut déplacement chimique, et à la zéolithe Y, pour ceux à faible déplacement chimique. La proportion de zéolithe Beta dans le mélange obtenu par décomposition de spectre et calibration RMN (**Figure III.6**) est alors de 57 % de l'aire totale soit 58 % en poids du solide total, ce qui est parfaitement en adéquation avec le 58 % obtenu par interprétation des données d'analyse chimique. Ensuite, le spectre RMN de la zéolithe Y nouvellement formée peut être obtenu par soustraction du spectre enregistré avec le spectre de la Beta initiale. La déconvolution de ce nouveau spectre en 5 environnements différents pour le noyau silicium, $\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OAl})_{4-n}$ ($0 \leq n \leq 4$) [16], donne un rapport Si/Al de 2,3, similaire à la valeur du rapport Si/Al des germes de Y initialement introduits de 2,40 obtenue par cette même technique ou de 2,43 selon une analyse élémentaire ICP-OES.

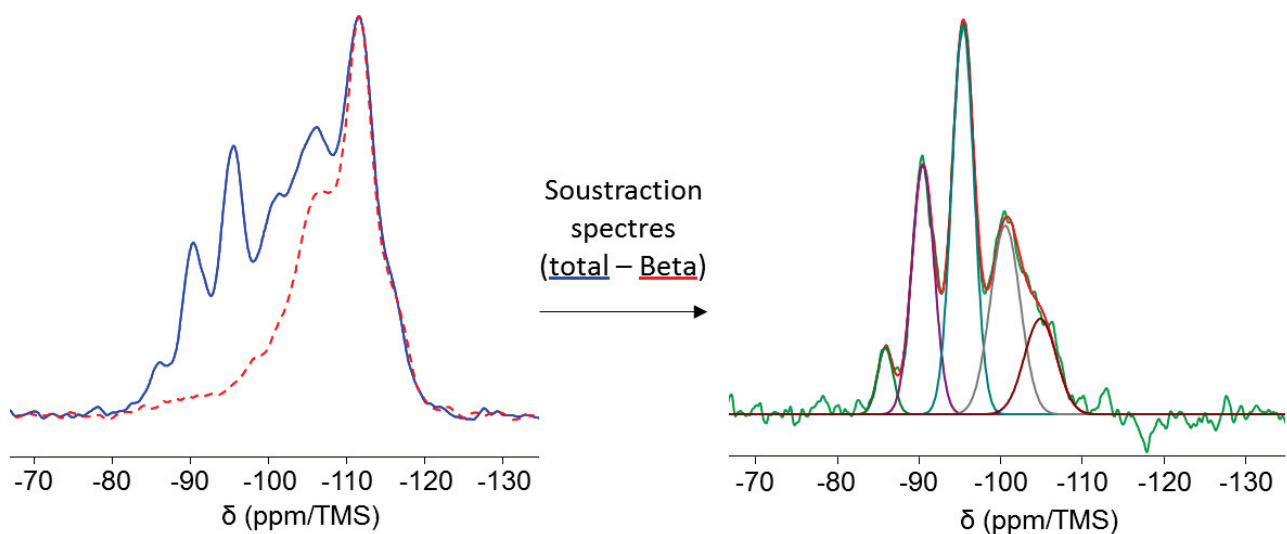


Figure III.7. Spectre ^{29}Si -RMN du solide du composite Beta-Y obtenu après une étape 2 de 23 heures (courbe bleue). La contribution de la zéolithe Beta (courbe rouge) représente 57 % des noyaux Si de l'aire totale. La soustraction des deux spectres (courbe verte) correspond à la contribution de la zéolithe Y dont le signal est déconvolué.

L'image MEB de la **Figure III.5-c** montre que l'échantillon contient majoritairement des cristaux de forme ellipsoïdale avec une taille similaire à celle des cristaux de Beta de départ. Des cristaux cassés confirment la présence de structures creuses dans l'échantillon, avec une enveloppe d'environ 100-200 nm d'épaisseur. De plus, les images MEB de cristaux intacts présentent un contraste en intensité marqué entre un centre sombre et une périphérie plus claire, suggérant que

ces cristaux possèdent une cavité interne. L'existence de ce gradient de densité dans certains cristaux a clairement été mise en évidence par des cartographies EDX-MEB qui ont montré une couleur plus intense à la surface externe pour tous les éléments constitutifs du réseau cristallin (**Figure III.8**). Le contraste est particulièrement marqué pour les atomes d'oxygène et de silicium qui sont les plus abondants dans l'enveloppe zéolithique. Sur cette vue globale, le rapport Si/Al général obtenu est de 3,9.

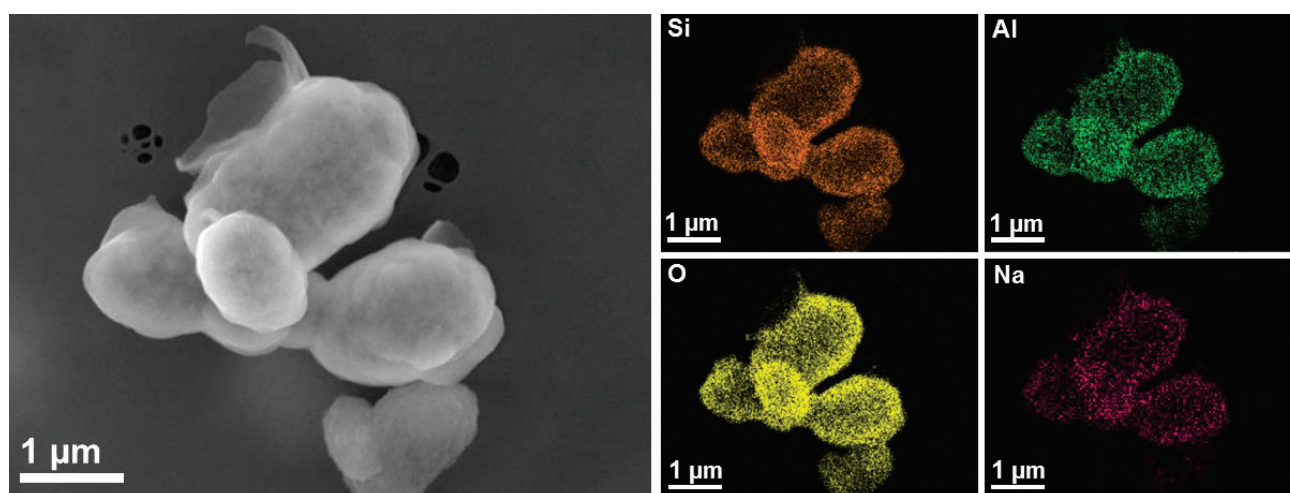


Figure III.8. Cartographie EDX-MEB des différents éléments constitutifs de quelques cristaux du solide obtenu après 23 heures de cristallisation de l'étape 2.

Plus de détails sur la morphologie et la structure de l'enveloppe zéolithique ont été obtenus par MET (**Figure III.9**). L'enveloppe est polycristalline et construite à partir d'un empilement de nanocristaux qui ont grandi de façon épitaxiale, avec une taille comprise entre 30 et 50 nm. La grande proportion d'objets cassés sur les images MET met en évidence une cohésion plutôt faible entre les nanocristaux. Sachant que la phase solide contient toujours une grande quantité de zéolithe Beta intacte, il n'est pas facile d'estimer la composition et la nature des nanocristaux constituant l'enveloppe.

Une analyse quantitative EDX aurait pu être un bon moyen pour discriminer les cristallites de zéolithe Beta riche en silicium de celles de zéolithe Y. Cependant, le détecteur monté sur le microscope électronique à transmission a donné des valeurs de rapport molaire Si/Al de 8,5–10 sur des bordures de cristaux constituant des capsules ce qui est bien loin de la valeur 3,7 mesurée par ICP-OES. Par ailleurs, un fait étonnant a été que ces valeurs ont été retrouvées pour des types de synthèse imaginée très différents. Par exemple, pour une synthèse avec une Beta plus silicique (Si/Al varie de 9,6 à 14,4), l'analyse EDX-MET des solides après étape 2 montrant une bonne recristallisation de la zéolithe Y a de nouveau fourni une valeur moyenne de Si/Al = 9. Il faut préciser que le détecteur EDX-MET était tout de même capable de mesurer des rapports cohérents lorsque les zéolithes Y ou Beta pures étaient analysées, (de 2–2,5 et 9–10, respectivement). Des

équipementiers mettent en garde sur le fait que dans le cas d'une analyse sur un microscope électronique à transmission, le taux de comptage est extrêmement faible et il est souvent à craindre des évolutions des concentrations en cours d'analyse à cause de l'impact du faisceau de haut voltage. Effectuer une analyse quantitative nécessite donc un contrôle de l'épaisseur de la préparation et une connaissance du type d'échantillon. En revanche, sur un microscope électronique à balayage ces problèmes se posent moins mais, dans ce cas, l'analyse ne peut pas être ciblée car il faut prendre en considération la poire d'interaction (voir chapitre II). Sur des analyses EDX-MEB réalisées en un point, un rapport Si/Al de 3,5–5 est obtenu selon la zone analysée. Cette valeur alimente le doute planant sur les résultats mesurés par EDX-MET et laisse envisager une formation en coquille de zéolithe Y avec en périphérie interne de la zéolithe Beta faisant augmenter légèrement le rapport Si/Al global par rapport à celui d'une zéolithe Y pure.

Pour conforter ces suppositions déduites des analyses EDX-MEB, des synthèses réalisées dans des conditions similaires mais avec une déficience en germes de Y ont été réalisées. Par exemple, une synthèse réalisée avec 5 %pds de germes (par rapport à la masse de SiO₂ introduite) au lieu de 24 %pds engendre une amorphisation significative de la zéolithe Beta sans recristallisation de phase Y et les cristaux restants possèdent une morphologie totalement différente (voir section suivante 2.2). La température de cristallisation étant trop faible et les conditions expérimentales inadaptées pour que la zéolithe Beta cristallise en 22 heures, il est alors raisonnable de penser que les cristaux observés dans l'enveloppe cristalline sont des cristaux de type Y, formés uniquement si assez de germes sont ajoutés au gel de synthèse pour amorcer la cristallisation.

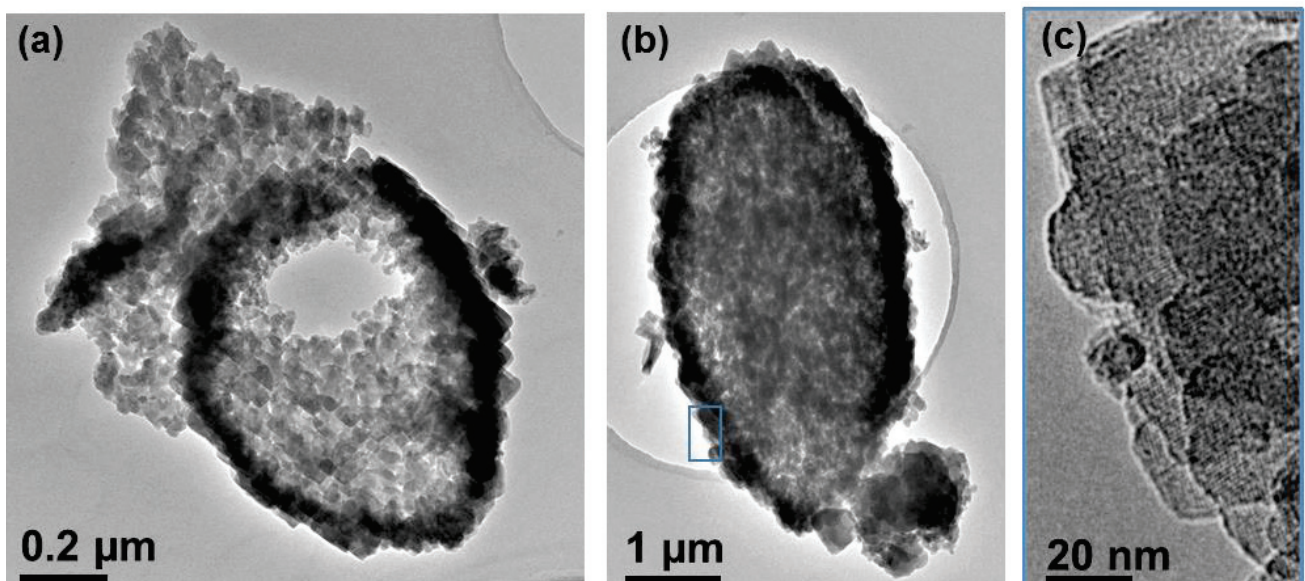


Figure III.9. Images MET des cristaux représentatifs du solide obtenu après 23 h de cristallisation de l'étape 2 (a,b) et du réseau cristallin orienté bien visible en périphérie de ces cristaux (c).

2.2. L'ajout de germes

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, l'addition de germes dans le milieu réactionnel est cruciale pour la cristallisation de la zéolithe Y et la formation de structures creuses. En plus de diriger la cristallisation vers des structures de type **FAU**, la dissolution des germes génère des éléments silicium et aluminium qui vont modifier de façon significative la composition du gel de synthèse. Cela est particulièrement vrai ici car la quantité de germes représente tout de même 24 % en poids de la quantité de silice introduite dans le milieu réactionnel (lors de la synthèse de la zéolithe Beta). Avec seulement 5 %pds de germes, environ 45 %pds de Beta est dissoute mais la quantité de Y recristallisée est vraiment faible, seulement 10 %pds de la phase solide selon le diffractogramme (**Figure III.10**). La majorité des cristaux visibles se trouvent sous la forme de capsules avec une surface lisse ce qui témoigne d'une dissolution du cœur des cristaux de Beta mais sans recristallisation à la surface externe (**Figure III.11-a**). En l'absence de recristallisation, le milieu est contaminé par une phase amorphe mise en évidence par une déstabilisation marquée sous le faisceau MET, une morphologie particulière et par une bande large et peu intense entre 15 et 40° 2-theta sur le diffractogramme. Lorsque la quantité de germes est augmentée à 10 %pds, le diffractogramme du solide correspondant est similaire à celui obtenu lors de l'expérience standard avec 24 %pds de germes (**Figure III.10**). Les fortes intensités des pics attribués à la zéolithe Y et la quasi absence de phase amorphe confirment que la recristallisation prend place et que la Y est la zéolithe majoritairement formée, quelques traces de zéolithes A et P sont également visibles témoignant d'une déficience certaine en aluminium dans le milieu (voir section 2.5). Les structures creuses cristallines observées possèdent une taille et une forme similaires à celles obtenues lors de l'expérience standard mais les images MET (**Figure III.11-b**) révèlent également la présence de nombreux cristaux pleins et de capsules lisses comme observées précédemment dans l'expérience avec 5 %pds en germes. Par contre, un excès de germes, 34 %pds, ne permet pas d'améliorer de façon significative la recristallisation de la Y car l'intensité relative des pics DRX à 6,2 et 7,5° change peu comparée à celle de la procédure standard et les images MET (**Figure III.11-c**) montrent que l'échantillon final contient une proportion importante de larges cristaux octaédriques, probablement des cristaux de germes qui ne se sont pas dissouts dans le milieu réactionnel et participant à l'intensité des pics DRX.

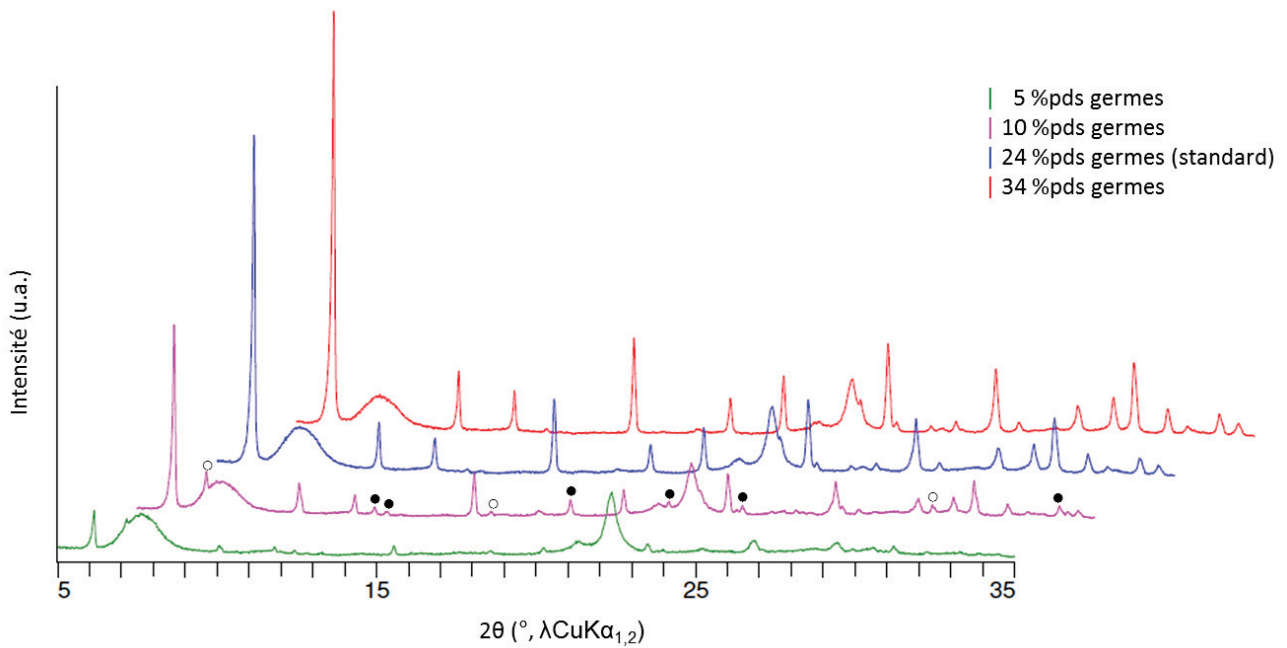


Figure III.10. Diffractogrammes de rayons X des composites creux Beta-Y obtenus à partir de différentes quantités de germes lors de l'étape 2 de synthèse : 5 (vert), 10 (rose), 24 (bleu) et 34 (rouge) %pds par rapport à la quantité de SiO₂ introduite initialement. Pics observés des impuretés zéolithes A (o) et P (•).

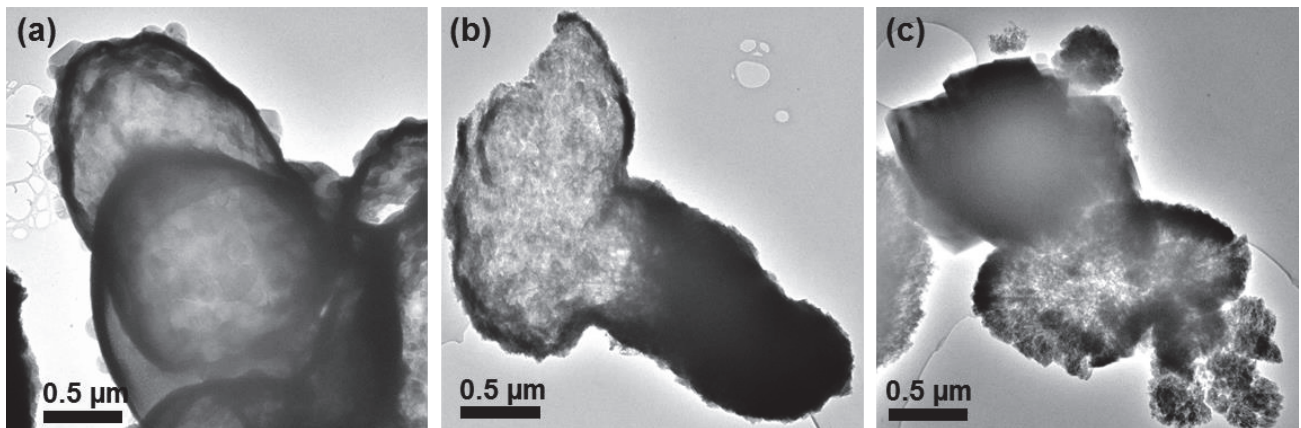


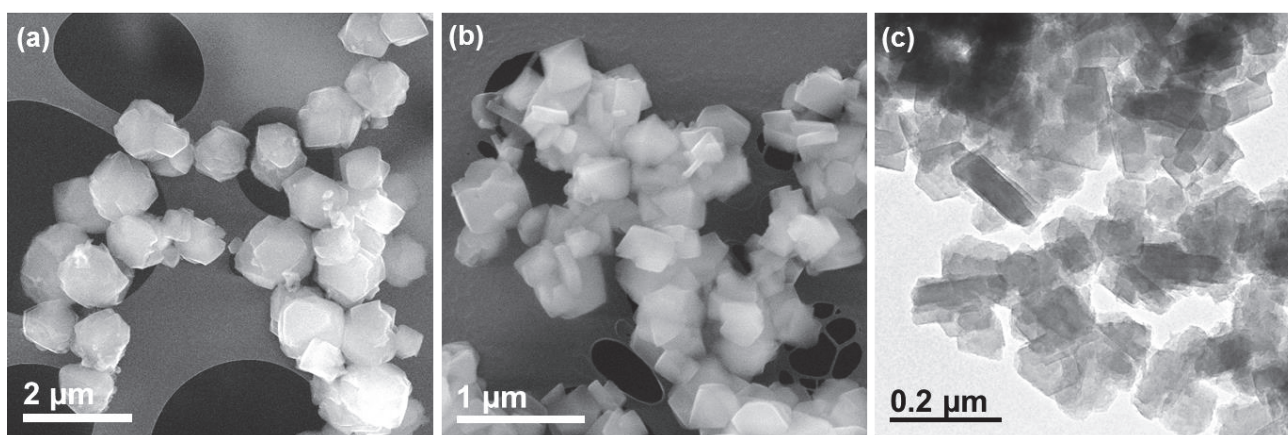
Figure III.11. Clichés MET des composites creux Beta-Y obtenus à partir de différentes quantités de germes lors de l'étape 2 de synthèse : 5 (a), 10 (b) et 34 (c) %pds par rapport à la quantité de SiO₂ introduite initialement.

2.3. La nature des germes

Des expériences ont été réalisées en utilisant des germes de structure zéolithique **FAU** mais avec différentes compositions de réseau. L'absence de larges cristaux octaédriques dans le mélange après une expérience standard, caractéristiques de la morphologie des germes utilisés, suggère que les germes sont dissouts durant la cristallisation et qu'ils contribuent à modifier la composition chimique du gel de synthèse. Quatre zéolithes commerciales de type **FAU** avec différentes quantités d'aluminium et différents cations compensateurs de charge ont été utilisées, les CBV 100, 300, 500 et 720 du fournisseur Zeolyst International. Des germes nanométriques synthétisés au laboratoire ont également été testés (**Tableau III.2** et **Figure III.12**).

Tableau III.2. Germes testés pour des synthèses et leurs caractéristiques générales données par leur fournisseur.

Germes	Si/Al global	%pds Na ₂ O	Cation	Morphologie	Provenance
Germes standards [17]	2,4	9,4	Na ⁺	Multi-octaèdre 1 µm	Synthèse en laboratoire
CBV 100 [18]	2,55	13,0	Na ⁺	Octaèdre 500 nm	Achat
CBV 300 [18]	2,55	2,8	NH ₄ ⁺		Achat (CBV 100 + échange ionique)
CBV 500 [18]	2,6	0,2	NH ₄ ⁺		Achat (CBV 300 + calcination + steaming + échange ionique)
CBV 720 [18]	15	0,03	H ⁺		Achat (≈ CBV 500 + désalumination supplémentaire par lavage à l'acide)
nanoY-70nm [1]	1,65		Na ⁺	Plaquette 70 nm	Synthèse en laboratoire

**Figure III.12.** Clichés MEB (a, b) et MET (c) des types de germes testés pendant les synthèses : germes standards (a), CBV 100 (b) et nano-Y (c).

Quelle que soit la nature du cation, les germes riches en aluminium de taille micrométrique permettent une recristallisation significative avec une proportion de zéolithe Y dans le produit final, estimée par DRX, comprise entre 45 et 75 %pds (**Annexe 3-Figure A3.2**). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la CBV 300 suggérant que la quantité d'aluminium dans la zéolithe n'est pas le seul facteur pouvant affecter la recristallisation des capsules de zéolithe Y. Comparée à la CBV 100, la quantité relative de zéolithe Y dans le solide final a été multipliée par 1,4 et par 1,3 en présence de cations ammonium (avec les CBV 300 et CBV 500, respectivement). Cependant, les images MEB (**Figure III.13**) montrent distinctement la présence d'agrégats de larges cristaux octaédriques de type **FAU** avec une taille supérieure à celle des CBV 300 et 500, résultant à l'évidence de la recristallisation d'espèces dissoutes. Ce même type de gros cristaux a été observé lors de synthèses avec des germes NaY standards mais seulement après au moins 3 additions de NaAlO₂ dans le gel (voir section 2.5).

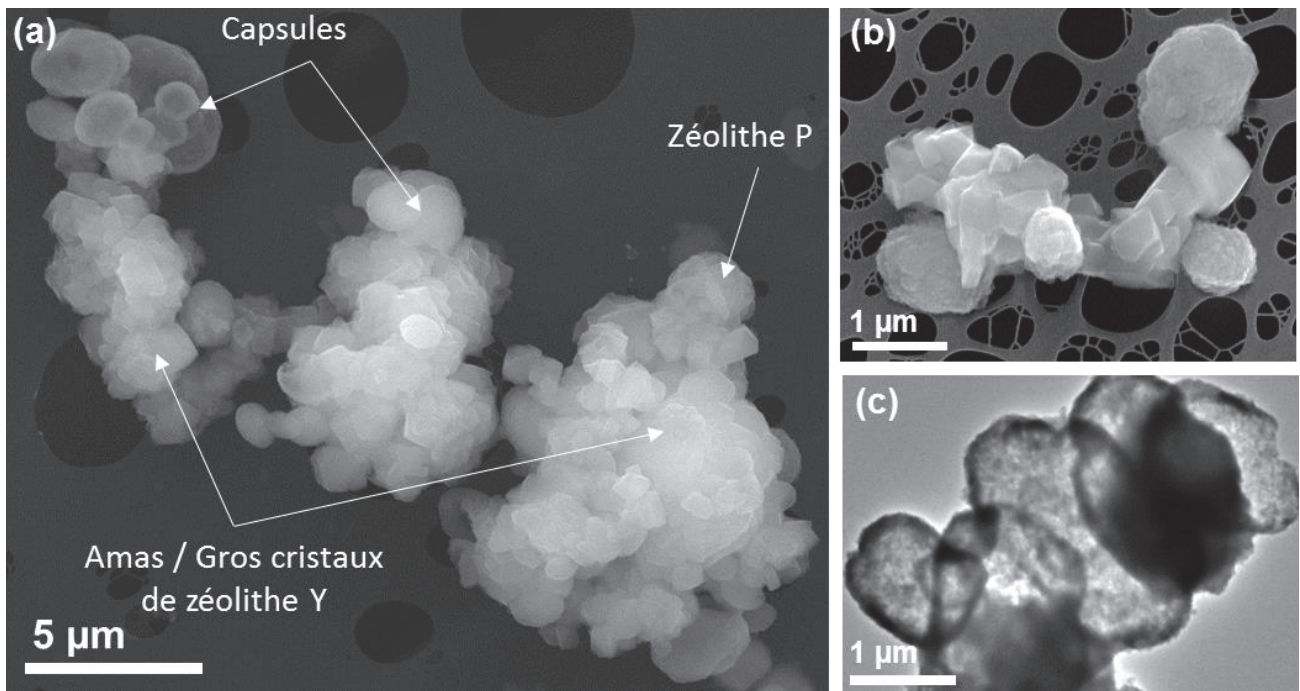


Figure III.13. Cliché MEB de la synthèse issue des germes de CBV 300 (a). Clichés MEB (b) et MET (c) de la synthèse avec de la CBV 500.

D'autre part, l'utilisation de la CBV 720, zéolithe désaluminée, comme germes ne permet pas d'obtenir la formation de capsules de zéolithe Y. Le diffractogramme montre majoritairement les pics de la zéolithe Beta avec seulement un faible pic à $6,2^\circ$ correspondant au pic le plus intense de la zéolithe Y (**Annexe 3-Figure A3.2**). L'intensité de ce pic indique clairement que les germes de Y sont quasiment intégralement dissouts dans le mélange réactionnel et que la recristallisation n'a pas eu lieu. L'absence de capsules peut être attribuée d'une part, à un déficit d'aluminium dans le gel de cristallisation et d'autre part, à une composition inappropriée de la zéolithe désaluminée pour jouer le rôle de germes. Il est raisonnable de penser que la forte teneur en silicium de la CBV 720 peut induire leur dissolution trop rapide en milieu alcalin ne laissant alors pas le temps à une « orientation » de la synthèse vers des points de nucléation de zéolithe de type **FAU**. Cette dissolution trop rapide de germes peut également être induite par la petite taille des cristaux. En effet, si l'expérience est réalisée avec des germes de zéolithe Y d'environ 70 nanomètres synthétisés selon un protocole de la littérature développé en 2015 [1], 70 % de la Beta est dissoute mais la zéolithe principale synthétisée est de la P, la Y étant présente seulement à l'état de traces. Avec ce changement de germes, différents paramètres ont été modifiés tel que la teneur en aluminium plus importante dans le milieu car imposée par une dissolution plus rapide des germes de petite taille étant plus aluminique ($\text{Si/Al} = 1,6$ selon une analyse par RMN du solide du silicium-29). La quantité de sodium dans le milieu est également plus importante lors de cette synthèse. Enfin, la dissolution rapide des germes pourraient annihiler l'orientation de la synthèse vers de la zéolithe Y. Ces facteurs peuvent expliquer une cristallisation préférentielle de la zéolithe P au détriment de la zéolithe Y.

2.4. L'alcalinité du milieu

La dissolution de la zéolithe Beta peut être améliorée en augmentant l'alcalinité du milieu de synthèse. L'expérience standard a été modifiée en faisant varier la concentration en ions hydroxyde dans le mélange de synthèse de 1,33 à 1,55 mol/L. Des études montrent que la quantité de sodium affecte la cristallisation et la dissolution des zéolithes, donc après quelques essais, la basicité du milieu a été augmentée par addition de TEOH, gardant ainsi la concentration en sodium inchangée. Dans ce cas, le diffractogramme du solide récupéré après 23 heures de cristallisation confirme que le niveau de la dissolution de la zéolithe Beta au profit de la zéolithe Y a été multiplié par 2,3 comparé à la synthèse standard (**Figure III.14**).

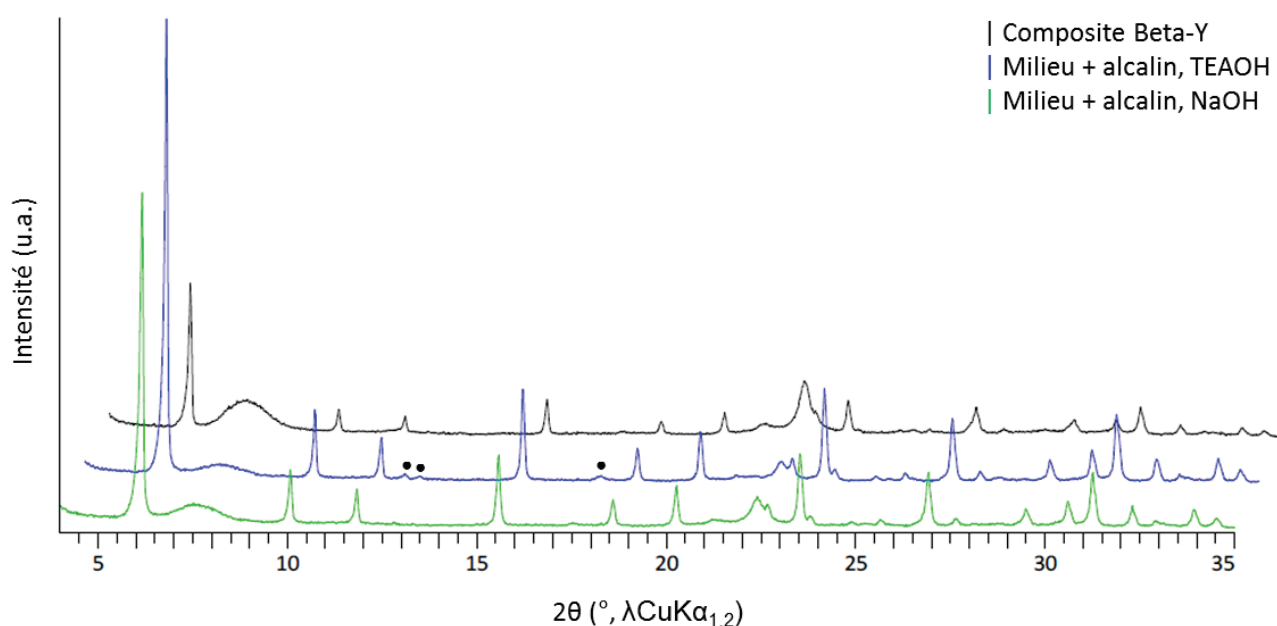


Figure III.14. Diffractogrammes de rayons X des solides obtenus par synthèse en milieu alcalin standard (noir) ou plus sévère par ajout de TEOH (bleu) ou de NaOH (vert). (●) représente les pics les plus intenses de la zéolithe P.

La zéolithe Y est l'espèce majoritaire formée, avec des traces de zéolithe P, dont la quantité n'excède pas celles obtenues dans un milieu moins alcalin avec diverses conditions. Une estimation semi-quantitative de la composition du solide final obtenu avec un excès de TEOH (**Figure III.14-courbe bleue**) par comparaison des intensités DRX avec la calibration externe (**Annexe 2**) fournit une proportion de 10 %pds de Beta et 90 %pds de Y, ce qui est cohérent avec les résultats de RMN du solide du silicium-29. En effet, si toutes les espèces résultantes de la dissolution des cœurs de Beta avaient recristallisé en zéolithe Y (c'est-à-dire aucune trace d'impuretés), les proportions relatives dans la phase solide trouvées par RMN du solide seraient de 13 et 87 %pds en Beta et Y, respectivement. Et dans ce cas, la déconvolution du signal correspondant à la zéolithe Y recristallisée dans le spectre RMN du silicium-29 donne un rapport Si/Al de réseau de 1,9, ce qui est significativement plus faible que le ratio de 2,3 obtenu lors d'une expérience standard. Ceci

supporte les données de la littérature suggérant qu'une plus grande alcalinité favorise l'incorporation d'aluminiums dans le réseau durant la synthèse de zéolithe de type **FAU** [19,20]. Par ailleurs, augmenter l'alcalinité n'affecte pas seulement la composition mais également la morphologie des agrégats de zéolithe. Les cristaux constituant les agrégats ellipsoïdaux sont plus petits (10 nm en moyenne) et la majorité de ces assemblages sont denses et ne présentent pas une structure creuse claire (**Figure III.15-a**). Les mêmes types d'agrégats denses composés de petits nanocristaux ont été observés pour une synthèse avec le même pH mais qui a été ajusté grâce à de l'hydroxyde de sodium et non de tétraéthylammonium (TEA^+) (**Figure III.15-b,c**). En plus de ces morphologies particulières, il est clairement visible qu'un excès de sodium défavorise la dissolution des germes de zéolithe Y encore visibles dans le milieu et promeut la croissance de nanocristaux sur leur périphérie.

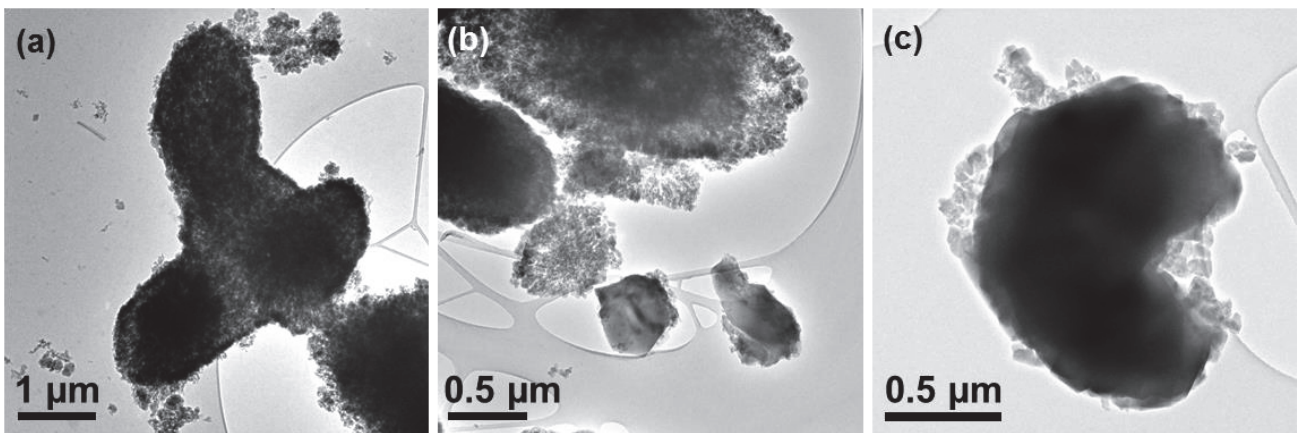


Figure III.15. Images MET d'agrégats denses formés de très petits nanocristaux par synthèse en milieu alcalin plus sévère obtenu par ajout de TEAOH (a) ou par ajout de NaOH (b, c).

2.5. La quantité d'aluminium

D'importantes informations sur le mécanisme de transformation d'une zéolithe en une autre peuvent être obtenues en regardant l'évolution de la composition de la phase liquide durant la cristallisation. Dans le cas particulier de la transformation de zéolithes de type **FAU** dans une solution très alcaline, la dissolution des cristaux de Y libère des espèces Si et Al, mais alors que la concentration en silicium augmente rapidement pour atteindre un plateau, les aluminiums sont rapidement réincorporés dans le réseau de la nouvelle zéolithe (**Figure III.16**). Cela a été démontré à quelques reprises dans la littérature et notamment dans un article de Van Tendeloo *et al.* [21] dans lequel la transformation de diverses zéolithes, dont celle de type **FAU**, a été étudiée pendant un traitement dans un milieu très alcalin dont la concentration en ions hydroxyde était de 1,2 M (**Figure III.16**).

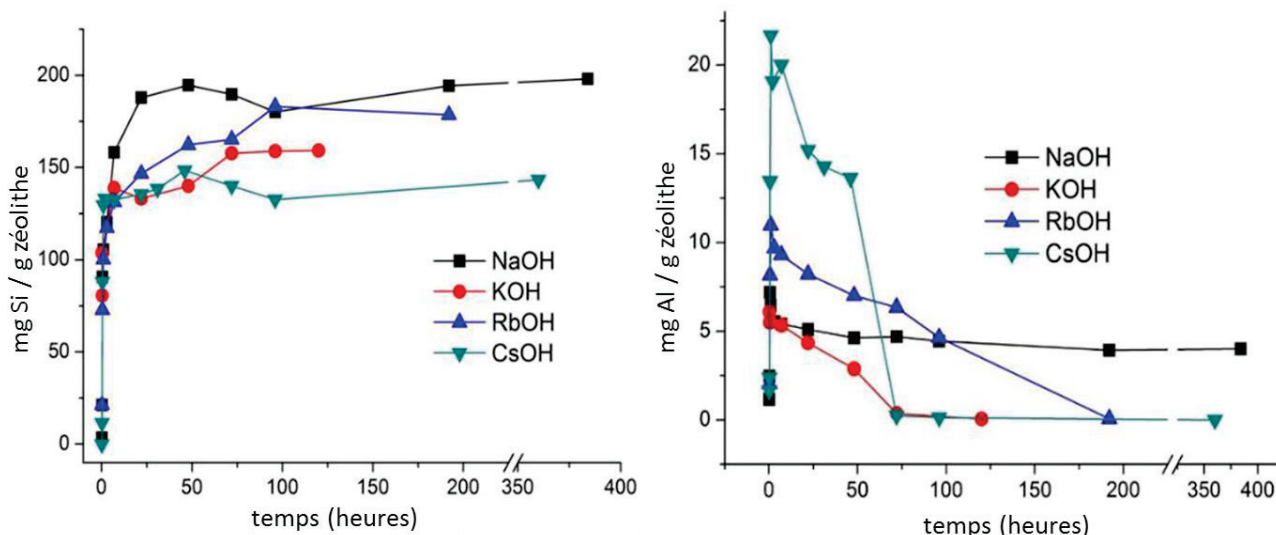


Figure III.16. Concentration des espèces dissoutes Si et Al dans la phase liquide durant la transformation d'une zéolithe Y dans une solution basique à 1,2 mol/L. Reproduit de la référence [21].

Une cristallisation de zéolithe va alors généralement s'arrêter quand le milieu réactionnel manquera d'aluminiums disponibles. Pendant la transformation de la Beta en Y, il a été observé que la cristallisation de la zéolithe Y est stoppée après 38 heures lorsque la concentration en aluminium dans la phase liquide descend en-dessous de 10 mg/L (**Tableau III.1**). Plus d'aluminium en solution devrait alors permettre d'améliorer le rendement de recristallisation de la zéolithe Y et le niveau de dissolution de la zéolithe Beta. Une expérience réalisée en utilisant un excès d'aluminium (1,33 fois la quantité introduite lors de l'étape 2 d'une expérience standard) a permis en effet d'augmenter la conversion de la Beta, mais l'échantillon était contaminé par une quantité non négligeable de zéolithes de type A (**LTA**) et P (**GIS**) (**Figure III.18**). Dans le but d'éviter la présence d'autres zéolithes dans le milieu, la cristallisation a donc été réalisée en plusieurs étapes avec une concentration en aluminium limitée à chaque fois (**Figure III.17**). Les synthèses qui suivent ont toutes été réalisées sur une période de temps courte pour s'affranchir des problèmes liés à l'hygroscopicité de la source d'aluminium.

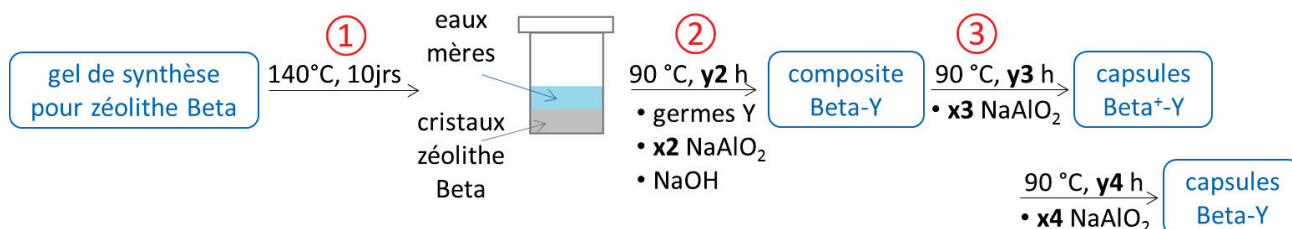


Figure III.17. Principe d'une synthèse avec plusieurs ajouts d'aluminium (étape i : x_i %Al ajouté pendant y_i heures de cristallisation). $x_i = \frac{100}{\%Al}$ fait référence à la quantité d'aluminium ajouté dans le cas d'une synthèse standard. NB : par la suite il sera noté x_i %Al (y_i h) – x_{i+1} %Al (y_{i+1} h).

Par exemple, à la place d'une étape 2 avec $x_2 = 133\% \text{Al}$ (100 % correspond aux conditions standards), la zéolithe Y a d'abord été cristallisée avec $x_2 = 75\% \text{Al}$ pendant $y_2 = 22$ heures suivie d'une autre recristallisation avec $x_3 = 60\% \text{Al}$ et $y_3 = 22$ h (ce qui, au total, équivaut à 135%). Sous de telles conditions, la zéolithe Y peut être obtenue avec plus de 100 %Al au total mais la concentration initiale en aluminium ne doit jamais excéder celle de l'expérience standard. Il a même été pris des valeurs plutôt inférieures à 100 % pour ne pas risquer d'être à la limite d'apparition d'impuretés (zéolithes A et P), la source d'aluminium étant hygroscopique et donc difficile à peser. Les étapes de recristallisation peuvent être réalisées de nombreuses fois tant que la dissolution de la Beta est observée.

Par ailleurs, durant une étape de cristallisation, si un temps trop long est appliqué ou une quantité d'aluminium trop faible est ajoutée, le milieu devient déficient en aluminium ce qui induit directement une redissolution des cristaux de zéolithe Y au profit, de nouveau, d'autres phases zéolithiques de type P (**GIS**) ou **GME**. Ceci a été observé lors de nombreuses synthèses dont celles à 75 %Al (22h) – 50 %Al (22h) et 75 %Al (22h) – 60 %Al (30h). Rappelons que ces synthèses s'effectuent en milieu très alcalin ce qui peut expliquer ce jeu étroit de cristallisation et/ou dissolution de zéolithes au profit d'autres types structuraux.

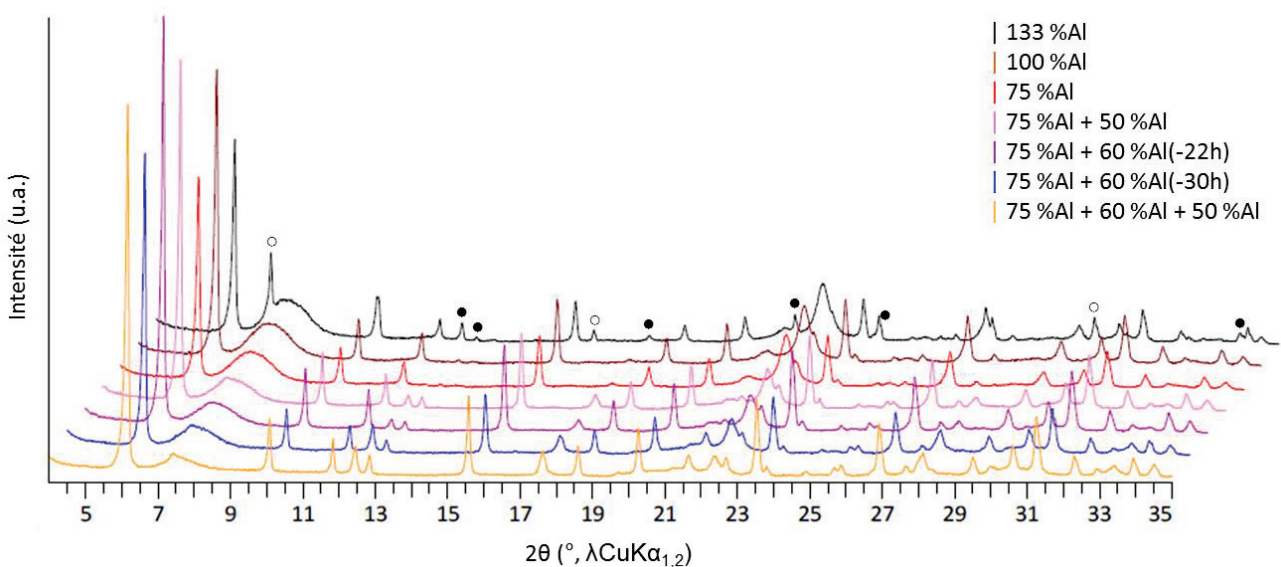


Figure III.18. Diffractogrammes des synthèses obtenues avec différents ajouts d'aluminium pour des traitements de 22 heures chacun sauf lorsque précisé. Le 100 % fait référence aux conditions standards. Les pics d'impuretés sont inscrits sur le diffractogramme à 133 %Al (zéolithes A ○ et P ●).

Tableau III.3. Caractéristiques des capsules Beta-Y obtenues par différents ajouts supplémentaires d'aluminium.

Synthèses ^a (1, 2 ou 3 ajouts)	% Beta restante ^b [DRX]	Impuretés ^d [DRX]	Si (g/L) [ICP-OES]	Al (mg/L) [ICP-OES]
133 %Al	(50) ^c	+++ LTA	n.m.	n.m.
100 %Al	47	+	9,5	14,4
75 %Al	53	-	9,8	8,0
75 %Al puis 50 %Al	25	+	n.m.	6,4
75 %Al puis 60 %Al	22	+	n.m.	6,0
75 %Al puis 60 %Al (30 h)	(18)	++ GIS	12,2	6,9
75 %Al puis 60 %Al puis 50 %Al	(10)	+++ GIS	n.m.	n.m.

n.m. : non mesuré

^a A chaque ajout, le temps de cristallisation est de 22 heures sauf lorsque précisé.

^b Pourcentage par rapport au total Beta + Y, estimé grâce à la calibration externe (**Annexe 2**). Ce nombre est surestimé si des impuretés sont présentes.

^c Dans le cas où il y a des impuretés en quantité notable, le pourcentage de Beta restante est mesuré par rapport au diffractogramme de la Beta pure de départ et de l'intensité du pic à 7,5°. (valeur alors mise entre parenthèses)

^d Estimation relative qualitative de la quantité d'impuretés dans les différents solides à partir des diffractogrammes.

Une synthèse est réalisée avec 75 %Al à la première étape suivie de 60 %Al à la deuxième, c'est-à-dire avec une quantité totale d'aluminium correspondant à 135 % de l'expérience standard. Dans ce cas, la quantité de zéolithe Beta dans la phase solide a effectivement diminué et la zéolithe Y a été la zéolithe formée majoritairement, des impuretés de type **GIS**, **LTA** et **GME** étant obtenues seulement à des niveaux minimes. Quantitativement dans le **Tableau III.3**, la conversion de la zéolithe Beta a été estimée par la diminution des intensités des signaux DRX correspondants (**Figure III.18**). Comparée à une unique addition d'Al pour laquelle environ 50 %pds de zéolithe Beta est dissoute, cette méthode en deux étapes permet d'obtenir une dissolution de 80 %pds. Une analyse EDX par MEB d'un cristal donne un rapport Si/Al proche de 4,5 ce qui correspond approximativement à la moitié de la valeur obtenue lors d'une synthèse standard (Si/Al = 8,5-10) et témoigne d'une quantité moindre de zéolithe Beta riche en silicium dans la phase solide. La DRX et la RMN du solide indiquent que la fraction de la zéolithe Beta dans la phase solide décroît jusqu'à environ 20 %pds (**Figure III.18-violet** (DRX) et **Figure III.19** (RMN)).

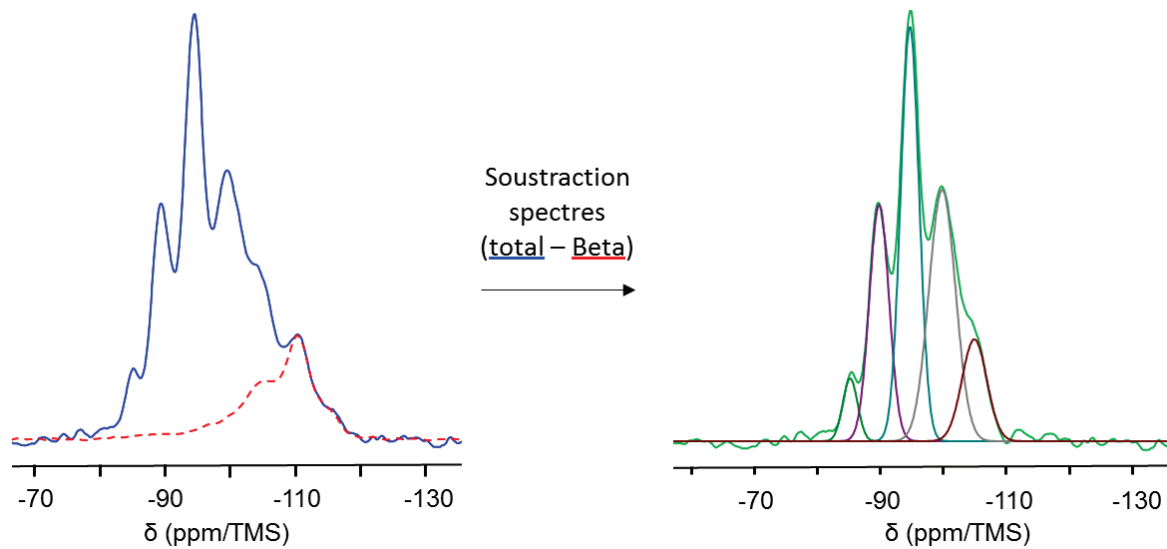


Figure III.19. Spectre ^{29}Si -RMN du solide du composite Beta-Y obtenu après 2 additions d'aluminium (75 + 60 %Al) avec 22 heures de cristallisation à chaque étape (courbe bleue). La contribution de la zéolithe Beta (courbe rouge) représente 20 % de l'aire totale. La soustraction des deux spectres (courbe verte) correspond à la contribution de la zéolithe Y dont le signal est déconvolué.

Lorsque de l'aluminium est ajouté à trois reprises avec 75, 60 et 50 %Al, correspondant à un ajout global de 185 %Al, la quantité de zéolithe Beta dissoute peut même atteindre 90-95 %pds. Malheureusement, bien que la zéolithe Y reste majoritaire, les cristaux sont généralement plus grands que le micromètre et forment des agrégats sphériques d'environ 4-5 μm de diamètre. Des cavités restent observables sur des sphères cassées mais l'épaisseur de paroi augmente drastiquement lors de ce troisième ajout d'aluminium et la morphologie recherchée sous forme de capsules constituées de nanocristaux est perdue (**Figure III.20-d**).

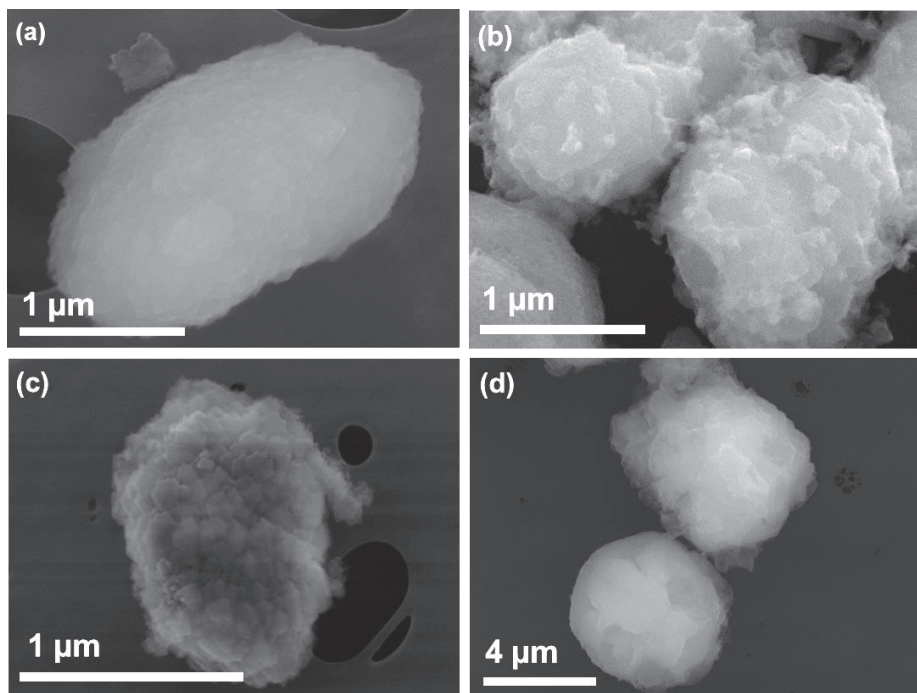


Figure III.20. Images MEB prises dans les mêmes conditions et représentatives de cristaux de différentes synthèses après 0 (a), 1 (b), 2 (c) ou 3 (d) ajouts successifs d'aluminium (Beta de départ puis 75 %Al, 60 %Al et enfin 50 %Al).

Ces résultats suggèrent que la formation de capsules exclusivement composées de zéolithe Y à partir d'une dissolution complète du cœur de zéolithe Beta est difficilement réalisable, le phénomène de croissance des cristaux dominant celui de nucléation lors du troisième ajout d'aluminium dans le gel de synthèse. Finalement, les additions successives de 75 et 60 %Al semblent être le meilleur compromis pour obtenir des solides avec un minimum de zéolithe Beta tout en conservant une coquille faite de nanocristaux de zéolithe Y (**Figure III.20-c**).

2.6. La zéolithe Beta de départ et ses eaux mères

Puisque la recristallisation d'une zéolithe de type **FAU** requiert des concentrations spécifiques d'éléments Si, Al et Na dans le gel, elle dépend fortement de la composition et de la vitesse de dissolution des cristaux de zéolithe Beta présents initialement en solution. Par exemple, pour une même composition, des cristaux de Beta plus petits se dissoudront plus vite en milieu alcalin et ils pourront offrir une plus grande surface externe par gramme de matériau, lieu privilégié pour la nucléation de la zéolithe Y. C'est pourquoi, une dizaine de synthèses de zéolithe Beta provenant de la littérature ont été expérimentées dans le but d'améliorer les spécificités de cette zéolithe de départ [15,22–25]. Au vu de la problématique, la synthèse de choix devait permettre d'obtenir des cristaux avec une meilleure homogénéité, de taille inférieure et de composition plus silicique pour une meilleure dissolution lors de la 2^{ème} étape. Après synthèse de la zéolithe Beta, l'étape 2 de recristallisation était systématiquement ajustée tel que le milieu soit propice à la croissance d'une zéolithe Y.

• Influence du rapport Si/Al de la zéolithe Beta

Tout d'abord, une zéolithe Beta plus riche en silicium que celle de référence a été synthétisée en ajoutant du silicium sous forme d'Aérosil® 380 ou de Ludox® HS-30 au gel de synthèse. Avec l'Aérosil®, il a fallu attendre 31 jours pour que la zéolithe Beta soit parfaitement cristallisée. Lorsque du Ludox® HS-30 a été introduit, 16 jours ont suffi pour obtenir une parfaite cristallisation. Cela peut-être expliqué par le mécanisme de dissolution de ces types de silicium foncièrement différent lorsqu'il s'agit de particule de silice fumée ou de gel de silice colloïdale du fait de leur différents stades de dépolymérisation des éléments $(-\text{Si}-\text{O}-)_n$. Le changement de source de silicium additionnelle ne semble cependant pas influencer la morphologie et la composition des cristaux de zéolithe Beta finaux. Ils sont de forme sphérique, de taille assez homogène d'environ 1,5 μm et de rapport Si/Al obtenu par ICP-OES de 15,1 contre 9,6 lors d'une synthèse standard (**Figure III.21-a**). Lors de la deuxième étape, les conditions standards sont utilisées menant à un solide final sans impuretés composé de 62 %pds de Beta selon la DRX, valeur en accord avec les 61 %pds de Beta trouvé par analyse du spectre de RMN du solide du silicium-29 (**Annexe 3-Figures A3.3 et A3.4**).

Après déconvolution du spectre RMN, cette analyse fournit également un rapport Si/Al de la Y recristallisée de 2,36 ce qui correspond aux valeurs trouvées lors de synthèses standards. Cependant, les clichés MET révèlent que, de nouveau, des agrégats denses de nanocristaux sont synthétisés au détriment de structures creuses (**Figure III.21-b**). Il est néanmoins visible qu'une modification notable des cristaux initiaux de zéolithe Beta a été opérée car deux familles de cristaux sont présentes, l'une moins dense que l'autre et similaire aux agrégats trouvés lors de l'étude de l'influence de l'alcalinité du milieu (section 2.4). Par ailleurs, les nanocristaux constituant la périphérie des agrégats sont orientés, semblables à ceux de la synthèse standard et identifiés comme étant des cristaux de zéolithe Y (**Figure III.21-c**). Aucune étude ultérieure n'a été menée sur cette voie car elle ne permet pas d'obtenir la morphologie de capsules recherchée. Néanmoins elle reste très intéressante car les nanocristaux sont agglomérés de façon nette et robuste.

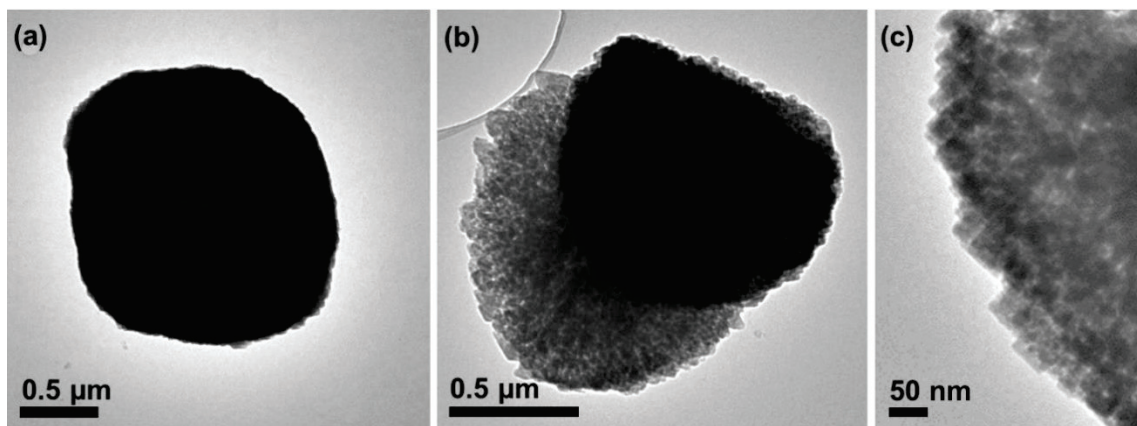


Figure III.21. Images MEB d'une Beta micrométrique plus silicique (a), d'un agrégat dense et d'un cristal intact après synthèse en conditions standards (b) et d'un zoom sur la périphérie d'un des agrégats constituée de nanocristaux (c).

- **Influence de la taille des cristaux de Beta**

Concernant les synthèses de cristaux de Beta plus petits, elles nécessitent un milieu très basique et d'avantage d'espèces NH_4^+ ou K^+ ce qui est généralement inapproprié pour la cristallisation de la zéolithe Y. Par exemple, les synthèses réalisées par Shiralkar [15] et Cambor [22] permettent d'obtenir des cristaux de taille de l'ordre de 200 nm mais pour cela la concentration en hydroxyde dans le gel de synthèse de la zéolithe Beta est de 1,45 mol/L et 1,40 mol/L, respectivement contre 0,88 mol/L pour la synthèse standard. Dans le premier cas, un ajout d'acide chlorhydrique pour ajuster le pH après synthèse de la Beta n'a pas suffi à promouvoir une cristallisation lors de la seconde étape. Pour le second cas, une recristallisation de zéolithe Y a été observée malgré un pH plus élevé et une quantité d'ions potassium non négligeable. Une grande majorité de la zéolithe Beta de départ a été dissoute après 26 heures de traitement. Cependant, le solide final, bien que parfaitement cristallisé et microporeux ($V_{\text{micro}} = 0,155 \text{ cm}^3/\text{g}$), est constitué de nombreux éléments de morphologies distinctes et difficiles à identifier.

L'idée a alors été de préparer des eaux mères synthétiques de même composition que les eaux mères de la Beta micrométrique usuellement utilisée pour pouvoir ensuite y ajouter des cristaux de Beta secs de petite taille rigoureusement choisis. Différentes techniques d'analyse ont été employées pour connaître précisément la composition de ces eaux mères. Les teneurs des éléments Si, Al et Na ont été analysées par ICP-OES, celle de l'ion TEA^+ , agent structurant indispensable à la croissance de la Beta, a été mesurée par analyse du carbone total (TOC) et la teneur en NH_4^+ a été obtenue par chromatographie ionique. La quantité d'eau a été supposée constante avant et après cristallisation car la synthèse se réalise en milieu fermé. Le pH est mesuré avec un pH-mètre et la quantité en ion bromure, servant de contre-ion aux TEA^+ , n'a pu être mesurée mais a été supposée inchangée car ces ions n'interagissent pas avec le milieu. Dès lors, tous les éléments du milieu ont été quantifiés et une composition molaire en eaux mères de $1,68 \text{ Na}_2\text{O} : 0,53 \text{ SiO}_2 : 0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,02 (\text{TEA})_2\text{O} : 0,76 (\text{NH}_4)_2\text{O} : 403 \text{ H}_2\text{O}$ et $[\text{HO}^-] = 0,885 \text{ mol/L}$ a été identifiée. Pour tester l'exactitude de la composition de ces eaux mères « artificielles » et de la démarche, des cristaux de zéolithe Beta micrométrique d'une expérience standard ayant été lavés et séchés ont été introduits dans une quantité appropriée d'eaux mères et s'en est suivie la seconde étape. On obtient une excellente recristallisation de la zéolithe Y, avec une proportion de 72 %pds de Y contre 45 %pds habituellement, mais les clichés MET ne permettent pas de clairement identifier des capsules creuses et de nombreux débris constitués de très petits nanocristaux sont créés (**Figure III.22**). Ces observations témoignent de la sensibilité de la synthèse quant à la création des matériaux recherchés et de la difficulté de connaître réellement l'influence de chaque paramètre.

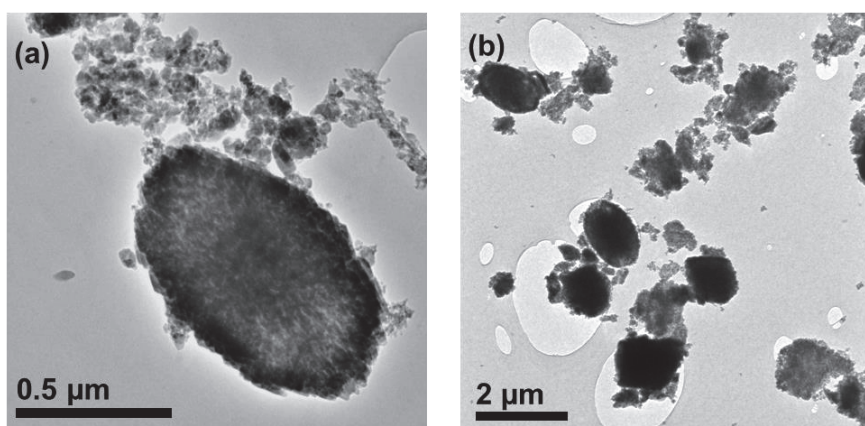


Figure III.22. Images MEB représentatives du solide final obtenu après l'étape 2 d'une synthèse réalisée dans des eaux mères artificielles.

Finalement, ces nouvelles eaux mères auraient demandé de reprendre depuis le début l'optimisation de la synthèse et les tests sur l'influence des différents paramètres. Il a donc été choisi de synthétiser en chaîne la zéolithe Beta micrométrique et de conserver systématiquement ses eaux mères pour les utiliser par la suite. En parallèle, des synthèses de petits cristaux de Beta sont

réalisées en s'inspirant d'une synthèse de la littérature tout en augmentant le pH et en ajoutant des ions ammonium par l'intermédiaire d'une solution d'ammoniac (protocole expérimental en **Annexe 1**) (**Figure III.23**).

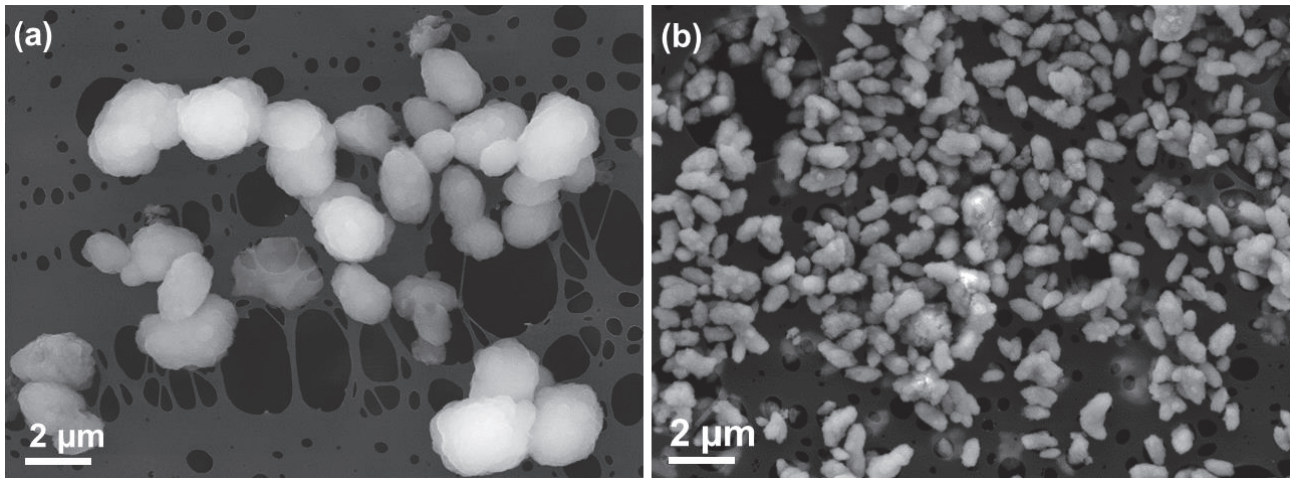


Figure III.23. Images MEB à la même échelle et enregistrées dans des conditions similaires pour les échantillons de la Beta micrométrique (a) et de la Beta à petits cristaux (b).

Les cristaux synthétisés sont ensuite séparés de leur solution mère, lavés, séchés puis dispersés dans la phase liquide d'une synthèse standard dont les cristaux associés ont été retirés par centrifugation. Excepté la nature des cristaux de zéolithe Beta, tous les paramètres ont donc été gardés identiques, en particulier le rapport solide sur liquide et la valeur du pH. Deux expériences différentes ont été réalisées avec une unique (75 %Al) et deux consécutives (75 %Al + 60 %Al) additions d'aluminium, les solides résultants ont été comparés avec ceux obtenus en utilisant les cristaux de Beta plus grands (**Tableau III.4**).

Tableau III.4. Caractéristiques des composites Beta-Y obtenus à partir de deux zéolithes Beta de taille différente et en fonction du nombre d'ajout d'aluminium.

Cristaux de zéolithe Beta	Si/Al [ICP]	Forme et taille ^a [MET, MEB]	Pourcentage de Beta restant (%) ^b [DRX]		Impuretés ^d [DRX]	
			1 Al	2 Al	1 Al	2 Al
Grand	9,6	Ellipse 1-2 µm	53	40	-	+
Petit	8,6	Allongé 0,3 x 0,5 µm ²	50	(15) ^c	+	+++

^a Estimées à partir de clichés de MEB et MET.

^b Pourcentage par rapport au total Beta + Y, estimé grâce à la calibration externe (**Annexe 2**). Ce nombre est surestimé si des impuretés sont présentes.

^c Dans le cas où il y a des impuretés en quantité notable, le pourcentage de Beta restante est mesuré par rapport au diffractogramme de la Beta pure de départ et de l'intensité du pic à 7,5°. (valeur alors mise entre parenthèses)

^d Estimation relative qualitative de la quantité d'impuretés dans les différents solides à partir des diffractogrammes (**Annexe 3-Figure A3.5**).

Après un seul ajout d'aluminium, les niveaux de dissolution de la zéolithe Beta au profit de la recristallisation de la zéolithe Y sont semblables mais la taille des capsules est significativement différente témoignant du changement de taille des cristaux de Beta de départ (**Figure III.24-a,b**). Après le second ajout d'aluminium l'influence des cristaux de Beta sur le niveau de recristallisation de zéolithe Y et sur la pureté du mélange est bien plus prononcée. En effet, dans la synthèse avec les petits cristaux, lors du 2^{ème} ajout, la Beta est extrêmement bien dissoute mais la recristallisation de la zéolithe Y n'a pas lieu et d'autres produits secondaires cristallins apparaissent (**Annexe 3-Figure A3.5**). Les images MEB révèlent la présence d'agrégats sphériques assez larges d'environ 4 μm qui n'étaient pas présents après le premier ajout et qui peuvent être attribués à de la zéolithe P (**Figure III.24-d**).

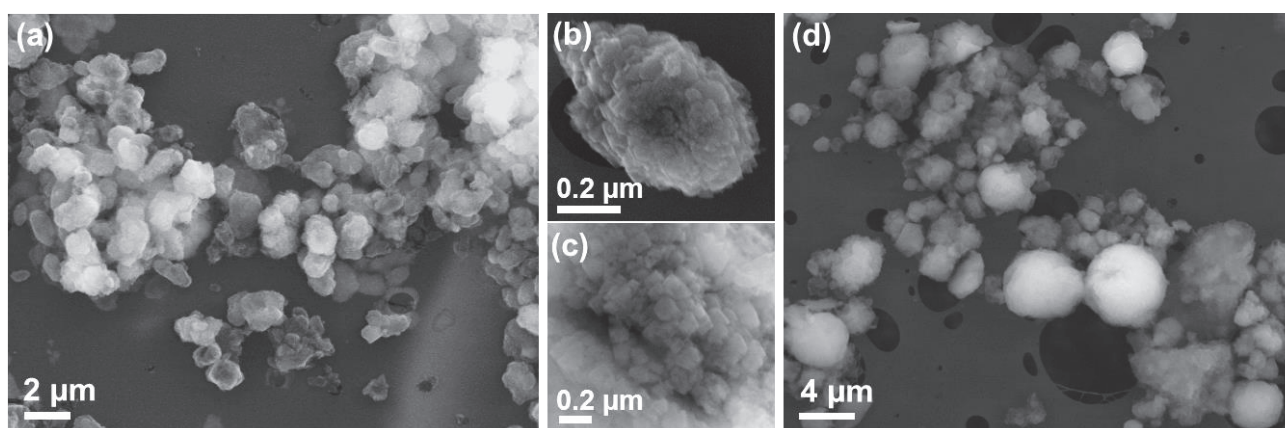


Figure III.24. Images MEB des synthèses avec la Beta à petits cristaux et un (a,b,c) ou deux (d) ajout(s) d'aluminium.

Cette tendance est également observée pour des synthèses avec différentes proportions d'aluminiums introduits lors des ajouts. Quelle que soit la zéolithe Beta utilisée, plus la quantité totale d'aluminium ajoutée est grande, plus le milieu possède des zéolithes P et **GME**. Mais à quantité d'aluminium ajoutée similaire, les synthèses avec petits cristaux favorisent la cristallisation de zéolithe P (**Figure III.25**). Les gros agrégats sphériques attribués à cette zéolithe possèdent un rapport Si/Al moyen de 2,2 selon une analyse EDX-MEB ce qui est similaire à celui des nanocristaux de zéolithe Y. Dans la littérature, les diagrammes ternaires de composition de gel propice à la croissance de la Y [26,27] mettent en évidence qu'un excédent de silicium et une déficience de sodium dans la phase liquide favorise la croissance de zéolithe P (**GIS**) ce qui est le cas dans notre milieu car la dissolution accélérée des petits cristaux de zéolithe Beta introduit rapidement du silicium et des ions ammoniums (à défaut de sodium) dans le milieu de synthèse. Ces observations mettent de nouveau en avant la promiscuité entre les phases zéolithiques P et Y dont la cristallisation préférentielle ne dépendra pas uniquement de la quantité d'aluminium dans le milieu mais également d'autres facteurs tels que l'alcalinité, la teneur en sodium, etc.

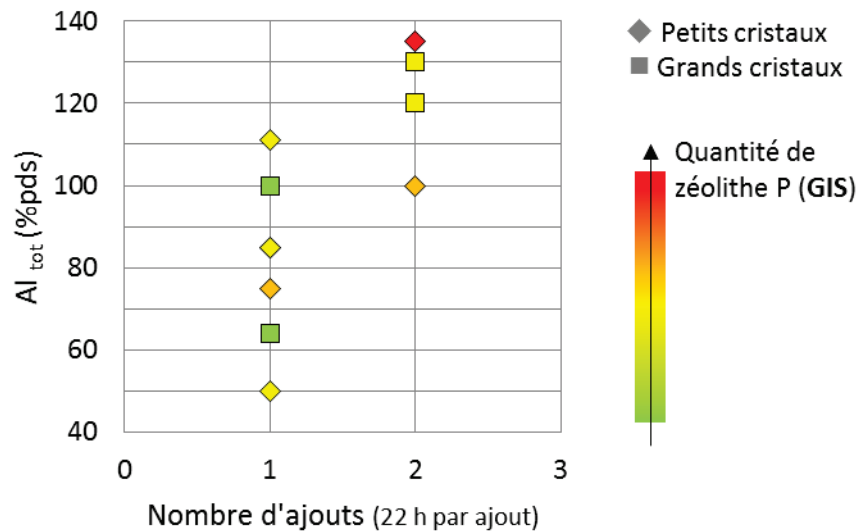


Figure III.25. Comparatif de la quantité de produits secondaires formés en fonction du nombre d'ajouts d'aluminium effectués, de la quantité totale en aluminium et de la zéolithe Beta initiale.

2.7. Post-traitement basique avec une solution de Na_2CO_3

Puisque les recristallisations successives en présence d'aluminate de sodium ne permettent pas de réduire la quantité de zéolithe Beta dans les composites en-dessous de 30 %pds tout en gardant des cristaux de zéolithe Y nanométriques sans ou avec peu d'impuretés, une méthode de désilication sélective a été expérimentée en s'inspirant de la littérature [28,29]. Les conditions expérimentales associées à ce traitement sont détaillées dans l'**Annexe 1**. Un composite Beta-Y (avec 32 %pds de Beta) obtenu par deux ajouts successifs d'aluminate de sodium (75 et 60 %Al) est traité avec une solution à 1 M de carbonate de sodium pendant 2 heures à 80 °C (diffractogramme bleu, **Figure III.26**). La comparaison des diffractogrammes de rayons X montre que la zéolithe Y est toujours parfaitement cristalline après le traitement basique et que les intensités correspondantes n'ont pas changé (**Figure III.26**).

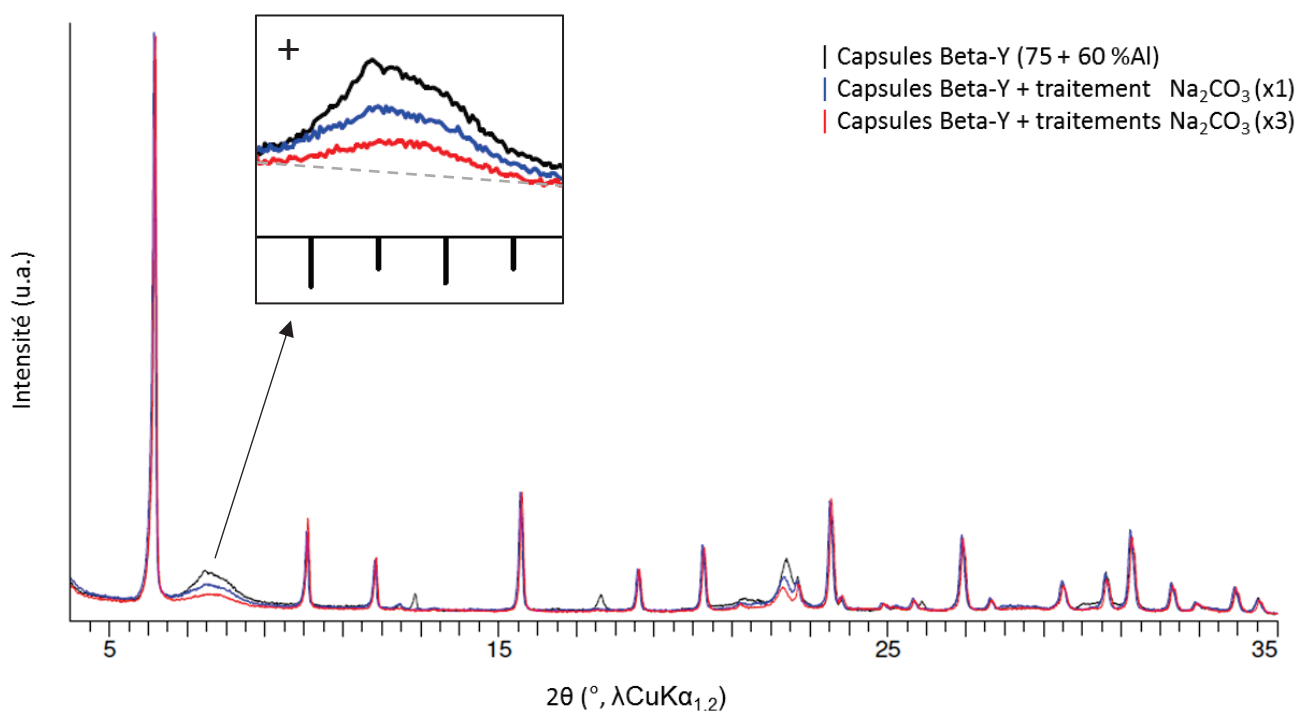


Figure III.26. Diffractogrammes de rayons X d'un solide après 2 ajouts successifs d'aluminium et avant (noir) ou après un traitement (bleu) ou trois traitements (rouge) au carbonate de sodium.

Sur le spectre bleu, l'aire du pic large à $7,5^\circ$ associé à la zéolithe Beta décroît d'environ 30 %, témoignant d'une élimination sélective de la zéolithe Beta dans le composite. Cela peut être expliqué par la différence de composition des deux zéolithes, en particulier le plus haut rapport Si/Al de la zéolithe Beta, qui implique que cette dernière soit dissoute préférentiellement lorsque les capsules sont en contact avec une solution basique à une température modérée. Une série de traitements réalisés à différentes concentrations (0,6 M, 0,8 M ou 1,0 M), différentes températures (80°C ou 100°C) et pendant différentes périodes (2 h, 6 h ou 16 h) a montré que ces paramètres expérimentaux n'influençaient pas de manière significative le processus de désilication. La quantité de zéolithe Beta dans le composite, de 32 %pds initialement, n'a pu descendre en-dessous de 21 %pds correspondant à un taux de dissolution de 34 % maximum avec ce type de traitement. Le niveau supérieur de dissolution a été atteint en répétant ce traitement à trois reprises avec une solution de Na_2CO_3 1 M, pendant 2 heures, à 80°C et avec un rapport liquide/solide de 30 (diffractogramme rouge, **Figure III.26**). Avec ces conditions, 72 %pds de la zéolithe Beta restante après ajouts d'aluminium est dissoute, menant à des capsules contenant environ 90 %pds de zéolithe Y. En plus de préserver la cristallinité et la composition du réseau de la zéolithe Y (aucun déplacement substantiel des pics DRX de la zéolithe Y), ce traitement permet de réduire considérablement la quantité d'impuretés, particulièrement la zéolithe P. Cette zéolithe est probablement moins stable que la zéolithe Y et sa structure s'effondre sous les traitements hydrothermaux répétés à 80°C . Malgré ces traitements basiques, les images MEB de l'échantillon montrent que la morphologie de capsules est bien conservée. Par ailleurs, le spectre RMN du solide

du silicium-29 confirme que le solide final contient approximativement 10 %pds de zéolithe Beta, ce qui est cohérent avec les estimations établies par DRX mais peu précis car c'est un spectre de zéolithe Beta pure avant traitement alcalin qui a été utilisé pour la décomposition. Finalement, toutes ces caractéristiques confirment que la zéolithe Beta peut être sélectivement détruite dans le composite sans affecter de façon significative la composition des cristaux de zéolithe Y.

3. Bilan du matériau modèle obtenu

Finalement, après l'étude des nombreux paramètres de la synthèse, la découverte majeure de cette étude a été l'effet de l'ajout successif d'aluminium dans le gel de synthèse permettant de diminuer la quantité de la zéolithe Beta dans le composite de 55 %pds à moins de 10 %pds avec 3 ajouts successifs d'aluminium (voir section 2.5) [30]. Toutefois, la volonté de garder des cristaux de Y de taille nanométrique a contraint à s'arrêter à deux ajouts d'aluminium et à privilégier une dissolution sélective en post-traitement. Les conditions expérimentales permettant de synthétiser le matériau « modèle », considéré comme étant le plus optimisé pour notre problématique, sont détaillées en **Annexe 1**. Cette méthode de préparation a abouti à la rédaction d'un brevet [31], avec une synthèse se déroulant en 4 étapes (**Figure III.27**) :

- ① Synthèse de la zéolithe Beta
- ② Synthèse du composite Beta-Y selon le protocole de la littérature [10]
- ③ Ajout supplémentaire d'aluminium
- ④ Traitement basique par du carbonate de sodium

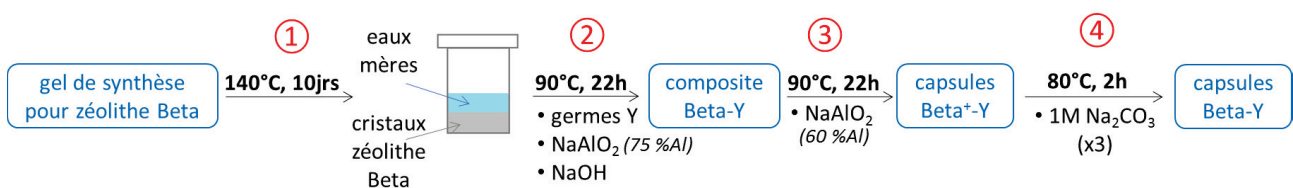


Figure III.27. Etapes de la synthèse "modèle" après étude des paramètres de synthèse et optimisation.

Ce protocole permet de synthétiser les matériaux recherchés selon une approche de type « bottom-up » utilisant un gabarit sacrificiel : des sphères creuses dont la paroi est constituée de nanocristaux de zéolithe Y. La taille de ces capsules est directement liée à celle du gabarit sacrificiel de départ c'est-à-dire ici la taille des cristaux de Beta initiaux de forme ellipsoïdale et de 1-2 μm de large. La **Figure III.28** montre les cristaux type obtenus avec une synthèse qui a été optimisée durant ces trois années de thèse. La zéolithe Y est parfaitement cristallisée et constitue plus de 90 %pds du solide final. Les nanocristaux constituant l'enveloppe sont orientés épitaxialement et font entre 50

et 100 nm de large pour créer au final une paroi d'environ 200 nm d'épaisseur. Les caractéristiques essentielles du solide final obtenu par cette synthèse « modèle » sont récapitulées dans le **Tableau III.5**.

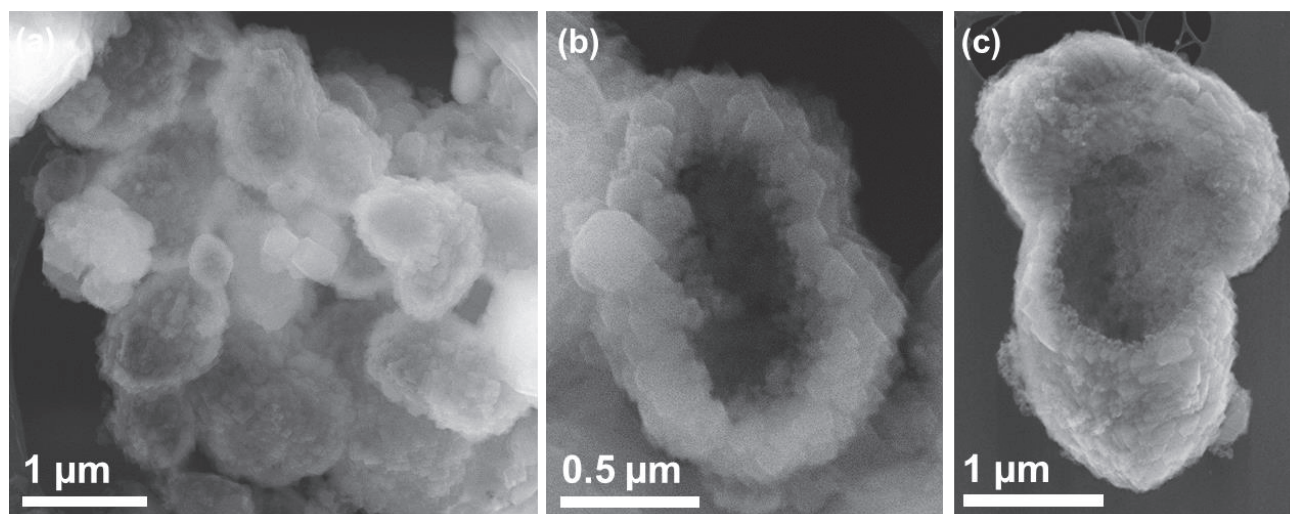


Figure III.28. Images MEB de cristaux représentatifs du matériau final dit "matériau modèle" constitué de capsules creuses polycristallines de zéolithe Y intactes (a) et cassées ce qui permet de voir nettement les nanocristaux de l'enveloppe (b,c).

Tableau III.5. Caractéristiques du matériau final dit "matériau modèle" constitué de capsules creuses polycristallines.

Dimensions	
Globale [MEB]	1-2 µm
Nanocristaux de l'enveloppe [MET]	50-100 nm
Epaisseur de l'enveloppe [MEB, MET]	200 nm
Composition	
Quantité de Y	> 90 %pds du solide final avec majoritairement des nanocristaux et quelques cristaux plus larges de Y
Quantité de Beta	< 10 %pds de Beta
Quantité d'autres phases	Seulement sous état de traces (< 1%pds)
Si/Al	
Si/Al global [Par analyse élémentaire ICP-OES]	2,70 ± 0,06
Si/Al de la zéolithe Y [Par analyse ²⁹ Si-RMN du solide]	2,35
Si/Al de la zéolithe Y [Par DRX]	2,3 (a ₀ = 24,758 ± 0,01 Å)
Si/Al de surface [Par XPS]	4,1
Porosité	
S_{BET}	581 m ² /g
V_{micro}	0,206 cm ³ /g
V_{pores}	0,308 cm ³ /g

NB : les explications relatives à l'obtention de ces mesures se trouvent dans le chapitre II.

4. Conclusion

Des structures cœur-coquille Beta-Y ont été obtenues grâce à une cristallisation secondaire de zéolithe Y (**FAU**) sur des cristaux de zéolithe Beta (***BEA**) préformés et laissés dans leur milieu réactionnel. Sachant que les compositions de gel pour la cristallisation des zéolithes Beta et Y sont vraiment différentes, le mélange réactionnel a d'abord été enrichi avec de l'aluminium, le pH a été augmenté et une importante quantité de germes de zéolithe Y préalablement synthétisés a été ajoutée en amont de la cristallisation secondaire. Sous de telles conditions, les cristaux de zéolithe Beta n'ont pas uniquement servi de gabarit pour la formation des structures cœur-coquille mais ils ont aussi été graduellement dissouts et ont fourni les espèces Si nécessaires à la cristallisation de la zéolithe Y. Il semble raisonnable de penser que ce rôle de source de silicium de la zéolithe Beta soit essentiel pour favoriser la croissance des nanocristaux de zéolithe Y en périphérie des cœurs de Beta. Bien que les mécanismes de formation mis en jeu dans cette synthèse ne soient pas tous élucidés, notamment dû au fait que cette synthèse soit très complexe car elle fait intervenir 2 zéolithes, de nombreux paramètres et des phénomènes conjoints de dissolution et de cristallisation, il a tout de même été possible de dégager un paramètre essentiel.

En effet, le rendement en zéolithe Y a pu être directement relié à la quantité d'aluminium disponible en solution, la cristallisation de cette zéolithe s'arrêtant lorsque tous les aluminiums du milieu ont été consommés et tendant même vers une dissolution post-cristallisation. Une concentration en aluminium dans le milieu de synthèse plus importante a effectivement augmenté le rendement en zéolithe Y mais a également favorisé la formation d'impuretés, majoritairement des zéolithes A (**LTA**) et P (**GIS**). En parallèle, des additions successives de quantités plus modérées d'aluminiums ont empêché la formation de ces impuretés tout en améliorant la dissolution des cœurs de Beta et la cristallisation de la Y. Cependant, une transformation avancée de la zéolithe Beta était inévitablement accompagnée d'un grossissement des cristaux de zéolithe Y constituant l'enveloppe et d'une perte de la morphologie creuse.

Finalement, les meilleures structures creuses possédant une cavité interne importante, une quasi-absence d'impuretés et des cristaux de zéolithe Y de taille nanométrique en périphérie du cœur ont été obtenues après deux ajouts successifs d'aluminium dans le mélange de synthèse. Cependant, ces capsules n'étaient pas pures et contenaient toujours environ 30 %pds de Beta qui ne pouvaient pas être transformée en zéolithe Y par addition d'aluminium sans une modification sévère de leur morphologie. La quantité de Beta dans les composites a alors été diminuée par post-traitement de dissolution sélective dans une solution basique de carbonate de sodium, ce processus ayant permis d'obtenir des capsules avec plus de 90 %pds de zéolithe Y. Il a été montré que cette dissolution n'a pas affecté la cristallinité du réseau de la zéolithe Y et n'a pas eu d'effet significatif sur sa composition.

A la différence de l'état de l'art, cette voie de synthèse, qui combine des étapes de cristallisation et de dissolution contrôlée, offre la possibilité de préparer des capsules de taille micrométrique faite de cristaux de zéolithe Y de l'ordre de 50-100 nm et contenant un rapport Si/Al relativement haut ($\text{Si/Al} > 2$). Cette méthode de synthèse a été brevetée [31]. De nombreuses capsules étant ouvertes, les applications d'encapsulation de particules métalliques pour la catalyse bi-fonctionnelle imaginées en début de thèse ne pourront être mises en œuvre avec ces matériaux. Cependant, elles restent robustes et stables et peuvent être calcinées, échangées et désaluminées avec précaution sans changements notables de la morphologie et de la cristallinité des nanocristaux de zéolithe Y. Ces propriétés les rendent alors particulièrement intéressantes pour des applications en catalyse acide dont la longueur caractéristique semble être un paramètre clef et d'un enjeu actuel crucial pour la recherche scientifique dans ce domaine (voir chapitre V).

Points essentiels

- Synthèse de capsules polycristallines de nanocristaux de zéolithe Y et contenant moins de 10 %pds de zéolithe Beta résiduelle.
- Approche de type « bottom-up » : une zéolithe Beta sert de gabarit et de source de silicium à la croissance de la zéolithe Y sur sa périphérie.
- Processus de dissolution – cristallisation faisant intervenir 2 zéolithes.
- De nombreux paramètres ont été étudiés.
- Compromis trouvé entre la dissolution de la zéolithe Beta et la petite taille des cristaux de zéolithe Y.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Awala, H.; Gilson, J.-P.; Retoux, R.; Boullay, P.; Goupil, J.-M.; Valtchev, V.; Mintova, S. Template-Free Nanosized Faujasite-Type Zeolites. *Nature Materials* 2015, 14 (4), 447–451.
- [2] Borel, M.; Dodin, M.; Daou, T. J.; Bats, N.; Harbuzaru, B.; Patarin, J. SDA-Free Hydrothermal Synthesis of High-Silica Ultra-Nanosized Zeolite Y. *Crystal Growth & Design* 2017, 17 (3), 1173–1179.
- [3] Kim, Y. C.; Jeong, J. Y.; Hwang, J. Y.; Kim, S. D.; Kim, W. J. Influencing Factors on Rapid Crystallization of High Silica Nano-Sized Zeolite Y without Organic Template under Atmospheric Pressure. *Journal of Porous Materials* 2009, 16 (3), 299–306.
- [4] Mintova, S.; Grand, J.; Valtchev, V. Nanosized Zeolites: Quo Vadis? *Comptes Rendus Chimie* 2016, 19 (1–2), 183–191.
- [5] Pagis, C.; Morgado Prates, A. R.; Farrusseng, D.; Bats, N.; Tuel, A. Hollow Zeolite Structures: An Overview of Synthesis Methods. *Chemistry of Materials* 2016, 28, 5205–5223.
- [6] Wang, X. D.; Tang, Y.; Wang, Y. J.; Gao, Z.; Yang, W. L.; Fu, S. K. Fabrication of Hollow Zeolite Spheres. *Chemical Communications* 2000, 21, 2161–2162.
- [7] Valtchev, V.; Mintova, S. Layer-by-Layer Preparation of Zeolite Coatings of Nanosized Crystals. *Microporous and Mesoporous Materials* 2001, 43 (1), 41–49.
- [8] Dong, A.; Ren, N.; Yang, W.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Wang, D.; Hu, J.; Gao, Z.; Tang, Y. Preparation of Hollow Zeolite Spheres and Three-Dimensionally Ordered Macroporous Zeolite Monoliths with Functionalized Interiors. *Advanced Functional Materials* 2003, 13 (12), 943–948.
- [9] Dong, A.; Wang, Y.; Wang, D.; Yang, W.; Zhang, Y.; Ren, N.; Gao, Z.; Tang, Y. Fabrication of Hollow Zeolite Microcapsules with Tailored Shapes and Functionalized Interiors. *Microporous and Mesoporous Materials* 2003, 64 (1–3), 69–81.
- [10] Zheng, J.; Zeng, Q.; Ma, J.; Zhang, X.; Sun, W.; Li, R. Synthesis of Hollow Zeolite Composite Spheres by Using β -Zeolite Crystal as Template. *Chemistry Letters* 2010, 39 (4), 330–331.
- [11] Zheng, J.; Zeng, Q.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Ma, J.; Zhang, X.; Sun, W.; Li, R. Hierarchical Porous Zeolite Composite with a Core–Shell Structure Fabricated Using β -Zeolite Crystals as Nutrients as Well as Cores. *Chemistry of Materials* 2010, 22 (22), 6065–6074.
- [12] Zheng, J.; Zhang, X.; Wang, Y.; Bai, Y.; Sun, W.; Li, R. Synthesis and Catalytic Performance of a Bi-Phase Core-Shell Zeolite Composite. *Journal of Porous Materials* 2009, 16 (6), 731.
- [13] Zheng, J.; Zeng, Q.; Yi, Y.; Wang, Y.; Ma, J.; Qin, B.; Zhang, X.; Sun, W.; Li, R. The Hierarchical Effects of Zeolite Composites in Catalysis. *Catalysis Today* 2011, 168 (1), 124–132.
- [14] Wang, G.; Liu, Y.; Zheng, J.; Pan, M.; Zhang, H.; Li, B.; Yuan, S.; Yi, Y.; Tian, H.; Li, R. Zeolite-Zeolite Composite Fabricated by Polycrystalline Y Zeolite Crystals Parasitizing ZSM-5 Zeolite. *Journal of Materials Research* 2015, 30 (16), 2434–2446.
- [15] Eapen, M.; Reddy, K.; Shiralkar, V. Hydrothermal Crystallization of Zeolite-Beta Using Tetraethylammonium Bromide. *Zeolites* 1994, 14 (4), 295–302.
- [16] Klinowski, J. Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Zeolites. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 1984, 16, 237–309.
- [17] Ginter, D. M.; Bell, A. T.; Radke, C. J. The Effects of Gel Aging on the Synthesis of NaY Zeolite from Colloidal Silica. *Zeolites* 1992, 12 (6), 742–749.
- [18] Zeolite Y | Zeolyst International <https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zeolite-y.html>.

- [19] Jülide Köroğlu, H.; Sarioğlu, A.; Tatlier, M.; Erdem-Şenatalar, A.; Tunç Savaşçı, Ö. Effects of Low-Temperature Gel Aging on the Synthesis of Zeolite Y at Different Alkalinities. *Journal of Crystal Growth* 2002, 241 (4), 481–488.
- [20] Lechert, H. Possibilities and Limitations of the Prediction of the Si/Al Ratios of Zeolites from the Batch Composition. *Microporous and Mesoporous Materials* 2000, 40 (1–3), 181–196.
- [21] Van Tendeloo, L.; Wangermez, W.; Vandekerkhove, A.; Willhammar, T.; Bals, S.; Maes, A.; Martens, J. A.; Kirschhock, C. E. A.; Breynaert, E. Postsynthetic High-Alumina Zeolite Crystal Engineering in Organic-Free Hyper-Alkaline Media. *Chemistry of Materials* 2017, 29 (2), 629–638.
- [22] Cambor, M. A.; Perez-Pariente, J. Verified Syntheses of Zeolitic Materials; Robson, H. E., éd.; Gulf Professional Publishing, 2001.
- [23] Ding, L.; Zheng, Y.; Zhang, Z.; Ring, Z.; Chen, J. Effect of Agitation on the Synthesis of Zeolite Beta and Its Synthesis Mechanism in Absence of Alkali Cations. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006, 94 (1–3), 1–8.
- [24] Ding, L.; Zheng, Y. Effect of Template Concentration and Gel Dilution on Crystallization and Particle Size of Zeolite Beta in the Absence of Alkali Cations. *Microporous and Mesoporous Materials* 2007, 103 (1–3), 94–101.
- [25] Lee, Y. J.; Kim, S. D.; Byun, S. C.; Park, J. W.; Jeong, Y. J.; Kwon, Y. J.; Song, H. O.; Kim, W. J. 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), 138–145.
- [26] Oleksiak, M. D.; Rimer, J. D. Synthesis of Zeolites in the Absence of Organic Structure-Directing Agents: Factors Governing Crystal Selection and Polymorphism. *Reviews in Chemical Engineering* 2014, 30 (1), 1–49.
- [27] Borel, M.; Dodin, M.; Daou, T. J.; Bats, N.; Patarin, J. Formation Domain of SDA-Free Y Faujasite Small Crystals. *New Journal of Chemistry* 2017, 41 (22), 13260–13267.
- [28] Le Van Mao, R.; Xiao, S.; Ramsaran, A.; Yao, J. Selective Removal of Silicon from Zeolite Frameworks Using Sodium Carbonate. *Journal of Materials Chemistry* 1994, 4, 605.
- [29] Le Van Mao, R.; Ramsaran, A.; Xiao, S.; Yao, J.; Semmer, V. pH of the Sodium Carbonate Solution Used for the Desilication of Zeolite Materials. *Journal of Materials Chemistry* 1995, 5, 533.
- [30] Pagis, C.; Guesdon Vennerie, A.; Morgado Prates, A. R.; Bats, N.; Tuel, A.; Farrusseng, D. Hollow Polycrystalline Y Zeolite Shells Obtained from Selective Desilication of Beta-Y Core-Shell Composites. *Microporous and Mesoporous Materials* 2018, 265, 123–131.
- [31] Pagis, C.; Bats, N.; Dodin, M.; Tuel, A.; Farrusseng, D. Procédé de préparation de composites de nanocristaux de zéolithe Y et de zéolithe *BEA représentant moins de 20% en masse du total. FR1761379, 29 novembre 2017.

Chapitre IV – Synthèse de cristaux creux de zéolithe Y

Dans ce chapitre sont présentés les travaux de synthèse de cristaux creux de zéolithe Y obtenus par une approche « top-down » en éliminant le centre des cristaux. La première partie présente l'approche en 3 étapes imaginée, puis mise en œuvre en se basant sur la littérature existante concernant les zéolithes de type **MFI**. Les caractérisations du matériau associé sont détaillées dans la partie 2, avant d'être commentées et analysées dans la partie 3 de manière à comprendre le mécanisme de formation de ce matériau sous forme de « boîtes ». Enfin, la dernière partie fait un bilan du mode de synthèse et des caractéristiques essentielles du matériau final optimisé au même titre de ce qui a été réalisé pour les capsules polycristallines de zéolithe Y dans le chapitre précédent.

1. Introduction à la synthèse

Durant les dernières décennies, l'influence de la taille des cristaux sur les propriétés catalytiques des zéolithes a été largement étudiée : il apparaît qu'une diminution de la longueur moyenne de diffusion améliore l'efficacité catalytique et peut avoir une influence majeure sur les sélectivités [1,2]. Cependant, les études sur les effets directs de la morphologie restent rares [3]. En effet, la modification de la taille des cristaux est très souvent associée à un changement du rapport des longueurs selon les 3 dimensions du cristal, menant à des chemins préférentiels et diffusion et cachant alors l'impact réel de la morphologie. Par exemple, des morphologies peu ordinaires telles que des aiguilles, des plaquettes ou des feuillets améliorent non seulement le transport de masse à travers le cristal mais permettent également une exposition préférentielle de certaines faces cristallines, ce qui peut modifier totalement les phénomènes de diffusion notamment lorsque le réseau possède des pores de tailles différentes [4–7]. Par ailleurs, la formation de mésopores dans un système zéolithique a permis d'améliorer les propriétés diffusionnelles dans le catalyseur, sa durée de vie et les sélectivités associées, particulièrement pour des réactions impliquant de grosses molécules [8–11]. Dans ce cas, la longueur caractéristique de diffusion est difficilement quantifiable car les mésopores sont très souvent aléatoirement distribués à travers le cristal. Par ailleurs, cette morphologie de cristaux modifie également la surface externe par gramme de zéolithe : la majorité des mésopores sont connectés avec la surface du cristal modifiant alors la surface externe. De plus cette nouvelle porosité rend impossible l'encapsulation de nanoparticules, processus très intéressant pour la catalyse bi-fonctionnelle métal / acide.

Finalement, la création de monocristaux creux de zéolithe dans lesquels une large cavité est isolée et communique avec l'extérieur uniquement grâce à des micropores sub-nanométriques

[12,13] serait une solution pour connaître les effets de la longueur caractéristique des cristaux sur les propriétés catalytiques et de diffusion des zéolithes sans modification d'un autre paramètre structural tel que l'exposition préférentielle d'une face du cristal ou la valeur de la surface externe. Il a été vu dans l'état de l'art que la formation de telles structures est, pour le moment, quasiment limitée à des zéolithes de type **MFI** [14–16]. En effet, la formation de monocristaux creux par dissolution sélective requiert une composition hétérogène des cristaux, peu courante dans les zéolithes, qui peut être due soit à un gradient d'aluminium avec une surface riche en aluminium (c'est par exemple le cas pour la ZSM-5) [17,18], soit à une plus grande densité de défauts structuraux dans la partie interne des cristaux (pour la silicalite-1) [19]. Si la méthode est appliquée à des cristaux de composition homogène, tel des cristaux de zéolithe Y, la dissolution ne sera alors pas sélective et des mésopores irréguliers au sein du cristal seront formés à la place d'une cavité unique.

L'enjeu de la synthèse a donc été de créer un gradient artificiel de composition au sein d'une zéolithe Y pour permettre une dissolution sélective du cœur et la création d'une macrocavité unique. Ce matériau pourra ainsi significativement élargir les possibilités offertes aujourd'hui par les zéolithes de type **MFI** en catalyse de sélectivité de taille, notamment grâce à ses pores de taille plus importante. Par ailleurs, la présence d'une cavité interne avec des parois relativement fines pourra permettre de les comparer à leurs homologues hiérarchisés ou de taille nanométrique afin de parvenir à une meilleure compréhension des effets de la taille des cristaux et de leur surface externe sur les propriétés catalytiques et de diffusion de zéolithes de type **FAU**.

1.1. Approche envisagée

Pour cette méthode de synthèse, l'approche « top-down » (voir chapitre I, section 3) est employée. Basée sur une étude poussée de la littérature et en s'inspirant des synthèses de monocristaux creux de type **MFI**, l'enjeu a été de créer un gradient de composition au sein des cristaux de zéolithe Y sodique pour ensuite obtenir, par une méthode de désilication, une macrocavité unique en leur centre au lieu de mésopores aléatoirement distribués. Pour cela, une synthèse en trois étapes est envisagée (**Figure IV.1**).

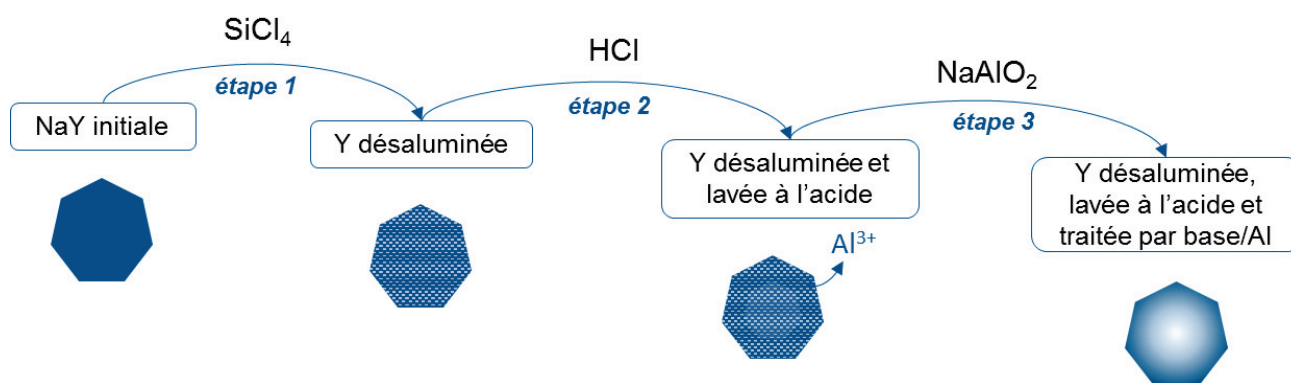


Figure IV.1. Schéma illustrant la création de cristaux creux de zéolithe Y selon un procédé en trois étapes.

Comme représenté sur la **Figure IV.1**, des cristaux classiques de NaY avec une composition homogène ont d'abord été désaluminés (étape 1), puis les aluminiums extra-réseaux créés pendant l'étape de désaluminé ont été éliminés par lavage acide (étape 2) et enfin les cristaux ont subi une désilication rapide en utilisant une solution alcaline aluminique (étape 3). L'apport d'aluminium pendant cette dernière étape a été indispensable pour permettre une protection de la surface des cristaux conjointement à une dissolution du cœur riche en silicium, permettant ainsi la formation des cavités internes (voir la discussion dans la section 3.3).

1.1.1. Étape 1 : désaluminé de la zéolithe initiale

Les techniques de désaluminé d'une zéolithe Y de type **FAU** ont été largement étudiées dans la littérature car d'un grand intérêt industriel [20]. En effet, ce procédé permet d'augmenter le rapport Si/Al et donc la stabilité de la zéolithe tout en diminuant son acidité de Brønsted qui est induite par les aluminiums du réseau (voir chapitre I). Trois grandes méthodes permettent une désaluminé efficace d'une zéolithe Y :

1.1.1.1. Désaluminé par suppression d'atomes Al

La première vise à supprimer une partie de l'aluminium du réseau, créant alors des défauts de réseau au sein du cristal. C'est ce qui est obtenu en traitant la zéolithe à haute température sous un flux de vapeur d'eau, procédé appelé « steaming » (**Figure IV.2**) [21], ou en la plongeant dans une solution fortement acide. Le problème majeur de ce type de traitement est la possible formation de défauts et de mésopores dans le cristal, en fonction des conditions utilisées. La différence entre ces deux techniques viendrait du fait que la suppression des aluminiums et des oxygènes de réseau dans le cas du steaming est aussi associée à l'incorporation de silicium, originaire d'une autre portion du cristal. Cette étape est indispensable pour la stabilisation du réseau. A l'inverse, un traitement acide sévère va supprimer des atomes isolés, pouvant alors mener à la formation de mésopores dans le cas de zéolithes à forte teneur en aluminium. La création de défauts et/ou mésopores est à bannir

au maximum dans notre étude, car on souhaite une étape 3 sélective au cours de laquelle les espèces protectrices aluminiques doivent atteindre uniquement la surface et non le centre des cristaux. Ces deux voies n'ont donc pas été testées.

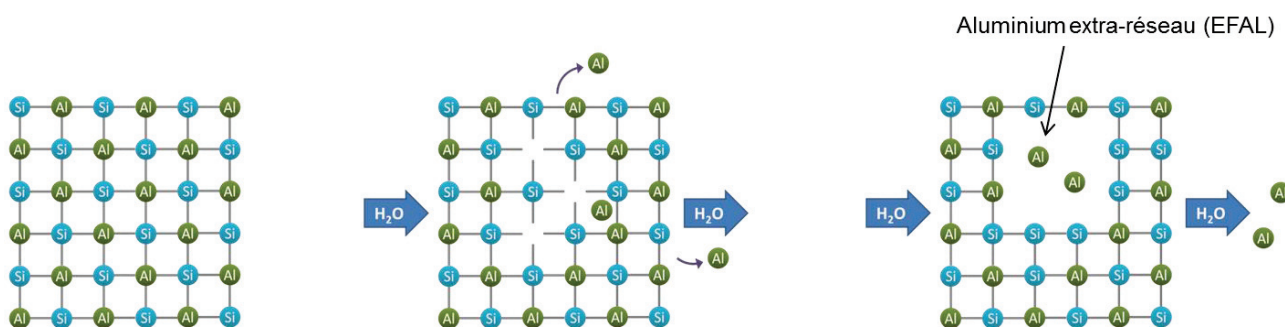
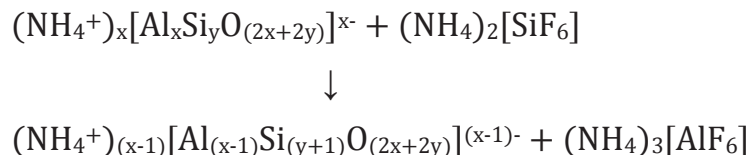


Figure IV.2. Représentation schématique de la technique de désalumination en présence de vapeur d'eau et sous haute température.

1.1.1.2. Désalumination par suppression d'atomes Al puis insertion d'atomes Si

Une autre façon de désaluminer une zéolithe, sans créer trop de défauts de structure, est d'utiliser des composés à base de silicium comme le fluorosilicate d'ammonium ((NH₄)₂SiF₆). Avec ce composé, le processus global de désalumination d'une zéolithe peut s'écrire [20] :



Avec x et y des nombres entiers, fonction du rapport Si/Al de la charpente zéolithique

Cette réaction a lieu en deux temps. Tout d'abord, des aluminiums sont extraits du réseau par la création, fortement favorisée thermodynamiquement, d'un complexe aluminique soluble, AlF₆³⁻. Ensuite, des atomes de silicium sont insérés dans les lacunes du réseau créées par le départ des aluminiums. Dans le but d'éviter une concentration trop élevée de défauts induisant un réseau instable, la vitesse de réaction de la première étape ne doit pas excéder celle de la seconde. Pour cela, le pH de la solution de traitement doit être choisi avec discernement puisqu'il contrôlera directement la vitesse d'extraction des aluminiums [22,23]. L'avantage de cette méthode est la suppression directe des aluminiums extra-réseau (EFAL) grâce à leur complexation avec l'agent chimique fluoré évitant alors une étape de lavage par solution acide. Cependant, cette technique ne permet pas d'obtenir un degré de désalumination supérieur à 50 % sans induire des défauts et de lacunes dans le réseau cristallin. Par ailleurs, des mesures XPS ont montré que cette technique

forme des cristaux riches en silicium en surface [24]. Or, lors de l'étape 3 de notre processus, l'idée est que le cœur se dissolve préférentiellement par désilication en milieu alcalin, il doit donc être plus riche en silicium que l'enveloppe des cristaux. Cette technique n'est donc pas applicable à notre problématique.

1.1.1.3. Désalumination par substitution directe d'atomes Al par Si

Un autre composé silicique largement utilisé pour les techniques de désalumination est le tétrachlorure de silicium (SiCl_4). Beyer *et al.* [25] ont montré que cette molécule est un très bon agent de désalumination permettant une substitution directe des aluminiums de réseau par les siliciums de cet agent de traitement sans perte notable de cristallinité. Ceci limite donc notamment la création de défauts ou de mésopores au sein de la structure. Le second avantage de ce traitement est qu'il semble favoriser une surface plutôt riche en aluminium allant dans le sens du gradient espéré pour une bonne mise en œuvre de l'étape 3 [26,27]. C'est donc cette technique qui a été choisie pour la suite de la synthèse.

1.1.2. Étape 2 : extraction des aluminiums extra-réseau

L'étape 2 du processus concerne le lavage des cristaux par une solution acide dans le but de supprimer les aluminiums extra-réseau. Une étude détaillée des agents envisageables a été réalisée pour déterminer les conditions idéales permettant une suppression maximale des EFAL tout en évitant au maximum une seconde désalumination du réseau induit par le traitement acide. Les acides les plus communément employés pour le traitement d'une zéolithe Y sont les acides chlorhydrique [28,29], nitrique [30,31], oxalique mais aussi l'acide citrique [32] et le $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ [30,33,34] (sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique-EDTA), ces deux derniers ayant un fort pouvoir complexant. Une étude interne à l'IFPEN a montré qu'un lavage d'une zéolithe Y, préalablement désaluminée, dans des conditions identiques mais avec des acides différents n'avait pas la même efficacité sur la suppression des aluminiums. Dans notre cas, nous cherchons un acide avec un bon effet lixiviant c'est-à-dire permettant de supprimer les EFAL mais sans engendrer une seconde désalumination. Notre choix s'est tourné vers trois acides avec lesquels des tests ont été réalisés. En premier, l'acide citrique : il possède un très bon effet lixiviant grâce notamment à son effet complexant mais il supprime également des aluminiums du réseau, les aluminiums tétra-coordinés (Al^{IV}), modifiant alors le rapport Si/Al de la charpente. Quant à l'EDTA disodique et l'acide chlorhydrique, ils limitent cette seconde désalumination tout en gardant leur effet lixiviant et l'EDTA amène de plus des ions sodium dans le milieu, les deux ont été testés et c'est finalement l'acide chlorhydrique qui a été choisi car il était couramment employé.

1.1.3. Étape 3 : désilication sélective avec apport d'atomes d'aluminium

Pour finir, un traitement alcalin en présence d'espèces aluminiques doit être réalisé pour protéger et / ou réaluminer légèrement la surface des cristaux et par la même occasion détruire le cœur du cristal plus riche en silice. Dans la littérature, des études ont été menées concernant la réincorporation d'EFAL au sein de la structure zéolithique mais très peu concernant une réalumination de cristaux de Y grâce à des solutions aluminiques [35,36]. Classiquement dans le cas de la réincorporation, un traitement par l'hydroxyde de sodium ou par de l'hydroxyde de potassium est employé pour casser des ponts Si-O-Si et créer des défauts SiOH. Ainsi, les EFAL peuvent se fixer et entrer de nouveau dans la structure, cependant il a été montré qu'avec ce type de traitement, les EFAL ne récupèrent pas forcément leur place ou leur rôle. Par ailleurs, dans les quelques articles existants concernant une réalumination sans EFAL, il n'a pas été possible de démontrer que les nouvelles espèces aluminiques aient bien été réincorporées dans le réseau ; certains parlant plus de création d'une couche protectrice à la surface des cristaux [35] ou de formation d'une couche amorphe superficielle d'aluminosilicates [36].

1.1.4. Bilan et objectifs

Finalement, après une étude détaillée de la littérature et la conception de cette synthèse en trois étapes, l'enjeu a été d'ajuster les différents paramètres des étapes choisies, au nombre de 14, en découvrant que la plupart jouaient un rôle primordial dans l'obtention du solide final et qu'il ne suffisait pas de les optimiser les uns après les autres mais qu'il fallait les considérer comme un ensemble. Au fil du projet, les expériences se sont dirigées vers la compréhension du mécanisme de formation et de l'influence des différents paramètres de synthèse dans le but de réussir à obtenir des cristaux creux non détériorés, de bonne cristallinité et possédant des parois aussi fines que possible.

1.2. Conditions expérimentales

Le protocole expérimental de cette synthèse en 3 étapes est détaillé dans l'**Annexe 4**. Il décrit de façon précise et fidèle les expériences réalisées au laboratoire ayant permis d'obtenir le matériau final optimisé (voir section 4 de ce chapitre).

2. Matériau obtenu et ses caractérisations

Pour commencer, la zéolithe NaY choisie comme zéolithe initiale a été synthétisée au laboratoire selon un protocole de la littérature proposé par Ginter *et al.* [37] (**Annexe 4**). Elle se

compose d'octaèdres enchevêtrés formant des agrégats plutôt sphériques d'environ 1-1,5 μm de diamètre (**Figure IV.3-a**). Ce solide parent est pur, hautement cristallin, comme mis en évidence par le diffractogramme de rayons X de la **Figure IV.4**, et son rapport silicium sur aluminium de réseau obtenu par déconvolution du signal RMN du solide du noyau de silicium-29 est de $2,43 \pm 0,05$ (**Figure IV.5-a** et **Tableau IV.1**).

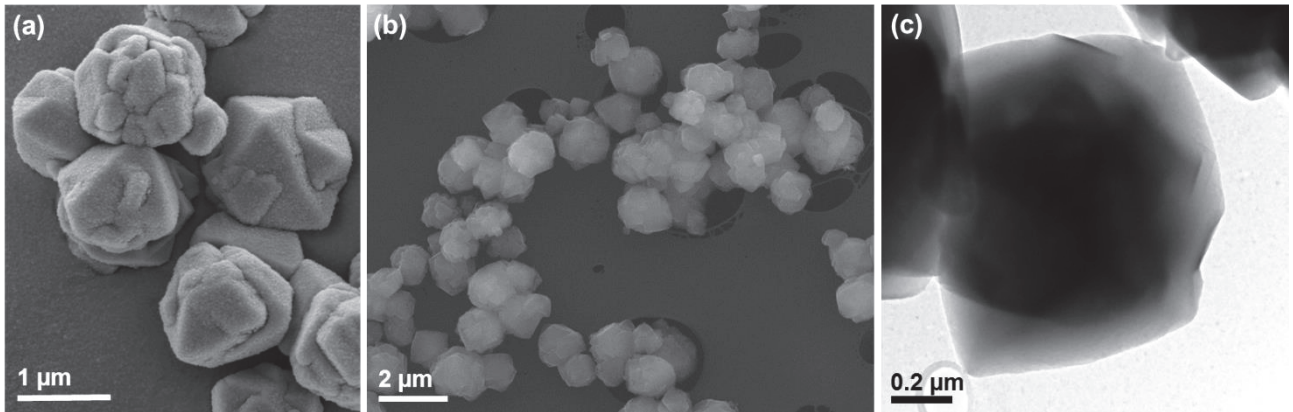


Figure IV.3. Caractérisation de la zéolithe NaY initiale par MEB avec métallisation préalable de l'échantillon (a) MEB avec dépôt de l'échantillon sur grille de MET (b) et par MET (c).

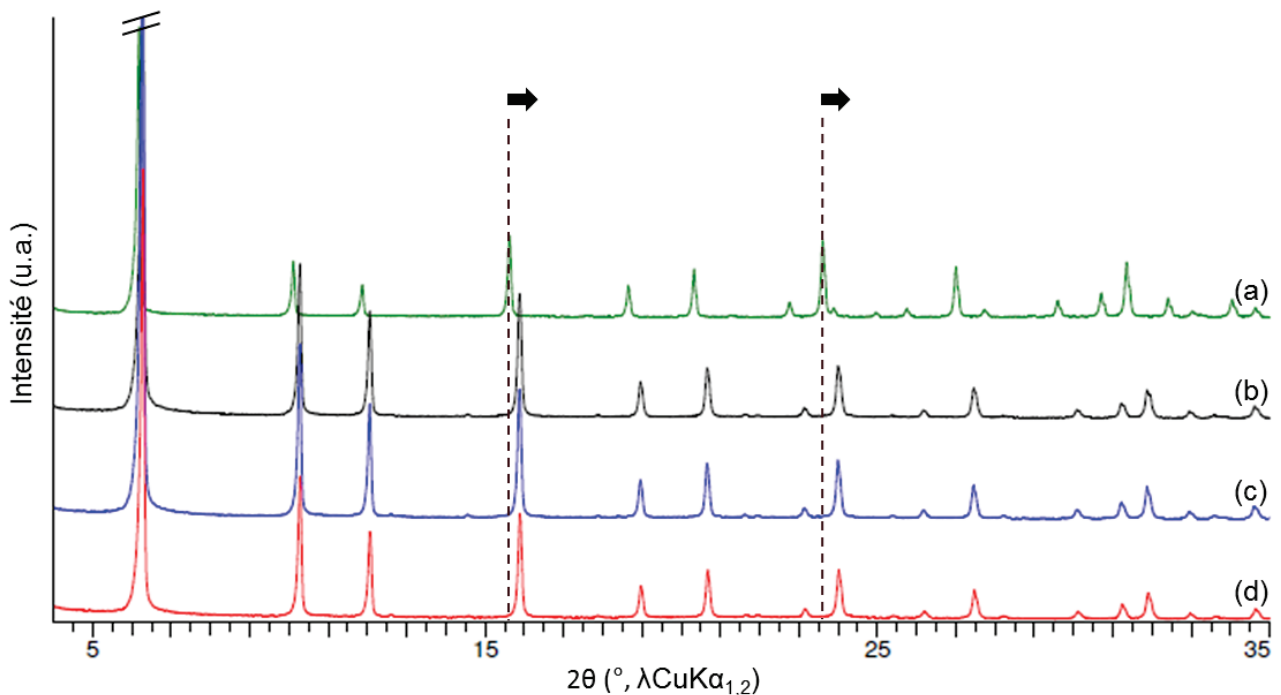


Figure IV.4. Diffractogrammes de rayons X de la zéolithe NaY initiale (a), désaluminée par SiCl_4 (b) puis lavée à l'acide chlorhydrique (c) et enfin traitée avec une solution alcaline d'aluminat de sodium (d). Les flèches montrent le déplacement marqué, par exemple, des réflexions (331) et (533) des diffractogrammes pendant le processus.

Un travail d'optimisation de la morphologie des cristaux initiaux NaY a été réalisé par modification de leur synthèse pour obtenir un échantillon le plus homogène possible. En effet, le processus en trois étapes qui a été envisagé est basé sur un gradient de composition du cœur vers

l'enveloppe. Aucune orientation ou chemin préférentiels ne devaient donc être présents pour éviter au maximum de détruire cette symétrie. Il s'est trouvé que c'est finalement l'étape de mûrissement du gel à température ambiante, qui a été réalisée sous agitation pendant 65 heures au lieu des 24 heures habituelles en statique, qui a permis d'obtenir des cristaux « multi-octaédriques » de taille homogène et de morphologie plutôt sphérique.

Tableau IV.1. Analyses chimiques et valeur du paramètre de maille pour la zéolithe après chaque étape du processus.

Zéolithe	Si/Al				a_0 (Å) ^c
	ICP _{total}	RMN _{réseau} ^a	DRX _{réseau} ^b	XPS _{surface}	
NaY initiale	2,5	2,4	2,6	2,4	24,71
+ désaluminée par SiCl ₄	18,4	(45)	29	14,5	24,29
+ lavée avec HCl	37,7	(50)	33	46,5	24,28
+ traitée par NaAlO ₂	27,7	(37)	25	6,2	24,30

^a Les valeurs entre parenthèses ont été estimées à partir de la proportion du signal RMN du solide des ²⁷Al à 55 ppm attribué aux espèces Al de réseau tétra-coordinées.

^b Le rapport Si/Al du réseau zéolithique a été estimé par DRX en utilisant l'équation de Fichtner-Schmittler [38].

^c Le paramètre de maille de la zéolithe a été obtenu par ajustement de maille d'un diffractogramme de référence.

2.1. Étape 1

Après la désalumination par SiCl₄ (étape 1), la cristallinité de la zéolithe est maintenue et les réflexions DRX sont déplacées vers les plus grands angles, indiquant une diminution du paramètre de maille a_0 (**Figure IV.4** et **Tableau IV.1**) [20]. Le paramètre de maille d'une zéolithe Y varie quasiment linéairement en fonction de la quantité d'aluminium dans le réseau (voir chapitre II). En particulier, Fichtner-Schmittler *et al.* [38] ont montré que cette linéarité est vérifiée pour une large gamme de compositions ; leurs expériences ayant mis en jeu des zéolithes Y possédant des rapports Si/Al entre 2,7 et l'infini. En supposant la validité de cette relation, le rapport atomique Si/Al du réseau de la zéolithe Y désaluminée peut alors être estimé à 29 ± 3 (**Tableau IV.1**). Cette valeur est significativement différente de celle obtenue par analyse chimique (Si/Al = 18,4), ce qui suggère la présence d'aluminiums extra-réseau dans la porosité de la zéolithe. Ceci a été confirmé par des études de RMN du solide du noyau d'aluminium-27. Ces aluminiums extra-réseau ont été explicitement mis en évidence par la présence d'intenses signaux à environ 30 et 0 ppm sur le spectre, signaux absents sur le spectre de la zéolithe initiale et attribués aux espèces Al penta- et hexa-coordinées, respectivement (**Figure IV.5**) [39].

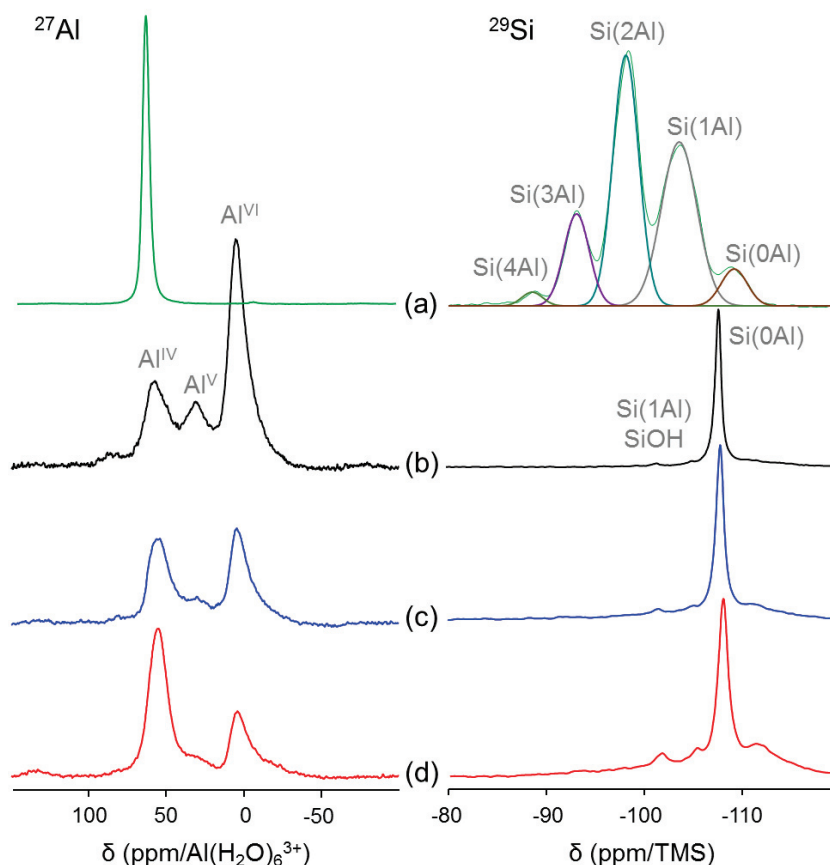


Figure IV.5. Spectres RMN du solide des noyaux d'aluminium-27 (gauche) et de silicium-29 (droite) de la zéolithe NaY initiale (a), désaluminée par SiCl_4 (b) puis lavée à l'acide chlorhydrique (c) et enfin traitée avec une solution alcaline de NaAlO_2 (d). NB : Le spectre (a) montre également la déconvolution du signal ^{29}Si permettant de calculer le rapport Si/Al. NB₂ : Les spectres (b,c,d) ont été tracés en intensité absolue et collectés à partir d'une même quantité d'échantillon et avec un même nombre de scans.

L'apparition de ces aluminiums extra-réseau peut être expliquée par la formation de chlorure d'aluminium (AlCl_3 et NaAlCl_4) durant la désaluminisation de la zéolithe par les vapeurs de SiCl_4 . À assez haute température, une partie est alors entraînée par le flux de gaz et un dépôt jaunâtre se forme en sortie de colonne. La partie restante est ensuite partiellement hydrolysée pendant le lavage de la zéolithe, la transformant en un hydroxyde d'aluminium non soluble restant à l'intérieur de la zéolithe et bloquant ses micropores. Malgré une technique d'analyse quantitative (voir NB₂ de la **Figure IV.5**), il n'a pas été possible d'estimer le degré de désaluminisation du réseau en mesurant la proportion relative des espèces Al tétra-coordinées sur le spectre RMN car certains atomes d'aluminium extraits par désaluminisation ont été expulsés de la zéolithe durant le traitement et les lavages ultérieurs et ne se retrouvent donc pas sur le spectre RMN.

Davantage d'informations ont été obtenues en analysant les intensités relatives des signaux RMN du solide du noyau de silicium-29. Visible sur la **Figure IV.5-droite**, le spectre de la zéolithe désaluminée est majoritairement composé d'un unique pic à -108 ppm assigné aux atomes Si tétra-coordinés entourés d'un environnement purement silicique ($\text{Si}(\text{OSi})_4$) [39]. Il est très différent du spectre de la zéolithe initiale NaY (**Figure IV.3**), qui lui est composé de 5 pics correspondants aux 5

environnements possibles des atomes Si dans le réseau $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$ ($0 \leq n \leq 4$). Un signal peu intense à environ -101 ppm a aussi été observé et peut être attribué soit aux espèces de type $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$, soit à des silanols $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})\text{OH}$ [39]. En considérant le premier cas et en se basant sur les intensités relatives de ces deux signaux, une valeur approximative du rapport Si/Al de réseau de la zéolithe désaluminée peut être estimée entre 30 et 35, en bon accord avec les valeurs obtenues par DRX. Le spectre contient également un pic large à -112 ppm dont l'attribution est toujours en débat dans la littérature. Il est souvent associé à la présence de silice amorphe, même si cette dernière n'est pas visible en DRX, en faisant l'analogie avec le spectre d'un gel de silice dont la structure donne un pic à -109 ppm attribué aux espèces $\text{Si}(\text{OSi})_4$. Cependant, sa diminution significative après calcination pourrait suggérer la présence de silanols irréguliers dans le réseau, mais ceci n'est pas en accord avec le manque d'effet notable d'une polarisation croisée sur son intensité (voir section 3.3) [40,41]. Grobet *et al.* [42] proposent finalement la présence de sites cristallographiques de réseau $\text{Si}(\text{OSi})_4$ non-équivalents de par leur proximité avec des groupes SiOH.

La surface BET et le volume microporeux de la zéolithe décroissent de plus de 20 % pendant l'étape de désalumination, conséquence d'un blocage partiel des pores dû aux aluminiums extra-réseau créés (**Tableau IV.2**). Ces valeurs, traduisant la porosité de la zéolithe, sont néanmoins nettement meilleures que celles obtenues en début d'étude lorsque les cristaux de l'échantillon initial étaient irréguliers. Auparavant, le traitement par SiCl_4 semblait ne pas se faire de façon homogène et le solide résultant de couleur marron, possédait un volume microporeux de seulement $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$ et une proportion d'aluminium octaédrique très importante. Ces observations témoignaient d'espèces présentes dans les pores en grande quantité, qui le sont encore mais en quantité moindre.

Tableau IV.2. Données texturales obtenues à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de diazote à 77 K de la zéolithe Y après chaque étape du processus.

Zéolithe	S_{BET}^a (m^2/g)	S_{meso}^b (m^2/g)	V_{micro}^c (cm^3/g)
NaY	865	6	0,31
+ désaluminée par SiCl_4	669	18	0,23
+ lavée avec HCl	687	21	0,23
+ traitée par NaAlO_2	709	111	0,24

^a Obtenu par méthode BET (conditions : constante C positive et $p/p_0 < 0,1$).

^b Obtenu par méthode t-plot (partie linéaire entre $0,34 \leq t \text{ (nm)} \leq 1$).

^c Volume de N_2 adsorbé lorsque la pente de la branche d'adsorption devient inférieure à $10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de diazote demeurent de type-I avec un plateau quasiment horizontal pour des valeurs de p/p_0 entre 0,1 et 0,9, ce qui confirme que l'étape de désalumination (étape 1) n'a créé aucune population significative de mésopores dans les cristaux (**Figure IV.6**).

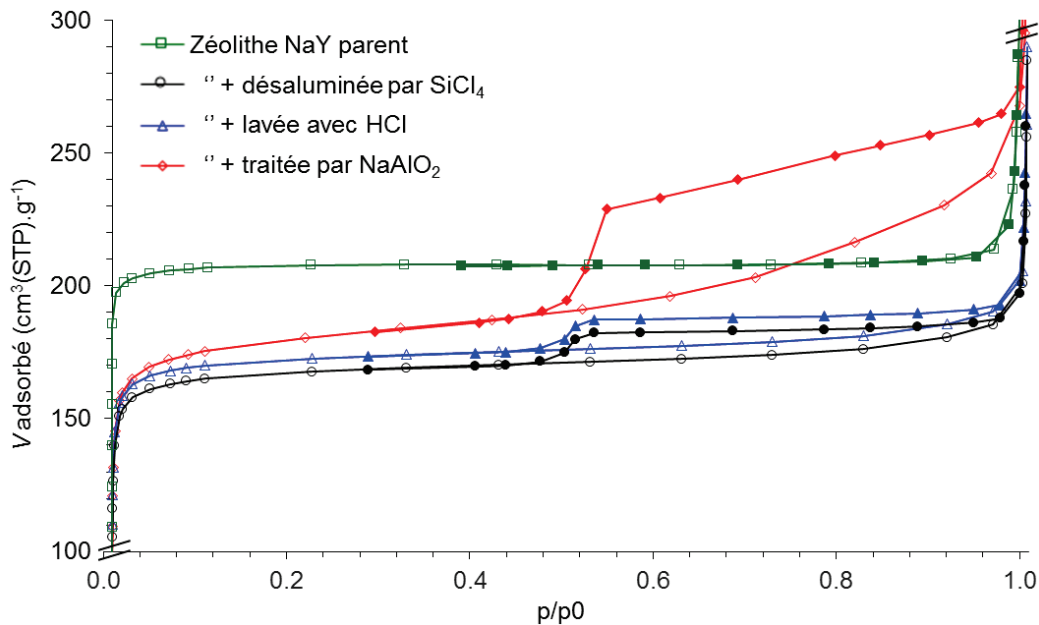


Figure IV.6. Isothermes d'adsorption et de désorption de diazote à 77 K de la zéolithe Y après chaque étape du processus. NB : p_0 représente la pression de vapeur saturante de l'azote gazeux à 77 K et pour une meilleure visualisation, l'échelle des ordonnées ne débute pas à zéro.

Les images MET et MEB de la zéolithe désaluminée n'ont révélé aucun changement ni dans la taille globale des cristaux ni dans leur morphologie de surface (**Figure IV.7**).

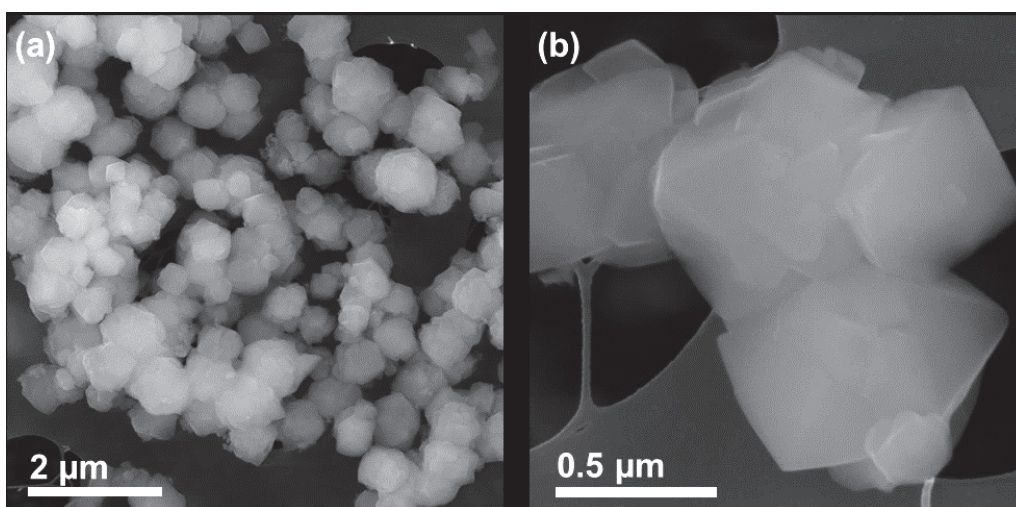


Figure IV.7. Clichés MEB de la zéolithe NaY après l'étape 1 de désalumination par SiCl_4 , échantillon déposé sur grille de MET.

La littérature signale que le traitement de cristaux de zéolithe Y sous haute température et par vapeur de SiCl_4 induit une surface riche en silicium, un cœur riche en aluminium et que ce gradient de composition est un facteur essentiel pour la formation de structures creuses par désilication ultérieure [43]. Dans cet article, les auteurs expliquent que la concentration en aluminium demeure plus importante au-delà de 100-200 nm de profondeur car les molécules de SiCl_4 (de diamètre cinétique de 6,9 Å) ont du mal à diffuser au sein des cristallites. Cependant, plusieurs études contradictoires ont montré que la différence de composition entre la surface et le cœur des cristaux de zéolithe Y désaluminés par SiCl_4 est hautement dépendante du degré de désalumination et de la procédure de lavage [44]. En particulier, il a été montré que la surface externe de zéolithe Y désaluminée par SiCl_4 au-dessus de 360 °C et lavée avec de l'eau est enrichie en aluminium comparé à la zéolithe initiale [26]. Arribas *et al.* [26] proposent dès 1987, trois explications possibles à ce gradient. Il pourrait être tout d'abord dû à une migration des EFAL vers la surface pendant le traitement. Sinon, à l'existence d'un gradient thermique au sein des cristallites à cause de l'exothermicité de la réaction chimique entre les molécules de SiCl_4 et la zéolithe induisant une température plus importante au cœur des cristaux et donc une désalumination plus drastique. Enfin, la troisième hypothèse formulée suggère que sachant que les procédures de désalumination nécessitent des énergies d'activation élevées, de l'ordre de 400 kJ/mol [26,45], il est raisonnable de penser que la réaction s'effectuera à des points éloignés de la surface externe. Malheureusement, la plupart des techniques utilisées pour estimer ce gradient de composition dans les cristaux de zéolithe ne discriminent pas les types d'aluminium, réseau et extra-réseau, et le profil réel de désalumination du réseau reste donc difficile à déterminer. Des lignes de profil par EDX-MEB ont été établies sur un des cristaux désaluminés dans deux directions différentes (**Figure IV.8**). Il apparaît que le rapport Si/Al global de la zéolithe augmente de la surface vers le cœur, témoignant donc d'une composition hétérogène avec une surface riche en aluminium.

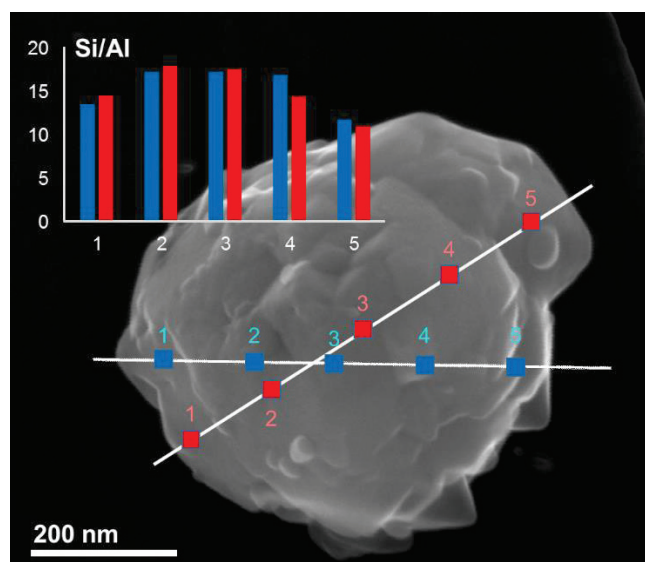


Figure IV.8. Lignes de profils EDX-MEB selon deux directions d'un cristal de zéolithe Y désaluminé par SiCl_4 . L'insert met en avant le rapport Si/Al calculé à chaque point.

Cet excès d'aluminium observé en surface par rapport au cœur a également été mis en évidence par spectroscopie XPS, connue pour analyser des solides à des profondeurs de 5-10 nm en surface (**Tableau IV.1**). En effet, la valeur du rapport Si/Al est approximativement 20 % plus faible que la valeur globale obtenue par analyse chimique ce qui confirme une présence excédentaire d'aluminium en périphérie des cristaux. Cependant, si ces cristaux sont directement traités avec une solution de soude dans l'optique de créer des cavités, tout comme il a été fait avec des cristaux de ZSM-5 possédant un gradient naturel d'aluminium [15], aucune structure creuse n'est créée et l'échantillon s'amorphise, bien que diverses conditions de synthèse douces aient été testées. Ce comportement conforte le fait que l'enrichissement manifeste en aluminium mesuré par EDX-MEB résulte plutôt de la présence d'un dépôt d'aluminium extra-réseau sur la surface externe des cristaux de zéolithe Y. Ce phénomène a d'ailleurs déjà été référencé à plusieurs reprises dans la littérature lors d'étapes de désaluminisation réalisées dans différentes conditions [20].

2.2. Étape 2

La présence des aluminiums extra-réseau préférentiellement localisés à la surface des cristaux désaluminés peut avoir des effets négatifs sur l'étape de réalumination (étape 3). La zéolithe désaluminée (étape 1) a donc été traitée avec une solution d'acide chlorhydrique 0,1 mol/L dans le but de supprimer le maximum d'aluminium extra-réseau des pores de la zéolithe (étape 2). Le rapport Si/Al obtenu par analyse chimique augmente à 37,7 ce qui indique que lors de ce traitement la moitié des atomes d'aluminium ont été extraits (**Tableau IV.1**). Comme attendu, le traitement acide a extrait préférentiellement les aluminiums de surface des cristaux ce qui implique qu'à

l'inverse des résultats obtenus avec la zéolithe désaluminée, le rapport Si/Al obtenu par XPS est plus grand que la valeur obtenue par analyse chimique du cristal entier (**Tableau IV.1**).

L'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote (**Figure IV.6**) indique que ces EFAL extraits ne bouchaient pas les pores de la zéolithe puisque le volume microporeux reste inchangé après l'étape 2 (**Tableau IV.2**).

D'autre part, le traitement de cette étape 2 ne semble pas avoir modifié la cristallinité de la zéolithe, comme mis en évidence par DRX (**Figure IV.4**), et l'absence d'un déplacement notable des pics sur le diffractogramme de rayons X exclut la possibilité d'une désalumination supplémentaire du réseau engendrée par le traitement acide (le traitement a été optimisé dans cette optique, voir section 3.2).

Plus d'informations sur la nature des espèces extraites ont été obtenues par RMN du solide de l'aluminium-27 en enregistrant les spectres de sorte que des mesures quantitatives puissent être réalisées. Comparé au spectre de la zéolithe désaluminée, les intensités des espèces extra-réseau penta- et hexa-coordinées diminuent drastiquement après le lavage à l'acide pendant que le pic des espèces de réseau tétra-coordinées reste quasiment inchangé (**Figure IV.5**). La RMN démontre donc clairement que la solution acide retire sélectivement des espèces extra-réseau sans changer significativement la composition du réseau. En mesurant les intensités relatives du pic à 55 ppm sur le spectre RMN, il a été possible d'estimer le rapport Si/Al de réseau à environ 50, quelque peu plus grand que la valeur estimée par DRX ($\text{Si/Al} = 33$). Cependant, la difficulté d'obtenir une déconvolution quantitative du spectre RMN du solide du noyau aluminium-27 associée à la faible précision de la mesure du paramètre de maille a_0 pour des zéolithes très siliciques implique que ces valeurs restent cohérentes. Cette difficulté à estimer le degré de désalumination, qui est d'une importance première pour l'élaboration de la zéolithe finale et de sa cavité interne, a posé des difficultés tout au long de ces travaux (voir discussion en section 3).

2.3. Étape 3 et matériau final

Avec une telle composition silicique, le réseau de la zéolithe Y est particulièrement sensible à la désilication par une solution alcaline. Lorsque la zéolithe désaluminée, lavée à l'acide a été traitée avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de pH égal à 12 et à une température modérée, la structure s'est effondrée partiellement et aucune structure creuse n'a pu être observée. En effet, une phase amorphe est visible en DRX (**Figure IV.15**), le volume microporeux du solide final est de seulement $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$ et sa surface BET de $413 \text{ m}^2/\text{g}$. Les clichés MEB ont révélé des cristaux altérés par le traitement mais possédant seulement des mésopores désordonnés et assez larges (clichés MEB en **Annexe 5-Figure A5.1**). A contrario, lorsque la désilication est réalisée avec une solution d'aluminate de sodium à $0,01 \text{ mol/L}$ (NaAlO_2) dans les mêmes conditions, la structure est

entièrement préservée, le volume microporeux ne chute pas et une large cavité interne est formée dans les cristaux (**Tableau IV.2** et **Figure IV.9-a,c**).

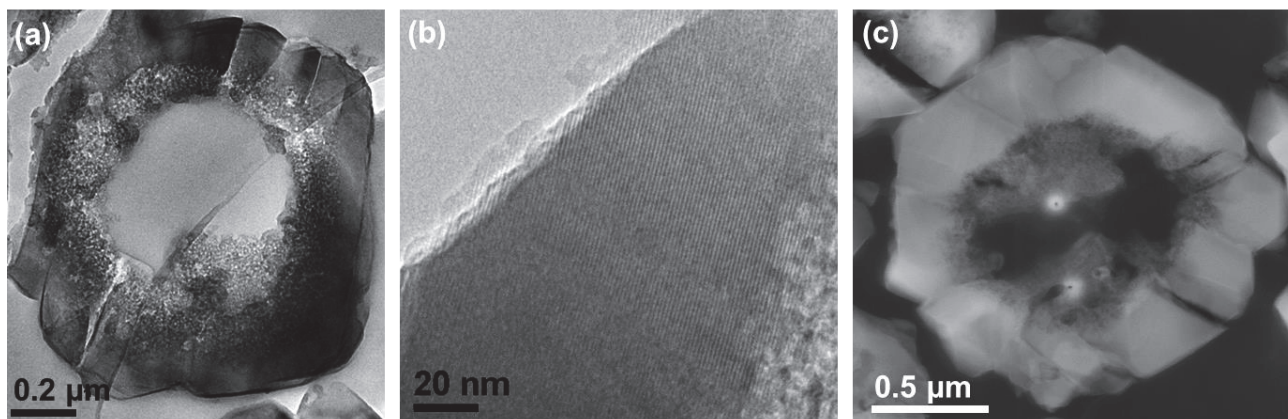


Figure IV.9. Images MET (a,b) et MEB (c) d'une section de 70 nm d'un cristal creux incorporé dans de la résine (a,c) et du détail d'une enveloppe montrant les franges cristallines du réseau zéolithique (b). NB : les fissures droites et marquées visibles sur la paroi (a,c) sont dues à un manque d'aiguillage de la pointe diamant ayant servi à réaliser les coupes.

L'étude par microscopie électronique en transmission d'une section de 70 nm d'épaisseur de cristaux creux incorporés dans de la résine a clairement révélé une large cavité interne d'environ $0,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$ de diamètre. Une couronne poreuse qui sépare l'enveloppe zéolithique purement microporeuse de la cavité interne centrale est également observable, résultant d'une dissolution partielle du réseau zéolithique. L'épaisseur de l'enveloppe zéolithique est d'environ $0,12 \pm 0,05 \mu\text{m}$, selon l'étude par microscopie, ce qui est significativement plus petit que la taille moyenne des cristaux pleins initiaux de $1,2 \mu\text{m}$. La cristallinité de l'enveloppe extérieure microporeuse est mise en évidence par des franges de réseau très bien dessinées, visibles par exemple sur la **Figure IV.9-b**, et espacées d'environ 1,2 nm ce qui est cohérent car elles représentent l'alternance de plans denses / moins denses, soit la moitié du paramètre de maille pour une zéolithe de type **FAU**. De plus, il est important de remarquer que ni la taille ni la morphologie extérieure des cristaux n'ont été modifiées au fil du processus, comme observable sur la **Figure IV.10**. Une méthode particulière appliquée à l'analyse MEB, détaillée dans le chapitre II, a permis de voir « par transparence » et de confirmer la nature creuse des cristaux.

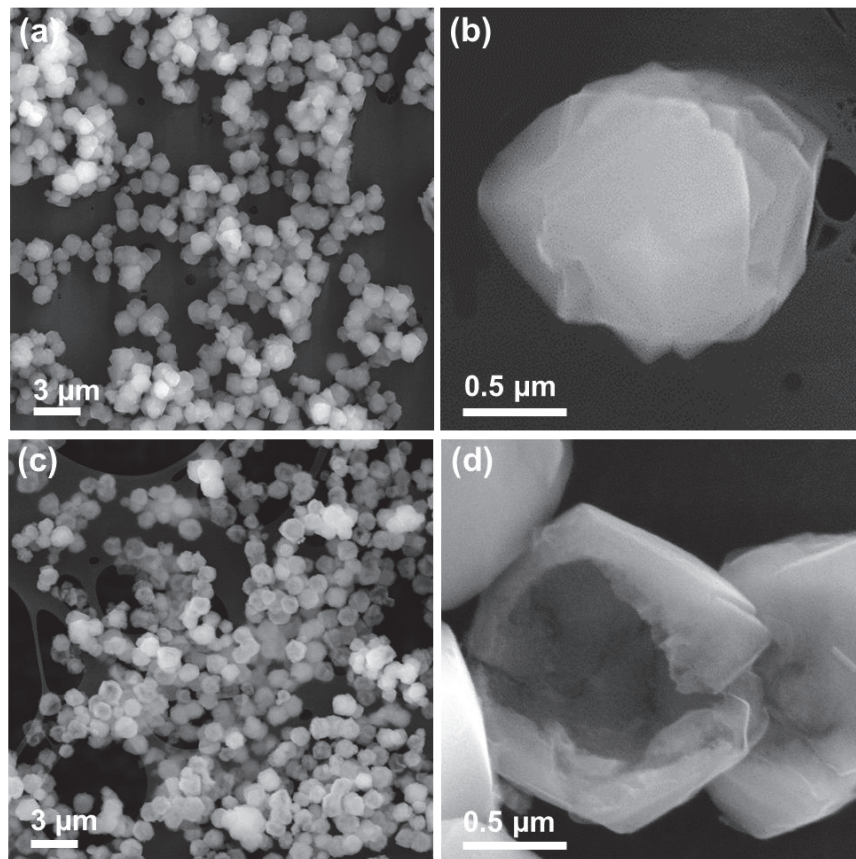


Figure IV.10. Images MEB à deux grossissements différents de la zéolithe NaY initiale (a,b) et des cristaux creux avec une sélection d'un cristal cassé (c,d).

Cette morphologie creuse a également été confirmée par l'enregistrement de cartographies EDX-MEB révélant une densité moindre au centre des cristaux (**Figure IV.11-b**). Par ailleurs, grâce à cette technique, il apparaît que la quantité de sodiums présents dans ces cristaux ne dépasse pas celle du bruit de fond. Cela permet de déduire que la majorité des contre-ions des aluminiums de réseau restants sont probablement des ions Al^{3+} , échangés avec des ions Na^+ initialement présents et visibles en vert sur la cartographie. La **Figure IV.11** montre également un cliché de MEB de deux cristaux cassés d'un échantillon préparé selon un protocole standard de métallisation permettant d'observer la surface 2D de solides. Cette dernière technique confirme, de nouveau, la présence de cavités et dévoile une morphologie d'octaèdres enchevêtrés déjà évoquée lors de l'observation de la zéolithe initiale.

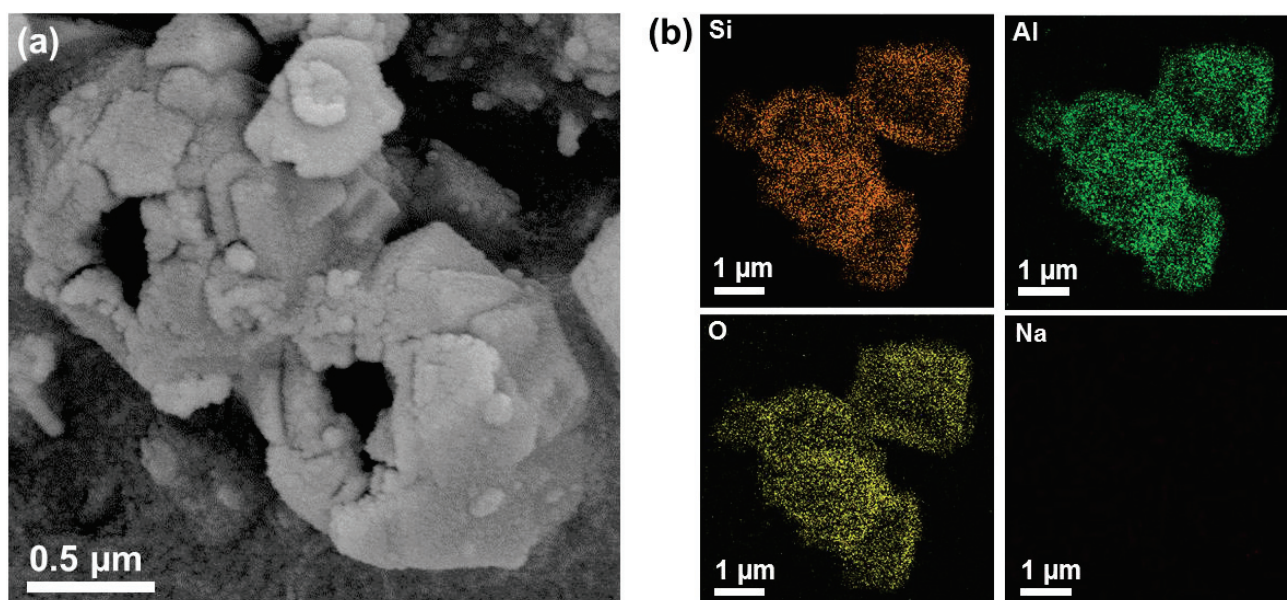


Figure IV.11. Image MEB de cristaux creux cassés d'un échantillon métallisé au préalable (a) et cartographie EDX-MEB des différents éléments constitutifs de quelques cristaux creux d'un échantillon déposé sur grille de MET (b).

Une vue d'ensemble de la zéolithe finale sur la **Figure IV.10-c** montre finalement un échantillon homogène dans lequel les cristaux creux ont conservé une forme multi-octaédrique et une taille globale d'environ 1,2 µm. Avec des expériences de broyage, de pastillage et de tamisage suivies d'analyses de manométrie d'azote et d'observations par microscopies électroniques, il a été montré que malgré la large cavité interne et des parois fines, les cristaux creux de zéolithe Y restent mécaniquement robustes. On remarque par ailleurs, qu'en considérant les cristaux creux comme des sphères d'un diamètre de 1,2 µm avec une enveloppe d'épaisseur moyenne de 0,12 µm, la masse des cristaux creux devrait représenter 56 % de celle des cristaux pleins de la zéolithe initiale, ce qui est cohérent avec le rendement expérimental de processus complet en 3 étapes qui a été de 58 ± 4 % (valeur moyenne obtenue à partir de 5 échantillons initiaux différents contenant chacun 0,4 g de zéolithe NaY initiale ; le rendement final étant un produit des rendements de chaque étape).

Ces observations par microscopie électronique ont été totalement confortées par les résultats de mesures d'adsorption de diazote à 77 K (**Figure IV.6** et **Tableau IV.2**). Par contraste avec le traitement acide (étape 2) qui n'a eu aucun effet significatif sur l'isotherme de la zéolithe désaluminée (**Figure IV.6**), la branche d'adsorption de la zéolithe Y creuse augmente continuellement avec la pression, ce qui soutient l'existence d'une couronne poreuse interne avec une distribution en taille de mésopores relativement large. De plus, la présence d'une hystérèse de type H2 avec un point de fermeture à $p/p_0 = 0,47$ révèle un phénomène de « blocage de pores », c'est-à-dire que les mésopores internes sont uniquement accessibles via des entrées plus petites que 4 nm, ce qui témoigne d'une enveloppe extérieure purement microporeuse et avec peu de défauts [46,47]. Alors que la surface BET et le volume microporeux varient peu pendant le

traitement alcalin, la surface mésoporeuse augmente à plus de 100 m²/g (**Tableau IV.2**). Comparé aux cristaux NaY initiaux, 80 % du volume microporeux a été préservé dans les cristaux creux, la perte étant essentiellement associée à l'étape de désalumination (étape 1) avec le tétrachlorure de silicium.

3. Mécanisme de formation et influence des paramètres de synthèse

La formation de cavités internes par dissolution sélective des cœurs de cristaux de zéolithe Y suit un mécanisme complexe dans lequel les 3 étapes sont d'une importance première à travers leurs 14 paramètres, paramètres pour la plupart interdépendants.

3.1. Étape 1

Le traitement initial de désalumination (étape 1) régulant l'environnement de coordination des atomes de silicium est un paramètre clef pour obtenir des cristaux creux bien conservés. Lorsque la zéolithe n'a pas été suffisamment désaluminée, aucune cavité ne peut être créée pendant la dernière phase du processus (étape 3). Ce manque de désalumination a notamment été exploré par des expériences dont la température de traitement a été diminuée (de 560 à 460 °C) ou en utilisant une quantité de SiCl₄ moindre (d'environ 4 à 1,5 mL) et il a été quantifié par DRX et RMN du solide du noyau de silicium-29. En parallèle de la mise au point de notre synthèse, un article similaire est paru dans la littérature [43], dans lequel les auteurs ont réussi à préparer des cristaux creux de zéolithe Y à partir de NaY modérément désaluminée (rapport Si/Al du réseau estimé par DRX, égal à 6,4). Mécanistiquement, selon eux, le traitement SiCl₄ a introduit un enrichissement en silicium de la surface des cristaux due à une diffusion limitée des molécules SiCl₄. Ce gradient encourage ensuite, sous des conditions acides, la désalumination des cœurs riches en aluminium et ainsi la création de défauts. Pendant l'étape de désilication, les cœurs riches en défauts s'effondrent alors créant ainsi des cristaux creux. Cependant, le faible degré de désalumination de l'échantillon a induit une baisse drastique de la cristallinité de la zéolithe lors de la suite du traitement, comme mis en évidence par la diminution des intensités des pics en DRX et la présence d'une ligne de base marquée, caractéristique d'une phase amorphe dans l'échantillon. De plus, ce degré de désalumination combiné à l'utilisation de la soude comme agent de désilication de l'étape 3, a conduit à la création de nombreux mésopores dans l'enveloppe zéolithique. Récemment, Li *et al.* [48] ont montré qu'un traitement acide suivi d'un traitement alcalin sur une zéolithe Y précédemment désaluminée par méthode de « steaming » a mené à un matériau hiérarchisé dans lequel les mésopores étaient aléatoirement distribués à travers le cristal. Dans cette expérience, l'absence d'une large cavité interne peut être attribuée à la méthode de désalumination, qui n'est

pas réputée pour générer une composition hétérogène en aluminium au sein des cristaux, ou à un degré de désalumination trop faible.

3.2. Étape 2

L'étape de lavage à l'acide (étape 2) semble être également particulièrement importante pour la formation des structures creuses. En l'absence du traitement acide (i.e. étape 1 directement suivie de 3), la cristallinité de la zéolithe finale n'est que marginalement affectée, visible sur l'insert de la **Figure IV.12**, mais l'intensité du pic le plus intense aux petits angles (à $6,2^\circ$ en 2-theta) a significativement chuté (**Figure IV.12**). Cette diminution peut être attribuée à la présence d'espèces extra-réseau à l'intérieur de la porosité de la zéolithe. En effet, l'intensité des pics DRX aux petits angles décroît généralement avec la diminution du niveau de contraste matière/vidé dû à un remplissage des pores du matériau poreux. Ce phénomène est particulièrement marqué aux petits angles car ils correspondent à des distances inter-réticulaires de l'ordre de la taille des pores.

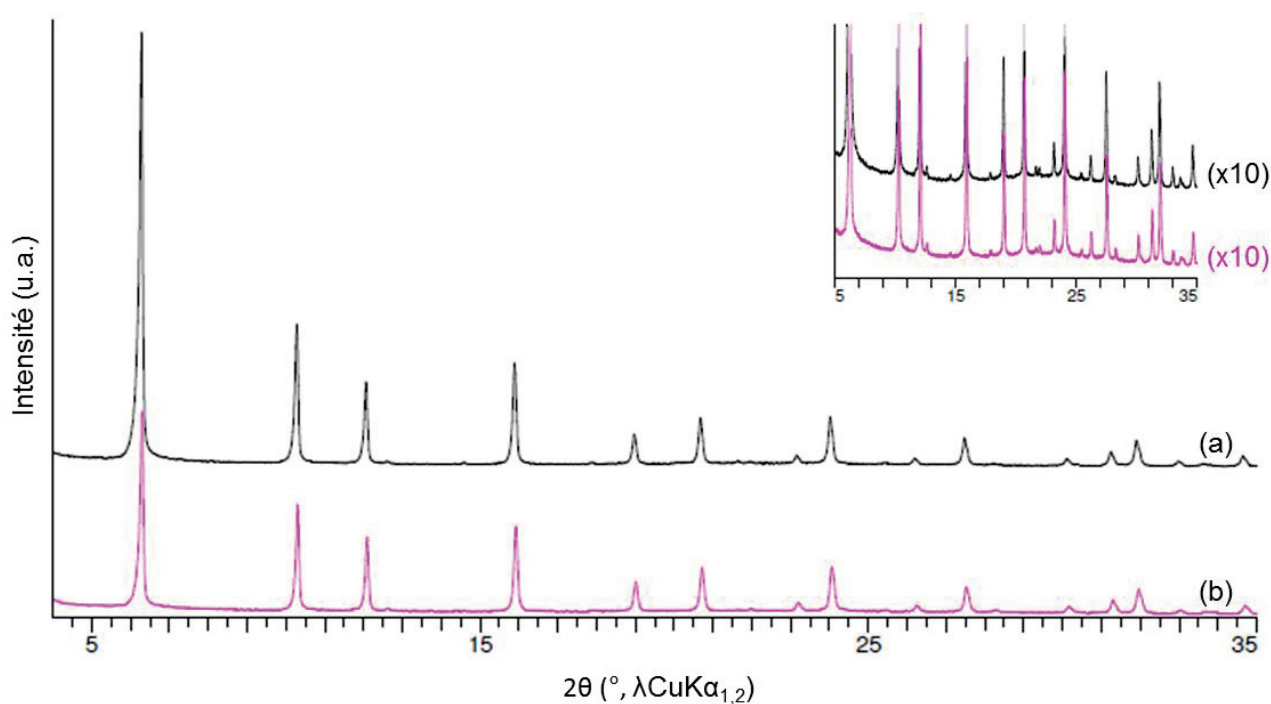


Figure IV.12. Comparaison des diffractogrammes de rayons X de cristaux creux obtenus en suivant le processus standard en 3 étapes (a) et de cristaux denses lorsque l'étape 2 de lavage à l'acide est omise (b). L'insert représente les diffractogrammes avec un grandissement des ordonnées x10.

De plus, une comparaison directe des zéolithes obtenues en présence et en absence du lavage acide tend à montrer que la porosité générée par le traitement alcalin est plus irrégulière et plus aléatoirement distribuée quand l'étape 2 de lavage est omise (**Figure IV.13**). Un contraste plus marqué en périphérie des cristaux ainsi que des « fibres » ont été alors observés et attribués à une phase amorphe de type oxyde d'aluminium après analyse EDX-MET mesurant des rapports Si/Al

inférieurs à 1 et observation MET permettant de voir distinctement les franges du réseau cristallin excepté en périphérie des cristaux et sur ces fibres d'aluminium.

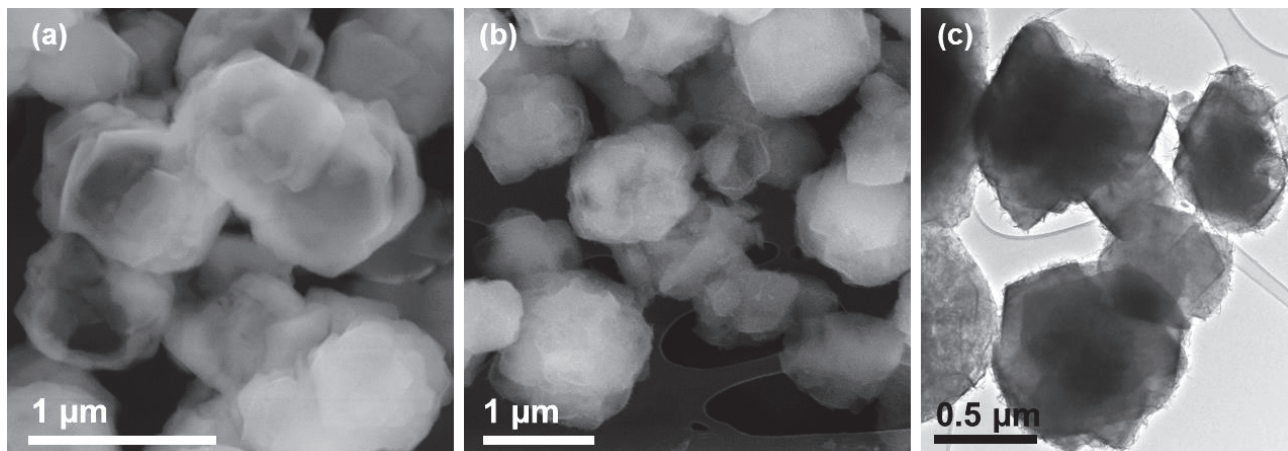


Figure IV.13. Images MEB (a,b) et MET (c) de cristaux obtenus après un processus complet en 3 étapes (a) et lorsque l'étape 2 de lavage à l'acide est omise (b,c).

Des observations similaires de phases amorphes d'aluminium ont été récemment rapportées par Li *et al.* [49] durant la hiérarchisation d'une zéolithe Y par désalumination avec SiCl_4 directement suivie par un traitement alcalin en présence d'une molécule porogène structurante (le TPOACI). Concernant des zéolithes modérément désaluminées, les études de Yuan *et al.* [43] ont confirmé l'importance de la concentration de la solution acide sur les propriétés structurales de la zéolithe finale. En effet, une solution acide plus concentrée (0,5 mol/L) a été nécessaire pour désaluminer le cœur des cristaux riche en aluminium et induire un gradient de défauts croissant de la surface vers l'intérieur. Durant notre étude, c'est-à-dire pour des cristaux NaY hautement désaluminés, il a été observé que l'utilisation d'une solution de HCl à 0,5 mol/L n'a pas permis de créer des structures creuses nettes après un traitement alcalin standard mais plutôt une mésoporosité désordonnée, bien visible sur l'isotherme d'azote de l'échantillon. La formation de structures creuses dans des zéolithes Y hautement désaluminées ne résulte vraisemblablement pas d'un gradient de défauts dans le cristal mais plutôt de la présence d'un gradient d'aluminium introduit durant l'ultime phase de désilication (voir section suivante : étape 3). Par conséquent, l'étape de lavage à l'acide n'a pas pour but de désaluminer la zéolithe mais simplement d'extraire une majorité des aluminiums extra-réseau présents dans les pores de la zéolithe après le traitement sévère par SiCl_4 . La RMN du solide du noyau d'aluminium-27 a confirmé que des solutions de HCl plus diluées (0,1 – 0,2 mol/L) retirent uniquement des espèces aluminiques penta- et hexa-coordinées de la zéolithe, sans changer l'intensité du signal à 55 ppm assigné aux espèces Al de réseau (**Figure IV.5**). L'absence d'une désalumination du réseau à l'étape 2 a également été confirmée par la non-amplification du signal à -105 ppm attribué, entre autres, aux espèces $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ sur le spectre RMN du solide de silicium-29 (un aluminium extrait du réseau induit la création de quatre SiOH) et par l'intensité inchangée

de la bande infrarouge à 3735 cm^{-1} , attribuée aux silanols terminaux, sur les spectres DRIFTS ramenés à une même surface des harmoniques de la silice de l'échantillon aux différentes étapes de traitement (**Figure IV.14**). En complément, un traitement doux par de l'acide $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ à un même pH et dans les mêmes conditions de traitement que celui par HCl n'induit aucune différence visible sur le solide final, ce qui témoigne du rôle essentiel du pH et du rôle mineur du type d'acide sur l'extraction d'aluminium extra-réseau sans aucune désalumination supplémentaire.

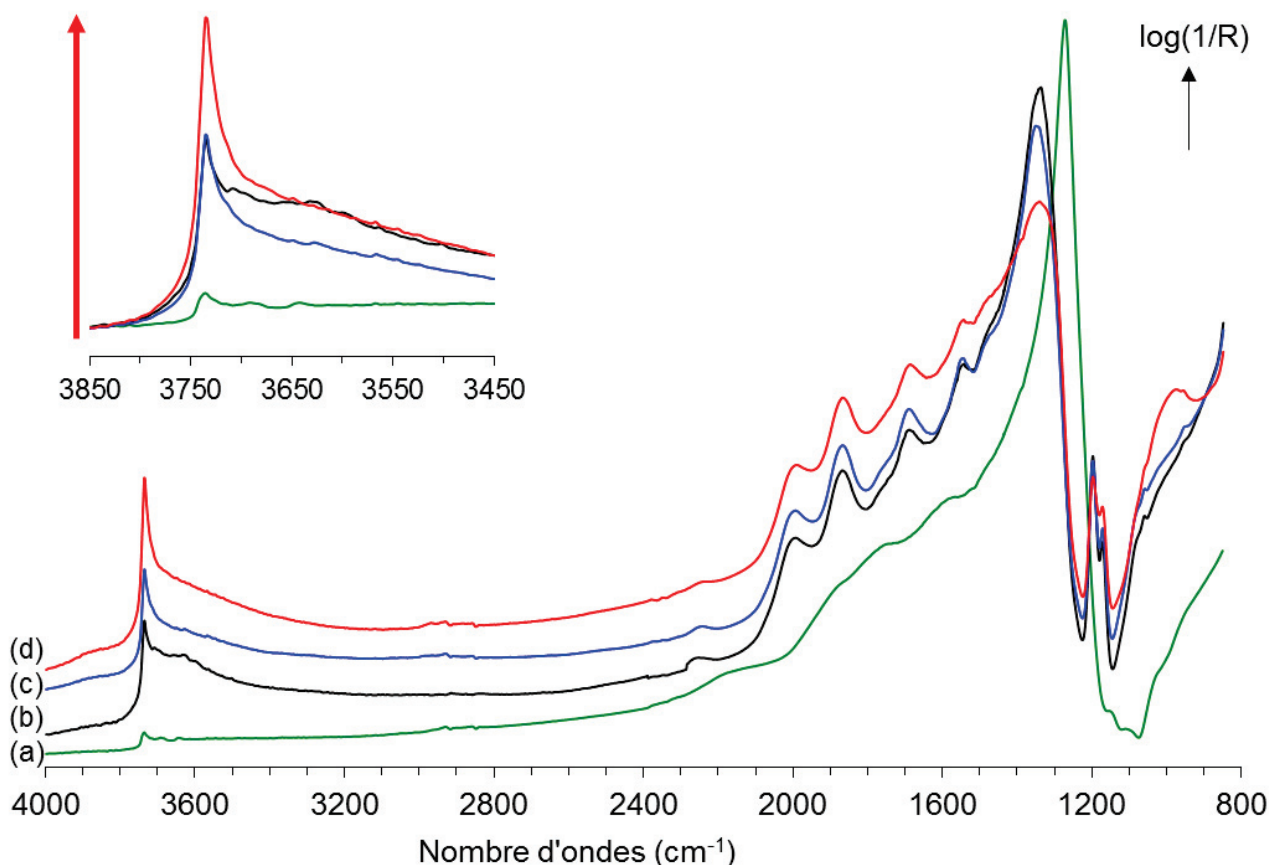


Figure IV.14. Spectres DRIFTS de la zéolithe NaY initiale (a), après désalumination par SiCl_4 (b) puis lavée avec HCl (c) et enfin traitée avec une solution alcaline de NaAlO_2 (d). L'insert montre l'évolution durant le traitement de la pseudo-absorbance (l'inverse de la réflectance, voir chapitre II) de la bande caractéristique des silanols terminaux à 3735 cm^{-1} . Les spectres ont été ramenés à une même surface des harmoniques de la silice ($2175\text{-}1806\text{ cm}^{-1}$).

3.3. Étape 3

Durant la troisième étape, les cristaux subissent une désilication rapide en utilisant une solution alcaline aluminique. Ce traitement final permet de dissoudre une partie des cristaux, préférentiellement leur cœur, formant ainsi des cavités internes bien dessinées. Cette dissolution sélective pourrait s'expliquer par différentes manières :

- une présence accrue de défauts au centre du cristal, créés lors du lavage acide, étape 2 induisant des « nids » de silanols internes qui pourraient alors se transformer en

véritable macropores une fois l'extraction de silicium faite par traitement basique. Hypothèse maintenant exclue (voir explication en section 3.2).

- la présence d'un cœur plus riche en silicium (induit par l'étape 1 de désalumination) et/ou d'une surface plus riche en aluminium (induit par une réalumination légère pendant l'étape 3) rendant le cœur plus facilement destructible en milieu basique.
- la formation rapide et peu épaisse d'une couche protectrice en surface d'aluminium pendant l'étape 3, qui expliquerait une attaque préférentielle du cœur du cristal.

Dans l'optique de déterminer l'hypothèse la plus probable, différentes expériences et analyses ont été réalisées. Par exemple, lorsque la troisième étape du traitement est réalisée en utilisant de l'hydroxyde de sodium à la place d'aluminate de sodium à une même concentration de 0,01 mol/L (dont le processus de dissolution en milieu basique est connu : $\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^-$, exothermique, $\text{pK}_A[\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 15,7$), une amorphisation partielle de la zéolithe se produit et aucune cavité n'est créée (**Figure IV.15**). De même, aucune cavité n'apparaît si une solution d'aluminate de sodium réalisée plusieurs semaines avant le traitement est utilisée. Cette observation peut s'expliquer par une réaction avec le CO_2 de l'air, acide, créant un hydroxyde d'aluminium solide, visible dans le flacon, induisant un milieu moins basique. Bien que l'espèce créée $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ soit une base forte tout comme NaOH , Lutz *et al.* [50] évoquent « l'effet stabilisateur » de l'alumination pendant un traitement basique en expliquant qu'il permet une élimination des groupes silanols terminaux tout en bloquant les liaisons riches en énergie Si-O-Si à la surface du cristal. Ainsi, cet effet stabilisateur semblant indispensable à la création de la cavité, le seul gradient de composition induit par l'étape 1 de désalumination, s'il existe, et un traitement par des ions HO^- n'étant pas suffisant pour expliquer la dissolution préférentielle du cœur pendant le traitement basique.

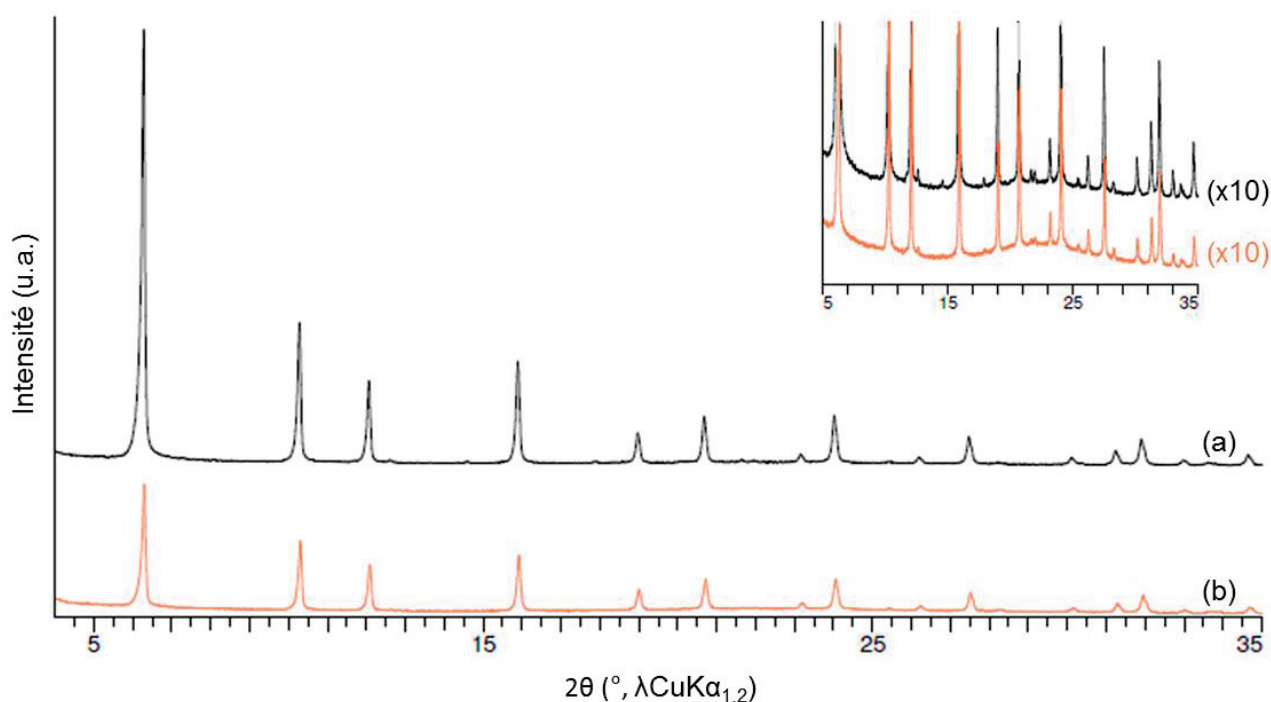


Figure IV.15. Comparaison des diffractogrammes de rayons X de cristaux creux obtenus en suivant le processus standard en 3 étapes (a) et en utilisant une solution à même concentration de NaOH au lieu de NaAlO₂ lors de l'étape 3 (b). L'insert montre la présence d'une phase amorphe dans le solide ayant subi le traitement à la soude (orange).

Par ailleurs, il a déjà été signalé dans la littérature qu'une réalumination partielle des cristaux peut se produire lorsqu'une zéolithe désaluminée est mise en contact avec des espèces Al dans un milieu alcalin [36,51]. Dépendant du temps et de la température du traitement, la réalumination peut affecter sélectivement la surface des cristaux tout en gardant les parties internes intactes. Par conséquent, nous pouvons supposer que, dans notre cas, les aluminiums offrent une protection aux atomes de silicium localisés sur les couches extérieures des cristaux en fournissant un environnement robuste qui résiste à la désilication ce qui permet de générer une morphologie creuse. En effet, après le traitement alcalin avec NaAlO₂, le rapport Si/Al global de la zéolithe a diminué de 38 à 28 (**Tableau IV.1**), ce qui témoigne d'une réincorporation d'aluminium dans la phase solide, en gardant à l'esprit que ces espèces peuvent être situées dans le réseau ou en extra-réseau. Le changement de composition a été encore plus marqué pour les espèces proches de la surface des cristaux. En effet, le rapport Si/Al obtenu par XPS a diminué de 46 à 6, confirmant sans aucun doute une réalumination à la surface des cristaux.

L'environnement local des atomes dans la zéolithe creuse finale a également été étudié par RMN du solide. Le spectre du noyau de l'aluminium-27 des cristaux creux finaux diffère de celui de la zéolithe avant le traitement par une diminution du signal à 0 ppm, suggérant qu'une solution alcaline peut partiellement dissoudre et retirer les aluminiums extra-réseau présents dans les pores de la structure zéolithique (**Figure IV.5**). Ensuite, le signal à 55 ppm augmente significativement,

indiquant que des espèces tétra-coordinées $\text{Al}(\text{OSi})_4$ ont été créées, ce qui est en accord avec la diminution du rapport Si/Al global. La formation de telles espèces pourrait être le témoin que certains aluminiums ont été réincorporés dans le réseau zéolithique et pourrait conforter l'hypothèse d'une possible réalumination en milieu alcalin sévère. Cependant, ce type de signal RMN, autour de 55 ppm, n'est pas uniquement attribuable à des aluminiums de réseau tétra-coordinés mais peut aussi résulter de la formation d'un aluminosilicate sodique NaAlSiO_4 pendant un traitement basique [8,43,50,52]. La discrimination entre ces aluminiums provenant d'une phase amorphe ou d'espèces $\text{Al}(\text{OSi})_4$ du réseau zéolithique est alors délicate, d'autant plus que leurs signaux respectifs en RMN du silicium apparaissent également à des déplacements chimiques similaires (autour de -100 ppm). C'est finalement des analyses DRIFTS et RMN du solide en polarisation croisée des noyaux ^1H - ^{29}Si qui ont permis d'attribuer sans ambiguïté le signal RMN du silicium à -101 ppm aux silanols et non aux espèces $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$ (**Figure IV.14** et **Figure IV.16**). Ces silanols proviennent probablement de la désilication du cœur des cristaux riches en silicium et sont majoritairement localisés dans les défauts de la couronne mésoporeuse de l'enveloppe zéolithique. Pour finir, un pic a été observé à -112 ppm dont l'intensité a drastiquement chuté après calcination. Comme précédemment évoqué, il a été attribué dans cette étude à des sites du réseau zéolithique $\text{Si}(\text{OSi})_4$ inéquivalent à cause de leur proximité avec des groupes SiOH et accompagnés par des traces de phase amorphe [42].

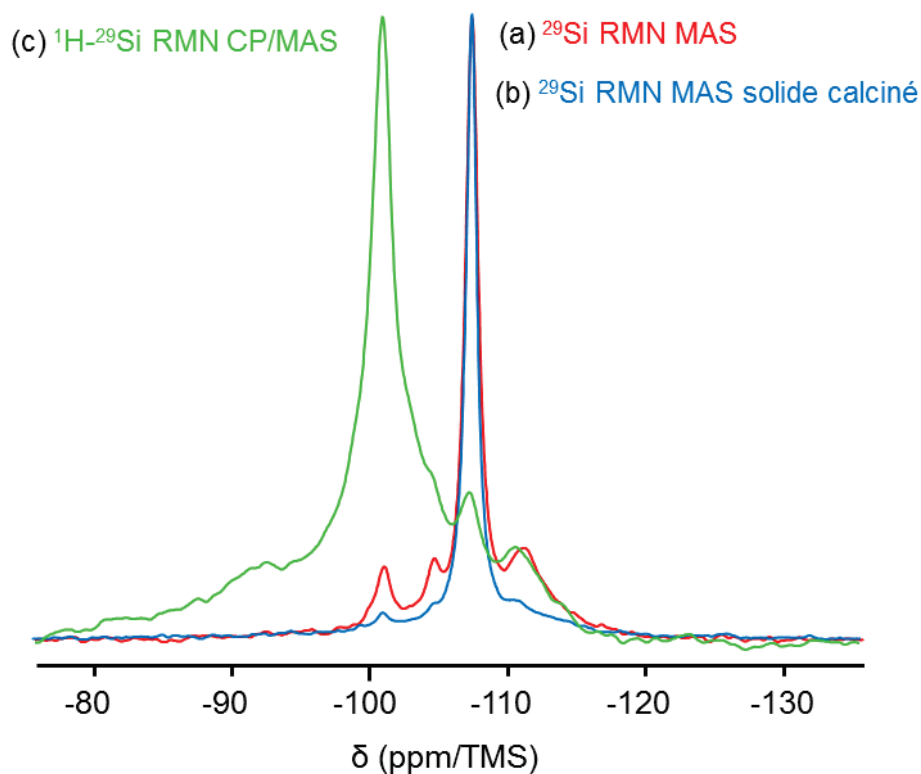


Figure IV.16. Spectres RMN du solide du noyau de ^{29}Si (a,b) et à polarisation croisée ^1H - ^{29}Si (c) de l'échantillon final de cristaux creux de zéolithe Y synthétisé (a,c) puis calciné (b).

Pour finir, l'utilisation d'une solution deux fois plus concentrée que lors d'une expérience standard (le pH variant alors de 12 à 12,6) pour un temps de traitement classique (4 h) ou écourté (1 h) a également permis d'obtenir des cristaux creux avec une cavité interne bien marquée selon les clichés MEB (**Annexe 5-Figure A5.2**). Cependant, la baisse de l'intensité des pics aux petits angles sur les diffractogrammes de rayons X du solide final après 4 heures de traitement ainsi qu'une diminution nette de son volume microporeux évaluée à -32 %, (V_{micro} passe de 0,24 à 0,17 cm³/g) témoignent d'un bouchage conséquent des pores (**Annexe 5-Figure A5.3**). Pour essayer de comprendre ce phénomène, une étude de RMN du solide du noyau d'aluminium-27 a été menée. Les spectres RMN montrent une asymétrie du signal autour de 55 ppm (Al^{IV}) et met en exergue la présence d'au moins deux types d'espèces d'aluminiums tétra-coordinés à 60 et 53 ppm (**Figure IV.17**). Pour une meilleure comparaison qualitative des spectres, une gaussienne de largeur correspondante à celle du pic de l'échantillon classique a été tracée systématiquement (courbe pointillée). Il semblerait que plus le traitement basique est sévère et long, plus l'espèce à 60 ppm disparaît. A l'inverse, l'espèce à 53 ppm augmente, ce qui forme un pic des aluminiums tétra-coordinés plus fin. Par ailleurs, les aluminiums extra-réseau (30 et 0 ppm), qui avaient été créés dès l'étape de désalumination par SiCl₄, sont davantage éliminés lorsque le traitement basique est sévère, ce qui confirme les observations de la **Figure V.5**. On suggère que le départ de ces espèces extra-réseau va favoriser le dépôt de la nouvelle espèce extra-réseau à 53 ppm pouvant se déposer dans les pores nouvellement libres. Lutz *et al.* [53] ont observé des phénomènes similaires lors d'un traitement d'une zéolithe Y désaluminée par steaming : les intensités des signaux à 30 et 0 ppm des espèces extra-réseau diminuaient tandis qu'en plus du signal à 60 ppm, un deuxième signal fin d'aluminiums tétra-coordinés apparaissait comme épaulement à 55 ppm. Les auteurs ont attribué cette espèce à un gel aluminosilicaté transformé à partir des espèces EFAL à 0 ppm. Finalement, après l'étude de la littérature et l'analyse de nos observations expérimentales, l'espèce aluminique majoritaire à 53 ppm est attribuée à un aluminosilicate amorphe [52] et l'espèce à 60 ppm, à des aluminiums de réseau amenés progressivement en solution à cause du traitement plus drastique impliquant une dissolution du réseau plus prononcée [53–55]. Ce gel amorphe incorporerait ainsi la plupart des cations aluminiums comme des ions aluminate et des ions silicate résultant de la désilication partielle du réseau zéolithique [50,53].

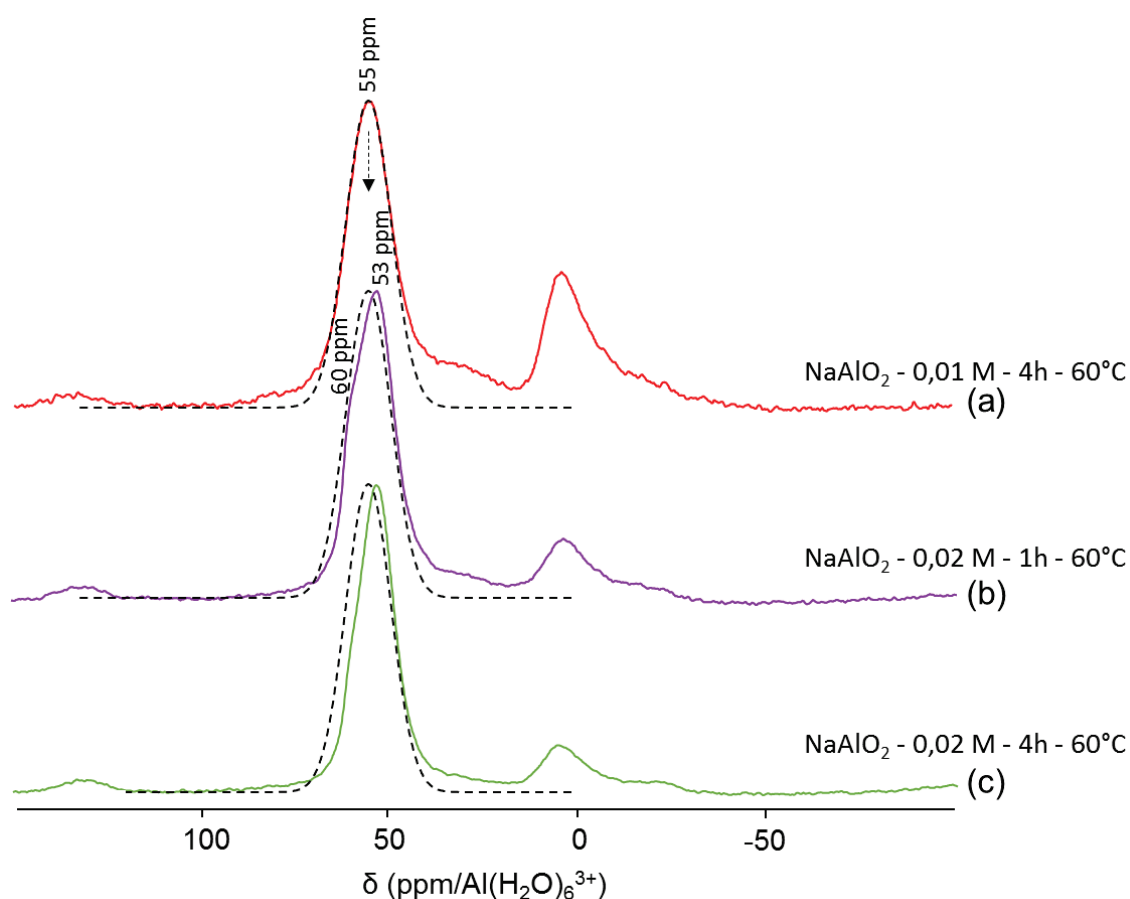


Figure IV.17. Spectres RMN du solide du noyau d'aluminium-27 de cristaux creux obtenus avec un traitement alcalin classique (a) ou plus sévère (b,c). NB : les spectres n'ayant pas été enregistrés dans les mêmes conditions, une comparaison quantitative est à proscrire ; les signaux à 55-53 ppm ont simplement été ajustés à une même intensité.

Cette analyse coïncide avec l'étude MET de la périphérie des cristaux. En effet, lorsque l'ajustement du microscope a été fait de sorte d'observer les franges cristallines (**Figure IV.18-a,b**), certains clichés révèlent la présence d'une fine pellicule non cristallisée, bien délimitée, d'environ 5 à 6 nm. Ceci corrobore la présence d'un aluminosilicate amorphe visible en RMN et bien plus présent lorsque le traitement alcalin est sévère. Par ailleurs, l'image c) de la **Figure IV.18** témoigne de la présence simultanée de la cavité (densité moins importante) et de cette enveloppe amorphe en périphérie des cristaux. Finalement, ces dernières expériences soutiennent la création d'une couche protectrice d'aluminium en surface des cristaux pendant l'étape de désilication, phénomène problématique car induisant un bouchage partiel des pores d'entrée de la zéolithe. L'étape finale doit donc être réalisée de façon rigoureuse et avec des conditions douces parfaitement établies pour éviter ce phénomène.

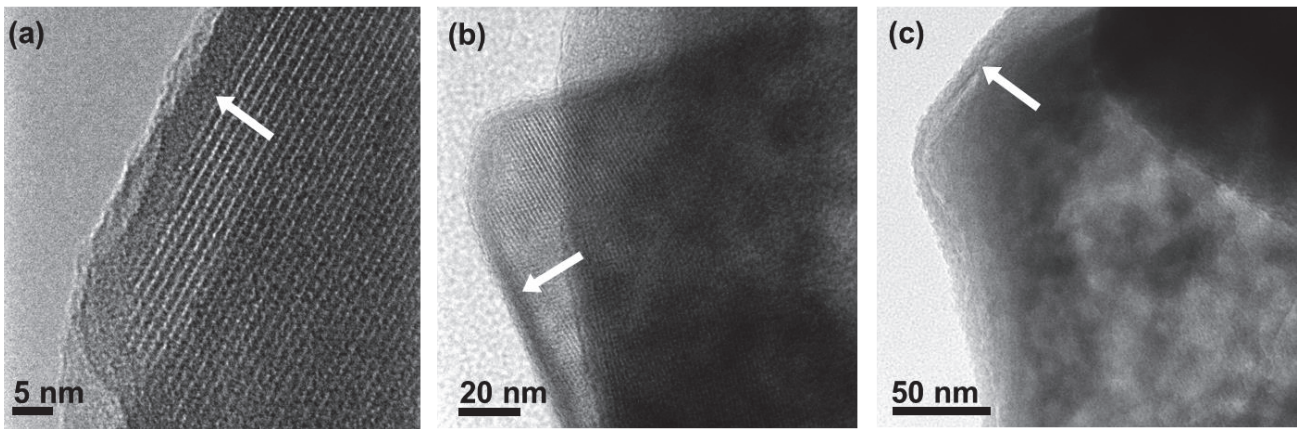


Figure IV.18. Images MET de cristaux creux synthétisés avec un traitement alcalin sévère deux fois plus concentré (NaAlO_2 - **0,02 M** - 4h - 60°C) (étape 3).

4. Bilan du matériau modèle obtenu

Finalement, après avoir étudié et s'être inspiré de la littérature pour obtenir des cristaux creux de zéolithe Y, les expériences se sont orientées, au fil du projet, vers la compréhension du mécanisme de formation et de l'influence des différents paramètres de synthèse dans le but de réussir à obtenir des cristaux creux, de bonne cristallinité et possédant des parois aussi fines que possible [56]. Les conditions expérimentales permettant de synthétiser le matériau « modèle », considéré comme étant le plus optimisé pour notre problématique, sont détaillées en **Annexe 4**. Cette méthode de préparation a abouti à la rédaction d'un brevet [57] avec une synthèse se déroulant en (1 + 3) étapes (**Figure IV.19**) :

- ① Synthèse de la zéolithe NaY initiale
- ① Désalumination par vapeur de SiCl_4 sous haute température (560°C)
- ② Extraction des aluminiums extra-réseau par lavage avec une solution de HCl à 0,1 mol/L
- ③ Dissolution du cœur de la zéolithe par traitement avec une solution alcaline aluminique (NaAlO_2 , 0,01 mol/L)

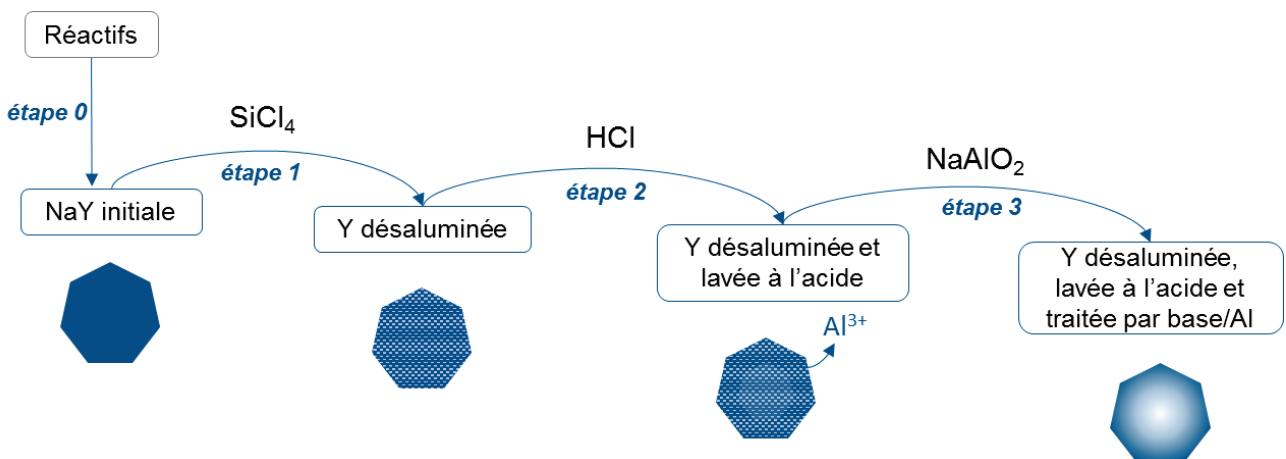


Figure IV.19. Représentation des étapes de la synthèse après étude des paramètres de synthèse et optimisation.

Ce protocole permet de synthétiser les matériaux recherchés selon une approche de type « top-down » : ce sont des cristaux creux de zéolithe Y possédant des parois purement microporeuses. La **Figure IV.20** montre les cristaux type obtenus avec une synthèse qui a été optimisée durant ces trois années de thèse et leurs caractéristiques essentielles sont récapitulées dans le **Tableau IV.3**.

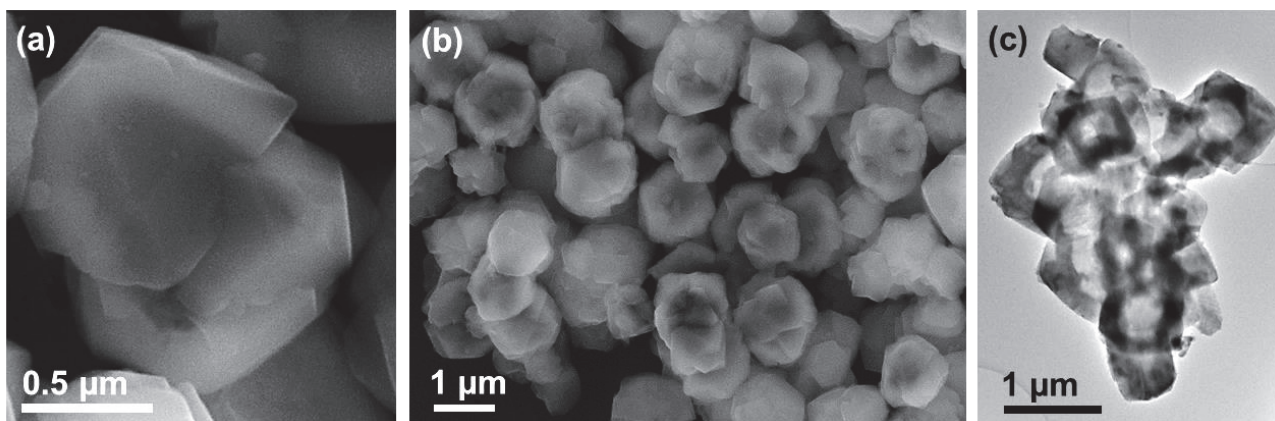


Figure IV.20. Images MEB (a,b) et MET (c) d'échantillons de cristaux creux de zéolithe Y microporeux.

Tableau IV.3. Caractéristiques du matériau final dit "matériau modèle" constitué de cristaux creux de zéolithe Y en comparaison avec les données de la zéolithe initiale.

Caractéristiques	Zéolithe creuse	Zéolithe initiale
Dimensions		
Globale [MEB]	1,2 ± 0,2 µm	1,2 ± 0,2 µm
Épaisseur de l'enveloppe [MEB, MET]	0,12 ± 0,05 µm	/
Diamètre de la cavité [MEB, MET]	0,8 ± 0,1 µm	/
Composition		
Quantité de Y	Echantillon pur	Echantillon pur
Cristallinité [Fonction du logiciel DIFFRAC.EVA]	> 95 %	98 %
Si/Al		
Si/Al global [Par analyse élémentaire ICP-OES]	28	2,43
Si/Al [Par DRX]	25 ($a_0 = 24,30 \pm 0,01 \text{ \AA}$)	2,2 ($a_0 = 24,71 \pm 0,01 \text{ \AA}$)
Si/Al de surface [Par XPS]	6	2,38
Porosité		
S_{BET}	709 m ² /g	865 m ² /g
S_{meso}	111 m ² /g	6 m ² /g
V_{micro}	0,243 cm ³ /g	0,310 cm ³ /g
V_{pores}	0,399 cm ³ /g	0,325 cm ³ /g

NB : les explications relatives à l'obtention de ces mesures se trouvent dans le chapitre II.

5. Conclusion

Bien que les synthèses standard de cristaux de l'ordre du micromètre d'une zéolithe Y (**FAU**) soient connues pour créer une distribution homogène en aluminium, il a été montré par cette synthèse multi-étapes qu'il est possible d'obtenir des cristaux creux à partir d'une zéolithe NaY standard et d'un protocole basé sur une désalumination sévère du réseau zéolithique suivie d'une extraction de la majorité des atomes d'aluminium extra-réseau et enfin d'une dissolution sélective du cœur du cristal en présence d'espèces aluminiques protectrices. Cette méthode, ayant abouti à la rédaction d'un brevet [57], permet de synthétiser des monocristaux creux, de taille plus petite que dans le cas de l'utilisation d'un gabarit et dont l'épaisseur des parois serait plus facilement contrôlable car dépendant directement des conditions de traitements de désalumination et désilication. Les parois font environ 0,12 μm , sont purement microporeuses, très siliciques et parfaitement cristallisées. Après une étude poussée, nous pouvons dire que le mécanisme de formation des cavités n'est ni simplement basé sur un gradient d'aluminium de réseau induit pendant l'étape de désalumination, ni sur la présence d'un gradient de défauts générés pendant le traitement acide, mais plutôt sur la formation d'une couche protectrice de surface composée d'atomes d'aluminium qui protège les parties externes des cristaux durant l'ultime étape de désilication.

Ce nouveau type de morphologie dans la famille des zéolithes de type **FAU** peut permettre de mieux comprendre les effets de forme, et particulièrement de la longueur de diffusion, sur les propriétés catalytiques et de diffusion de ces matériaux poreux. Ensuite, la grande teneur en silicium de réseau de ces cristaux creux les rend particulièrement stables et parfaitement adaptés à des réactions opérées sous des conditions sévères, très fréquentes dans l'industrie. Par ailleurs, leur taille globale similaire à celle des cristaux NaY initiaux et leurs fines parois permettent de les assimiler à des cristaux de taille nanométrique tout en évitant totalement les problèmes de manipulation associés aux « objets nano ». Enfin, une analogie avec les cristaux creux de ZSM-5 en termes de composition (rapports Si/Al similaires) peut apporter des informations essentielles sur le rôle de la topologie de la zéolithe et de la taille de ses pores lorsque les cristaux sont utilisés comme nano-réacteurs à sélectivité de taille par une encapsulation de particules métalliques. Ce sont finalement les diverses caractéristiques de cette nouvelle morphologie de zéolithe Y conçue et mise au point pendant ces trois années de thèse qui la rendront attractive pour divers domaines d'applications.

Points essentiels

- Synthèse de cristaux creux de zéolithe Y à haut rapport Si/Al, parfaitement cristallisés et purs.
- Approche destructive « top-down » : un gradient de composition artificiel et une dissolution préférentielle du cœur des cristaux permettent d'obtenir des macrocavités bien dessinées.
- Processus en 3 étapes dont le mécanisme de formation a été étudié.
- Le solide final possède peu de défauts et des parois purement microporeuses ce qui permet d'envisager l'encapsulation de particules métalliques (nanoréacteur).

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] Pérez-Ramírez, J.; Christensen, C. H.; Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Groen, J. C. Hierarchical Zeolites: Enhanced Utilisation of Microporous Crystals in Catalysis by Advances in Materials Design. *Chemical Society Reviews* 2008, 37 (11), 2530–2542.
- [2] Chen, L.-H.; Li, X.-Y.; Rooke, J. C.; Zhang, Y.-H.; Yang, X.-Y.; Tang, Y.; Xiao, F.-S.; Su, B.-L. Hierarchically Structured Zeolites: Synthesis, Mass Transport Properties and Applications. *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22 (34), 17381-17403.
- [3] Drews, T. O.; Tsapatsis, M. Progress in Manipulating Zeolite Morphology and Related Applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2005, 10 (5–6), 233–238.
- [4] Choi, M.; Na, K.; Kim, J.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R. Stable Single-Unit-Cell Nanosheets of Zeolite MFI as Active and Long-Lived Catalysts. *Nature* 2009, 461 (7261), 246–249.
- [5] Zhang, X.; Liu, D.; Xu, D.; Asahina, S.; Cychosz, K. A.; Agrawal, K. V.; Al Wahedi, Y.; Bhan, A.; Al Hashimi, S.; Terasaki, O.; Thommes, M.; Tsapatsis, M. Synthesis of Self-Pillared Zeolite Nanosheets by Repetitive Branching. *Science* 2012, 336 (6089), 1684–1687.
- [6] Karwacki, L.; Kox, M. H. F.; Matthijs de Winter, D. A.; Drury, M. R.; Meeldijk, J. D.; Stavitski, E.; Schmidt, W.; Mertens, M.; Cubillas, P.; John, N.; Chan, A.; Kahn, N.; Bare, S. R.; Anderson, M.; Kornatowski, J.; Weckhuysen, B. M. Morphology-Dependent Zeolite Intergrowth Structures Leading to Distinct Internal and Outer-Surface Molecular Diffusion Barriers. *Nature Materials* 2009, 8 (12), 959–965.
- [7] Möller, K.; Bein, T. Mesoporosity – a New Dimension for Zeolites. *Chemical Society Reviews* 2013, 42 (9), 3689–3707.
- [8] Verboekend, D.; Nuttens, N.; Locus, R.; Van Aelst, J.; Verolme, P.; Groen, J. C.; Pérez-Ramírez, J.; Sels, B. F. Synthesis, Characterisation, and Catalytic Evaluation of Hierarchical Faujasite Zeolites: Milestones, Challenges, and Future Directions. *Chemical Society Reviews* 2016, 45 (12), 3331–3352.
- [9] Verboekend, D.; Vilé, G.; Pérez-Ramírez, J. Hierarchical Y and USY Zeolites Designed by Post-Synthetic Strategies. *Advanced Functional Materials* 2012, 22 (5), 916–928.
- [10] Osatiashtiani, A.; Puértolas, B.; Oliveira, C. C. S.; Manayil, J. C.; Barbero, B.; Isaacs, M.; Michailof, C.; Heracleous, E.; Pérez-Ramírez, J.; Lee, A. F.; Wilson, K. On the Influence of Si:Al Ratio and Hierarchical Porosity of FAU Zeolites in Solid Acid Catalysed Esterification Pretreatment of Bio-Oil. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2017, 7 (3), 331–342.
- [11] Hartmann, M.; Machoke, A. G.; Schwieger, W. Catalytic Test Reactions for the Evaluation of Hierarchical Zeolites. *Chemical Society Reviews* 2016, 45 (12), 3313–3330.
- [12] Pagis, C.; Morgado Prates, A. R.; Farrusseng, D.; Bats, N.; Tuel, A. Hollow Zeolite Structures: An Overview of Synthesis Methods. *Chemistry of Materials* 2016, 28 (15), 5205–5223.
- [13] Wang, X. D.; Tang, Y.; Wang, Y. J.; Gao, Z.; Yang, W. L.; Fu, S. K. Fabrication of Hollow Zeolite Spheres. *Chemical Communications* 2000, (21), 2161–2162.
- [14] Wang, Y.; Tuel, A. Nanoporous Zeolite Single Crystals: ZSM-5 Nanoboxes with Uniform Intracrystalline Hollow Structures. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008, 113 (1–3), 286–295.
- [15] Groen, J. C.; Bach, T.; Ziese, U.; Paulaime-van Donk, A. M.; de Jong, K. P.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J. Creation of Hollow Zeolite Architectures by Controlled Desilication of Al-Zoned ZSM-5 Crystals. *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127 (31), 10792–10793.

- [16] Mei, C.; Liu, Z.; Wen, P.; Xie, Z.; Hua, W.; Gao, Z. Regular HZSM-5 Microboxes Prepared via a Mild Alkaline Treatment. *Journal of Materials Chemistry* 2008, *18* (29), 3496–3500.
- [17] von Ballmoos, R.; Meier, W. M. Zoned Aluminium Distribution in Synthetic Zeolite ZSM-5. *Nature* 1981, *289* (5800), 782–783.
- [18] Derouane, E. G.; Determmerie, S.; Gabelica, Z.; Blom, N. Synthesis and Characterization of ZSM-5 Type Zeolites I. Physico-Chemical Properties of Precursors and Intermediates. *Applied Catalysis* 1981, *1* (3–4), 201–224.
- [19] Camblor, M. A.; Villaescusa, L. A.; Díaz-Cabañas, M. J. Synthesis of All-Silica and High-Silica Molecular Sieves in Fluoride Media. *Topics in Catalysis* 1999, *9* (1-2), 59–76.
- [20] Beyer, H. K. Dealumination Techniques for Zeolites. In *Post-Synthesis Modification I*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, 2002, *3*, 203–255.
- [21] Maher, P. K.; Hunter, F. D.; Scherzer, J. Crystal Structures of Ultrastable Faujasites. In *Molecular Sieve Zeolites-I*; Flanigen, E. M., Sand, L. B., éd.; American Chemical Society: Washington, D. C., 1974, *101*, 266–278.
- [22] Chauvin, B.; Boulet, M.; Massiani, P.; Fatula, F.; Figueras, F.; Des Courieres, T. Dealumination of Faujasite, Mazzite, and Offretite with Ammonium Hexafluorosilicate. *Journal of Catalysis* 1990, *126* (2), 532–545.
- [23] Borges, L. D.; de Macedo, J. L. Solid-State Dealumination of Zeolite Y: Structural Characterization and Acidity Analysis by Calorimetric Measurements. *Microporous and Mesoporous Materials* 2016, *236*, 85–93.
- [24] Wang, Q. L.; Torrealba, M.; Giannetto, G.; Guisnet, M.; Perot, G.; Cahoreau, M.; Caisso, J. Dealumination of Y Zeolite with Ammonium Hexafluorosilicate: A SIMS-XPS Study of the Aluminum Distribution. *Zeolites* 1990, *10* (7), 703–706.
- [25] Beyer, H. K.; Belenykaja, I. M.; Hange, F.; Tielen, M.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A. Preparation of High-Silica Faujasites by Treatment with Silicon Tetrachloride. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 1985, *81* (11), 2889–2901.
- [26] Arribas, J.; Corma, A.; Fornés, V.; Melo, F. Influence of Framework Aluminum Gradients on the Catalytic Activity of Y Zeolites: Cracking of Gas-Oil on Y Zeolites Dealuminated by Different Procedures. *Journal of Catalysis* 1987, *108* (1), 135–142.
- [27] Corma, A.; Fornés, V.; Pallota, O.; Cruz, J. M.; Ayerbe, A. Determination of Framework and Non-Framework Aluminium in HY Dealuminated Zeolites by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1986, (4), 333–334.
- [28] Pinto, R. R. C.; Valle, M. L. M.; Sousa-Aguiar, E. F. The Influence of Silica to Alumina Ratio on Y Zeolite Activity by Simultaneous TG and DSC Analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2002, *67* (2), 439–443.
- [29] Hong, Y.; Gruver, V.; Fripiat, J. J. Pentane Conversion on Dealuminated H-Y and HZSM-5. *Journal of Catalysis*. 1996, *161* (2), 766–775.
- [30] Gola, A.; Rebours, B.; Milazzo, E.; Lynch, J.; Benazzi, E.; Lacombe, S.; Delevoye, L.; Fernandez, C. Effect of Leaching Agent in the Dealumination of Stabilized Y Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 2000, *40* (1–3), 73–83.
- [31] Yan, Z.; Ma, D.; Zhuang, J.; Liu, X.; Liu, X.; Han, X.; Bao, X.; Chang, F.; Xu, L.; Liu, Z. On the Acid-Dealumination of USY Zeolite: A Solid State NMR Investigation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2003, *194* (1–2), 153–167.
- [32] Pu, X.; Liu, N.; Shi, L. Acid Properties and Catalysis of USY Zeolite with Different Extra-Framework Aluminum Concentration. *Microporous and Mesoporous Materials* 2015, *201*, 17–23.

- [33] Katada, N.; Kageyama, Y.; Takahara, K.; Kanai, T.; Ara Begum, H.; Niwa, M. Acidic Property of Modified Ultra Stable Y Zeolite: Increase in Catalytic Activity for Alkane Cracking by Treatment with Ethylenediaminetetraacetic Acid Salt. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2004, *211* (1–2), 119–130.
- [34] Kubelkova, L.; Seidl, V.; Borbely, G.; Beyer, H. Correlations Between Wavenumbers of Skeletal Vibrations, Unit-Cell Size and Molar Fraction of Aluminum of Y-Zeolites - Removal of Non-Skeletal. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 1988, *84*, 1447–1454.
- [35] Lutz, W.; Gessner, W.; Bertram, R.; Pitsch, I.; Fricke, R. Hydrothermally Resistant High-Silica Y Zeolites Stabilized by Covering with Non-Framework Aluminum Species. *Microporous Materials* 1997, *12* (1), 131–139.
- [36] Zhang, Z.; Liu, X.; Xu, Y.; Xu, R. Realumination of Dealuminated Zeolites-Y. *Zeolites* 1991, *11* (3), 232–238.
- [37] Ginter, D. M.; Bell, A. T.; Radke, C. J. The Effects of Gel Aging on the Synthesis of NaY Zeolite from Colloidal Silica. *Zeolites* 1992, *12* (6), 742–749.
- [38] Fichtner-Schmittler, H.; Lohse, U.; Engelhardt, G.; Patzelová, V. Unit Cell Constants of Zeolites Stabilized by Dealumination Determination of Al Content from Lattice Parameters. *Crystal Research and Technology* 1984, *19* (1), K1–K3.
- [39] Klinowski, J. Nuclear Magnetic-Resonance Studies of Zeolites. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 1984, *16*, 237–309.
- [40] Ray, G. J.; Nerheim, G.; Donohue, J. A.; Hriljac, J. A.; Cheetham, A. K. Silanol Chemistry in Siliceous Faujasite. *Colloids and Surfaces* 1992, *63* (1–2), 77–82.
- [41] Ray, G. J.; Nerheim, A. G.; Donohue, J. A. Characterization of Defects in Dealuminated Faujasite. *Zeolites* 1988, *8* (6), 458–463.
- [42] Grobet, P. J.; Jacobs, P. A.; Beyer, H. K. Study of the Silicon Tetrachloride Dealumination of NaY by a Combination of N.M.R. and I.R. Methods. *Zeolites* 1986, *6* (1), 47–50.
- [43] Yuan, D.; Kang, C.; Wang, W.; Li, H.; Zhu, X.; Wang, Y.; Gao, X.; Wang, B.; Zhao, H.; Liu, C.; Shen, B. Creation of Mesostructured Hollow Y Zeolite by Selective Demetallation of an Artificial Heterogeneous Al Distributed Zeolite Crystal. *Catalysis Science & Technology* 2016, *6* (23), 8364–8374.
- [44] Kubelková, L.; Dudíková, L.; Bastl, Z.; Borbély, G.; Beyer, H. K. Aluminium Distribution in the Bulk and on the Surface of Y Zeolites Dealuminated with SiCl₄ Vapour. Influence of Conditions of Dealumination. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 1987, *83*, 511–516.
- [45] Chen, N. Y.; Mitchell, T. O.; Olson, D. H.; Pelrine, B. P. Irreversible Deactivation of Zeolite Fluid Cracking Catalyst. 2. Hydrothermal Stability of Catalysts Containing NH₄Y and Rare Earth Y. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 1977, *16* (3), 247–252.
- [46] Thommes, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chemie Ingenieur Technik* 2010, *82* (7), 1059–1073.
- [47] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 2015, *87* (9–10), 1052–1069.
- [48] Li, W.; Zheng, J.; Luo, Y.; Tu, C.; Zhang, Y.; Da, Z. Hierarchical Zeolite Y with Full Crystallinity: Formation Mechanism and Catalytic Cracking Performance. *Energy & Fuels* 2017, *31* (4), 3804–3811.

- [49] Li, W.; Zheng, J.; Luo, Y.; Tu, C.; Han, L.; Da, Z. The Influence of TPOACl on the Post-Synthesis of Hierarchical Zeolite Y and the Catalytic Cracking Application. *ChemistrySelect* 2017, 2 (13), 3872–3877.
- [50] Lutz, W.; Löffler, E.; Zibrowius, B. Increased Hydrothermal Stability of Highly Dealuminated Y Zeolites by Alumination. *Zeolites* 1993, 13 (8), 685–686.
- [51] Xie, Z.; Bao, J.; Yang, Y.; Chen, Q.; Zhang, C. Effect of Treatment with NaAlO₂ Solution on the Surface Acid Properties of Zeolite β. *Journal of Catalysis* 2002, 205 (1), 58–66.
- [52] Deshpande, R. R.; Eckert, H. Sol-Gel Preparation of Mesoporous Sodium Aluminosilicate Glasses: Mechanistic and Structural Investigations by Solid State Nuclear Magnetic Resonance. *Journal of Materials Chemistry* 2009, 19 (21), 3419–3426.
- [53] Lutz W.; Wieker W.; Müller D.; Schneider M.; Rüscher C. H.; Buhl J.-Ch. Phase Transformations in Alkaline and Acid Leached Y Zeolites Dealuminated by Steaming. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 2000, 626 (6), 1460–1467.
- [54] Xu, B.; Bordiga, S.; Prins, R.; van Bokhoven, J. A. Effect of Framework Si/Al Ratio and Extra-Framework Aluminum on the Catalytic Activity of Y Zeolite. *Applied Catalysis A: General* 2007, 333 (2), 245–253.
- [55] Dupree, R.; Farnan, I.; Forty, A. J.; El-Mashri, S.; Bottyan, L. A MAS NMR Study of the Structure of Amorphous Alumina Films. *Le Journal de Physique Colloques* 1985, 46 (C8), 113-117.
- [56] Pagis, C.; Morgado Prates, A. R.; Bats, N.; Tuel, A.; Farrusseng, D. High-Silica Hollow Y Zeolite by Selective Desilication of Dealuminated NaY Crystals in the Presence of Protective Al Species. *CrystEngComm* 2018, 20 (11), 1564–1572.
- [57] Pagis, C.; Bats, N.; Tuel, A.; Farrusseng, D. Procédé de Préparation de Cristaux Creux de Zéolithe Y de Type Structural FAU. FR1752928, 4 avril 2017.

Chapitre V – Mise en évidence du rôle de la morphologie en catalyse

La mise en évidence du rôle de la morphologie sur les propriétés catalytiques et de diffusion est tout aussi importante que la synthèse du matériau en elle-même. Le caractère creux du matériau lui confère des caractéristiques chimiques et physiques qui peuvent être directement reliées à son activité catalytique. Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'impact de la cavité interne des matériaux dont la synthèse a été étudiée dans le chapitre IV (**voie 2**) en les comparant avec leurs homologues pleins. Pour cela, après une brève introduction, une étude du transport permettant d'obtenir le rapport des longueurs caractéristiques des cristaux creux et pleins par observation de microscopie ou par analyse DRIFTS est détaillée. Cette grandeur clef sera ensuite utilisée lors de l'étude d'un test de catalyse métallique, l'hydrogénation du cyclohexène, permettant de déterminer des indicateurs clefs du transport et de l'efficacité catalytique. Enfin, pour en apprendre plus sur les matériaux, une réaction plus complexe mais apportant d'autres informations a été mise en œuvre ; les résultats catalytiques de l'hydroisomérisation du n-hexadécane par nos solides seront présentés en détail dans la dernière partie du chapitre.

1. Introduction

Les zéolithes sont des matériaux très attractifs pour des applications dans le domaine de la catalyse, et parmi leurs nombreuses propriétés, leur structure et leur acidité sont les paramètres qui vont principalement diriger l'activité et la sélectivité d'un catalyseur zéolithique [1]. La composition chimique de la zéolithe et plus particulièrement ses atomes d'aluminium vont moduler son acidité et donc en partie l'activité du catalyseur. Cependant, le nombre de sites acides ne permet pas à lui seul de décrire l'activité d'une zéolithe. En effet, l'activité va également être déterminée par l'accessibilité des sites responsables de l'activité, dits sites actifs. Accessibilité qui est directement reliée à la morphologie du catalyseur contenant les sites actifs. Ainsi, à structure et composition identiques, des cristaux micrométriques, nanométriques, hiérarchisés ou encore sous forme de boîtes pourraient induire des résultats catalytiques différents. Par exemple, bien que des résultats montrent que la hiérarchisation améliore les performances des tests catalytiques, peu d'articles traitent de l'influence de chaque paramètre morphologique (longueur de diffusion, surface externe, présence de mésopores, etc.) sur l'activité catalytique des matériaux en vue de leur industrialisation. C'est donc dans un souci d'identification des rôles respectifs joués par le type et le nombre de sites actifs et leur accessibilité induite par la morphologie des cristaux que deux réactions modèles ont été envisagées durant ce travail de thèse. Tout d'abord, un test de catalyse métallique

a été réalisé de sorte que la zéolithe serve uniquement de support aux sites actifs et possède donc un seul paramètre influençant la catalyse : sa morphologie. Par la suite, un test catalytique bifonctionnel, beaucoup plus complexe mais très intéressant industriellement parlant a été étudié pour positionner ces nouveaux matériaux dans la base de données des zéolithes Y de type **FAU** déjà existantes. Ce test utilisant un alcane linéaire long pourrait permettre de mesurer la fraction externe du cristal participant réellement à la réaction. En effet, l'utilisation d'un alcane linéaire à 16 carbones soulève des questions sur la pénétration de ce type de molécules au sein de la microporosité et donc du rôle de la diffusion sur l'activité catalytique observée. Pour ces deux tests, seuls les cristaux creux de zéolithe Y synthétisés par la **voie 2** (chapitre IV) et leurs homologues pleins ont permis d'obtenir des résultats exploitables. En effet, le premier test est basé sur l'accessibilité des particules métalliques de platine, site actif de la catalyse métallique. Avec les capsules polycristallines (**voie 1**, chapitre III), il a été impossible de localiser ces nanoparticules à l'intérieur des cavités car elles se sont logées sur la périphérie externe des capsules : aux interstices des nanocristaux. L'accessibilité du métal par les molécules réactives n'était alors pas le paramètre déterminant. Pour le second test de catalyse bifonctionnelle, un rapport Si/Al d'environ 15 devait être obtenu pour stabiliser l'échantillon de sorte qu'il résiste aux conditions du test et qu'il soit facilement comparable avec la base de données. Cependant sa structure particulière de composites, possédant de la zéolithe Beta « résiduelle », n'a pas permis de façonner des catalyseurs satisfaisants.

L'enjeu de ce chapitre est donc de détailler les différents tests ayant été réalisés dans le but de comprendre le rôle de la morphologie sur les résultats catalytiques. Pour cela les solides finaux NaY du chapitre IV (**voie 2**) ont été comparés à leur homologue plein possédant les mêmes caractéristiques. Dans ce qui suit, le terme « plein » fera donc référence au solide obtenu après la deuxième étape de la synthèse, i.e. juste avant la formation de la cavité interne par désilication sélective, et le terme « creux » correspondra au solide final, après la troisième étape soit après formation de la cavité interne (voir les différentes étapes sur la **Figure IV.1.** du chapitre IV).

2. Préambule : détermination des longueurs caractéristiques

Le but de cette thèse était de synthétiser des cristaux creux de zéolithe sous forme de « boîtes » dans le but de limiter le temps de parcours des molécules au sein de la microporosité de la zéolithe. En effet, ce facteur temporel est usuellement relié à la longueur de diffusion moyenne dans les cristaux, L , qui est le paramètre qui a été modifié durant la création de la cavité au sein des cristaux de zéolithe Y (**voie 2**).

Fondamentalement, L peut être défini comme la distance que les molécules devront parcourir à travers la microporosité du solide, lieu où le transport sera le plus ralenti, pour remplir intégralement la solide [2]. Ainsi, l'aspect symétrie est de prime importance. Par exemple, dans un cristal sous forme de feuillet, les molécules pourront rentrer par les deux faces (haute et basse) donc pour remplir intégralement la porosité du cristal, les molécules devront atteindre le centre. L sera alors égal à la demi-épaisseur du feuillet. Dans la littérature, cette longueur est usuellement mesurée grâce à des observations par microscopie. Cependant, cette méthode simple utilisant des images de microscopie électronique en transmission permet seulement une observation en 2D et force à faire des hypothèses sur la géométrie des cristaux et leur porosité ce qui peut s'avérer problématique pour déterminer avec certitude la longueur du parcours moyen d'une molécule au sein de la microporosité 3D d'une zéolithe. Nous avons donc utilisé une technique expérimentale basée sur une étude transitoire du transport de grosses molécules pour obtenir cette grandeur.

2.1. Par microscopie

Comme noté précédemment, le moyen le plus communément employé dans la littérature pour déterminer la longueur caractéristique des cristaux est d'utiliser la microscopie. Intuitivement, L est donc souvent déterminé en fonction des opérations de symétrie des cristaux. Par exemple, pour une sphère, les molécules pouvant rentrer en tout point de la surface externe, il faudra donc au minimum qu'elles parcourent une distance égale au rayon du cristal pour que le cristal soit rempli. Ainsi, il est intuitif de prendre le rayon comme grandeur caractéristique. Avec le même raisonnement, la longueur L de feuillets de zéolithe (dimension $a \ll b, c$) sera alors la moitié de leur épaisseur a , puisque la microporosité est ouverte sur les deux faces de la tranche [3]. Aris *et al.* [4] ont été les premiers à découvrir que les équations permettant de traduire le transport dans les cristaux en fonction de leur géométrie, pouvaient être approximées par des fonctions uniques indépendantes de la géométrie, si la longueur caractéristique était définie par le rapport entre le volume de la microporosité de la particule et sa surface externe, $L = V_p/S$ [2,5]. Dans ce cas, la longueur caractéristique d'une sphère devient le tiers de son rayon mais celle d'un feuillet reste la moitié de l'épaisseur a . Quel que soit le cas considéré, il faut garder à l'esprit que la méthode d'obtention de L provient de bilans de matière au sein d'un solide poreux et qu'une hypothèse importante sur la géométrie des cristaux devra être faite.

Expérimentalement, l'étude s'est portée sur les cristaux obtenus après synthèse du chapitre IV (**voie 2**). Les distributions en taille des dimensions caractéristiques des cristaux pleins et creux correspondants ont été prises sur un ensemble de 100 cristaux différents par analyse de clichés MEB

et MET. Ainsi, il a été obtenu un rayon moyen de $0,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ pour les cristaux pleins et une épaisseur moyenne des parois de $0,12 \pm 0,05 \mu\text{m}$ pour les cristaux creux, de taille globale identique à celle des cristaux pleins (**Figure V.1**).

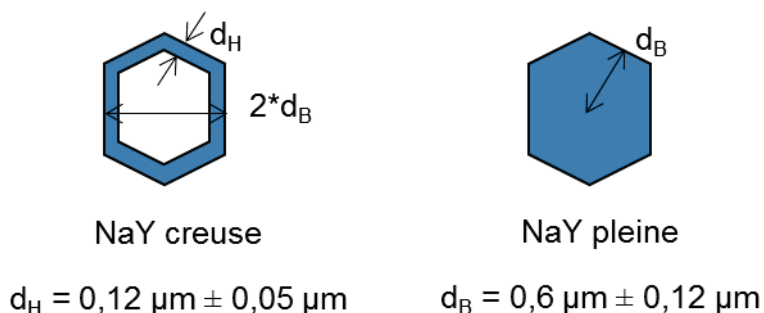


Figure V.1. Représentations schématiques et valeurs des distances mesurées sur les deux types de cristaux grâce aux clichés par microscopies électroniques à balayage et en transmission (distribution établie à partir de 100 cristaux).

A partir de ces grandeurs, des longueurs caractéristiques $L = V_p/S$ peuvent être calculées en fonction de la géométrie considérée. Au vu des clichés de microscopie, les cristaux sont de forme multi-octaédrique, hybride entre une sphère et un cube comme visible sur l'image MEB de la **Figure V.2** prise de manière conventionnelle. La **Figure V.3** (lignes 1 et 2) détaille alors les longueurs déduites de ces considérations géométriques.

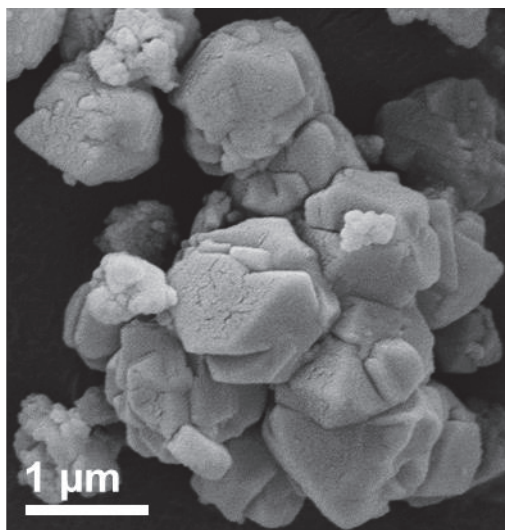


Figure V.2. Image MEB de quelques cristaux creux prise de manière conventionnelle.

Cependant, il apparaît sur cette image que des fissures existent sur la paroi des cristaux creux. Si elles mènent au cœur du cristal, les modèles d'une sphère creuse ou d'un cube creux ne pourront pas être utilisés car la surface interne de la cavité serait alors directement accessible aux molécules et devrait donc être considérée dans le calcul de la surface externe. Dans ce cas, c'est plutôt le

modèle d'un cube ouvert, i.e. d'une tranche, qui devrait être pris en compte (**Figure V.3 ligne3**). Notons tout de même qu'une discussion à ce propos a été tenue dans le chapitre IV de ce manuscrit montrant notamment l'hystérèse obtenue lors de l'adsorption / désorption de diazote à 77 K dans les cristaux creux. Cette hystérèse de type H2 témoigne d'un blocage de pores par des ouvertures inférieures à 4 nm [6,7] suggérant donc que les fissures observées sur les clichés de MEB ne seraient pas réellement des pores mais plutôt une rugosité de surface. Enfin, la dernière ligne de la **Figure V.3** détaille les longueurs caractéristiques obtenues si l'on considère les opérations de symétrie. En considérant les cristaux pleins de morphologie sphérique, L est le rayon du cristal. Dans le cas de cristaux creux, considérés fermés, seule la partie externe du cristal sera accessible aux molécules souhaitant entrer dans la microporosité du cristal, ainsi la longueur ne sera pas la moitié de l'épaisseur comme dans le cas d'une tranche mais bien l'épaisseur directement.

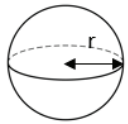
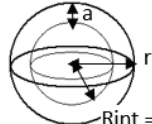
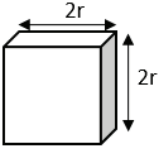
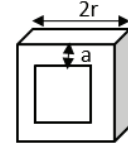
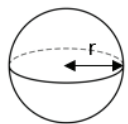
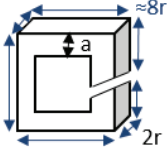
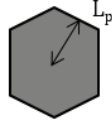
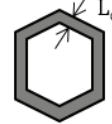
PLEIN	CREUX	$L_{\text{plein}} (L_p)$ (μm)	$L_{\text{creux}} (L_c)$ (μm)	L_p/L_c
L = volume / surface externe				
		$L_p = \frac{r}{3}$ $L_p = 0,20 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$L_c = \frac{r}{3} - \frac{(r-a)^3}{3r^2}$ $L_c = 0,10 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$\frac{L_p}{L_c} = 2,1 \pm 1,5$
		$L_p = \frac{2r}{6}$ $L_p = 0,20 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$L_c = \frac{r}{3} - \frac{(r-a)^3}{3r^2}$ $L_c = 0,10 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$\frac{L_p}{L_c} = 2,1 \pm 1,5$
		$L_p = \frac{r}{3}$ $L_p = 0,20 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$1/L_c = \frac{2}{8r} - \frac{2}{2r} - \frac{2}{a}$ $a \ll r, L_c \approx a/2$ $L_c = 0,06 \pm 0,05 \mu\text{m}$	$\frac{L_p}{L_c} = 3,5 \pm 1,6$
L = intuitif				
		$L_p = r$ $L_p = 0,60 \pm 0,1 \mu\text{m}$	$L_c = a$ $L_c = 0,12 \pm 0,05 \mu\text{m}$	$\frac{L_p}{L_c} = 5,2 \pm 2,3$

Figure V.3. Bilan des longueurs caractéristiques obtenues et le rapport correspondant en fonction des géométries considérées plausibles. NB : les incertitudes ont été calculées par la méthode de Cauchy (maximisant l'erreur) [8].

2.2. Par adsorption et désorption de mésoéthylène suivies par analyse DRIFTS

La section précédente a mis en évidence qu'en fonction des géométries considérées, la valeur des longueurs caractéristiques peut largement varier sans oublier qu'à cette variation s'ajoutent les erreurs associées à l'observation par microscopie électronique et la distribution de taille des

cristaux. Ces différences, peu satisfaisantes, nous ont poussés à trouver un moyen expérimental pour mesurer le rapport des longueurs caractéristiques moyennes des cristaux creux et pleins, sans passer par une observation par microscopie. Pour cela une étude du transport d'une molécule de diamètre cinétique légèrement supérieur au diamètre des micropores au sein des cristaux de zéolithe pleins et creux a été réalisée en suivant l'adsorption et la désorption des molécules dans les cristaux par analyse DRIFTS (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion diffuse).

2.2.1. Choix de l'adsorbat et de l'adsorbant

Le choix de la molécule d'intérêt s'est fait assez rapidement et c'est le mésitylène (1,3,5-triméthylbenzène, MES) qui a été choisi car c'est une molécule encombrante et peu réactive grâce à son noyau aromatique. Elle possède un diamètre cinétique de 0,87 nm proche du diamètre des micropores d'une zéolithe FAU de 0,73 nm relié par des supercages de 1,2 nm (voir section 1.4.1 du chapitre I), ce qui lui permet de diffuser dans ce type de zéolithe mais difficilement [9]. Les zéolithes ont été conservées sous leur forme sodique pour éviter toute réactivité supplémentaire induite par leur acidité de Brønsted si elles avaient contenu des protons en position de compensateurs de charges. C'est donc directement les cristaux sodiques après synthèse (**voie 2**) qui ont été utilisés, le terme « plein » faisant référence aux cristaux obtenus après la deuxième étape c'est à dire juste avant la formation de la cavité et le terme « creux » correspond au solide final, après création de la cavité interne (voir les différentes étapes sur la **Figure IV.1.** du chapitre IV).

2.2.2. Partie expérimentale

Le solide à analyser est placé dans le creuset de la cellule DRIFTS dont le montage est détaillé dans le chapitre II, section 2.6.2. Pour ces expériences, environ 2 mg d'échantillon sont utilisés. La cellule DRIFTS est chauffée à 150 °C et un débit de dihydrogène à 50 mL/min contenant 0,18 %mol de mésitylène passe à travers l'échantillon. La phase gaz en sortie est contrôlée grâce à une cellule à gaz FTIR (voir chapitre II, section 2.6.1). La variation relative de la quantité de mésitylène adsorbée à la surface du solide est suivie par intégration des bandes de vibration C-H dans la gamme 3186–2665 cm^{-1} lors de l'analyse des spectres DRIFTS (**Figure V.4**). Dans cette étude, la contribution des molécules de mésitylène en phase gaz dans la cellule DRIFTS sur le spectre DRIFTS est négligée car minime selon une étude réalisée dans les mêmes conditions avec un échantillon de KBr, matériau non poreux.

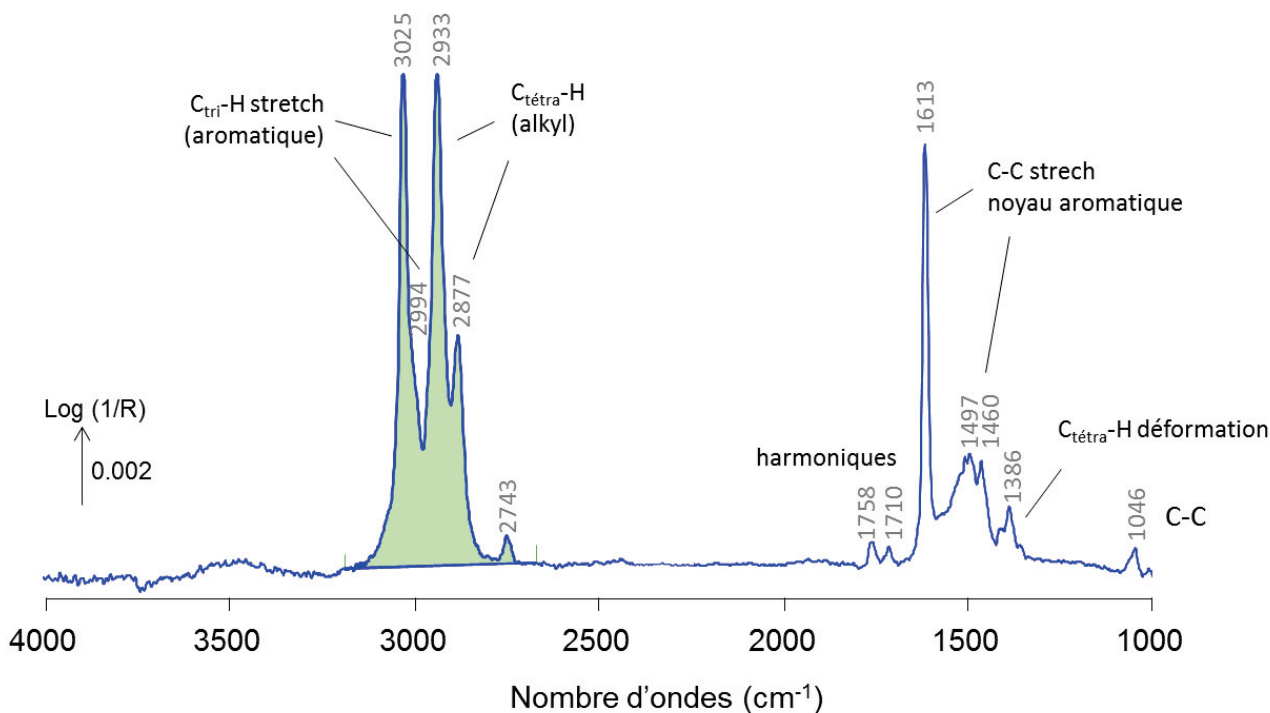


Figure V.4. Exemple d'un spectre DRIFT obtenu lorsqu'un flux de dihydrogène contenant du mésitylène est envoyé à la surface de la cellule DRIFTS remplie de KBr et chauffée à 100 °C. Attribution des bandes et aire intégrée des bandes du mésitylène choisies pour l'étude (surface verte).

2.2.3. Résultats et discussion

Après une étude préliminaire à différentes températures pour estimer la réponse du solide vis-à-vis du mésitylène (phénomènes d'adsorption et de transport), le choix s'est porté vers une température de travail de 150 °C permettant d'obtenir des constantes de temps d'adsorption et de désorption du même ordre de grandeur, signifiant que les phénomènes de transport dominaient sur les phénomènes d'adsorption des molécules. L'analyse des résultats s'est ensuite effectuée préférentiellement sur la désorption pour éviter les possibles « effets de fenêtres » limitant la rentrée des adsorbats dans les micropores, et après une attente de plusieurs heures d'adsorption de mésitylène pour s'assurer de la saturation des zéolithes. La **Figure V.5** montre la désorption après saturation des deux échantillons d'intérêt, cristaux pleins et creux, en traçant l'aire sous la courbe des bandes décrite en **Figure V.4**. L'aire a été normalisée pour s'affranchir d'une différence de masse d'échantillon introduite dans la cellule DRIFTS et d'un dépôt carboné résiduel à des temps très longs ne traduisant pas le transport du mésitylène.

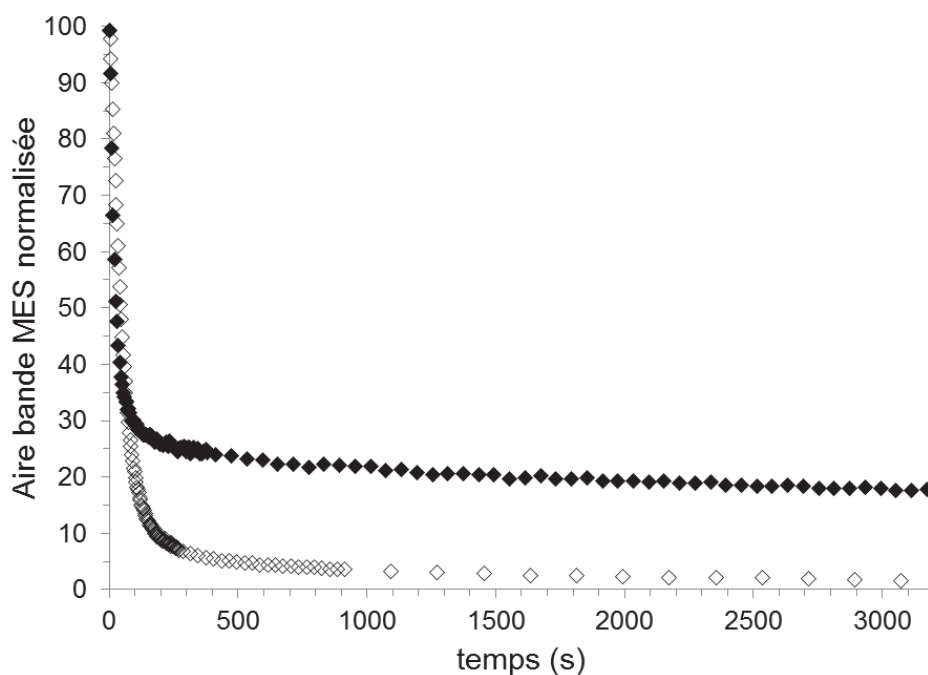


Figure V.5. Désorption du mésitylène en fonction du temps observée par analyse DRIFTS pour les 2 échantillons plein (◆) et creux (◇).

A un temps donné, la fraction restante de mésitylène dans les cristaux pleins est supérieure à celle dans les cristaux creux signifiant que le mésitylène reste davantage bloqué dans la zéolithe pleine (**Figure V.5**). Les mesures ont été prises jusqu'à 12 000 secondes soit 3h30 pour s'assurer que tout le mésitylène a été désorbé et pour contrôler la nature de la phase en sortie durant cette période. Par ailleurs, il semble exister deux phénomènes simultanés possédant des constantes de temps bien distinctes (décroissance rapide ① pour un temps inférieur à 100 secondes et une décroissance lente ② ensuite). La décroissance rapide ① ressemble à une désorption simple apparente d'ordre 1 (prouvé par la suite) tel que :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \exp(-kt) \quad (1)$$

$$\text{Avec } k = A * \exp\left(\frac{-Ea_{des}}{RT}\right) \quad (2)$$

M_t/M_∞ étant la fraction adsorbée restante en mésitylène au temps t , avec M_∞ la quantité totale de mésitylène adsorbée après saturation donc présente à $t = 0$ s à l'étape de désorption, k la constante de vitesse associée au phénomène de désorption apparent, A le facteur pré-exponentiel et Ea_{des} l'énergie apparente de désorption. Le terme « apparent » fait référence à la double composante adsorption / désorption et migration qu'une molécule subit pour diffuser dans un système microporeux tel qu'une zéolithe.

La nature de l'espèce s'évacuant pendant cette désorption simple peut être obtenue par soustraction de spectres DRIFTS à $t = 0$ s et $t = 85$ s pour la zéolithe creuse par exemple (**Figure V.6**).

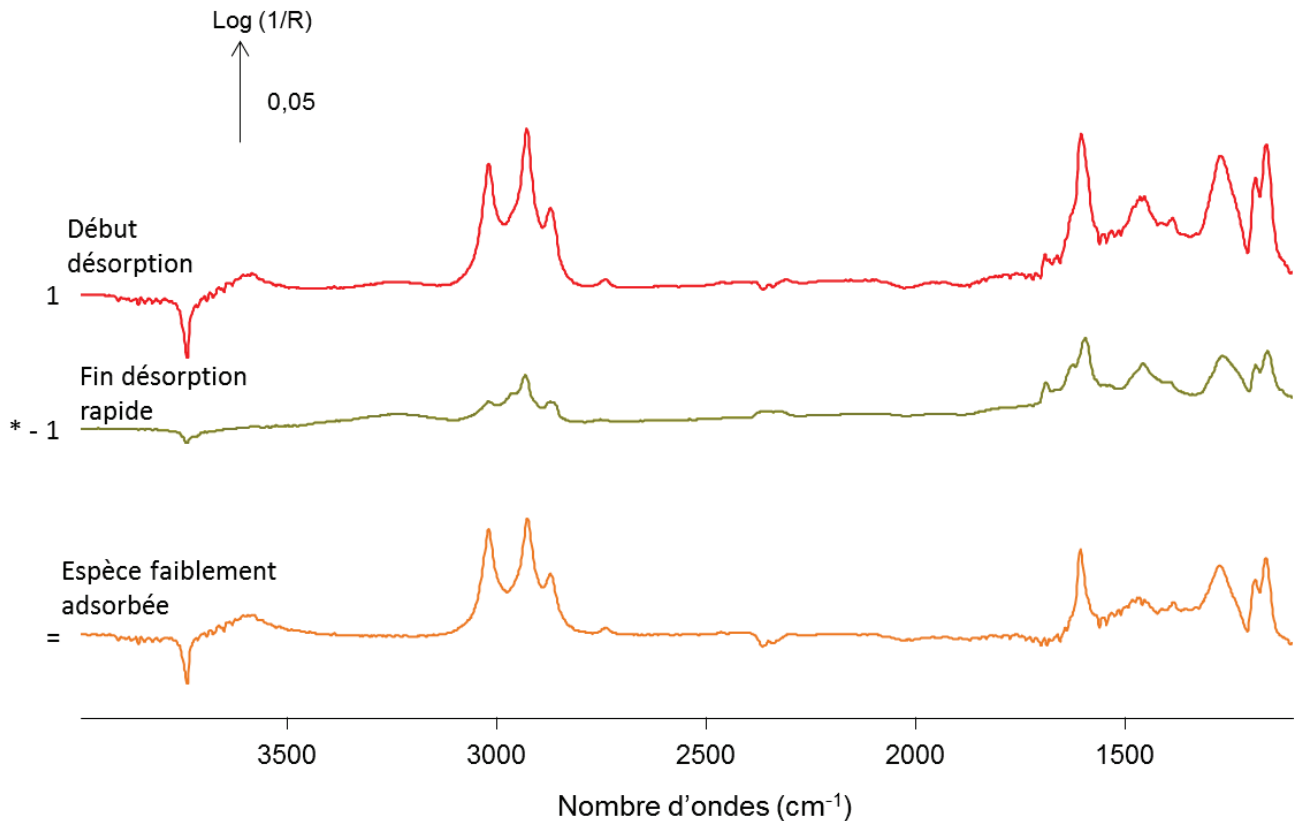


Figure V.6. Mise en avant de la nature des espèces faiblement adsorbées disparaissant lors de la décroissance rapide (spectre jaune) et des espèces restantes dans la deuxième partie de la décroissance (spectre vert).

La **Figure V.6** montre que les espèces faiblement adsorbées s'évacuant dans la première minute de désorption sont des méesitylènes adsorbés sur les silanols libres terminaux (bande à 3736 cm^{-1} négative) se transformant alors en silanols liés (bande large positive à $3700\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$). Les espèces restantes à la fin de la première décroissance possèdent également un spectre similaire à celui du méesitylène. Deux hypothèses peuvent être formulées concernant leur désorption plus lente. Soit ces espèces sont simplement adsorbées sur des sites différents et plus forts de la zéolithe, expliquant une constante de temps plus grande. Dans ce cas, l'équation (1) est de nouveau valable pour la partie ② de la courbe mais avec une constante de désorption k plus faible due à une énergie apparente de désorption Ea_{des} plus grande. Soit ce retard de temps est induit par un phénomène de transport et, dans ce cas, la quantité adsorbée ou désorbée est reliée par une relation complexe souvent exprimée par rapport à la racine carré du temps quelle que soit la géométrie de cristaux considérée [10]. En effet, en considérant une concentration initiale constante et une concentration de surface nulle, Barrer *et al.* [11] récapitulent l'expression de la fraction de la quantité de la

molécule qui diffuse restante après un temps t donné. En généralisant ces expressions à toutes les géométries et en préférant le terme $L = V_p/S$ défini plus haut, il est possible d'écrire :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n^2\pi^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \quad (3)$$

Avec n pouvant être un entier naturel ou un entier naturel impair, dépendant de la géométrie considérée. L représente la longueur caractéristique définie par le rapport du volume d'une particule divisé par sa surface externe et D est le coefficient de diffusion.

Pour des temps courts, on peut ainsi écrire :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - 2\sqrt{\frac{Dt}{L^2}} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} ierfc\left(\frac{nL}{\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (4)$$

ierfc représente l'opposée de l'intégrale de la fonction d'erreur complémentaire (*erfc*) très utilisée en analyse. La fonction d'erreur (*erf*) est définie par l'intégrale d'une fonction exponentielle [12]. Cette fonction intervient régulièrement dans l'expression de solutions de l'équation de la diffusion.

Ensuite, en première approximation et toujours pour des temps courts [13,14] :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi L^2}} \quad (5)$$

Maintenant que les deux portions de courbes ① et ② ont été décrites, essayons de détailler ces deux phénomènes. Tout d'abord, le premier phénomène ①, qui est considéré comme largement majoritaire par rapport au second phénomène ② à la température de travail. Le développement d'un modèle est en cours pour permettre d'être plus rigoureux dans les interprétations qui vont suivre, et il semblerait qu'à 150 °C, l'amplitude du phénomène ① représente plus de 90 % du signal total.

En traçant le logarithme népérien du signal normalisé en fonction du temps pour les deux solides on obtient des droites de pentes similaires de -0,023 et -0,017 pour les solides pleins et creux, respectivement (**Figure V.7**). Ces valeurs représentent la constante de désorption $-k$ de l'équation (1) et leur similitude témoigne de la présence d'un même réseau zéolithique dans les deux échantillons possédant approximativement des sites d'adsorption de même nature et de même force.

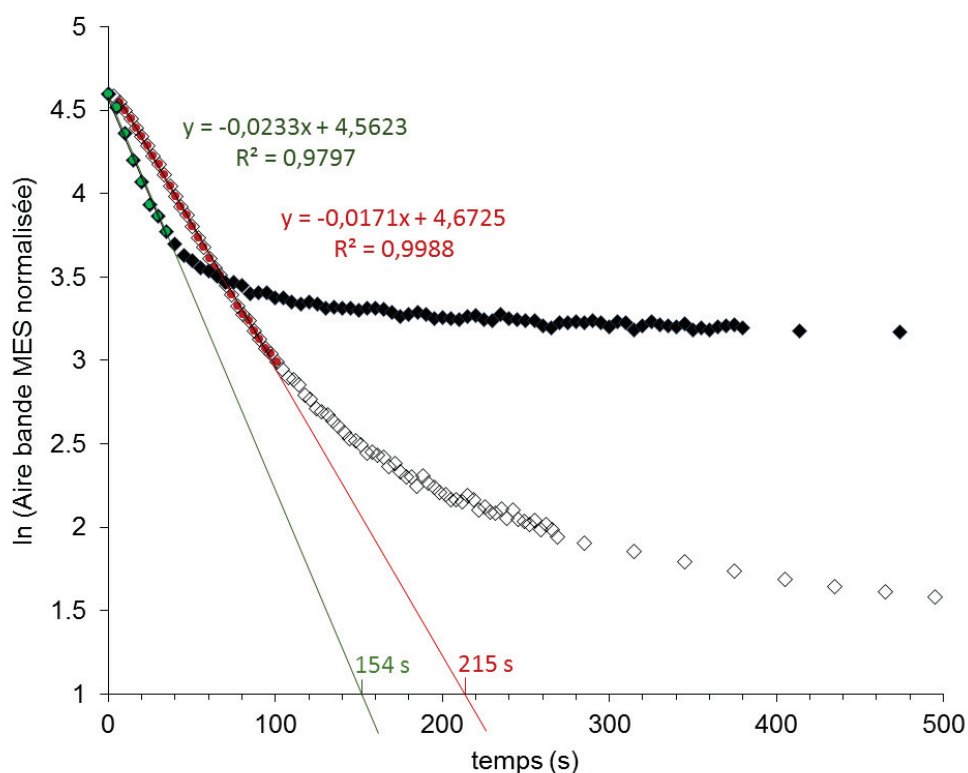


Figure V.7. Logarithme népérien de la quantité de mésitylène restante normalisée au cours du temps pour les deux échantillons plein (◆) et creux (◇) à des temps courts.

En complément, une étude de la désorption de mésitylène après saturation de l'échantillon creux chauffé à différentes températures (100, 150, 175 et 200 °C) permet d'obtenir une énergie d'activation apparente de désorption de 59 ± 3 kJ/mol grâce à la l'équation (2) et la **Figure V.8-a**. Cette valeur assez faible témoigne d'une désorption du mésitylène des sites de la zéolithe assez rapide pendant le phénomène ①. Par ailleurs, avec ces mêmes expériences, l'enthalpie d'adsorption peut être mesurée en traçant, d'après la loi de Van 't Hoff et en considérant un faible taux de couverture, le logarithme de la quantité maximale de mésitylène adsorbée à l'état stationnaire à différentes températures (**Figure V.8-b**). La valeur obtenue, -50 ± 2 kJ/mol, est légèrement plus importante que la valeur de l'enthalpie de liquéfaction du mésitylène de $-46,2$ kJ/mol [15] signifiant que, thermodynamiquement, il est plus stable pour le mésitylène de s'adsorber à la surface du catalyseur plutôt que de se condenser dans les pores. Par ailleurs, la similitude des valeurs de l'énergie apparente de désorption (59 ± 3 kJ/mol) et de la chaleur d'adsorption sur les silanols terminaux (50 ± 2 kJ/mol) suggère que c'est le phénomène cinétique de désorption qui limite la vitesse d'élimination du mésitylène et non son transport à travers les micropores de la zéolithe.

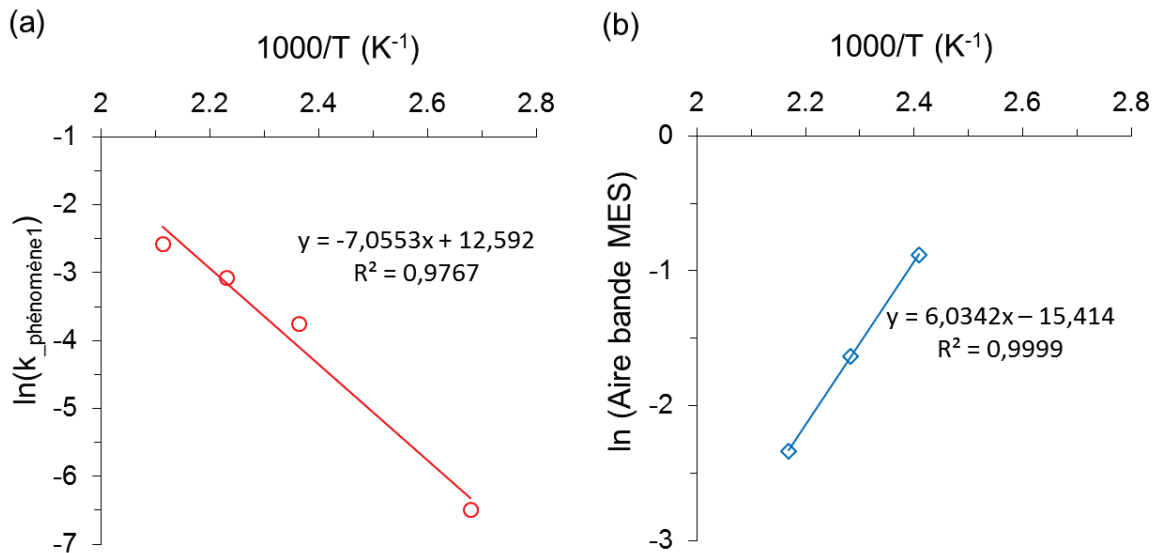


Figure V.8. Logarithmes népériens de la constante de vitesse de désorption (a) et de la quantité adsorbée maximale de mésitylène (b) en fonction de l'inverse de la température pour l'échantillon creux.

Ensuite, pour rendre compte du phénomène ②, les régressions linéaires obtenues ci-dessus (représentant le phénomène ① présent initialement à plus de 90 %) sont soustraites aux courbes globales (**Figure V.9-a**). Ainsi le phénomène ② peut être étudié en partie, pour $t > 150$ s pour l'échantillon plein et $t > 215$ s pour le creux. Cette soustraction, un peu grossière, implique que le début du phénomène ② n'est pas transcrit. Comme dit plus haut, un modèle plus élaboré est en cours de finition pour tenir compte de la composante double de la courbe (deux phénomènes) à chaque instant. Par manque de temps, seule cette interprétation rapide, simpliste mais correcte est présentée dans ce manuscrit. Sur la **Figure V.9-a** il apparaît qu'à l'inverse du phénomène ① qui était similaire pour les zéolithes pleine et creuse (constantes de vitesse similaires), la portion ② traduit un phénomène différent pour les 2 échantillons.

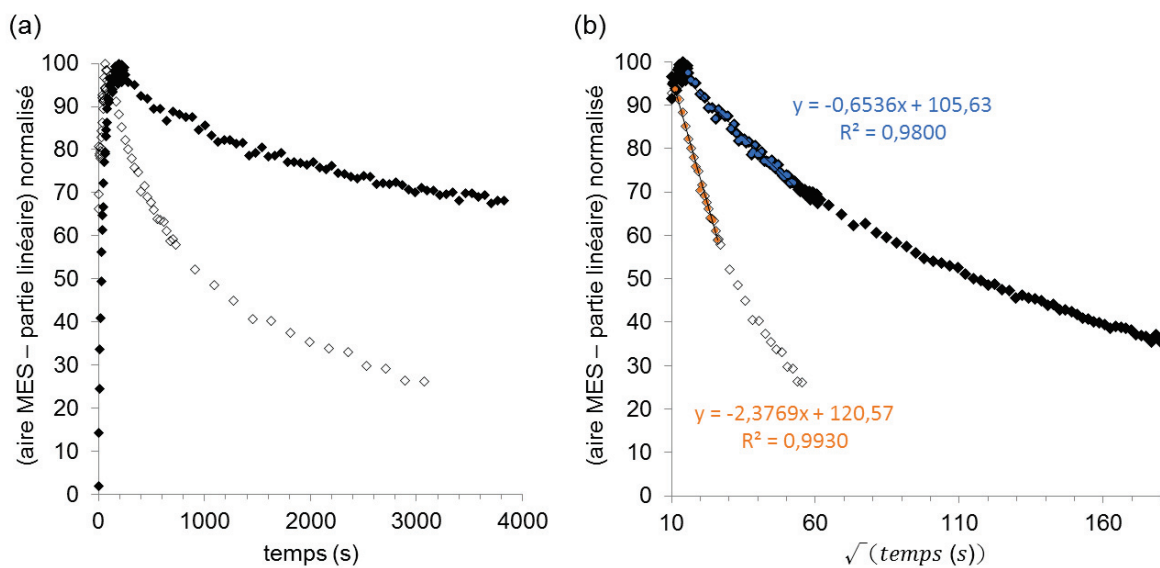


Figure V.9. Quantité de mésitylène restante soustraite de la composante du phénomène ① puis normalisée, au cours du temps (a) et au cours de la racine carré du temps (b) pour les deux échantillons plein (◆) et creux (◇).

En traçant la fraction de mésitylène restante dans les cristaux dans la gamme de temps où le phénomène ② est majoritaire en fonction de la racine carrée du temps comme proposé dans l'équation (5) (**Figure V.9-b**), il est visible qu'une portion de la courbe est linéaire. En effet, il est courant de trouver dans la littérature que l'approximation de la série d'exponentielle d'une variable (équation (3)) en racine carrée de la variable (équation (4)) n'est valable que pour une fraction restante de plus de 50 % [16], soit encore une valeur plus élevée dans notre cas car le début du phénomène ② n'est pas retranscrit sur la **Figure V.9-b**.

En reprenant l'équation (5) et en tenant compte du fait que les deux échantillons sont constitués de la même zéolithe, le rapport des pentes des droites initiales de la **Figure V.9-b** représente alors le rapport des longueurs caractéristiques (équation (7)). Ainsi, il est possible de mesurer le rapport des longueurs caractéristiques tout en considérant les erreurs expérimentales induites par les régressions linéaires, en effectuant une statistique par la méthode des moindres carrés. Notons tout de même que cette expression est valable uniquement car il a été supposé que le mésitylène diffuse de façon similaire dans les deux échantillons.

$$pente = -2\sqrt{\frac{D}{\pi L^2}} \quad (6)$$

$$\frac{pente_{plein}}{pente_{creux}} = \sqrt{\frac{L_{creux}^2}{L_{plein}^2}} \quad (7)$$

$$\frac{L_{plein}}{L_{creux}} = 3,64 \pm 0,5$$

Il est très intéressant de voir que ce rapport est en accord avec ceux obtenus par observation en microscopie électronique (section 2.1) et semblerait correspondre à des cristaux creux plutôt ouverts i.e. possédant une surface interne de la cavité disponible aux molécules. Comme discuté plus haut, cela est en contradiction avec l'hystérèse obtenue par adsorption / désorption d'azote, mais fait tout de même naître un doute quant aux connexions des macles de ces cristaux multi-octaédriques, bien visibles par microscopie. Quoiqu'il en soit, cette méthode expérimentale a permis d'obtenir un rapport des longueurs caractéristiques, en s'affranchissant des considérations géométriques qui étaient difficiles à établir au vu des cristaux synthétisés.

Pour aller un peu plus loin, avec un raisonnement inverse et en considérant la géométrie d'une sphère pour les cristaux pleins et un rayon de 0,6 μm mesuré par microscopie (**Figure V.1**) menant à une longueur caractéristique de 0,2 μm ($L=V_p/S$, **Figure V.3**), un coefficient de diffusion en état

transitoire à 150 °C de $D_{ns} = 1,34 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ est obtenu à partir de l'équation (6). Bien que des valeurs de diffusion du mésitylène dans une zéolithe de type NaY soient difficiles à obtenir, Satterfield *et al.* [17] ainsi que Moore *et al.* [18] ont étudié en 1972 la diffusion de molécules aromatiques et naphthéniques au sein de zéolithes Na- et H-Y par le biais de mesures d'adsorption et de désorption. Avec leur méthode ils obtiennent un coefficient de $0,72 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ à une température de 30°C ce qui est cohérent avec la valeur expérimentale de notre étude en état transitoire obtenue à plus haute température.

2.2.4. Conclusion

Pour conclure, cette méthode expérimentale, dont l'interprétation est en cours d'amélioration par l'élaboration d'un modèle simple, est très intéressante car elle permet d'obtenir le rapport des longueurs caractéristiques de deux solides dont seule la morphologie est différente, en s'affranchissant de considérations géométriques. Avec un raisonnement inverse, en connaissant la longueur L il est également possible de déduire un coefficient de diffusion effective, si difficile à obtenir dans le cas de molécules volumineuses traversant une microporosité zéolithique. Enfin, nous allons voir dans la section 4 de ce chapitre que ce rapport est essentiel pour la détermination de module de Thiele et de facteur d'efficacité calculés dans le cas d'un test de catalyse métallique sur réaction modèle.

3. Préparations et caractérisations des catalyseurs

3.1. Echange ionique pour révéler l'acidité

Comme évoqué dans la section 1.3.2. du chapitre II intitulée « Echange ionique », il faut que les cations compensateurs de charge des aluminiums de charpente soient des protons pour disposer d'un matériau utilisable en catalyse acide. Le processus d'échange des cations sodium de la zéolithe par des cations ammoniums, suivi d'une calcination pour obtenir la forme protonique de la zéolithe a également été détaillé dans cette même section.

Cela a permis de transformer les zéolithes utilisées dans les tests catalytiques nommées zéolithes pleine NaY et creuse NaY en zéolithes pleine HY et creuse HY. Ces zéolithes ont été largement caractérisées comme en témoigne le **Tableau V.1** et la **Figure V.10**, données qui seront utiles pour la suite de ce chapitre et seront commentées au moment opportun.

Tableau V.1. Caractéristiques structurales des matériaux utilisés pour la catalyse.

Zéolithe	Utilisation dans ce chapitre ^a	ICP-OES			XPS		
		Si/Al	% pds abs Al	% pds abs Na	Si/Al	% pds abs Al	% pds abs Na
Pleine NaY	Section 2	37	1,13	0,16	47	1,02	0,26
Pleine HY	Section 5	47	0,90	0,06	n.m.	n.m.	n.m.
Creuse NaY	Section 2	27	1,55	0,48	6,2	6,7	3,08
Creuse HY	Section 5	34	1,22	0,11	n.m.	n.m.	n.m.

n.m. : non mesuré

^a La section 2 fait référence à la partie diffusion du mésitylène et la section 5 à la catalyse bifonctionnelle.

La **Figure V.10** montre les spectres RMN du solide du noyau d'aluminium-27 pour les différents solides. Il apparaît que l'échange ionique permet de supprimer des aluminiums extra-réseau (EFAL) soit avec un environnement penta ou octaédrique pour la zéolithe pleine, soit avec un environnement tétraédrique pour la zéolithe creuse (EFAL introduit lors de l'ultime étape du traitement basique). Par ailleurs, l'échange ionique et l'étape de calcination qui s'ensuit semblent créer de nouvelles espèces extra-réseau dans le cas de la zéolithe creuse qui est la plus aluminique. Cela peut s'expliquer par une désaluminisation supplémentaire fréquemment signalée dans la littérature lors de la calcination transformant les ions NH_4^+ en H^+ [19].

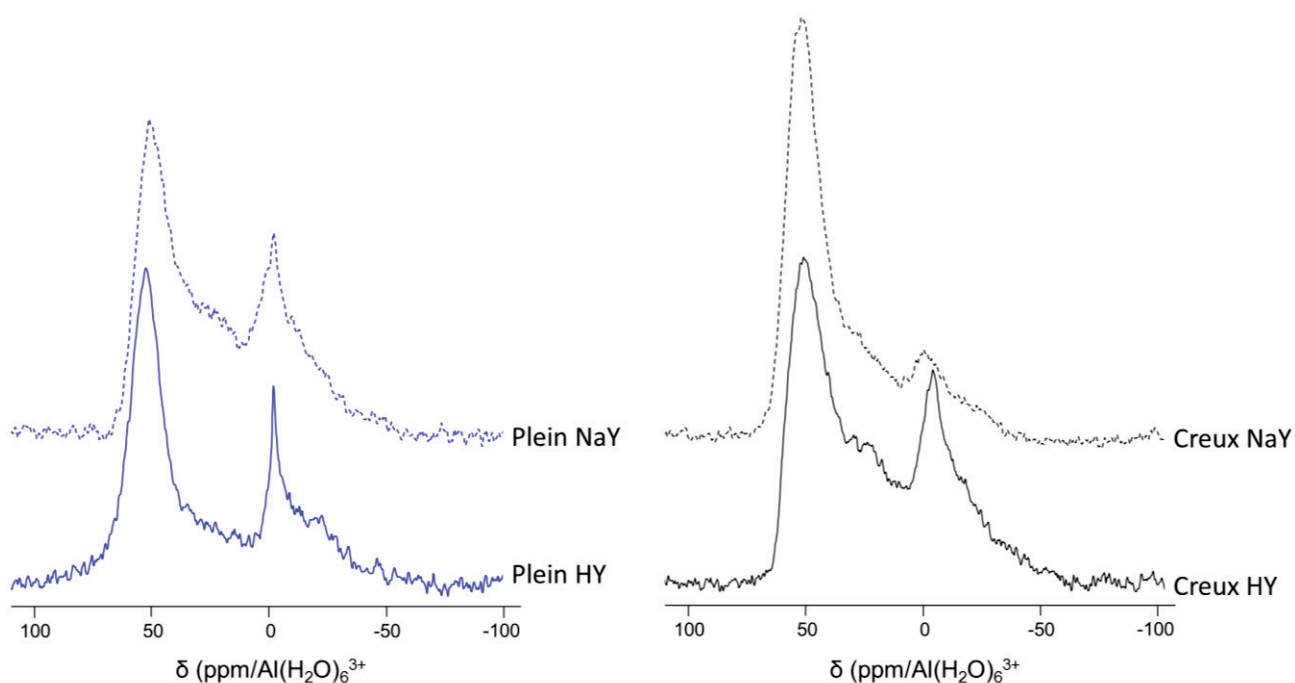


Figure V.10. Spectres RMN du solide du noyau d'aluminium-27 pour les catalyseurs pleins ou creux et sodiques ou protonés.

Par ailleurs, une étude d'adsorption et de désorption de diazote à 77 K permet de s'assurer de l'intégrité de la structure après l'échange ionique. Le volume microporeux ainsi que la surface BET ne sont que faiblement touchés par le traitement comme en témoigne le **Tableau V.2**.

Tableau V.2. Caractéristiques texturales obtenues à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de diazote à 77 K (**Annexe 6-Figure A6.1**) des matériaux d'intérêt pour la catalyse.

Zéolithe	Utilisation dans ce chapitre ^a	S _{BET} ^b (m ² /g)	V _{micro} ^c (cm ³ /g)	V _{pores} ^d (cm ³ /g)
Pleine NaY	Section 2	763	0,270	0,333
Pleine HY	Section 5	620	0,214	0,335
Creuse NaY	Section 2	709	0,243	0,400
Creuse HY	Section 5	729	0,252	0,415

^a La section 2 fait référence à la partie diffusion du mésitylène et la section 5 à la catalyse bifonctionnelle.

^b Obtenu par méthode BET (conditions : constante C positive et $p/p_0 < 0,1$).

^c Volume de N₂ adsorbé lorsque la pente de la branche d'adsorption devient inférieure à 10³ cm³/g.

^d Volume de N₂ adsorbé lorsque la pression atteint $p/p_0 = 0,90$ sur la branche d'adsorption.

3.2. Imprégnation à sec avec un sel de platine

Durant cette thèse, l'insertion du platine dans les zéolithes a été faite par une méthode d'imprégnation à sec sur une zéolithe sodique ou protonée au besoin du projet. Le protocole expérimental optimisé est disponible en section 1.3.3 du chapitre II, intitulée « l'imprégnation à sec suivie d'une réduction ».

La teneur en platine utilisée pendant cette thèse a été de 1 %pds voire moins, valeur standard et faible qui a permis de garder une taille moyenne de particules faible et d'avoir une intégration totale du platine au sein du matériau zéolithique. Le diamètre moyen des particules utilisées pour la comparaison des catalyseurs dans ce chapitre a été établi comme étant le diamètre pondéré en surface (d_{sw}) estimé à partir de la distribution en taille (voir section 2.2.2 du chapitre II pour le calcul). Ensuite, la dispersion des nanoparticules métalliques, correspondante à la fraction de métal exposée, est estimée à partir du diamètre moyen des particules (d_{sw}) en utilisant le modèle d'un cuboctaèdre et une méthode de calcul selon la technique de Van Hardeveld et Hartog [20] (voir section 2.2.2 du chapitre II). La dispersion correspond ainsi au pourcentage d'atomes de surface dans une particule parmi la quantité totale d'atomes présents.

Les observations par microscopies électroniques à balayage et en transmission font apparaître que le métal est bien dispersé et qu'aucune particule n'a été détectée en périphérie des cristaux (**Figure V.11**). Ces observations sont confirmées par analyse de la surface des 2 échantillons par spectroscopie XPS donnant un rapport Pt/Si de surface de 0,004 pour les échantillons Pt@plein NaY

et Pt@creux NaY contre 0,06 pour un solide commercial Pt supporté sur SiO₂. Ce facteur 15 entre les deux valeurs confirment que la plupart des nanoparticules de platine sont absentes de la surface des cristaux de zéolithe et dispersées à l'intérieur de la porosité (voir la technique XPS en section 2.4.3 chapitre II pour plus de détails expérimentaux).

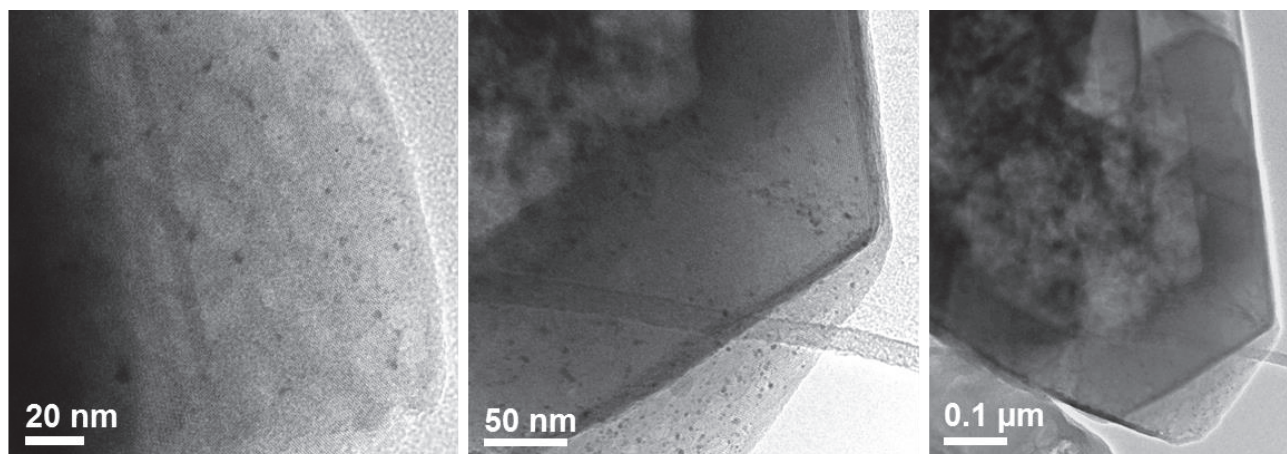


Figure V.11. Images MET d'un échantillon HY imprégné avec 1%pds de platine, puis réduit sous flux de H₂.

Tableau V.3. Composition des catalyseurs contenant du platine soit imprégné avec un sel de tétraammineplatine(II) (Pt@...) ou supporté (Pt/...).

Solide	Utilisation dans ce chapitre ^a	ICP-OES		MET	
		% pds abs Na	% pds abs Pt	Taille moyenne des particules (nm) ^b	Dispersion de Pt (%) ^b
Zéolithe					
Pleine Pt@NaY (1 %th)	Section 4	n.m.	0,99	3,9 ± 1,2	34 ± 7
Pleine Pt@HY (1 %th)		0,06	0,95	3,5 ± 1,0	37 ± 7
Creuse Pt@NaY (1 %th)	Section 4	n.m.	0,99	2,2 ± 0,5	53 ± 8
Creuse Pt@HY (0,7 %th)	Section 5	0,11	0,65	2,9 ± 0,7	43 ± 8
Catalyseur commercial					
Pt/alumine	Section 4	0	1,0	5,4 ± 1	25 ± 4
Pt/liant(God200) ^c	Section 5	0	1,05	1	90 ± 5

^a La section 4 fait référence à la partie catalyse métallique et la section 5 à la catalyse bifonctionnelle.

^b Basé sur le diamètre moyen pondéré en surface (d_{sw}) calculé à partir d'images de microscopie MET et d'une distribution en taille de 400 particules. La précision de cette mesure correspond à l'écart-type de la distribution.

^c Catalyseur de type alumine synthétisé à l'IFPEN, taille des particules et dispersion obtenues par titrage H₂-O₂ [21].

n.m. : non mesuré, th. : théorique.

3.3. Caractérisation phare de l'acidité des solides

De la thermodésorption de pyridine, suivie par une analyse FTIR a été utilisée pour estimer la quantité de sites acides de Brønsted et de Lewis dans les cristaux pleins HY (après l'étape 2 du processus) et creux HY (après l'étape 3), échangés en amont pour obtenir leur forme protonique. Les conditions expérimentales pour la prise de mesures sont indiquées dans la section 2.6.1 du chapitre II. Les valeurs disponibles dans le **Tableau V.4** sont prises à température ambiante après avoir désorbé la pastille de zéolithe à 150 °C sous vide et en mesurant l'intensité des bandes du spectre FTIR à 1545 cm⁻¹ pour l'acidité de Brønsted et 1450 cm⁻¹ pour celle de Lewis. Les concentrations des sites acides de Lewis et de Brønsted ont ensuite été estimées en utilisant des coefficients d'extinction molaire de la littérature [22]. Pour les deux échantillons, la concentration des sites acides de Brønsted par gramme de solide est relativement basse (**Tableau V.4**), en accord avec la faible quantité d'aluminium dans le réseau analysé par ICP-OES (**Tableau V.1**). Le rapport Lewis-Brønsted (L/B) est égal à 1,67 et 1,35, respectivement, pour les zéolithes creuse et pleine, ce qui est une valeur clairement supérieure à celle obtenue avec des zéolithes commerciales HY telles que la CBV720 de Zeolyst activée à la même température (L/B = 0,48). Ceci peut être expliqué par la grande quantité d'aluminium extra-réseau présente dans les zéolithes protoniques creuse et pleine, comme mis en évidence par RMN du solide du noyau d'aluminium-27 (**Figure V.10**). Les spectres infrarouges bruts ayant permis d'obtenir ces valeurs de concentration de sites acides par gramme de zéolithe sont disponibles dans l'**Annexe 6-Figure A6.2**.

Tableau V.4. Concentration des sites acides de Brønsted (B) et de Lewis (L) dans les zéolithes étudiées.

Zéolithe	Utilisation dans ce chapitre ^a	Lewis (μmol/g _{zéolithe})	Brønsted (μmol/g _{zéolithe})	L/B
Pleine HY	Section 5	50 ± 15	37 ± 5,6	1,35
Creuse HY	Section 5	40 ± 12	24 ± 3,6	1,67
CBV 720	Section 5	109 ± 33	226 ± 34	0,48
Creuse HY Pt@mur	Section 5	66 ± 20	17 ± 2,6	3,88

^a La section 5 fait référence à la partie catalyse bifonctionnelle.

La littérature signale que le nombre de sites dosés par de grosses molécules sondes telles que la pyridine peut être considérablement sous-estimé par rapport au nombre réel de sites acides dans les réseaux zéolithiques [23]. Par exemple, basé sur une approche multi-technique, Boréave *et al.* [24] ont estimé que la fraction des atomes d'aluminiums interagissant avec la pyridine dans une

série de zéolithes HY commerciales variait entre 30 et 60 %, dépendant du rapport Si/Al et du degré de désalumination. Dans le cas particulier de la CBV 720, cette fraction est de 56 % dans la littérature, en accord total avec nos caractérisations (54 %).

Par ailleurs, la population très faible de sites acides observée dans la zéolithe HY qu'elle soit creuse ou pleine suggère que la valeur Si/Al du réseau est significativement plus élevée que la valeur évaluée par DRX sur les zéolithes NaY correspondantes (chapitre IV), ce qui indiquerait une désalumination supplémentaire pendant l'étape d'échange ionique.

4. Activité des matériaux en catalyse métallique

L'enjeu de ce test catalytique était de mettre en évidence l'influence de la morphologie de la zéolithe sur une réaction catalytique. La zéolithe devait simplement servir de support sans participer directement à la réaction. L'hydrogénation d'un alcène était donc une réaction modèle adaptée en veillant à ce que les sites actifs, i.e. les particules métalliques de platine, soient dispersés de façon homogène et exclusivement à l'intérieur des cristaux de zéolithes. L'accessibilité du platine (par conséquent, la morphologie des cristaux) était alors le paramètre clef pour ce test catalytique. Les résultats obtenus sont analysés grâce à des indicateurs classiques qui mettent en exergue la présence ou l'absence de limitations diffusionnelles dans les catalyseurs zéolithiques : le module de Thiele et le facteur d'efficacité (**Figure V.12**) [5,25,26].

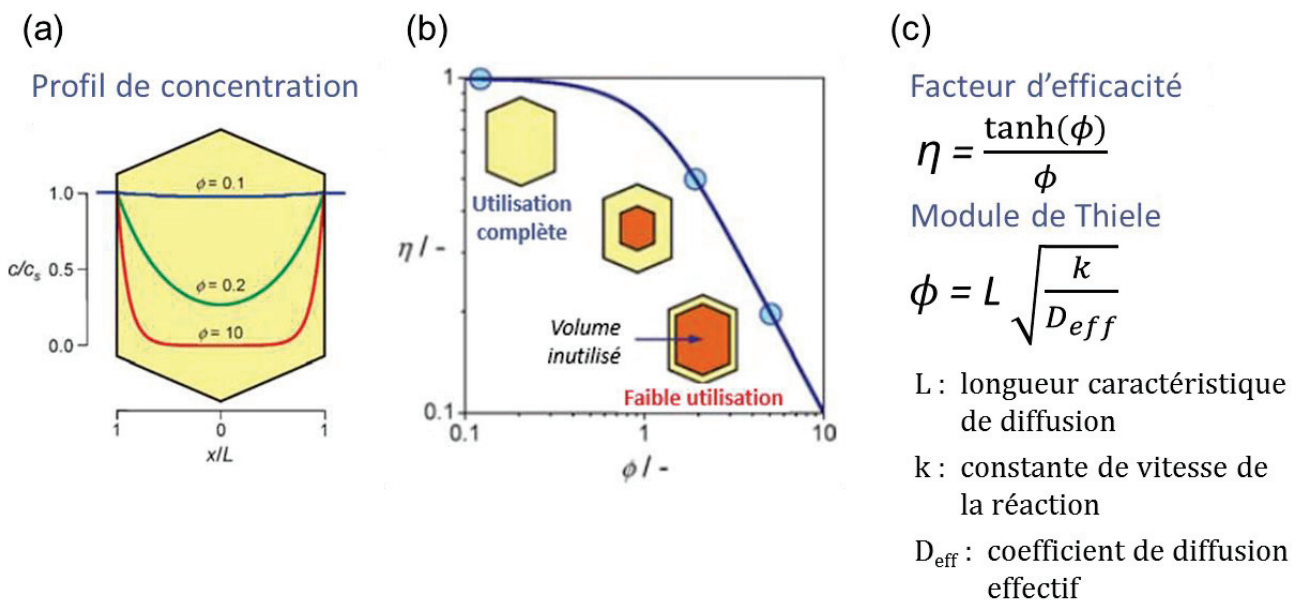


Figure V.12. Profil de concentration d'une molécule au sein d'un cristal en fonction de sa profondeur et pour différentes valeurs du module de Thiele (a), facteur d'efficacité en fonction du module de Thiele et incidence sur l'utilisation du cristal (b) et équation des grandeurs clefs (c) [26].

4.1. Activité catalytique : hydrogénation du cyclohexène

4.1.1. Le réactif, la réaction et le catalyseur

- **Le réactif et la réaction**

Concernant le choix de la molécule, plusieurs conditions doivent être respectées :

- En reprenant la **Figure V.12** représentant le facteur d'efficacité en fonction du module de Thiele, l'idée est de se placer sur la partie décroissance de la courbe pour être dans une région limitée par la diffusion, soit à un module de Thiele grand. Les paramètres L et D_{eff} étant fixés par le catalyseur, c'est une valeur de constante k grande (en $\text{m}^3/\text{mol}_{\text{sites_actifs}}\cdot\text{s}$ pour une réaction d'ordre 1), c'est-à-dire une réaction rapide qui a dû être privilégiée.

- Devant être limitante en diffusion, la molécule doit posséder une taille adaptée aux pores de la zéolithe Y ; ni trop petite (il n'y aura alors aucun problème de diffusion), ni trop grande (pour éviter une catalyse de surface). Des molécules branchées ou possédant un cycle à 6 carbones ont alors été envisagées.

- L'adsorption de la molécule dans la zéolithe ne doit pas être le facteur limitant au détriment de la diffusion. La zéolithe a donc été laissée sous sa forme sodique NaY et les molécules aromatiques ont été exclues du choix final.

- Il faut également éviter au maximum le dégagement de chaleur durant la réaction pouvant modifier le mécanisme d'hydrogénation au sein des cristallites. Une seule double liaison carbone-carbone a donc été préférée.

- Enfin, l'hydrogénation doit se faire facilement car une température modérée de travail est préférable. En effet, à haute température, le taux de couverture du dihydrogène sur les particules métalliques chute drastiquement (loi de Temkin [27]) induisant un rapport $\text{H}_2/\text{alcène}$ faible ce qui peut défavoriser la réaction d'hydrogénation.

Après étude de la littérature, le cyclohexène a été considéré comme la molécule de choix. D'un diamètre cinétique de 0,6 nm, il aurait été possible de se tourner aisément vers un cyclohexène substitué si la diffusion s'était avérée non limitante. La chaleur d'adsorption (définie comme l'opposé de l'enthalpie d'adsorption) du cyclohexène sur une zéolithe NaY à température ambiante est d'environ 60 kJ/mol selon une étude d'adsorption par calorimétrie [28]. Le protocole expérimental mis en place, l'analyse des gaz de sortie par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier et le traitement de données sont détaillés dans l'**Annexe 6-section 3** de ce manuscrit.

- **Le matériau**

Le matériau zéolithique servant de support aux particules de platine est celui du chapitre IV conservé sous sa forme sodique NaY. Des nanoparticules de platine (NPs) ont été incorporées dans les cristaux NaY pleins et leurs homologues creux par une méthode d'imprégnation à sec détaillée dans la section 3.2 de ce chapitre. Les catalyseurs correspondants sont notés Pt@plein et Pt@creux, respectivement, et possèdent une charge en platine de 1 %pds selon l'analyse chimique, identique à celle du catalyseur commercial de référence Pt/alumine (**Tableau V.3**). Les tailles moyennes de particules, calculées à partir d'une population de 400 particules, sont proches pour tous les catalyseurs, avec des diamètres moyens pondérés en surface de 2,2, 3,9 et 5,4 nm pour respectivement, les Pt@creux, Pt@plein, et Pt/alumine. Ceci correspond à des dispersions métalliques allant de 25 % pour Pt/alumine à 53 % pour la zéolithe Pt@creux (**Figure V.13** et **Tableau V.3**). Par observation MET et MEB avec un détecteur des électrons rétrodiffusés, aucune particule métallique n'a été observée sur la surface externe des cristaux. Toutes les nanoparticules de platine semblent distribuées de façon homogène et localisées exclusivement à l'intérieur de la porosité de la zéolithe, probablement au niveau de défauts structuraux créés durant les étapes d'imprégnation et réduction (**Figure V.13-e**).

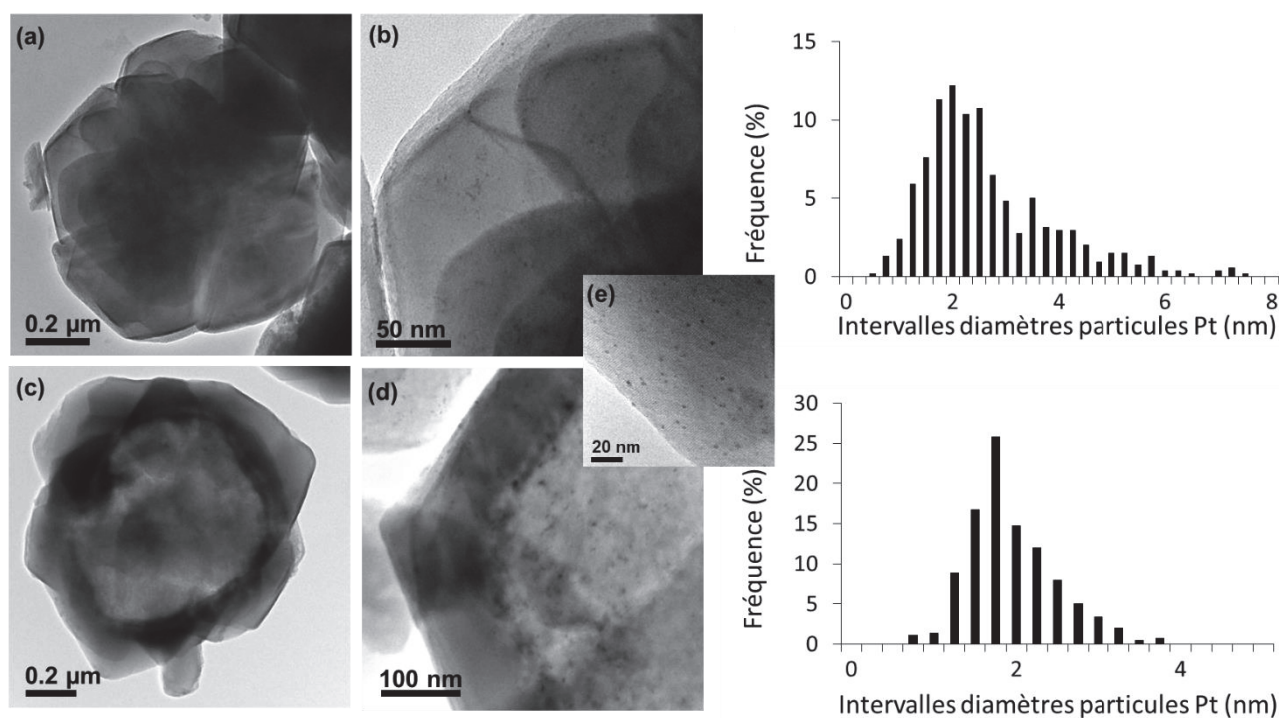


Figure V.13. Images MET et distribution de la taille des particules métalliques des catalyseurs : Pt@plein (a,b,haut) et Pt@creux (c,d,e,bas).

4.1.2. Résultats catalytiques

Les données cinétiques ont été enregistrées à l'état stationnaire. Cependant, il est nécessaire de préciser que cet état a été précédé par une période d'induction associée à une baisse significative d'activité. En effet, pour un réacteur chargé avec 2 mg de Pt/alumine, chauffé à 120 °C, où circule un flux de H₂ de 155 mL/min transportant 3,3 %mol de cyclohexène, la période d'induction a duré environ 80 minutes et pendant ce temps la conversion a chuté de 68 % à 1,3 % avant de se stabiliser. Cette baisse d'activité, quelquefois discutée dans la littérature, a été attribuée à un empoisonnement par des espèces carbonées déposées sur les sites métalliques de platine [29,30]. Boudart *et al.* [29] attribuent la désactivation de catalyseurs supportés au nickel à la décomposition du cyclohexène en benzène et cyclohexane formant ensuite un dépôt d'espèces carbonées bloquant les sites actifs d'hydrogénation. Cette réaction de décomposition étant sensible à la structure des sites alors que l'hydrogénation du cyclohexène ne l'est pas, elle s'arrête donc une fois que certains sites spécifiques sont bloqués, laissant des sites d'hydrogénation disponibles. Ceci est cohérent avec nos observations expérimentales montrant une stabilisation de l'activité sans chute à zéro. Gardin *et al.* [30] ayant travaillé avec des catalyseurs de films de platine, attribuent également cette baisse d'activité à des dépôts carbonés. Une chute de l'activité catalytique divisée par la quantité molaire de platine surfacique, notion communément appelée « turnover frequency » (TOF) en absence de limitations diffusionnelles, de 7,5 à 1,1 s⁻¹ a été rapportée pour les échantillons « propres » et « contaminés », respectivement. Cette dernière valeur est proche de celle de 0,9 s⁻¹, mesurée sur le catalyseur Pt/alumine dans notre étude avec des conditions similaires (voir section suivante).

Une étude parallèle, réalisée pendant cette thèse, d'analyse infrarouge des espèces adsorbées à la surface du catalyseur a également été réalisée sur des catalyseurs 1% Pt/alumine et EuroPt-1® (6,3 % Pt/SiO₂) pour comprendre expérimentalement l'origine de cet empoisonnement. Les résultats sont en cours d'interprétation et de publication mais il a été mis en évidence que, pendant la période d'induction, les bandes infrarouges des espèces Pt-H disparaissent partiellement au profit de résidus hydrogénés et/ou dimérisés. Cette baisse du nombre de sites métalliques disponibles pour l'hydrogénation va avoir un rôle primordial sur l'activité, il a donc été vérifié systématiquement et avec précaution que l'état stationnaire était bien atteint avant toute prise de mesures. Par ailleurs, seules les mesures avec des conversions inférieures à 20 % ont été analysées pour pouvoir s'assurer que l'on est en conditions différentielles.

Une étude de l'activité catalytique en fonction de la température a été menée pour les trois solides (Pt@plein, Pt@creux et Pt/alumine). Pour s'affranchir de la différence de dispersion métallique entre ces catalyseurs, c'est leurs TOF qui ont été comparés. En toute rigueur, pour les catalyseurs zéolithiques, ces TOF apparents de l'hydrogénation du cyclohexène devraient être

dénommés rendements site-temps (site time yields, STY) car il existe des limitations diffusionnelles. Les échantillons montrent des énergies d'activation apparentes similaires de 59, 57 et 58 kJ/mol respectivement pour les Pt/alumine, Pt@plein and Pt@creux (**Figure V.14** et **Tableau V.5**), malgré un TOF significativement inférieur pour le catalyseur Pt@plein.

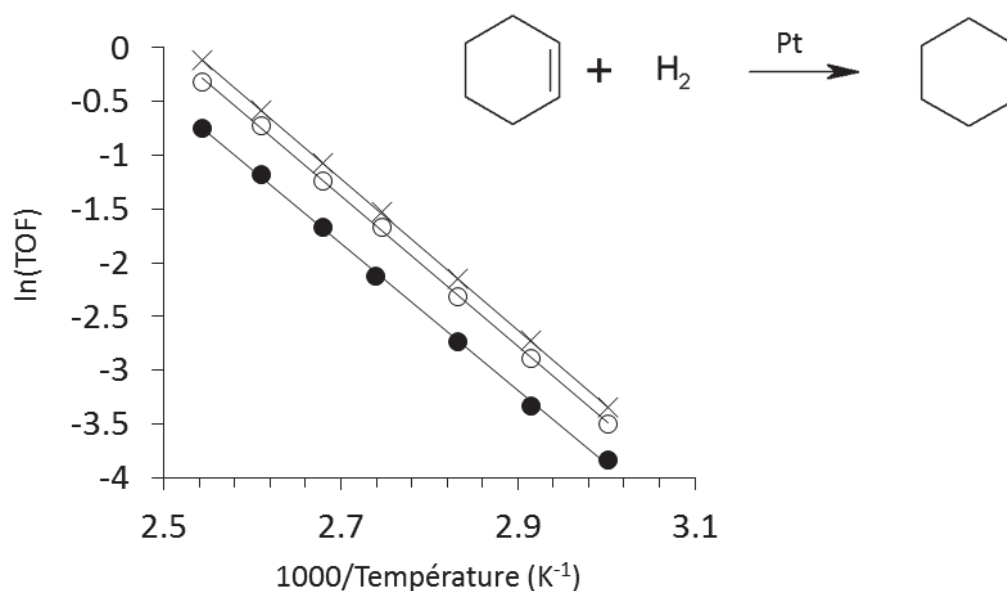


Figure V.14. Tracé associé à la loi d'Arrhénius reliant le logarithme népérien des TOFs apparents obtenus en fonction de l'inverse de la température pour les solides (x) Pt/alumine, (●) Pt@plein et (o) Pt@creux. Le TOF est exprimé en (molCHE/molPt_{surf}.s).

Tableau V.5. Paramètres cinétiques de trois solides étudiés dans l'hydrogénation du cyclohexène

Catalyseur	Energie d'activation apparente (kJ/mol)	Ordre partiel en cyclohexène	Ordre partiel en H_2
Pt/alumine	$58,6 \pm 0,5$	$-0,35 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,03$
Pt@plein	$56,9 \pm 0,8$	n.m.	$0,84 \pm 0,05$
Pt@creux	$58,0 \pm 0,7$	n.m.	$0,94 \pm 0,08$

n.m. : non mesuré

NB : les incertitudes correspondent aux écart-types expérimentaux des régressions linéaires.

L'ordre partiel du cyclohexène dans la réaction d'hydrogénation à la température de travail de 120 °C a été déterminé dans le cas du solide Pt/alumine. La réaction inverse de déshydrogénation étant très lente ($k_{-1} < k$), la vitesse globale de réaction s'écrit :

$$v = k [\text{CHE}]^\alpha [\text{H}_2]^\beta [\text{CHA}]^\gamma \quad (8)$$

Avec v vitesse globale de réaction

$$k = A^* e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

α, β, γ ordres partiels du cyclohexène (CHE), du dihydrogène et du cyclohexane (CHA), respectivement.

Ainsi, en traçant les logarithmes népériens de l'activité à la température de travail en fonction de celui de la pression partielle en cyclohexène, la pente de la droite correspond à l'ordre partiel du cyclohexène, évaluée à -0,35 (**Figure V.15** et **Tableau V.5**). Un tel ordre négatif indique que la réaction s'auto-empoisonne par le cyclohexène et suggère que cette espèce s'adsorbe fortement à la surface du catalyseur en empêchant l'adsorption du dihydrogène. En effet, les enthalpies d'adsorption du cyclohexène et du dihydrogène sur une surface propre de Pt (111) sont de -130 et -42 kJ/mol, respectivement, témoignant d'une affinité plus importante du cyclohexène pour les particules de platine si la réaction est sous contrôle thermodynamique [31,32]. Ainsi, ces données indiquent que la surface du platine sera couverte principalement par du cyclohexène. A contrario, l'adsorption du produit de la réaction, le cyclohexane, est légèrement plus faible que celle du dihydrogène (environ -36 kJ/mol [33]), donc il est certainement peu présent à la surface des particules métalliques et ne limite pas l'adsorption de H₂.

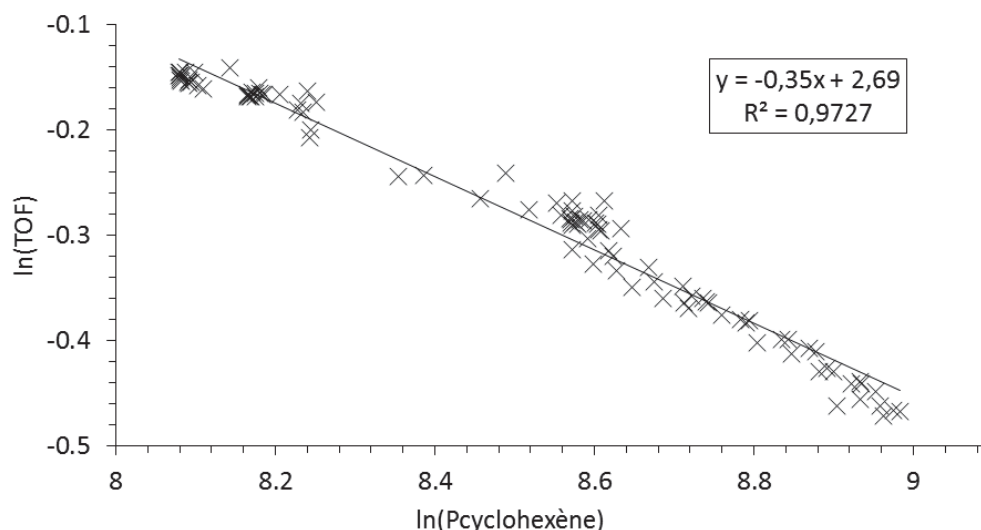


Figure V.15. Logarithme népérien du TOF apparent en fonction de la pression partielle en cyclohexène à l'entrée du réacteur rempli avec l'échantillon Pt/alumine. Charge = (H₂ + CHE) avec une teneur en CHE comprise entre 3,3 et 8,0 %mol, débit total H₂ = 20 mL/min, Tréacteur = 120 °C. Le TOF est exprimé en (molCHE/molPt_{surf}.s) et P(CHE) en kPa.

L'ordre partiel du dihydrogène dans la réaction d'hydrogénation a, quant à lui, été déterminé en faisant varier la pression partielle en H₂ tout en gardant celle en cyclohexène constante grâce à un ajout de flux d'hélium permettant de garder le débit total constant. Ainsi, l'ordre partiel mesuré pour le Pt/alumine est de 0,98, très proche de 1, similaire à celui mesuré sur le Pt@creux de 0,94 (**Figure V.16** et **Tableau V.5**). A l'inverse, dans le cas du catalyseur Pt@plein, l'ordre partiel est de 0,84, ce qui semble indiquer que la vitesse de réaction est moins dépendante de l'adsorption de H₂ dans ce cas précis (**Figure V.16** et **Tableau V.5**).

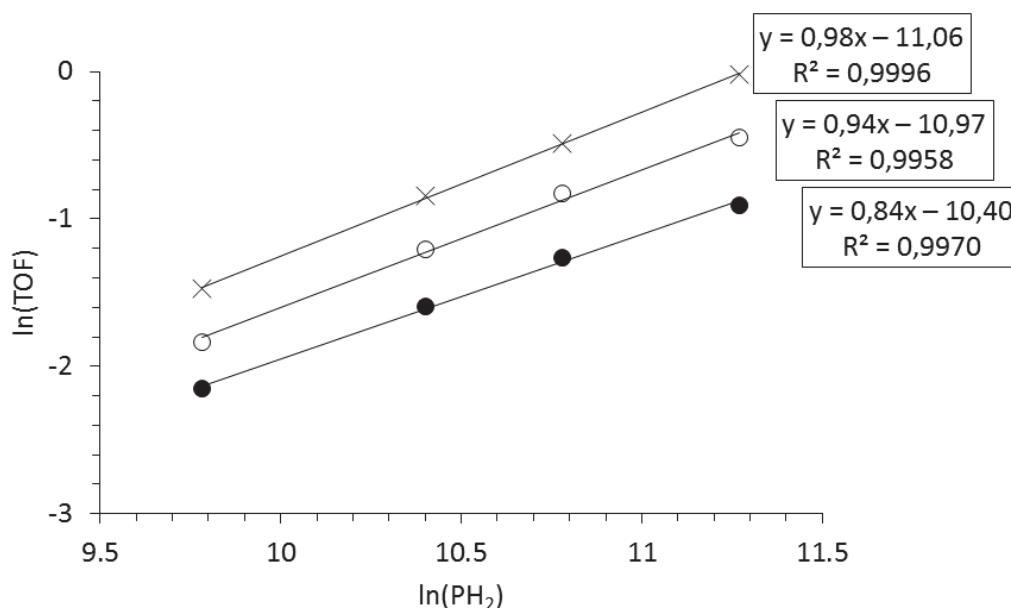


Figure V.16. Logarithmes népériens des TOFs apparents en fonction de la pression partielle en hydrogène pour le (x) Pt/alumine, (●) Pt@plein et (o) Pt@creux. Charge = (H₂ + He) et 3,3 %mol de CHE, débit total (H₂ + He) = 20 mL/min dont entre 18 et 100 % de H₂, Tréacteur = 120 °C. Le TOF est exprimé en (molCHE/molPt_{surfacique}.s) et P(H₂) en kPa.

Pour finir, le graphique des TOFs apparents en fonction de la température est donné dans la **Figure V.17**. Le TOF mesuré dans le cas du solide Pt@plein est significativement plus faible que celui de Pt/alumine quelle que soit la température, soulignant l'existence de limitations par transport de masse conséquentes pour cet échantillon, déjà visibles sur la **Figure V.14**. Il semblerait donc que l'acheminement des réactifs aux sites actifs puisse ralentir les performances du catalyseur lorsque ces sites actifs sont localisés dans des pores de petite taille et qu'une réaction chimique rapide a lieu.

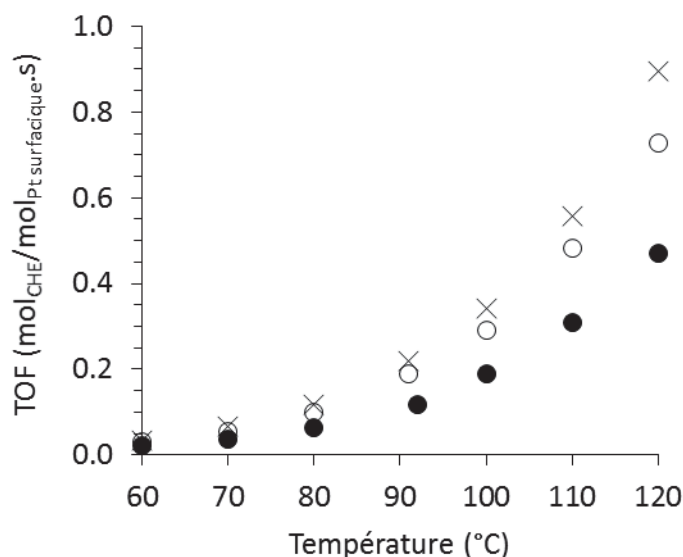


Figure V.17. TOFs apparents pour l'hydrogénation du cyclohexène en fonction de la température avec les solides (x) Pt/alumine, (●) Pt@plein et (o) Pt@creux. Charge = H₂ et 3,3 %mol CHE, débit total = 20 mL/min, Tracteur = 60-120 °C.

4.1.3. Transport versus cinétique de réaction

Le rapport de la vitesse de réaction chimique et de la vitesse de transport des réactifs par diffusion dans les pores est donnée par le module de Thiele [34]. Pour une réaction non renversible d'ordre n , le module de Thiele peut s'écrire [35] :

$$\phi^2 = \frac{\text{vitesse de réaction en surface}}{\text{vitesse de diffusion}} \quad (9)$$

$$\phi = L \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{r(C_{As})\rho_s}{D_{eff} C_{As}}} \quad (10)$$

Avec L : longueur de diffusion moyenne, liée à la taille des particules (m_{cat})

$r(C_{As})$: vitesse de réaction à la surface de la particule par unité de masse de catalyseur ($\text{mol}_{réactif}/\text{kg}_{cat}\cdot\text{s}$)

C_{As} : concentration de réactif à la surface de la particule du catalyseur ($\text{mol}_{réactif}/\text{m}_{gaz}^3$)

ρ_s : masse volumique de la particule ($\text{kg}_{cat}/\text{m}_{cat}^3$)

D_{eff} : coefficient de diffusion effectif ($\text{m}_{cat}\cdot\text{m}_{gaz}/\text{s}$)

Pour une géométrie du catalyseur donnée (sphère, cylindre ou tranche), le module de Thiele est relié au facteur d'efficacité du catalyseur η , qui est le rapport entre la vitesse de réaction avec diffusion dans les pores (vitesse observée) et la vitesse de réaction chimique à la surface de la particule. A l'inverse du module de Thiele, basé sur la vitesse de réaction en surface qui représente

la vitesse en absence de limitations diffusionnelles, η tient compte de la vitesse réellement observée pendant le test catalytique.

$$\eta = \frac{\text{vitesse de réaction observée}}{\text{vitesse de réaction en surface}} \quad (11)$$

Dépendant de la morphologie des particules et de l'ordre de réaction, une expression reliant le facteur d'efficacité et le module de Thiele peut être écrite. Pour une cinétique de type Langmuir-Hinshelwood, aucune expression analytique de ce type n'existe, donc en première approximation, nous avons pris l'expression très souvent utilisée pour des géométries généralisées [5,25,26,36] :

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (12)$$

Ainsi, si le module de Thiele est inférieur à 1, le facteur d'efficacité est proche de 1 ce qui signifie que le catalyseur est utilisé à 100 %. A l'inverse, des facteurs d'efficacité bas, i.e. des modules de Thiele élevés, sont dus à un transport lent des molécules dans les pores comparé à la vitesse de réaction en surface. Dans le cas de cette étude, pour les catalyseurs Pt@plein et Pt@creux, les vitesses de réaction ont été mesurées sous des conditions identiques et avec un même réseau zéolithique ; seule la morphologie des cristaux est différente. Ainsi, il est possible d'utiliser le rapport des vitesses observées expérimentalement pour extraire le module de Thiele et le facteur d'efficacité tout en éliminant le coefficient de diffusion (D_{eff}) des équations [5,37]. Cette méthode est très intéressante car bien que le coefficient de diffusion puisse être estimé à partir des valeurs des diffusions moléculaire et de Knudsen dans les mésopores, aucune donnée de ce type n'existe pour la diffusion dans les micropores. Ces données expérimentales trop peu nombreuses concernant la diffusion d'hydrocarbures dans les zéolithes montrent des valeurs qui diffèrent de plusieurs ordres de grandeurs, dépendant de la taille et de la morphologie des cristaux ainsi que de la technique utilisée pour mesurer les coefficients de diffusion [38]. Dans notre cas, il est possible d'écrire d'après les équations (10) et (12) :

$$\frac{L_P}{L_C} = \frac{\phi_P}{\phi_C} \quad \text{et} \quad \frac{r_{\text{exp}P}}{r_{\text{exp}C}} = \frac{\eta_P}{\eta_C} \quad (13) \text{ et } (14)$$

Avec L_i : les longueurs de diffusion, P pour plein et C pour creux

$r_{\text{exp}i}$: les vitesses de réaction expérimentalement observées

Ensuite, en substituant le rapport (13) et l'équation (12) dans l'équation (14), le résultat est une équation implicite avec le module de Thiele du solide creux ϕ_C (ou plein, au choix) comme unique paramètre inconnu :

$$\frac{r_{expP}}{r_{expC}} = \frac{\tanh(\phi_C \frac{L_P}{L_C})}{\phi_C \frac{L_P}{L_C}} \frac{\phi_C}{\tanh(\phi_C)} \quad (15)$$

Cette équation peut être directement utilisée avec les données cinétiques obtenues lors de l'hydrogénation du cyclohexène, sur les zéolithes pleine et creuse décrites plus haut (section 4.1.2). Rappelons que dans ce cas précis, le rapport L_P/L_C peut être estimé par microscopie (voir section 2.1) ou établi expérimentalement par étude infrarouge (voir section 2.2). C'est cette dernière méthode qui va être utilisée dans la suite de ce paragraphe car elle s'est basée sur des faits expérimentaux sans considération géométrique ; elle mène à un rapport de 3,64.

En résolvant l'équation (15) avec les vitesses (r_{expi}) représentées par les TOFs apparents pour s'affranchir de la différence de la dispersion du platine dans les 2 catalyseurs zéolithiques, les modules de Thiele obtenus à 120 °C pour les échantillons Pt@creux et Pt@plein sont de 0,40 et 1,46, respectivement (**Tableau V.6**). Les facteurs d'efficacité correspondants sont alors de 0,95 et 0,61 comme montré sur le **Tableau V.6** et la **Figure V.18**.

Pour le catalyseur de référence, un platine supporté sur alumine, la technique du rapport des modules de Thiele ne peut être appliquée car aucune grandeur n'est commune entre la zéolithe et l'alumine. Les valeurs des grandeurs utiles pour calculer le module de Thiele ont alors été obtenues en fonction des données de la littérature. Rappelons :

$$\phi = L \sqrt{\frac{n+1}{2} \frac{r(C_{As})\rho_s}{D_{eff} C_{As}}} \quad (10)$$

La valeur de la vitesse de réaction à la surface de la particule ($r(C_{As})$) étant inconnue, il a été nécessaire d'introduire le critère de Weisz-Prater défini par :

$$C_{WP} = \frac{\text{vitesse de réaction observée}}{\text{vitesse de diffusion}} = \eta\phi^2 \quad (16)$$

Pour une réaction non inversable d'ordre 1, le critère de Weisz-Prater peut s'écrire [35] :

$$C_{WP} = L^2 \frac{r_{exp} \rho_s}{D_{eff} C_A} \quad (17)$$

Avec L : longueur de diffusion moyenne reliée à la taille des particules (m_{cat})

r_{exp} : vitesse de réaction observée expérimentalement par unité de masse de catalyseur ($mol/kg_{cat}\cdot s$)

C_A : concentration de réactif (mol/m_{gaz}^3)

ρ_s : masse volumique de la particule (kg_{cat}/m_{cat}^3)

D_{eff} : coefficient de diffusion effectif ($m_{cat}\cdot m_{gaz}/s$)

Le catalyseur de référence a été assimilé à un agglomérat de particules nanométriques formant un réseau de mésopores, de taille globale $L = 5 \mu\text{m}$. La masse volumique d'une particule d'alumine est communément estimée à $\rho_s = 1600 \text{ kg/m}^3$. En absence de limitation diffusionnelle, la diffusion effective correspond à la diffusion de Knudsen soit $D_{eff} = 3,25 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Enfin, la concentration en cyclohexène est supposée égale à celle à la surface du catalyseur car il n'y a pas de limitations externes pour le catalyseur de référence, ainsi $C_A = 1,01 \text{ mol/m}^3$. Finalement, en utilisant ces grandeurs ainsi que la vitesse observée expérimentalement, le critère de Weisz-Prater du catalyseur de référence est de $1,39 \cdot 10^{-3}$ et par égalité avec le terme $\eta\phi^2$ on trouve $\phi = 0,037$ et $\eta = 100 \%$.

Tableau V.6. Valeurs des modules de Thiele et des facteurs d'efficacité estimées à partir des données cinétiques des trois catalyseurs étudiés à 120°C . Charge = H_2 et 3,3 %mol CHE, débit total = 20 mL/min, Tracteur = 120°C .

Catalyseur	L (μm)	Vitesse observée ($\text{mmol}_{\text{CHE}}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$) ^a	TOF observé ($\text{mol}_{\text{CHE}}/\text{mol}_{\text{Pt, surf}} \cdot \text{s}$) ^a	ϕ	η
Pt/alumine	5	11,5	0,89	0,037	100 %
Pt@plein	$3,64 \cdot L_C$	8,1	0,47	1,46	61 %
Pt@creux	$L_P / 3,64$	19,7	0,73	0,40	95 %

^a L_c et L_p : longueur caractéristique de diffusion respectivement. pour les cristaux creux et plein.

^b Valeurs mesurées à 120°C .

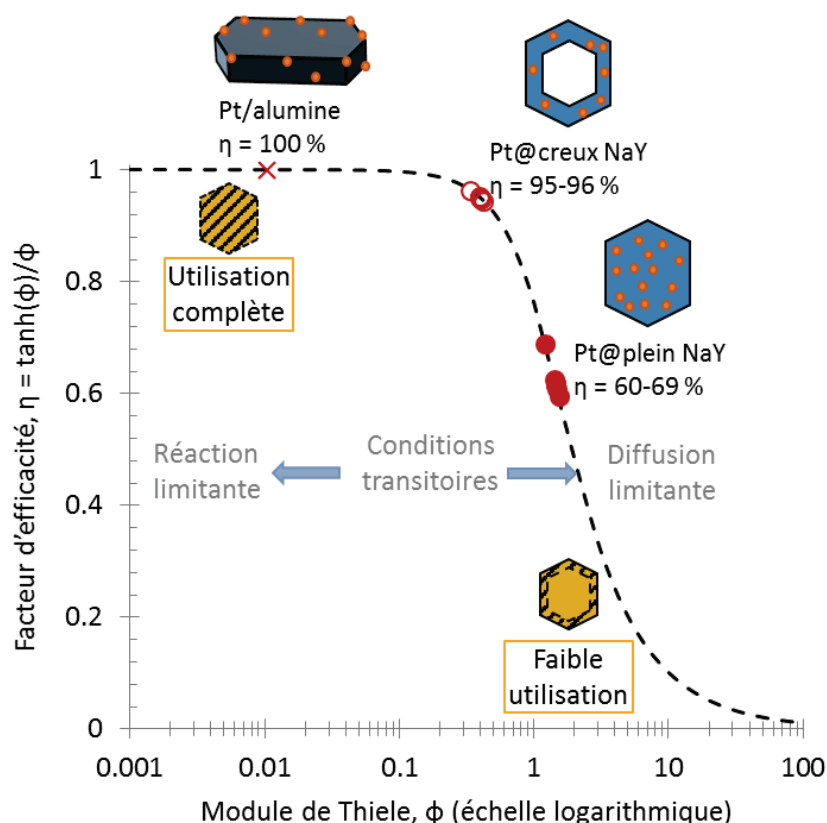


Figure V.18. Facteur d'efficacité en fonction du module de Thiele pour les catalyseurs considérés à différentes températures de travail pour les catalyseurs zéolithiques.

Pour vérifier la cohérence des données obtenues, en considérant les cristaux pleins comme des sphères de diamètre $1,2 \mu\text{m}$, un facteur d'efficacité de 0,61 (c'est-à-dire que seul 61 % du volume est réellement utilisé dans la réaction) implique que la réaction ait lieu réellement sur une couche surfacique d'environ $0,14 \mu\text{m}$ d'épaisseur. En conséquence, des cristaux creux avec une épaisseur de parois de moins de $0,14 \mu\text{m}$ sont donc supposés posséder un facteur d'efficacité proche de 1, ce qui est cohérent avec nos observations expérimentales ($\eta > 0,95$ pour $0,12 \pm 0,05 \mu\text{m}$). Les calculs pour les autres températures de réaction donnent différentes valeurs de modules de Thiele et de facteurs d'efficacité, toutes reportées sur la **Figure V.18**. Il est clairement visible que dans notre étude, la température a peu d'influence sur le module de Thiele, cela sera expliqué et discuté dans la section suivante mettant en exergue le lien catalyse-diffusion dans les zéolithes.

Pour finir, en utilisant le rapport $L_P/L_C = 5,17$ estimé par microscopie de façon intuitive (voir **Figure V.3**), des modules de Thiele de 1,40 et 0,27 ainsi que des facteurs d'efficacité de 63 % et 98 % sont obtenus pour les catalyseurs Pt@plein et Pt@creux chauffés à $120 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivement. Ceci montre que les incertitudes sur le rapport des longueurs caractéristiques, n'ont pas d'impact significatif sur les interprétations des données catalytiques réalisées dans cette section.

4.2. Corrélation catalyse – diffusion : hydrogénation du cyclohexène

4.2.1. Le coefficient de diffusion effectif (D_{eff})

L'évaluation de la diffusion de molécules au sein d'une porosité n'est pas chose aisée. Tout d'abord, en conditions stationnaires, le flux diffusionnel d'une molécule est décrit par la loi de Fick. Lorsque ce transport de masse se situe dans des pores, la diffusion moléculaire doit être multipliée par la porosité du milieu (car la surface des bouches de pores ne représente qu'une partie de la surface externe d'une particule), puis divisée par sa tortuosité (car les pores sont connectés par un réseau et ne sont pas idéalement identiques), on définit ainsi le coefficient de diffusion moléculaire effectif [25,38]. Par ailleurs, sous des conditions de faible pression ou des tailles de pores petites, le nombre de collisions des molécules de gaz avec les parois des pores devient supérieur à celui des molécules entre elles, dans ce cas la diffusion de Knudsen doit être considérée. Ces deux régimes de diffusion sont typiquement observés pour des solides contenant respectivement des macropores et mésopores. Pour des réactions dans un solide poreux où le libre parcours moyen d'une molécule est du même ordre de grandeur que le diamètre des pores (typiquement dans des micropores), les deux types de diffusion doivent être pris en compte et on obtient :

$$\frac{1}{D_{\text{eff}}} = \frac{1}{D_{\text{eff_mol}}} + \frac{1}{D_{\text{Knudsen}}} \quad (18)$$

La valeur du coefficient de diffusion effectif peut ainsi être déterminée à partir de la diffusion moléculaire et de la diffusion de Knudsen dans des solides poreux dont la porosité et la tortuosité sont estimées. La **Figure V.19** montre ainsi l'impact de la taille des pores du matériau sur la diffusion de molécules de deux dimensions différentes. Cependant, dans le cas de la diffusion dans les micropores, c'est plutôt l'adsorption de la molécule sur les parois qui guide principalement ses mouvements et qui va donc dicter sa diffusion réelle au sein du matériau. Aucune équation simple n'existe alors pour calculer le coefficient de diffusion effectif dans les micropores. Des données expérimentales existent dans la littérature mais peu concernent la diffusion d'hydrocarbures dans les zéolithes et elles montrent généralement des valeurs variant de plusieurs ordres de grandeurs, dépendant de la taille et de la morphologie des cristaux ainsi que de la technique utilisée pour mesurer les coefficients de diffusion [38,39].

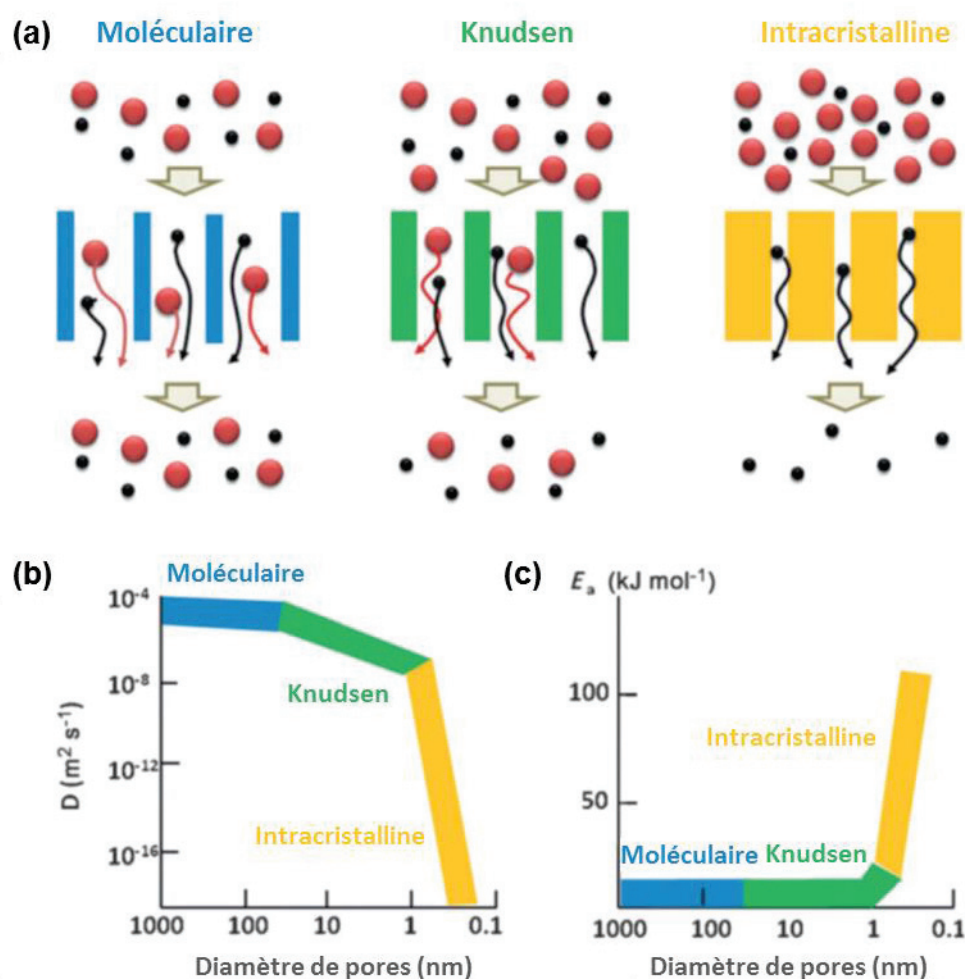


Figure V.19. Illustration de la diffusion de larges (rouge) et petites (noir) molécules dans des macropores (en bleu), mésopores (en vert) et micropore (en jaune) (a). Ordre de grandeurs du coefficient de diffusion (b) et de l'énergie d'activation de diffusion (c) dans des régimes de diffusion différents en fonction de la taille des pores [23,25].

Les tests catalytiques effectués durant cette thèse et la technique de calculs associée ont permis d'obtenir des valeurs du module de Thiele, du facteur d'efficacité et donc du critère de

Weisz-Prater ($C_{WP} = \eta\phi^2$) dans des matériaux zéolithiques microporeux sans informations préalables sur le coefficient de diffusion. Au vu de l'équation (17), de l'expression du C_{WP} et en considérant pour le Pt@plein : $L = 0,6 \mu\text{m}$, $\rho_s = 1600 \text{ kg/m}^3$, $C_{As} = 1,01 \text{ mol/m}^3$, $r_{\text{exp}} = 8,1 \text{ mol/g}_{\text{cat}}/\text{s}$ et $C_{WP} = 1,31$, le calcul a conduit à un coefficient de diffusion du cyclohexène dans les micropores de la zéolithe NaY, **D_{eff} égal à $3,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$** à $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Comme mentionné plus haut, aucune valeur de coefficient de diffusion du cyclohexène mesurée dans la microporosité d'une zéolithe Y par méthode macroscopique n'a été indiquée dans la littérature. La valeur expérimentale obtenue est d'un ordre de grandeur plus petit qu'une valeur de diffusion du cyclohexane dans une NaX mesurée par une méthode chromatographique ZLC (Zero-Length Column method) [40]. Cependant, l'adsorption plus forte du cyclohexène comparée à celle du cyclohexane dans une zéolithe Y, permet d'attendre une valeur plus faible pour le coefficient de diffusion. Notre valeur est en adéquation avec la valeur de $3,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ pour la diffusion du benzène dans les NaX à la même température aussi mesurée par ZLC [41].

Ainsi, en utilisant le critère de Weisz-Prater, il est possible d'obtenir un coefficient expérimental de diffusion effectif dans les micropores ne dépendant pas de la technique de mesures utilisée pouvant mener à des résultats très différents comme en témoigne la **Figure V.20**. Par ailleurs, l'exploitation et la comparaison de données catalytiques peuvent fournir des données très intéressantes concernant le compromis cinétique de réaction / diffusion dans des matériaux microporeux tels que les zéolithes.

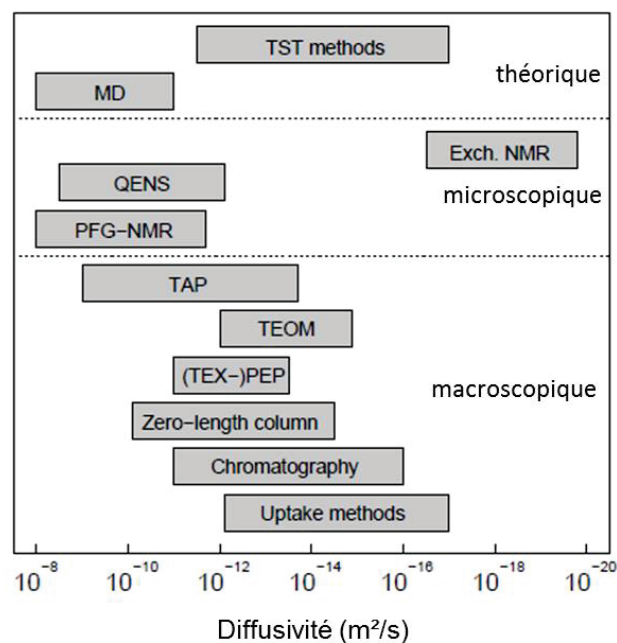


Figure V.20. Gamme des coefficients de diffusion mesurés en fonction de la technique utilisée pour leur détermination [42].

4.2.2. L'énergie d'activation de diffusion ($E_{a(\text{diffusion})}$)

Le coefficient de diffusion de la section précédente pour l'échantillon plein peut être calculé à d'autres températures de réaction, ce qui permet de tracer la **Figure V.21**.

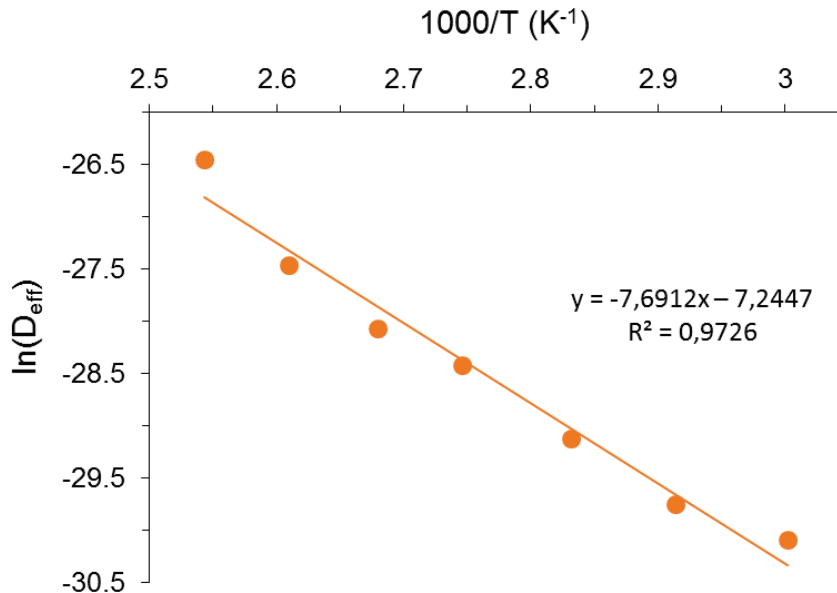


Figure V.21. Logarithme népérien du coefficient de diffusion effectif, estimé à partir du critère de Weisz-Prater, en fonction de l'inverse de la température pour l'échantillon plein supposé sphérique. D_{eff} est exprimé en m^2/s .

Il est ainsi possible de calculer une énergie d'activation de diffusion de $E_{a(\text{diffusion})} = 63,9 \pm 1,6 \text{ kJ/mol}$ pour le solide Pt@plein. Cette valeur est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation de la « réaction cinétique pure » obtenue grâce au catalyseur de référence ne subissant aucune limitation interne par transport de masse, de $E_{a(\text{apparente_alumine})} = E_{a(\text{réaction})} = 58,6 \pm 1 \text{ kJ/mol}$. Cette similitude ($E_{a(\text{réaction})} \approx E_{a(\text{diffusion})}$) explique donc finalement l'obtention surprenante des droites de même pente de la **Figure V.14** entre les catalyseurs à base de zéolithe ou d'alumine (recopiée ici pour des soucis de lecture).

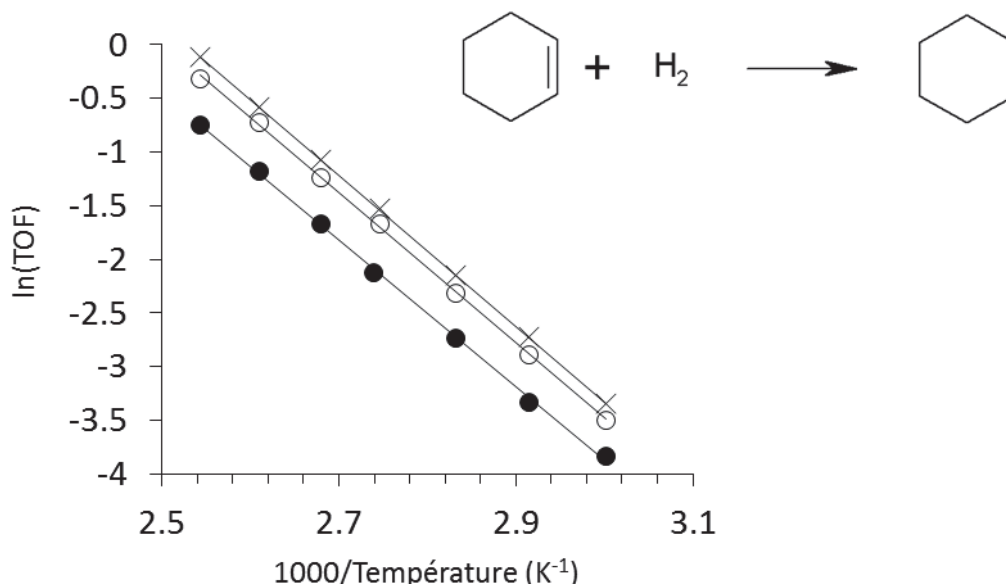


Figure V.14 Tracé associé à la loi d'Arrhénius reliant le logarithme népérien des TOFs apparents observés en fonction de l'inverse de la température pour les solides (x) Pt/alumine, (●) Pt@plein et (o) Pt@creux. Le TOF est exprimé en (molCHE/molPt_{surfacique}.s).

En effet, il est connu qu'en fonction du matériau poreux dans lequel s'effectue une réaction catalysée, la constante de vitesse peut dépendre de la température selon 2 régimes, un régime limité par la réaction et un régime limité par la diffusion (**Figure V.22**). Dans le cas d'un régime limité par la réaction (pente haute), l'énergie d'activation apparente correspond à l'énergie d'activation de réaction. Dans le cas d'un régime diffusionnel, l'énergie d'activation apparente peut couramment s'écrire $E_{a(apparente)} = (E_{a(réaction)} + E_{a(diffusion)})/2$ et deux situations peuvent se présenter dans le cas d'une diffusion dans un matériau poreux [3,25] :

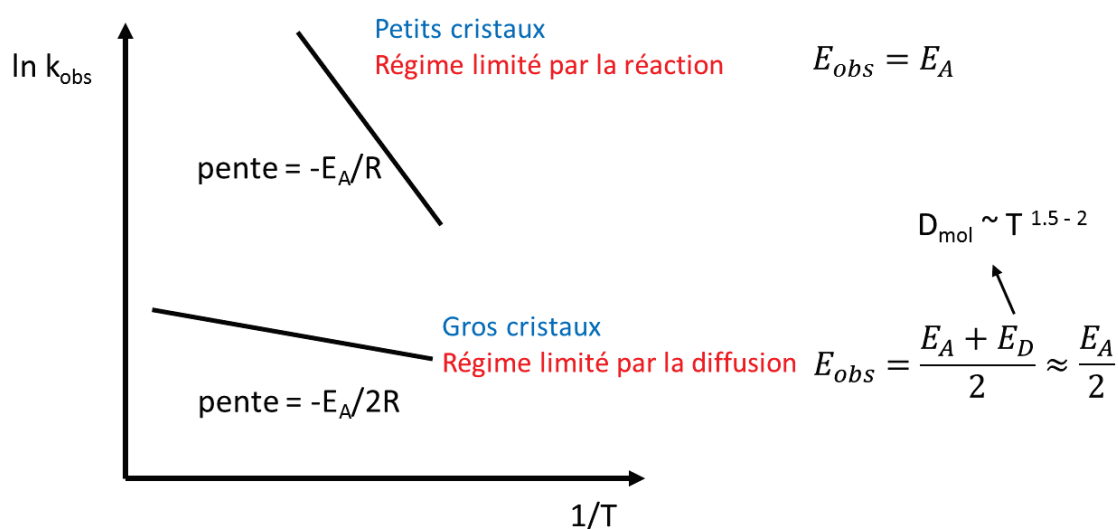


Figure V.22.Dépendance classique de la constante de vitesse de la réaction observée en fonction de la température dans un catalyseur poreux [3].

- Dans le cas d'une **diffusion effective** (cas de la **Figure V.22**, pente basse), les processus de diffusion sont généralement faiblement activés comparés aux réactions chimiques, et la valeur de $E_{a(diffusion)}$ est communément négligée comparé à $E_{a(réaction)}$ donc $E_{a(apparente)} = E_{a(réaction)}/2$. Cela est par exemple rencontré lors de l'étude de très larges cristaux d'alumine (1,75 mm) [43].
- Dans le cas d'une **diffusion configurationnelle**, régime généralement atteint lorsque le diamètre moléculaire est comparable au diamètre des pores du matériau (ce qui est le cas dans des matériaux microporeux de type zéolithe [44]), $E_{a(diffusion)}$ n'est pas négligeable et **dans notre cas**, il a été montré que $E_{a(diffusion)} \approx E_{a(réaction)}$ soit $E_{a(apparente)} \approx E_{a(réaction)}$.

Cela explique par un raisonnement simple que les droites tracées sur la **Figure V.14** pour la zéolithe pleine avec de larges cristaux et pour le Pt/alumine, sans limitation diffusionnelle, possèdent des pentes identiques. Ceci était cependant à première vue inattendu car le TOF du solide Pt@plein à chaque température était largement inférieur à celui du Pt/alumine, traduisant une limitation diffusionnelle importante (**Figure V.17**).

4.3. Conclusion catalyse métallique

A l'inverse des procédures de désilication standard ou de réduction de tailles des cristallites, la formation d'une cavité interne fermée au sein de cristaux permet d'améliorer le transport moléculaire dans les zéolithes en réduisant la longueur moyenne de diffusion L sans changer les autres paramètres tels que la forme et la taille globale des cristaux. En comparant l'activité de catalyseurs composés de cristaux de zéolithe NaY creux et pleins contenant des nanoparticules de platine dans l'hydrogénation du cyclohexène, il a été possible de calculer les modules de Thiele et les facteurs d'efficacité associés pour les deux géométries par simple comparaison de leurs longueurs caractéristiques respectives (estimées par des méthodes expérimentales ou par observations en microscopie électronique). Finalement, le facteur d'efficacité, représentant la fraction du cristal réellement utilisée pour la réaction, augmente de 60 % à plus de 95 % en présence d'une cavité interne au centre du cristal pour l'hydrogénation catalytique du cyclohexène.

Par ailleurs, en plus de l'exploitation de données catalytiques, nous avons montré que la détermination de modules de Thiele, de facteurs d'efficacité et le calcul d'énergies d'activation sont de bons indicateurs de présence ou d'absence de limitations diffusionnelles dans des zéolithes. Ils permettent également d'obtenir une valeur de coefficient de diffusion effectif, difficile à obtenir dans le cas d'une diffusion au sein d'un matériau microporeux tel que les zéolithes.

5. Activité des matériaux en catalyse bifonctionnelle

L'enjeu de ce test catalytique était de tester ces nouveaux matériaux sur une réaction d'intérêt pour l'industrie et particulièrement pour l'IFPEN. Comme énoncé dans le chapitre I, la zéolithe Y de type **FAU** est largement utilisée dans l'industrie du raffinage et notamment dans le procédé d'hydrocraquage permettant le craquage sélectif d'hydrocarbures en essence, kérosène et gazole. Les catalyseurs actuellement utilisés sont composés de zéolithe USY et d'un sulfure mixte (type NiMoS, CoMoS, NiWS), voire d'un métal noble greffé (Pt, Pd) i.e. composés d'une phase acide et métallique et sont donc appelés catalyseurs « bifonctionnels ». La demande croissante en diesel pour le transport maritime et l'approvisionnement de bruts de plus en plus lourds incitent à l'élaboration de catalyseurs plus performants pour optimiser le procédé d'hydrocraquage. En amont de ce type de test sur charge réelle au laboratoire, les nouveaux catalyseurs élaborés sont testés sur charge modèle avec une réaction d'hydroisomérisation du n-hexadécane pour évaluer leur performance en termes d'activité et de sélectivité de craquage vers les produits visés. Ainsi l'IFPEN possède une large banque de données répertoriant différents solides testés et leurs performances respectives sur ce test directement comparables avec les nouveaux catalyseurs disponibles à la suite de cette thèse.

5.1. Activité catalytique : hydroisomérisation du n-C₁₆

Des monocristaux creux de zéolithe Y avec une structure faujasite ont été obtenus par une synthèse multi-étapes comportant des étapes de désalumination et désilication (**voie 2**) [45]. En absence de mésoporosité, cette procédure préserve la surface externe des cristaux mais la longueur de diffusion est réduite à l'épaisseur du mur, typiquement à moins de 150 nm. Les 2 zéolithes (pleine et creuse) se différenciant uniquement par leur morphologie ont été utilisées sous leur forme protonée et leur acidité a été caractérisée par suivi infrarouge d'adsorption de pyridine. Par la suite, les deux types de cristaux ont été imprégnés au platine ou mélangés avec un liant supportant des particules de platine. Puis ils ont été utilisés dans l'hydroisomérisation catalytique du n-hexadécane (n-C₁₆) réalisée dans une unité d'expérimentation à haut débit disposant de 16 réacteurs en parallèle (les conditions opératoires du test et le traitement de données mis en œuvre sont détaillés en **Annexe 6-section 4**).

Dans la première partie de cette section, l'influence de la morphologie du cristal sur l'activité et la sélectivité de cette réaction modèle a été étudiée sur les 2 catalyseurs plein et creux contenant des nanoparticules de Pt dispersées sur un liant alumine. Ensuite, l'influence de la localisation du platine dans ce catalyseur bifonctionnel est étudiée en comparant 2 catalyseurs composés des

cristaux creux zéolithique en tant que phase acide et du platine comme phase métallique, ce dernier étant soit situé dans la porosité des cristaux soit déposé sur une alumine servant de liant.

5.1.1. Le réactif et la réaction

L'hydroisomérisation de longs alcanes linéaires est généralement réalisée par un catalyseur bifonctionnel formé de nanoparticules d'un métal noble et d'une zéolithe acide mélangée à de l'alumine jouant le rôle de liant [46,47]. Le schéma réactionnel implique la déshydrogénation de l'alcane en alcène sur les sites métalliques, suivie d'une isomérisation (ou d'un craquage) sur les sites acides de Brønsted passant par la formation d'un carbocation et finalement de l'hydrogénation de l'alcène formé sur les nanoparticules métalliques (**Figure V.23**) [48,49].

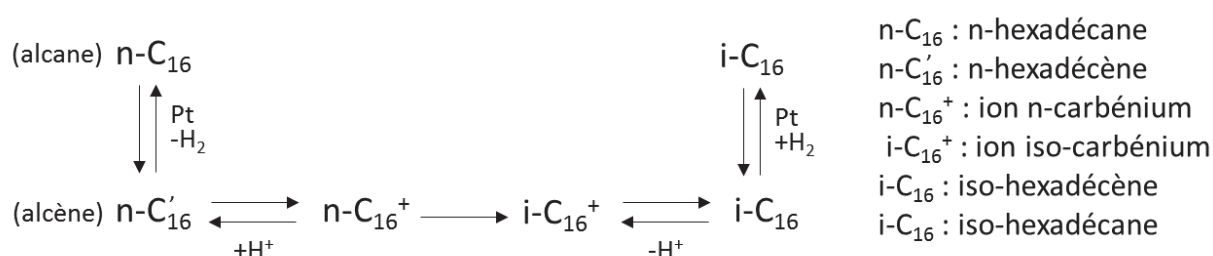


Figure V.23. Représentation schématique du mécanisme d'hydroisomérisation d'un alcane (mécanisme bifonctionnel de Weisz) [50].

Ainsi, les molécules doivent diffuser entre les sites acides et métalliques du catalyseur, ce qui fait que les propriétés catalytiques du matériau ne vont pas dépendre uniquement de l'équilibre entre les fonctions (dés)hydrogénantes et acides mais aussi de la distance entre les deux types de sites (critère d'intimité) [51–54]. Pour des alcanes linéaires, la littérature révèle que l'activité reste inchangée, que les nanoparticules de Pt soient dispersées sur la zéolithe (zéolithe Y mésoporeuse) ou sur le liant (γ-alumine) [54], ceci questionnant donc sur l'interprétation simple du critère d'intimité « plus les sites métalliques et acides sont proches, meilleures seront les performances catalytiques » proposée par certains auteurs [52,53,55]. Cependant, la proximité entre les centres acides et métalliques semble influencer grandement la sélectivité, les réactions de craquage étant favorisées lorsque le platine est dispersé dans la zéolithe, i.e. lorsque les sites métalliques sont accessibles uniquement via la microporosité de la zéolithe contenant les sites acides. En effet, cette disposition oblige les molécules à diffuser à travers les micropores pour atteindre les sites métalliques ce qui leur impose une diffusion lente et des temps de séjour longs [54]. Plus récemment, Samad *et al.* [56] ont étudié ce phénomène avec l'hydroisomérisation du n-heptane et les résultats obtenus ont pointé dans la même direction, montrant une activité moindre pour un catalyseur possédant des distances de taille atomique entre les sites métalliques et acides en

comparaison à des distances plus grandes (nano et micrométriques). La même tendance a été observée pour la sélectivité en isomérisation.

5.1.2. Résultats catalytiques

Tout d'abord, il a été vérifié expérimentalement que la quantité de platine était suffisante pour équilibrer la fonction acide, c'est-à-dire que la teneur en phase métallique n'avait aucune incidence sur l'activité catalytique et que seule la phase acide était limitante. Pour cela, 3 teneurs en platine ont été testées systématiquement. Puisque la vitesse de (dés)hydrogénation sur les sites métalliques est rapide comparée à la vitesse d'isomérisation ou de craquage, l'activité d'un catalyseur correctement équilibré est gouvernée par l'acidité et la structure du composé zéolithique [57]. En particulier, la conversion dépend directement du nombre, de la force et de l'accessibilité des sites acides de Brønsted dans le réseau zéolithique.

En utilisant le modèle d'un réacteur à lit fixe et en considérant un ordre global de réaction de 1, le TOF moyen des sites acides de Brønsted ($\text{mol}_{\text{n-C}_{16}}/\text{mol}_{\text{Brønsted}}\cdot\text{s}$) à travers le réacteur a été calculé selon [58] :

$$TOF = \frac{r_A}{N_S} = \frac{F_A^0}{N_S W_{cat}} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) \quad (19)$$

Avec r_A la vitesse d'hydroisomérisation du n-C₁₆ (mol/g.s), N_S le nombre de moles de sites acides par gramme de catalyseur (mol/g), F_A^0 le débit molaire d'entrée (mol/s), W la masse de catalyseur (g) et X la fraction de n-hexadécane convertie.

5.1.2.1. Influence de la morphologie

Dans cette partie, 2 catalyseurs composés de 10 %pds de zéolithe pleine ou creuse et 90 %pds d'un liant alumine sur lequel est déposé des nanoparticules de Pt sont étudiés. Leurs caractérisations sont disponibles dans les **Tableau V.1**, **Tableau V.2** et **Tableau V.4**. En raison de leur concentration en sites acides de Brønsted relativement faible, les deux catalyseurs montrent des activités modérées comparées à la zéolithe HY commerciale CBV 720 de chez Zeolyst (**Figure V.24**). Ensuite, le TOF moyen des sites acides de Brønsted est plus grand pour les cristaux creux que pour leur homologue plein à une température de réaction donnée (**Figure V.24**).

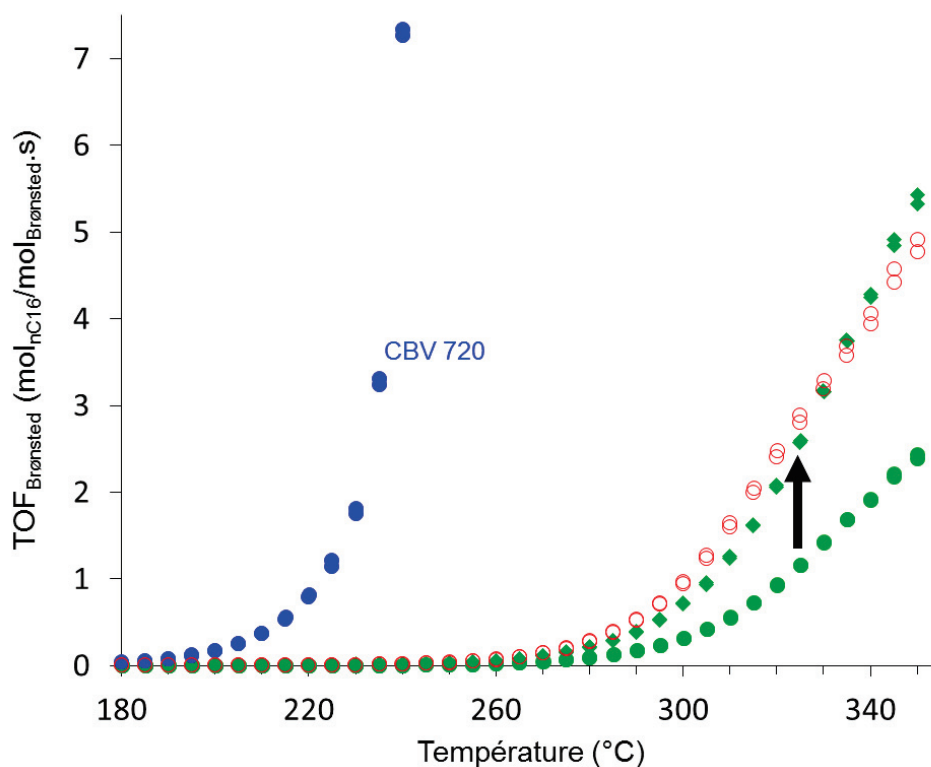


Figure V.24. TOF par site acide de Brønsted en fonction de la température pour les cristaux pleins (●), les cristaux creux (○) et une zéolithe de référence, la CBV720 (●). Les symboles en losange correspondent à l'activité d'une masse 2,2 fois plus grande de cristaux pleins (voir le texte pour les détails).

Pourtant, d'après la littérature, l'activité d'hydroisomérisation du n-décane sur des zéolithes ZSM-5 (**MFI**) n'est pas très sensible à la dimension des cristaux. Pour des quantités d'aluminium similaires, des feuilletts épais de ZSM-5 de 8 nm n'étaient pas plus actifs que des cristaux classiques [59]. Dans notre cas, il semblerait pourtant que les différentes activités observées entre les cristaux creux et pleins de zéolithe HY puissent résulter d'une différence entre les morphologies des zéolithes étudiées. En effet, en considérant des cristaux creux comme des sphères de 1,2 μm de diamètre et avec une épaisseur de mur régulière de 0,12 μm , nous pouvons estimer que la masse d'un cristal creux représente 45 % de la masse d'un cristal plein. Par conséquent, pour une même masse de catalyseur dans le lit catalytique, le nombre de cristaux creux est approximativement le double (x 2,2) du nombre de cristaux pleins.

Ensuite, le n-hexadécane étant une longue molécule, la réaction est certainement limitée par la diffusion dans le réseau tridimensionnel de la zéolithe et il est raisonnable de penser que seule une fraction externe de chaque cristal participe efficacement à la réaction. Dans la section précédente, nous avons vu que l'hydrogénation du cyclohexène à 120 °C sur les mêmes cristaux pleins mais sodiques est limitée à une couche externe d'environ 0,15 μm de profondeur (car un facteur d'efficacité de 61 % avait été trouvé), valeur correspondant approximativement à l'épaisseur des murs des cristaux creux [60]. Si seule une couche externe des cristaux est également utilisée pour le n-hexadécane, l'activité attendue du catalyseur contenant les cristaux creux est donc de 2,2

fois celle des cristaux pleins, si l'on suppose que ces deux échantillons ont une même quantité de sites acides. Il est visible sur la **Figure V.24** que lorsque l'activité par site de Brønsted ($\text{TOF}_{\text{Brønsted}}$) des cristaux pleins est multipliée par un facteur de 2,2 (symbole losange), les deux catalyseurs creux et plein proposent une activité similaire. Ceci expliquerait donc parfaitement que la morphologie impacte les résultats catalytiques.

En étudiant les résultats plus en détails, le rapport des activités entre les catalyseurs contenant les cristaux creux et pleins varie de 1,6 à très faible conversion à 3,1 à haute conversion (haute conversion : de 20 à 70 %) (**Figure V.25**). Les valeurs inférieures à 2,2 correspondent à des températures de réaction inférieures à 230 °C. Elles ne sont pas très précises car calculées pour des taux de conversions très faibles (< 2 %). Ensuite, les valeurs de 3,1, supérieures à celle que nous avons modélisée à 2,2, suggère qu'il existe d'autres phénomènes que la morphologie permettant d'expliquer que les cristaux creux sont bien plus actifs.

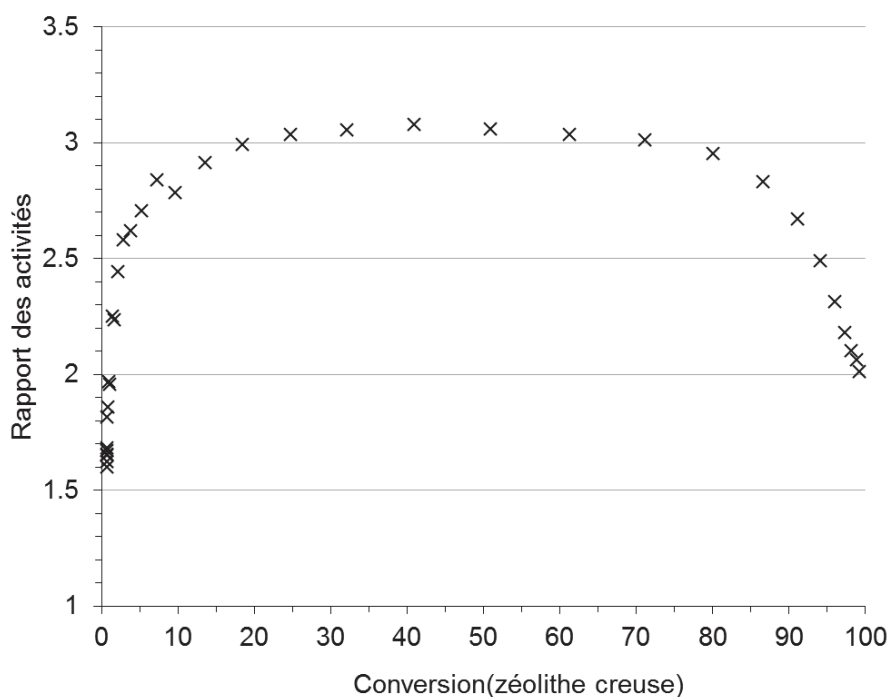


Figure V.25. Rapport des $\text{TOF}_{\text{Brønsted}}$ des solides creux et plein en fonction de la conversion du n-hexadécane pour le solide creux.

Les cristaux pleins et creux possèdent la même structure zéolithique et des compositions plutôt similaires, caractérisées par des rapports Si/Al relativement hauts (**Tableau V.1**). Excepté la composition, plusieurs hypothèses permettraient d'expliquer l'obtention d'un $\text{TOF}_{\text{Brønsted}}$ apparent plus élevé pour les cristaux creux. Premièrement, l'acidité étant très faible (**Tableau V.4**), la détermination du nombre de sites acides de Brønsted à partir des signaux infrarouges de pyridine adsorbée est approximative (plus de 15 % d'incertitude sur les mesures). De plus, l'acidité est

estimée après une désorption à 150 °C, ce qui est relativement bas comparé à la température de réaction. Une estimation incorrecte du nombre de sites acides de Brønsted biaise évidemment le calcul du $\text{TOF}_{\text{Brønsted}}$. Par ailleurs, la spectroscopie par XPS a révélé que les atomes d'aluminium n'étaient pas distribués de façon homogène dans les cristaux creux mais préférentiellement localisés sur la surface externe (**Tableau V.1**). Cependant, selon la discussion à la fin du chapitre IV, la plupart de ces aluminiums de surface seraient situés dans un aluminosilicate amorphe induit par le traitement final par NaAlO_2 , donc ne participant pas à l'acidité de Brønsted. Cette concentration importante d'aluminium propre à la zéolithe creuse se devait tout de même d'être soulignée.

A faible conversion, les deux catalyseurs forment essentiellement des isomères du squelette, puis à haute conversion (> 50 %) les chaînes carbonées commencent à craquer (**Figure V.26**). Il apparait que pour une conversion similaire, haute, la sélectivité d'isomérisation est légèrement plus élevée sur les cristaux pleins. Aucune explication claire n'est actuellement trouvée pour un tel phénomène mais deux hypothèses peuvent être évoquées. Une grande densité d'aluminium à la surface externe des cristaux creux peut favoriser des réactions successives à cause de la proximité des sites métalliques et acides et donc des réactions de craquage suivant un mécanisme par β -scission. Une meilleure localisation des particules de Pt dans l'échantillon plein induite par une imprégnation à sec difficilement contrôlable pourrait également expliquer la légère différence d'isomérisation à haute conversion.

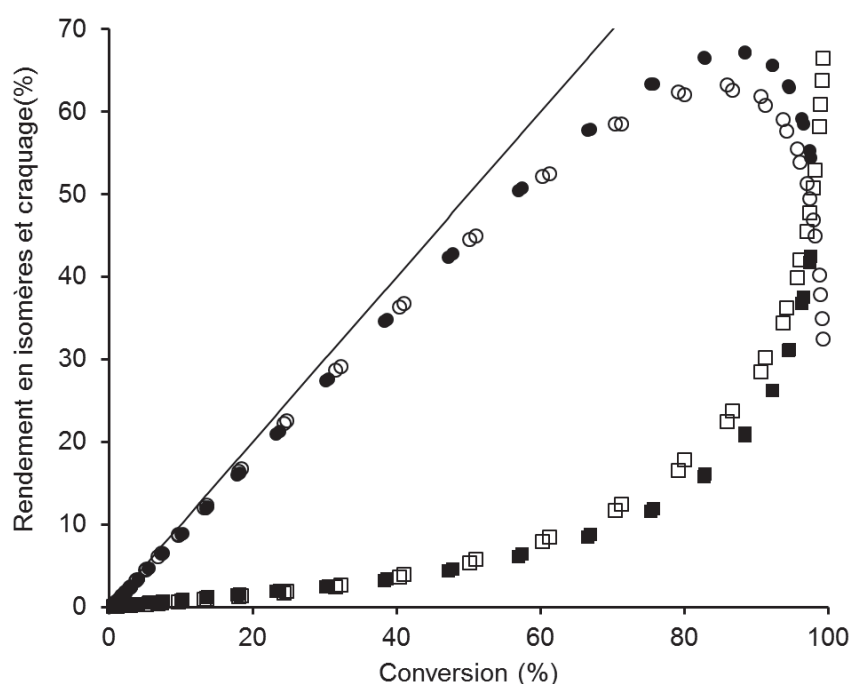


Figure V.26. Rendements en isomères du $n\text{-C}_{16}$ (●) et en produits de craquage (■) en fonction de la température de réaction pour les zéolithes pleine (symbole plein) et creuse (symbole vide).

En supposant une réaction d'ordre 1, l'énergie d'activation apparente de la réaction pour les 2 catalyseurs de zéolithe HY est de 151 ± 1 kJ/mol donc indépendante de l'architecture de la zéolithe (pleine ou creuse) (**Figure V.27-a**). Cette valeur est cohérente avec la valeur de $146 \pm 0,6$ kJ/mol obtenue dans le cas d'une zéolithe commerciale CBV 720, qui possède une morphologie différente (avec une forme de « cercueil » et une taille moyenne de 500 nm), des mésopores créés par steaming et une quantité d'aluminium de réseau plus importante.

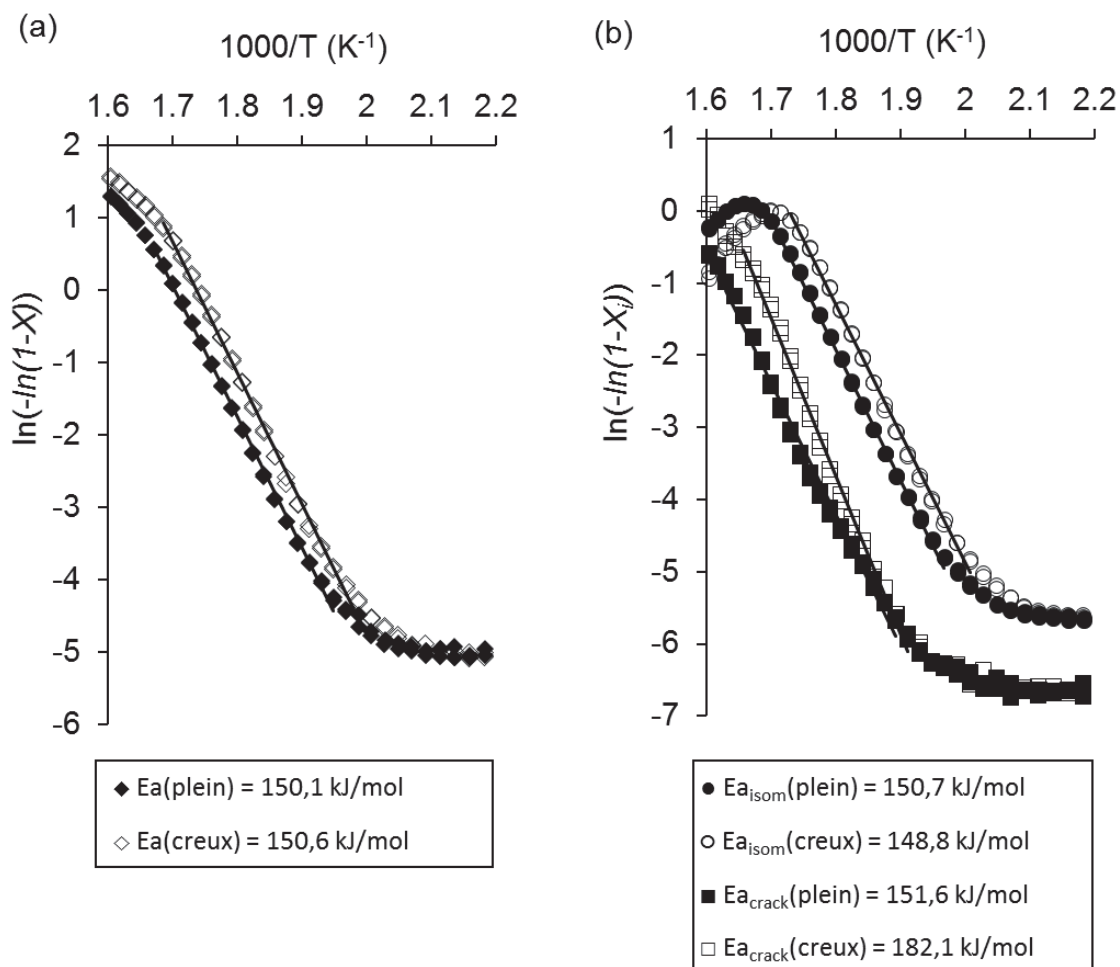


Figure V.27. Tracés d'Arrhénius permettant d'obtenir les énergies d'activation globales apparentes (a, ◆) et les énergies d'activation des réactions d'isomérisation (b, $E_{a_{\text{isom}}}$, ●) et de craquage (b, $E_{a_{\text{crack}}}$, ■) pour les zéolithes pleine (symbole plein) et creuse (symbole vide).

Il est aussi possible de calculer les énergies d'activation des réactions d'isomérisation et de craquage, supposées toutes deux d'ordre 1, en traçant les courbes en fonction des taux de conversion en produits d'isomérisation ou de craquage (**Figure V.27-b**). Pour les cristaux pleins, l'énergie d'activation des réactions d'isomérisation ($E_{a_{\text{isom}}} = 150,7 \pm 1$ kJ/mol) et de craquage ($E_{a_{\text{crack}}} = 151,6 \pm 1,5$ kJ/mol) sont identiques, signifiant que la sélectivité entre ces produits va être inhérente au solide et ne devrait pas dépendre de la température. En revanche, ces valeurs sont

significativement différentes dans le cas des cristaux creux pour lequel l'énergie d'activation de craquage ($E_{a_{\text{crack}}} = 182,1 \pm 1,5 \text{ kJ/mol}$) est plus importante que celle d'isomérisation ($E_{a_{\text{isom}}} = 148,8 \pm 1 \text{ kJ/mol}$) de plus de 30 kJ/mol. Cette différence inattendue n'est pas encore complètement comprise mais elle témoigne d'une quantité de molécules craquées plus importante à haute température pour les cristaux creux dans l'hydroisomérisation du n-hexadécane qui peut expliquer, au moins partiellement, l'activité plus importante obtenue avec cette morphologie.

Pour aller plus loin dans l'interprétation des données, dans le cas des cristaux creux, l'énergie d'activation des réactions de craquage est supérieure à celle des réactions d'isomérisation, le craquage sera donc favorisé à haute température. Cela signifie qu'en fonction du taux de conversion atteint à une température (le taux pouvant être modifié en changeant facilement le temps de contact ou la masse de catalyseur introduite lors d'une expérience), il est possible de faire varier la sélectivité entre les produits d'isomérisation et de craquage. Ce phénomène n'ayant pas lieu pour les cristaux pleins, réaliser une autre expérience avec des temps de contact plus long, permettrait d'obtenir une même conversion à une température plus basse, favorisant donc les produits d'isomérisation pour les cristaux creux mais ne changeant rien pour l'expérience avec les cristaux pleins. Avec de bonnes conditions choisies, ces nouvelles expériences permettraient d'observer une tendance inverse à celle obtenue durant ce travail du point de vue de la sélectivité d'isomérisation, à savoir que la zéolithe creuse pourrait être plus isomérisante que la zéolithe pleine (observation inverse à la **Figure V.26**).

5.1.2.2. Influence de la localisation du platine

Dans cette partie, l'influence de la localisation du platine dans le catalyseur bifonctionnel est étudiée. Pour cela, 2 catalyseurs composés de 10 %pds de cristaux creux zéolithique (phase acide) et 90 %pds de liant (γ -alumine) ont été utilisés. Dans le premier, appelé « Pt@mur », le platine a été imprégné dans les murs de la zéolithe et aucune particule n'apparaît en surface d'après les observations par microscopie électronique (**Figure V.11**). Le second, appelé « Pt/liant », possède des nanoparticules de platine déposées sur le liant. Les catalyseurs étaient également bien équilibrés donc seule la phase acide était limitante ce qui a permis de s'affranchir des écarts de dispersion des particules de platine induits par les méthodes de préparation.

D'après le **Tableau V.4**, les zéolithes creuses HY avec ou sans particules de platine ne possèdent pas tout à fait la même quantité de sites acides. Cela pourrait être dû aux étapes supplémentaires induites par l'imprégnation à sec du platine (maturation, séchage, calcination puis réduction : voir section 1.3.3 du chapitre II). Notamment, l'ajout du tétraammineplatine(II) introduit $200 \mu\text{mol/g}_{\text{zéolithe}}$ de NH_3 (base faible) soit 12 fois plus que la concentration en sites acides de

Brønsted dans la zéolithe imprégnée ($17 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{zéolithe}}$, **Tableau V.4**). Une proportion d'ammoniac restant bloqué, même minime, peut alors avoir une forte influence sur l'acidité du solide final.

Le TOF moyen par site acide de Brønsted est de nouveau calculé selon l'équation (19), puis tracé en fonction de la température (**Figure V.28**). Il apparaît clairement qu'en s'affranchissant de la différence du nombre de sites acides de Brønsted au sein de la zéolithe HY creuse c'est à dire en traçant les TOFs, la localisation du platine ne semble pas avoir d'incidence majeure sur l'activité catalytique du solide. Un écart est seulement visible à très haute conversion et s'accompagne d'une désactivation plus marquée du catalyseur Pt@mur entre deux points de mesures à une même température.

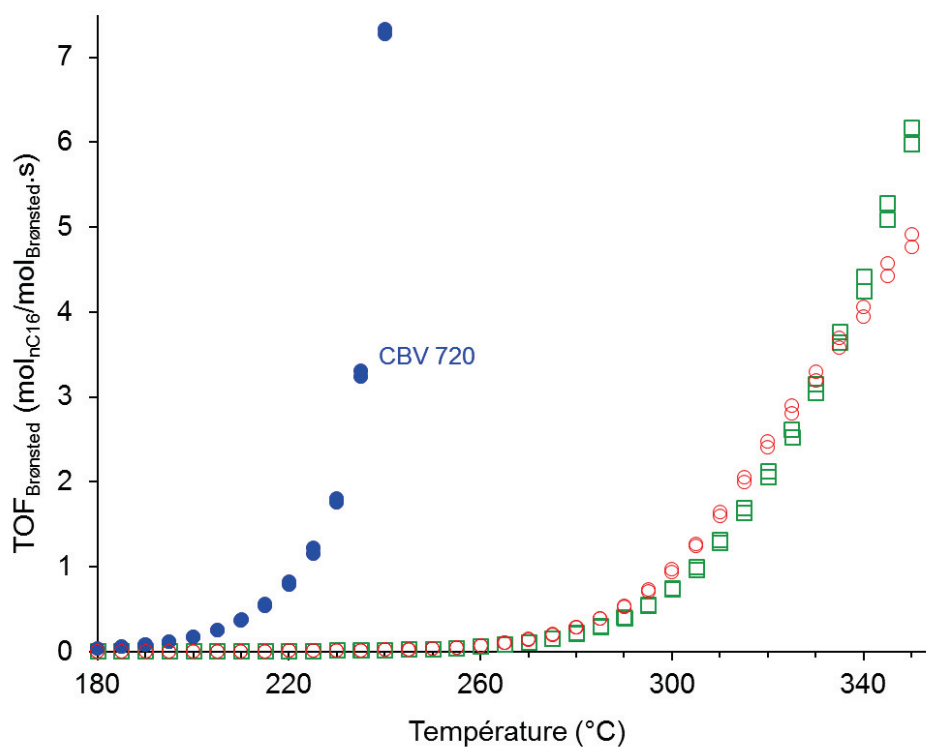


Figure V.28. TOF par site acide de Brønsted en fonction de la température pour les cristaux creux Pt/liant (○), cristaux creux Pt@mur (□) et une zéolithe de référence, la CBV720 Pt/liant (●).

De nouveau, en supposant un ordre global de réaction de 1, l'énergie d'activation apparente de la réaction pour les 2 catalyseurs de zéolithe HY creuse est identique, de $148,9 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ pour Pt@mur et $150,6 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ pour Pt/liant (**Figure V.29-a**). Ceci indique que la barrière énergétique d'hydroisomérisation du n-C₁₆ est indépendante de la localisation des sites métalliques par rapport aux sites acides.

En allant plus loin par traitement distincts des produits d'isomérisation et de craquage, il apparaît que le processus d'isomérisation est similaire pour les deux catalyseurs quelle que soit la température mais que le craquage sur les deux catalyseurs se différencie à basse température (< 285 °C ce qui correspond à un taux de conversion < 18 %) (**Figure V.29-b**).

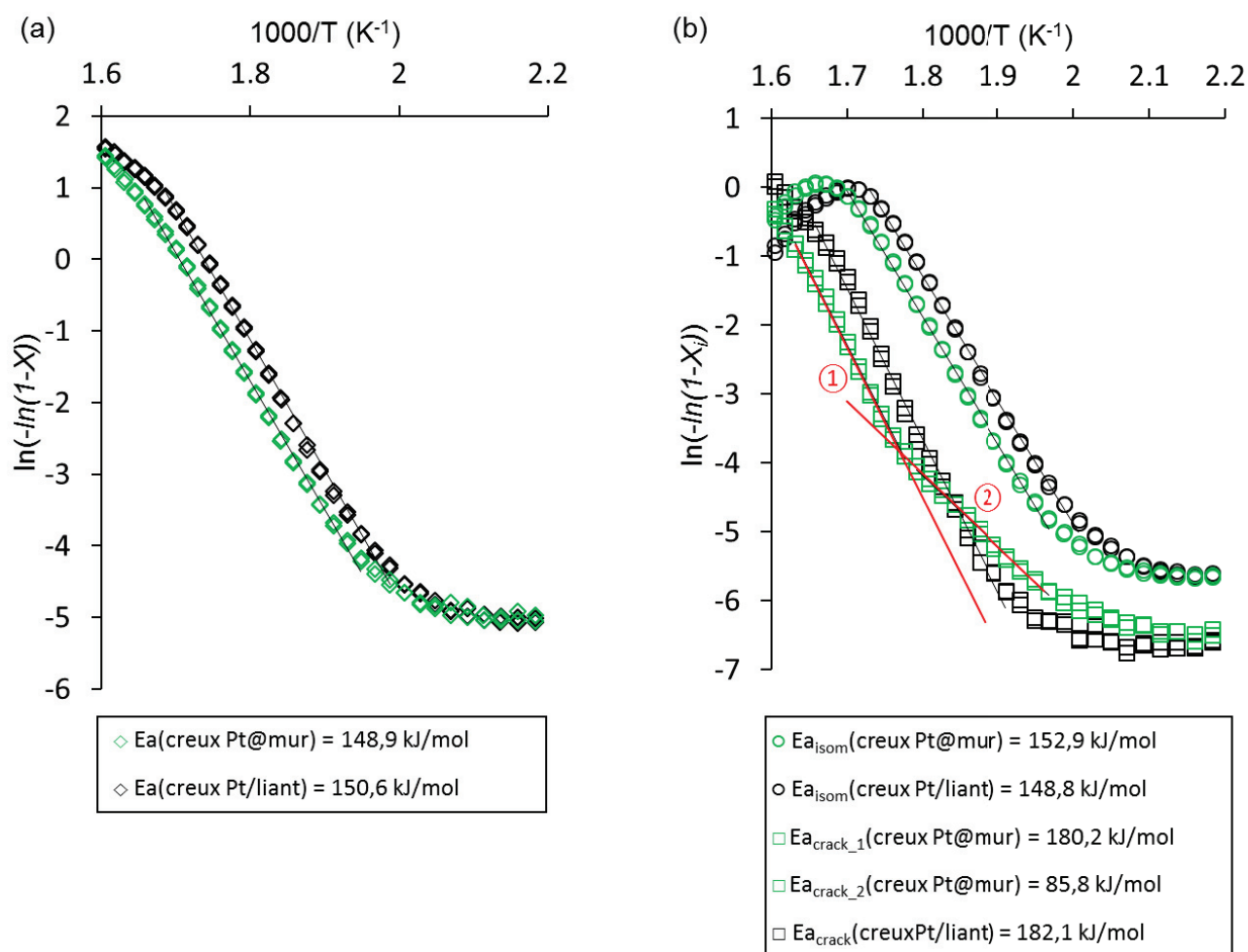


Figure V.29. Tracés d'Arrhénius permettant d'obtenir les énergies d'activation globales apparentes (a, ◇) et les énergies d'activation des réactions d'isomérisation (b, $E_{a_{\text{isom}}}$, ○) et de craquage (b, $E_{a_{\text{crack}}}$, □) pour les cristaux creux avec platine dans les murs de la zéolithe (symbole vert) ou sur le liant (symbole noir).

En effet, à faible température l'énergie d'activation des réactions de craquage sur l'échantillon Pt@mur est de 86 kJ/mol (régression rouge) contre 182 kJ/mol pour le Pt/liant (**Figure V.29-b**). Cela signifie que la conversion du n-hexadécane en produits de craquage est anormalement facile à réaliser pour l'échantillon Pt@mur à faible température. Ainsi, par exemple à 260 °C (i.e. une conversion du n-C₁₆ de 4,3 et 7 % respectivement pour Pt@mur et Pt/liant,), 16 % du n-C₁₆ converti l'est en produits de craquage avec l'échantillon Pt@mur contre seulement 7 % pour l'échantillon Pt/liant, le reste étant converti en produits d'isomérisation (**Figure V.30, encadré rouge**). Ensuite, la tendance s'inverse à haute température et on retrouve une énergie d'activation de réactions de

craquage similaire entre les 2 échantillons et également en accord avec la gamme d'énergie obtenue pour les réactions d'isomérisation (valeurs aux alentours de 150 – 190 kJ/mol [61]).

Une hypothèse proposée concernant ce double phénomène serait que la diffusion des molécules de n-C₁₆ au sein de la microporosité de la zéolithe soit d'autant plus difficile que la température du catalyseur est faible (voir diffusion intracristalline de la **Figure V.19**). Ainsi pour l'échantillon Pt@mur, les sites métalliques, utiles dans la première étape du mécanisme, sont proches des sites acides inclus dans la microporosité et si la diffusion est difficile, la proximité des différents sites acides « de profondeur » va favoriser les réactions successives et donc les réactions de craquage. Cette hypothèse est cohérente avec le phénomène à faible température. Par ailleurs, toujours à faible température mais dans l'échantillon Pt/liant, les molécules vont peu pénétrer dans la microporosité de la zéolithe et ce sont les sites acides de Brønsted « de surface » qui vont travailler, limitant ainsi les phénomènes de craquage.

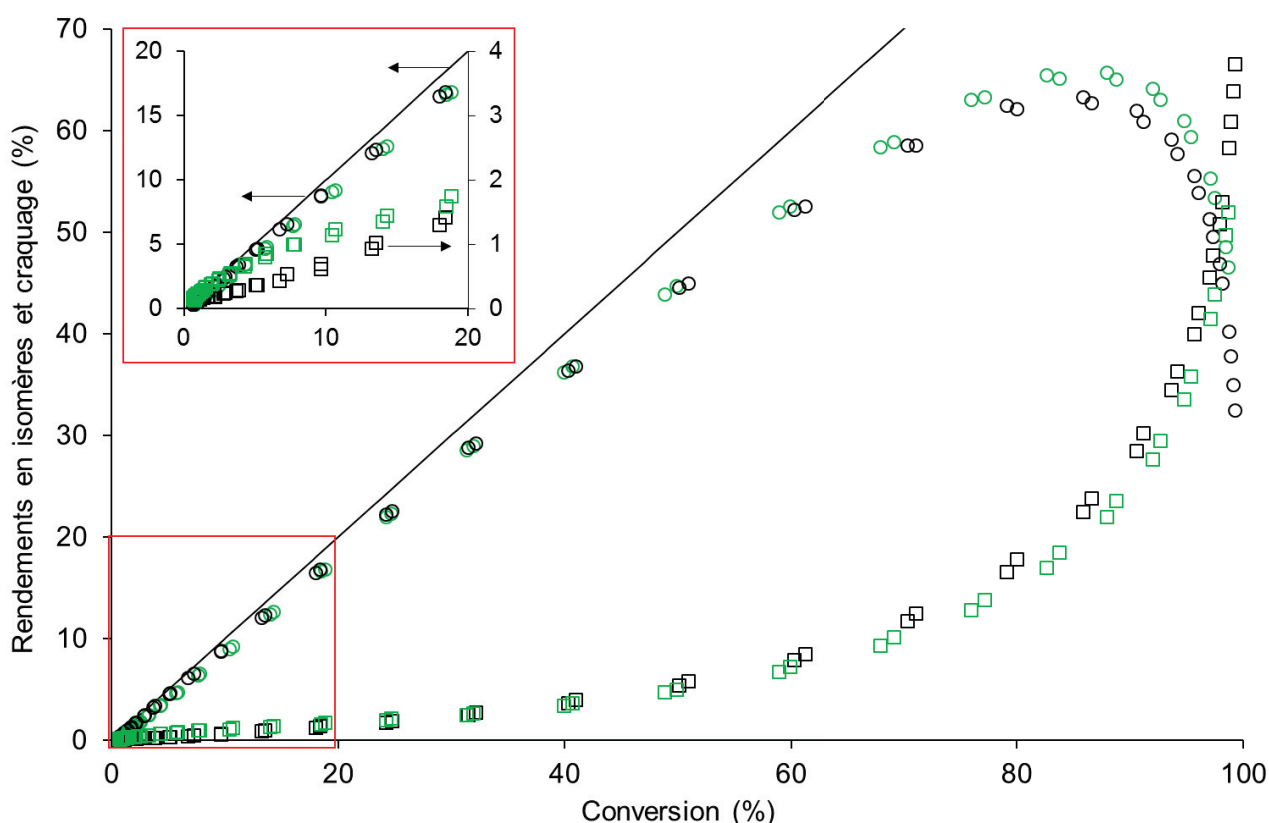


Figure V.30. Rendements en isomères du n-C₁₆ (○) et en produits de craquage (□) en fonction de la conversion pour les cristaux creux Pt@mur (symbole vert) ou Pt/liant (symbole noir). L'encadré en rouge différencie les échelles à faible conversion pour les rendements en produits d'isomérisation et de craquage.

5.2. Corrélation catalyse – diffusion : hydroisomérisation du n-C₁₆

Tout comme pour l'hydrogénation du cyclohexène (section 4), utilisant les sites métalliques du catalyseur comme sites actifs, des calculs de modules de Thiele et de facteurs d'efficacité ont été tentés avec cette réaction modèle. Cependant, dans ce cas, la zéolithe ne joue pas uniquement le rôle de support et ses sites acides de Brønsted sont directement les sites actifs du processus catalytique. Or, la détermination du nombre de ces sites est imprécise ce qui peut impacter les conclusions. Les valeurs des TOF apparents n'étaient donc pas uniquement dues au phénomène de diffusion et l'application de la méthodologie de la section précédente n'était pas applicable. Cependant, si des matériaux zéolithiques acides « modèles » avaient été disponibles, étant de toutes parts identiques et ne différant que par leur morphologie, il aurait été possible d'appliquer la même méthode et ainsi corrélérer les résultats catalytiques avec les phénomènes de diffusion dans la microporosité des zéolithes.

5.3. Conclusion catalyse bifonctionnelle

Une stratégie a été développée pour obtenir des cristaux creux de zéolithe Y. Les cristaux obtenus sont très siliciques et ils possèdent une forte proportion de sites acides de Lewis, résultant de la présence d'espèces Al extra-réseau, par conséquent, leur acidité de Brønsted est très faible. Après mélange avec un liant de type alumine supportant des nanoparticules de platine ou après imprégnation à sec de nanoparticules de platine, ils peuvent néanmoins être utilisés comme catalyseurs bifonctionnels dans l'hydroisomérisation du n-hexadécane.

Concernant la comparaison des cristaux creux et pleins, les cristaux creux montrent un TOF apparent par site acide de Brønsted plus élevé que leurs homologues pleins, cette différence étant en partie attribuée à un facteur d'efficacité plus grand, c'est-à-dire à une plus grande fraction du cristal qui participe effectivement à la réaction. D'autres facteurs pourraient expliquer cette différence d'activité : une incertitude de mesure importante sur le nombre de sites acides de Brønsted ou une distribution hétérogène de ces sites dans les cristaux pleins et creux. Par ailleurs, la différence de sélectivités pourrait provenir d'une différence dans la force des sites acides, difficilement quantifiable par thermo-désorption de pyridine à différentes températures à cause d'une très faible quantité de sites acides (**Annexe 6-Figure A6.2**).

L'influence de la localisation du platine a également été étudiée en comparant deux catalyseurs avec une même quantité de zéolithe creuse et de liant mais le platine étant soit déposé sur le liant ou soit imprégné dans la zéolithe. L'activité catalytique de ces deux échantillons est semblable, confortant le fait que les catalyseurs ont bien été équilibrés et que la zéolithe utilisé est identique. L'échantillon possédant le platine dans les murs de la zéolithe favorise cependant le

craquage à faible température. Une hypothèse formulée pour tenter d'expliquer ce phénomène serait l'utilisation préférentielle des sites de Brønsted au sein de la microporosité de la zéolithe au lieu de ceux de surface, car étant plus proches des sites métalliques, induisant plus de phénomènes de craquage lorsque la diffusion de longues molécules telles que le n-hexadécane est difficile.

6. Conclusion

Après la synthèse des cristaux creux de zéolithe Y, il semblait indispensable de tester leurs propriétés catalytiques et de diffusion pour connaître l'impact de la morphologie. Des réactions catalytiques modèles ont alors été choisies. Tout d'abord, un test de catalyse métallique par suivi infrarouge a été mis en place pour permettre de décorrélérer les problèmes de diffusion induits par la microporosité de la zéolithe de ceux des sites actifs de la catalyse : les nanoparticules de platine imprégnées dans les défauts du réseau de la zéolithe. Ainsi, la contribution du transport comparée à celle de la réaction chimique a pu être étudiée grâce aux indicateurs usuels que sont le module de Thiele et le facteur d'efficacité. En supposant que les nanoparticules de platine sont distribuées de façon homogène et qu'elles sont accessibles uniquement via la microporosité des cristaux, l'activité catalytique est divisée par 1,55 ce qui signifie que seul 61 % du volume des cristaux pleins « travaille » contre 95 % des cristaux creux. Autrement dit, cela implique que 39 % du volume des cristaux pleins ne sont pas utilisés lors de cette réaction. Le gain économique apporté par la cavité peut alors être notable car le catalyseur comprend des métaux nobles coûteux. Ensuite, une catalyse plus complexe de type bifonctionnelle a été testée pour comparer ces nouveaux matériaux avec une banque de données disponible à l'IFPEN. Bien qu'ils soient trop siliciques pour rivaliser avec les catalyseurs commerciaux actuels, les cristaux creux montrent de nouveau une activité catalytique par mole de site acide de Brønsted plus importante ($\times 3,1$) que leurs homologues pleins. Plusieurs hypothèses ont pu être formulées concernant cette amélioration dont celle de la diminution de la longueur caractéristique. Par ailleurs, ces tests ont également permis d'évaluer l'influence de la localisation des sites métalliques par rapport aux sites acides. Bien que l'impact soit minime, le catalyseur possédant le platine au sein de la microporosité de la zéolithe semble craquer les molécules davantage à faible température par comparaison à un catalyseur possédant le platine sur le liant. Une hypothèse, confortée par la littérature [54,56], serait que ce ne sont pas les mêmes sites acides de Brønsted qui réalisent la réaction, influençant alors différemment les rendements d'isomérisation et de craquage.

Pour finir, la corrélation catalyse-diffusion développée dans ce chapitre a permis de proposer une méthode simple visant à déterminer des indicateurs clefs. En effet, l'étude d'une réaction catalysée, limitée par la diffusion, permet, à partir de valeurs d'activités catalytiques, de calculer des modules de Thiele ($\phi = L * \sqrt{k_s/D_{eff}}$) et des critères de Weisz-Prater offrant plusieurs perspectives :

- par étude d'une réaction sur une zéolithe de morphologie connue (L) et sur un matériau sans limitation diffusionnelle (type alumine). En faisant le rapport de leurs modules de Thiele, le coefficient de diffusion effectif pour la zéolithe peut être déterminé (car la constante de vitesse k_s est identique pour les deux matériaux) et ceci quelle que soit la molécule qui diffuse, en s'assurant du fait d'être en régime diffusionnel limitant.

- par étude d'une réaction sur deux zéolithes avec des propriétés intrinsèques toutes identiques excepté leur longueur caractéristique. Connaissant la longueur d'une des deux et en faisant de nouveau le rapport de leurs modules de Thiele, la longueur L de la seconde zéolithe est obtenue sans pour autant connaître le coefficient de diffusion dans les micropores, souvent difficile à estimer. Ceci pourrait être très intéressant dans le cas des zéolithes possédant une mésoporosité désorganisée telle que les USY dont il est difficile d'établir une valeur de la longueur moyenne de diffusion de façon claire.

Points essentiels

- Utilisation des cristaux creux de zéolithe Y du chapitre IV pour la catalyse et comparaison avec leurs homologues pleins.
- Mesure du rapport des longueurs caractéristiques par une méthode expérimentale simple.
- Activités catalytiques améliorées pour le cristal creux dans l'hydrogénation du cyclohexène (x 1,5 de l'activité par mole de platine surfacique) et dans l'hydroisomérisation du n-C₁₆ (x 3 de l'activité par mole de site acide de Brønsted). Ceci expliqué par une différence de morphologie.
- Détermination possible du taux d'utilisation du catalyseur grâce aux calculs du module de Thiele : 61 % du volume des cristaux pleins sont utilisés dans l'hydrogénation du cyclohexène contre 95 % du volume pour les cristaux creux.
- La localisation du platine dans le catalyseur bifonctionnel semble avoir une incidence minime.
- Calcul du coefficient de diffusion effectif grâce aux indicateurs standards de présence ou d'absence de limitations diffusionnelles.

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] Ribeiro, F. R.; Alvarez, F.; Henriques, C.; Lemos, F.; Lopes, J. M.; Ribeiro, M. F. Structure-Activity Relationship in Zeolites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1995, 96 (3), 245–270.
- [2] Čejka, J.; Morris, R. E. Chapter 4: Hierarchical Zeolites In *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*; RSC Catalysis Series; Royal Society of Chemistry, 2017.
- [3] Davis, M. E.; Davis, R. J. *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*; McGraw-Hill Higher Education: New York, NY, 2003.
- [4] Aris, R. On Shape Factors for Irregular particles—I. *Chemical Engineering Science* 1957, 6 (6), 262–268.
- [5] Fogler, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*; Prentice-Hall of India: New Delhi, 2006.
- [6] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 2015, 87 (9–10), 1051–1069.
- [7] Thommes, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chemie Ingenieur Technik* 2010, 82 (7), 1059–1073.
- [8] The Joint Committee for Guides in Metrology Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1st ed. ; International Bureau of Weights and Measures Eds.; International Organization for Standardization: Genève, Switzerland, 1993.
- [9] Klein, H.; Kirschhock, C.; Fuess, H. Adsorption and Diffusion of Aromatic Hydrocarbons in Zeolite Y by Molecular Mechanics Calculation and X-Ray Powder Diffraction. *The Journal of Physical Chemistry* 1994, 98 (47), 12345–12360.
- [10] Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, 2. ed. ; Oxford science publications; Oxford Univ. Press: Oxford, 1979.
- [11] Barrer, R. M.; Fender, B. E. F. The Diffusion and Sorption of Water in zeolites—II. Intrinsic and Self-Diffusion. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1961, 21 (1–2), 12–24.
- [12] Cody, W. J. Rational Chebyshev Approximations for the Error Function. *Mathematics of Computation* 1969, 23 (107), 631–637.
- [13] Muller, G.; Narbeshuber, T.; Mirth, G.; Lercher, J. A. Infrared Microscopic Study of Sorption and Diffusion of Toluene in ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry* 1994, 98 (31), 7436–7439.
- [14] Meunier, F. C.; Verboekend, D.; Gilson, J.-P.; Groen, J. C.; Pérez-Ramírez, J. Influence of Crystal Size and Probe Molecule on Diffusion in Hierarchical ZSM-5 Zeolites Prepared by Desilication. *Microporous and Mesoporous Materials* 2012, 148 (1), 115–121.
- [15] Forziati, A. F.; Norris, W. R.; Rossini, F. D. Vapor Pressures and Boiling Points of Sixty API-NBS Hydrocarbons. *Journal of research of the National Bureau of Standards (U.S.)* 1949, 43 (6), 555–563.
- [16] Doelle, H.-J.; Riekert, L. Kinetics of Sorption, Desorption, and Diffusion in Zeolites. *Angewandte Chemie International Edition in English* 1979, 18 (4), 266–272.
- [17] Satterfield, C. N.; Cheng, C. S. Liquid Counterdiffusion of Selected Aromatic and Naphthenic Hydrocarbons in Type Y Zeolites. *AIChE Journal* 1972, 18 (4), 724–728.

- [18] Moore, R. M.; Katzer, J. R. Counterdiffusion of Liquid Hydrocarbons in Type Y Zeolite: Effect of Molecular Size, Molecular Type, and Direction of Diffusion. *AIChE Journal* 1972, *18* (4), 816–824.
- [19] Beyer, H. K. Dealumination Techniques for Zeolites. In *Post-Synthesis Modification I*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2002; *3*, 203–255.
- [20] Van Hardeveld, R.; Hartog, F. The Statistics of Surface Atoms and Surface Sites on Metal Crystals. *Surface Science* 1969, *15* (2), 189–230.
- [21] Bartholomew, C. H.; Farrauto, R. J. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*; John Wiley & Sons, 2011.
- [22] Emeis, C. A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* 1993, *141* (2), 347–354.
- [23] Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chemical Reviews* 1995, *95* (3), 559–614.
- [24] Boréave, A.; Auroux, A.; Guimon, C. Nature and Strength of Acid Sites in HY Zeolites: A Multitechnical Approach. *Microporous Materials* 1997, *11* (5–6), 275–291.
- [25] Hartmann, M.; Machoke, A. G.; Schwieger, W. Catalytic Test Reactions for the Evaluation of Hierarchical Zeolites. *Chemical Society Reviews* 2016, *45* (12), 3313–3330.
- [26] Pérez-Ramírez, J.; Christensen, C. H.; Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Groen, J. C. Hierarchical Zeolites: Enhanced Utilisation of Microporous Crystals in Catalysis by Advances in Materials Design. *Chemical Society Reviews* 2008, *37* (11), 2530.
- [27] Rioux, R. M.; Hsu, B. B.; Grass, M. E.; Song, H.; Somorjai, G. A. Influence of Particle Size on Reaction Selectivity in Cyclohexene Hydrogenation and Dehydrogenation over Silica-Supported Monodisperse Pt Particles. *Catalysis Letters* 2008, *126* (1–2), 10–19.
- [28] Xianyou, L.; Lixing, Z.; Anxue, Y.; Lubin, Z. Adsorption Calorimetric Study for Cyclohexene and 2-methyl-pentene-1 on several Y Zeolites. *Acta Physica Sinica -Chinese Edition* 1988, *4* (5), 489–493.
- [29] Boudart, M.; McConica, C. M. Catalytic Hydrogenation of Cyclohexene 8. Gas-Phase Reaction on Supported Nickel. *Journal of Catalysis* 1989, *117* (1), 33–41.
- [30] Gardin, D. E.; Su, X.; Cremer, P. S.; Somorjai, G. A. Liquid-Phase Hydrogenation of Cyclohexene over Pt Foil Catalysts. *Journal of Catalysis* 1996, *158* (1), 193–198.
- [31] Lytken, O.; Lew, W.; Harris, J. J. W.; Vestergaard, E. K.; Gottfried, J. M.; Campbell, C. T. Energetics of Cyclohexene Adsorption and Reaction on Pt(111) by Low-Temperature Microcalorimetry. *Journal of the American Chemical Society* 2008, *130* (31), 10247–10257.
- [32] Marković, N. M.; Schmidt, T. J.; Grgur, B. N.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.; Ross, P. N. Effect of Temperature on Surface Processes at the Pt(111)–Liquid Interface: Hydrogen Adsorption, Oxide Formation, and CO Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B* 1999, *103* (40), 8568–8577.
- [33] Saeyns, M.; Reyniers, M.-F.; Neurock, M.; Marin, G. B. Adsorption of Cyclohexadiene, Cyclohexene and Cyclohexane on Pt(111). *Surface Science* 2006, *600* (16), 3121–3134.
- [34] Thiele, E. W. Relation between Catalytic Activity and Size of Particle. *Industrial & Engineering Chemistry* 1939, *31* (7), 916–920.
- [35] Froment, G. F.; De Wilde, J.; Bischoff, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd ed.; Wiley: Hoboken, N.J, 2011.

- [36] Konno, H.; Okamura, T.; Kawahara, T.; Nakasaka, Y.; Tago, T.; Masuda, T. Kinetics of N -Hexane Cracking over ZSM-5 Zeolites – Effect of Crystal Size on Effectiveness Factor and Catalyst Lifetime. *Chemical Engineering Journal* 2012, 207–208, 490–496.
- [37] Smith, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*, 3d ed.; McGraw-Hill chemical engineering series; McGraw-Hill: New York, 1981.
- [38] Kärger, J.; Ruthven, D. M.; Theodorou, D. N. *Diffusion in Nanoporous Materials*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012.
- [39] Goring, R. Diffusion of Normal Paraffins in Zeolite T. Occurrence of Window Effect. *Journal of Catalysis* 1973, 31 (1), 13–26.
- [40] Eic, M.; Ruthven, D. M. Diffusion of Linear Paraffins and Cyclohexane in NaX and 5A Zeolite Crystals. *Zeolites* 1988, 8 (6), 472–479.
- [41] Eic, M.; Goddard, M.; Ruthven, D. M. Diffusion of Benzene in NaX and Natural Faujasite. *Zeolites* 1988, 8 (4), 327–331.
- [42] Schuring, D. *Diffusion in Zeolites: Towards a Microscopic Understanding*; Eindhoven University of Technology: Eindhoven, 2002.
- [43] Weisz, P. B.; Prater, C. D. Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 1954, 6, 143–196.
- [44] Xiao, J.; Wei, J. Diffusion Mechanism of Hydrocarbons in zeolites—I. Theory. *Chemical Engineering Science* 1992, 47 (5), 1123–1141.
- [45] Pagis, C.; Morgado Prates, A. R.; Bats, N.; Tuel, A.; Farrusseng, D. High-Silica Hollow Y Zeolite by Selective Desilication of Dealuminated NaY Crystals in the Presence of Protective Al Species. *CrystEngComm* 2018, 20 (11), 1564–1572.
- [46] Taylor, R. J.; Petty, R. H. Selective Hydroisomerization of Long Chain Normal Paraffins. *Applied Catalysis A: General* 1994, 119 (1), 121–138.
- [47] Deldari, H. Suitable Catalysts for Hydroisomerization of Long-Chain Normal Paraffins. *Applied Catalysis A: General* 2005, 293, 1–10.
- [48] Weitkamp, J. Catalytic Hydrocracking-Mechanisms and Versatility of the Process. *ChemCatChem* 2012, 4 (3), 292–306.
- [49] Weisz, P. B. Polyfunctional Heterogeneous Catalysis. In *Advances in Catalysis*; Elsevier, 1962, 13, 137–190.
- [50] van de Runstraat, A.; Kamp, J. A.; Stobbelaar, P. J.; van Grondelle, J.; Krijnen, S.; van Santen, R. A. Kinetics of Hydro-Isomerization Ofn-Hexane over Platinum Containing Zeolites. *Journal of Catalysis* 1997, 171 (1), 77–84.
- [51] Alvarez, F.; Ribeiro, F. R.; Perot, G.; Thomazeau, C.; Guisnet, M. Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes. *Journal of Catalysis* 1996, 162 (2), 179–189.
- [52] Guisnet, M. “Ideal” Bifunctional Catalysis over Pt-Acid Zeolites. *Catalysis Today* 2013, 218–219, 123–134.
- [53] Batalha, N.; Pinard, L.; Bouchy, C.; Guillon, E.; Guisnet, M. N-Hexadecane Hydroisomerization over Pt-HBEA Catalysts. Quantification and Effect of the Intimacy between Metal and Protonic Sites. *Journal of Catalysis* 2013, 307, 122–131.
- [54] Zecevic, J.; Vanbutsele, G.; de Jong, K. P.; Martens, J. A. Nanoscale Intimacy in Bifunctional Catalysts for Selective Conversion of Hydrocarbons. *Nature* 2015, 528 (7581), 245–248.
- [55] Batalha, N.; Pinard, L.; Pouilloux, Y.; Guisnet, M. Bifunctional Hydrogenating/Acid Catalysis: Quantification of the Intimacy Criterion. *Catalysis Letters* 2013, 143 (6), 587–591.

- [56] Samad, J. E.; Blanchard, J.; Sayag, C.; Louis, C.; Regalbuto, J. R. The Controlled Synthesis of Metal-Acid Bifunctional Catalysts: The Effect of Metal:Acid Ratio and Metal-Acid Proximity in Pt Silica-Alumina Catalysts for N-Heptane Isomerization. *Journal of Catalysis* 2016, *342*, 203–212.
- [57] Soualah, A.; Lemberon, J. L.; Pinard, L.; Chater, M.; Magnoux, P.; Moljord, K. Hydroisomerization of Long-Chain N-Alkanes on Bifunctional Pt/Zeolite Catalysts: Effect of the Zeolite Structure on the Product Selectivity and on the Reaction Mechanism. *Applied Catalysis A: General* 2008, *336* (1–2), 23–28.
- [58] Mendes, P. S. F.; Silva, J. M.; Ribeiro, M. F.; Duchêne, P.; Daudin, A.; Bouchy, C. Quantification of Metal-Acid Balance in Hydroisomerization Catalysts: A Step Further toward Catalyst Design. *AIChE Journal* 2017, *63* (7), 2864–2875.
- [59] Verheyen, E.; Jo, C.; Kurttepel, M.; Vanbutsele, G.; Gobechiya, E.; Korányi, T. I.; Bals, S.; Van Tendeloo, G.; Ryoo, R.; Kirschhock, C. E. A.; Martens, J. A. Molecular Shape-Selectivity of MFI Zeolite Nanosheets in N-Decane Isomerization and Hydrocracking. *Journal of Catalysis* 2013, *300*, 70–80.
- [60] Pagis, C.; Meunier, F. C.; Schuurman, Y.; Tuel, A.; Dodin, M.; Martinez-Franco, R.; Farrusseng, D. Demonstration of Improved Effectiveness Factor of Catalysts Based on Hollow Single Crystal Zeolites. *ChemCatChem* 2018, in press.
- [61] Hanlon, R. T.; Kennedy, C. R.; Ware, R. A.; Wong, S. S. High Temperature Sensitivity of Paraffin Hydrocracking. *In Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, 1993, *75*, 2423–2426.

Conclusion et perspectives

Ce mémoire propose deux nouvelles voies de synthèse qui permettent d'obtenir des cristaux zéolithiques possédant une longueur caractéristique de diffusion réduite grâce à la création d'une macrocavité unique au centre d'une partie zéolithique microporeuse. Cette morphologie permet l'encapsulation de particules dans des cristaux de taille micrométrique ainsi que l'obtention d'une nouvelle classe de matériaux pouvant permettre de mieux comprendre le rôle de la morphologie des cristaux de zéolithe sur leurs propriétés catalytiques et diffusionnelles. Cette morphologie de cristaux creux a été obtenue avec le réseau zéolithique **FAU** par le biais de deux méthodes, ce qui n'avait jamais été rapporté auparavant :

(i) La première consiste à préparer des capsules polycristallines de zéolithe Y (**voie 1**) en utilisant un gabarit destructible pendant la synthèse. A partir d'un protocole de la littérature proposant la croissance d'une zéolithe Y sur de la zéolithe Beta pour créer un matériau cœur-coquille, il a été possible d'élucider le paramètre clef pour continuer la cristallisation de la Y tout en dissolvant la zéolithe Beta. Des capsules polycristallines de taille moyenne de 1-2 μm sont ainsi formées : elles contiennent moins de 10 % en masse de zéolithe Beta, sont parfaitement cristallisées, et leur paroi fait environ 200 nanomètres d'épaisseur et est constituée de nombreux nanocristaux de zéolithe Y d'une cinquantaine de nanomètres.

(ii) La seconde stratégie consiste à éliminer le cœur de chaque cristal d'une zéolithe Y par une méthode de dissolution préférentielle (**voie 2**) qui s'inspire de celle utilisée pour synthétiser des « nanoboîtes » de zéolithes ZSM-5 et silicalite-1 de type **MFI**. Finalement, après quasiment un an de recherches bibliographiques et d'essais au laboratoire, une méthode multi-étapes alliant désalumination et désilication sélective a été concluante et a finalement permis d'obtenir un échantillon homogène composé de cristaux creux de zéolithe Y parfaitement cristallisés, de 1 μm en moyenne et possédant une épaisseur de paroi d'environ 150 nm.

Ce sont deux types de matériaux creux, foncièrement différents, qui ont ainsi pu être synthétisés puis brevetés durant cette thèse et dont **les mécanismes de formation ont été largement étudiés**.

Pour connaître et comprendre l'impact de ces morphologies en catalyse, les nouveaux matériaux ont été adaptés tels que leurs propriétés catalytiques et diffusionnelles soient analysées. La première voie était prometteuse car la structure en capsules rendait particulièrement stables, chimiquement et mécaniquement, les nanocristaux de zéolithe Y. Quant à la seconde voie, la cavité centrale permettait l'encapsulation de nanoparticules métalliques dans un mur zéolithique de faible épaisseur et purement microporeux. Malheureusement, par un manque de temps certain, les tests

sur les matériaux de la **voie 2** ont été privilégiés et il a été montré que **la morphologie de cristaux creux pouvait améliorer l'activité catalytique** sur des réactions modèles, aussi bien en catalyse métallique qu'en catalyse bifonctionnelle. En effet :

(i) Pour l'hydrogénation du cyclohexène catalysée par des nanoparticules de platine incluses dans la porosité d'une zéolithe, l'activité catalytique par mole de site métallique surfacique des cristaux creux est 1,5 fois supérieure à celle de leurs homologues pleins. Grâce à des indicateurs clefs de présence ou d'absence de diffusion que sont le module de Thiele (ϕ) et le facteur d'efficacité (η) nous avons montré que cette différence d'activité provenait d'une utilisation partielle des cristaux pleins (seulement 60 % du volume de chaque cristal est utilisé en moyenne) comparés aux cristaux creux (> 95 %).

(ii) Dans un test plus complexe faisant intervenir des sites métalliques et acides (hydroisomérisation du n-hexadécane sur catalyseur équilibré), l'activité catalytique ramenée à un même nombre de sites acides de Brønsted a même été multipliée par 3.

Ces différences d'activités dans les deux tests catalytiques sont en grande partie attribuées à la diminution de la longueur caractéristique induite par la morphologie de cristaux creux.

Cette thèse a également été l'occasion de proposer des méthodes pour **mesurer des grandeurs clefs dans le domaine des zéolithes sans utiliser les démarches classiques**, pas forcément applicables à des matériaux microporeux et/ou à porosité désordonnée. Ainsi, il a été montré que :

(i) les longueurs caractéristiques apparentes de diffusion de cristaux zéolithiques de même structure mais de morphologie différente peuvent être mesurées par une étude de transport du mésitylène, molécule de diamètre cinétique légèrement supérieur au diamètre des micropores de la zéolithe. Cette méthode d'analyse ne nécessite aucune considération géométrique majeure concernant les cristaux et permet de corrélérer des résultats sur le transport à un facteur de forme.

(ii) il a été possible de calculer un coefficient de diffusion effectif par détermination du module de Thiele (ϕ) et du critère de Weisz-Prater (C_{WP}). Cela peut être très intéressant car le coefficient de diffusion d'une molécule dans une zéolithe est une grandeur difficile à obtenir expérimentalement et de manière fiable dans le cas d'une diffusion au sein d'un matériau microporeux.

Finalement, **la synthèse d'une nouvelle classe de matériaux a permis de mettre en avant le rôle de la morphologie dans des réactions catalytiques où des phénomènes de limitations diffusionnelles prennent place**. Cette avancée majeure dans la synthèse de ces matériaux utilisés

pour **la compréhension de l'incidence de la diffusion sur les catalyseurs, ouvre ainsi des perspectives**, autant sur des études en synthèse de matériaux qu'en catalyse :

- A l'image de ce qui a été fait pour la zéolithe **MFI** sous forme de « nanoboîtes », il serait intéressant de parvenir à encapsuler une unique particule métallique au sein de la cavité de chaque cristal. Cette morphologie de nanoréacteur permet d'éviter les phénomènes de frittage lors de réactions à haute température et induit une sélectivité de taille en interdisant aux réactifs volumineux d'atteindre les sites catalytiques. Pour réussir à synthétiser ce matériau avec le réseau **FAU**, l'idée serait d'introduire les sels précurseurs des particules métalliques à une étape clef de la synthèse.

- Ce nouveau type de matériau pourrait par ailleurs être comparé à des homologues de type hiérarchisé, de taille nanométrique et même uniquement microporeux. Pour une comparaison rigoureuse, la difficulté résiderait dans le fait qu'il faudrait s'assurer de la totale similitude des différents matériaux en termes de structure zéolithique et de composition. Cette étude comparative permettrait néanmoins d'en apprendre davantage sur l'impact de la longueur de diffusion en catalyse, de la surface externe ou encore des mésopores induisant généralement des espèces extra-réseau au sein du matériau.

- En raison des différences entre les capsules polycristallines (**voie 1**) et les matériaux synthétisés avec la deuxième voie, il n'a pas été possible de les optimiser de façon satisfaisante pour la catalyse durant le temps imparti de la thèse, ni d'imaginer et de mettre en place des tests catalytiques adaptés. En effet, ces matériaux s'apparentent à la famille des nanocristaux et bien qu'ils aient été testés en hydroisomérisation du n-C₁₆, il me semble que ce n'était pas nécessairement le meilleur choix. En effet, ces matériaux sont assez fragiles et leur composition est complexe en raison de leur double composante Y-Beta, ils devraient donc être testés en conditions plus douces et sur un test simple où les deux zéolithes pourraient s'avérer utiles.

- Enfin, le succès d'une dissolution préférentielle du cœur des cristaux de zéolithe **FAU (voie 2)** après celui d'une zéolithe **MFI** ouvre la voie à l'adaptation de ces méthodes à des zéolithes de type structural différent en fonction des besoins de la catalyse et des limites actuelles de certains procédés dans l'industrie.

Annexe 1 – Protocole expérimental pour la synthèse de capsules polycristallines de nanocristaux de zéolithe Y (chapitre III)

Le chapitre III de ce manuscrit détaille et analyse la méthode de synthèse permettant de créer des capsules polycristallines constituées de nanocristaux de zéolithe Y. Après 3 années de thèse un matériau dit « modèle » a été obtenu et dont les caractéristiques essentielles sont récapitulées dans le **Tableau III.5.** du chapitre III. Le protocole expérimental pour synthétiser ce matériau est le suivant :

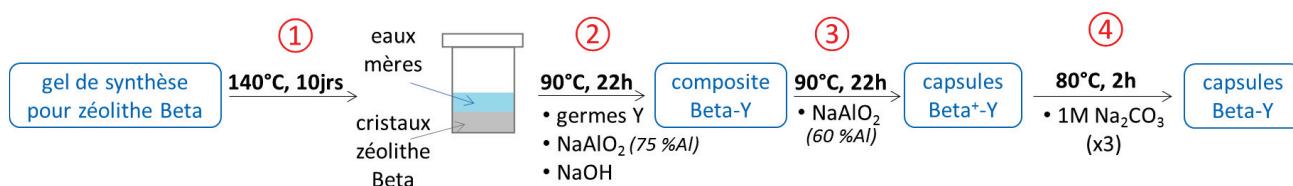


Figure A1.1. Etapes de la synthèse d'un matériau dit "modèle" après étude des paramètres de synthèse et optimisation détaillés dans le chapitre III.

1. Conditions expérimentales menant au matériau modèle du chapitre III

Les caractéristiques des différents réactifs utilisés pendant les expériences et cités dans les paragraphes suivants sont disponibles dans le **Tableau II.1** du chapitre II.

1.1. 1^{ère} étape : synthèse de la zéolithe Beta (*BEA)

Les cristaux de zéolithe Beta micrométriques ont été préparés selon le protocole de la littérature [1,2]. La composition molaire du gel de synthèse est de $20 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2,2 \text{ Na}_2\text{O} : 4,6 (\text{TEA})_2\text{O} : 2,3 (\text{NH}_4)_2\text{O} : 403 \text{ H}_2\text{O}$. Pour une synthèse avec 1,3 g de SiO_2 de départ, 0,079 g d'hydroxyde de sodium, 2,137 g de bromure de tétraéthylammonium et 0,208 g d'aluminate de sodium sont introduits dans une enveloppe téflon de 23 mL. Ensuite, 3 g d'eau permutée sont ajoutés en veillant à bien rincer les bords de l'enveloppe téflon. Le mélange est laissé sous agitation pendant 5 minutes, la solution étant alors trouble et de couleur blanchâtre. En maintenant l'agitation, 0,67 mL d'hydroxyde d'ammonium sont ajoutés, la solution devient limpide. Ensuite 4,33 g de Ludox[®] HS-30 sont introduits goutte à goutte pendant une dizaine de minutes et en accélérant progressivement l'agitation (de 150 à 400 tr/min) pour compenser l'augmentation de la viscosité du gel. Pour finir, le reste de l'eau permutée à ajouter (1,38 g) est utilisé pour rincer la verrerie contenant le Ludox[®] et introduit dans le milieu réactionnel. Enfin, le mélange est laissé sous agitation pendant 2 heures à 600 tr/min. A la fin de l'agitation, l'enveloppe téflon est placée dans un autoclave qui est mis dans une étuve préalablement montée en température à 140°C et laissé pendant 10 jours. Une fois le

temps de cristallisation écoulé, l'autoclave est refroidi grâce à un bain de glace puis conservé à température ambiante. Au besoin des analyses, les cristaux obtenus peuvent être lavés et séchés, en moyenne il est obtenu 1,70 g de cristaux de Beta (pour 7,85 mL de liquide mère).

1.2. Synthèse des germes de zéolithe Y (FAU)

Les cristaux de zéolithe Y servant de germes pour la synthèse ont été préparés selon le protocole de la littérature [3]. La composition molaire du gel de synthèse est de $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{ Na}_2\text{O} : 180 \text{ H}_2\text{O}$. Pour une synthèse avec 24 g de SiO_2 de départ dans le gel, 9,6 g d'hydroxyde de sodium et 6,92 g d'aluminate de sodium sont dissouts dans 75 mL d'eau permutée dans un bécher en téflon de 500 mL. Ensuite, 60 g de Ludox® HS-40 sont ajoutés goutte à goutte durant une quinzaine de minutes en augmentant progressivement l'agitation mécanique. Une fois l'ajout terminé, le reste de l'eau permutée à ajouter (18,25 g) est utilisé pour rincer la verrerie contenant le Ludox® et rajouté au gel de synthèse qui est laissé sous agitation pendant 10 minutes supplémentaires. On laisse vieillir le gel obtenu pendant 24 heures sans agitation. Il est ensuite réparti dans deux autoclaves de 100 mL puis mis dans une étuve préalablement chauffée à 100 °C durant 24 h. A la fin de la cristallisation, les autoclaves sont refroidis dans un bain de glace et le milieu réactionnel est centrifugé et lavé à l'eau permutée grâce à 4 étapes de centrifugation de 30 min à 10 000 tr/min. Le solide récupéré est ensuite séché à 80 °C pendant une nuit puis broyé à l'aide d'un mortier. Le rendement moyen en SiO_2 obtenu sur cette synthèse est de 60 %.

1.3. 2^{ème} étape : ajout de réactifs et 1^{er} ajout d'aluminium

Dans un flacon hermétique et vissable en téflon, 0,144 g d'hydroxyde de sodium, 0,194 g de d'aluminate de sodium et 0,311 g de germes de zéolithe Y sont introduits. L'intégralité du contenu de l'autoclave de l'étape 1 est ensuite ajouté au flacon. Ce mélange est agité magnétiquement pendant 2 heures à 500 tr/min. A la fin de l'agitation, le flacon en téflon fermé avec attention est placé dans une étuve préalablement chauffée à 90 °C pendant 22 heures. C'est ainsi que la composition molaire globale du mélange (liquide + solide) est de : $26,2 \text{ SiO}_2 : 2,86 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 6,0 \text{ Na}_2\text{O} : 4,6 (\text{TEA})_2\text{O} : 2,3 (\text{NH}_4)_2\text{O} : 404 \text{ H}_2\text{O}$.

1.4. 3^{ème} étape : 2^{ème} ajout d'aluminium

A la fin des 22 heures de cristallisation de l'étape 2, le flacon en téflon est retiré du four et placé sous l'eau froide pendant quelques minutes pour abaisser la pression à l'intérieur. Ensuite, le milieu réactionnel est ouvert et 0,164 g de NaAlO_2 est ajouté rapidement. Si une forte odeur d'ammoniac est ressentie, cela signifie que le mélange n'était pas assez redescendu en température avant

ouverture du flacon. Le milieu est ensuite agité vigoureusement pendant 3 minutes et replacé dans l'étuve à 90 °C pour 22 heures supplémentaires de cristallisation en statique. Pour finir, le flacon est refroidi dans un bain de glace puis le solide est filtré et lavé grâce à une filtration sous vide utilisant un entonnoir à verre fritté de porosité 4 (Carl Roth) jusqu'à l'obtention d'un filtrat de pH neutre. Le solide récupéré est ensuite séché à 80 °C pendant une nuit pour obtenir une fine poudre blanche. En moyenne, 2,2 g de solide sont obtenus après ces 3 étapes.

1.5. 1^{ère} étape bis : synthèse de la zéolithe Beta à petits cristaux

La zéolithe Beta avec des cristaux de petite taille a été préparée en s'inspirant d'un protocole de la littérature [4]. La composition molaire du gel de synthèse est de 20 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 1,74 Na₂O : 3,8 (TEA)₂O : 11,6 (NH₄)₂O : 763 H₂O. Dans un récipient en téflon de 500 mL, le bécher A, 10,21 g de bromure de tétraéthylammonium sont dissouts dans 20 mL d'eau distillée et 10,61 g d'hydroxyde de tétraéthylammonium sont ensuite ajoutés. Le mélange du bécher A est maintenu sous agitation magnétique. Dans un autre récipient B, 0,46 g d'hydroxyde de sodium sont dissouts dans 28,6 mL d'eau permutée puis 2,48 g d'aluminate de sodium sont ajoutés, ce mélange est également agité pendant une quinzaine de minutes. Ensuite, 29,7 mL d'hydroxyde d'ammonium sont ajoutés au bécher A sous agitation ainsi que la solution du bécher B de façon progressive. 51,73 g de Ludox[®] HS-30 sont ajoutés goutte à goutte en augmentant l'agitation au fur et à mesure. Une fois l'addition du Ludox[®] terminée, l'agitation est maintenue pendant 1 heure. Le gel de synthèse est ensuite réparti dans deux autoclaves de 100 mL qui sont mis dans une étuve préalablement chauffée à 140°C et ceci pendant 9 jours. Une fois le temps de cristallisation écoulé, les autoclaves sont refroidis dans un bain de glace et le milieu réactionnel est centrifugé et lavé à l'eau permutée jusqu'à l'obtention d'une solution aqueuse de pH neutre. Le solide récupéré est ensuite séché à 80°C pendant une nuit puis broyé à l'aide d'un mortier. Seulement 7,5 g de solide est récupéré en fin de processus.

1.6. 4^{ème} étape : post-traitement par Na₂CO₃

La poudre de zéolithe à traiter est préalablement broyée et calcinée pour supprimer toute trace d'agent structurant. Cette calcination est effectuée en statique avec une montée en température de 1 °C/min et un plateau de 6-7 h à 550 °C suivi d'une redescente libre à température ambiante. La poudre refroidie est ensuite introduite dans un ballon monocol à fond rond. Une solution fraîche de carbonate de sodium (Na₂CO₃, Fluka, ≥ 99,5 %) à 1,0 mol/L est préparée puis ajoutée dans le ballon à hauteur de 30 mL par gramme de zéolithe sèche à traiter. Le ballon est fermé puis le milieu est agité vigoureusement pendant 5 min et placé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 80 °C, ceci pendant 2 heures et sous agitation lente. Le milieu réactionnel chaud est ensuite introduit dans deux

tubes de centrifugation pour être centrifugé pendant 10 min à 4000 tr/min. Le solide mouillé est de nouveau placé dans le ballon monocol et les tubes de centrifugation sont rincés grâce à une nouvelle solution de Na_2CO_3 ajoutée dans les mêmes proportions que précédemment puis le protocole est répété, cela à trois reprises. Enfin, le solide est filtré et lavé grâce à une filtration sous vide utilisant un entonnoir filtre à verre fritté (Carl Roth, porosité 4) jusqu'à l'obtention d'un filtrat de pH neutre. Le solide récupéré est ensuite séché à 80°C pendant une nuit pour obtenir une fine poudre blanche. Le rendement de ce post-traitement est en moyenne de 85 % ce qui témoigne d'une dissolution significative d'une partie du solide.

Références bibliographiques de l'annexe 1

- [1] Zheng, J.; Zeng, Q.; Ma, J.; Zhang, X.; Sun, W.; Li, R. Synthesis of Hollow Zeolite Composite Spheres by Using β -Zeolite Crystal as Template. *Chemistry Letters* 2010, 39 (4), 330–331.
- [2] Zheng, J.; Zeng, Q.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Ma, J.; Zhang, X.; Sun, W.; Li, R. Hierarchical Porous Zeolite Composite with a Core–Shell Structure Fabricated Using β -Zeolite Crystals as Nutrients as Well as Cores. *Chemistry of Materials* 2010, 22 (22), 6065–6074.
- [3] Ginter, D. M.; Bell, A. T.; Radke, C. J. The Effects of Gel Aging on the Synthesis of NaY Zeolite from Colloidal Silica. *Zeolites* 1992, 12 (6), 742–749.
- [4] Eapen, M.; Reddy, K.; Shiralkar, V. Hydrothermal Crystallization of Zeolite-Beta Using Tetraethylammonium Bromide. *Zeolites* 1994, 14 (4), 295–302.

Annexe 2 – Méthode de calibration développée pour l'étude des capsules polycristallines de nanocristaux de zéolithe Y (chapitre III)

La voie de synthèse développée dans le chapitre III de ce manuscrit a permis de créer des capsules polycristallines constituées de zéolithes Beta et Y. L'enjeu majeur de cette approche a été de dissoudre au maximum le cœur formé de zéolithe Beta au profit de l'enveloppe des capsules constituée de zéolithe Y. Il était alors primordial de disposer d'une méthode d'analyse permettant de connaître approximativement la proportion de ces deux zéolithes dans les solides obtenus.

C'est pour cela que des calibrations externes en DRX et RMN du solide ont été réalisées pendant ce travail de thèse grâce à 6 mélanges mécaniques de zéolithes Beta et Y de départ de proportions connues (0, 20, 40, 60, 80 et 100 %pds de Y). Ces échantillons ont été passés en analyses DRX et en RMN du solide du silicium-29 dans les mêmes conditions et avec les mêmes paramètres d'acquisitions, permettant une quantification relative des 2 zéolithes Beta et Y si l'on considère que les propriétés de ces zéolithes ne varient pas ou peu.

1. Calibration par analyse de diffraction des rayons X

Les mélanges ont été préparés grâce aux zéolithes initiales Beta et Y synthétisées au laboratoire (voir **Annexe 1**) et ils ont été analysés par diffraction des rayons X un même jour dans les mêmes conditions (voir section 2.1 du chapitre II) pour limiter au maximum les biais de mesures (**Figure A2.1**). Pour chacun d'entre eux, le diffractogramme aux rayons X a été enregistré de 4 à 80° (2-theta) et les intensités du pic le plus intense et isolé de la zéolithe Y à 6,2° et du pic à 7,5° propre à la zéolithe Beta ont été relevées. Leur rapport permet de définir le ratio appelé $I_{6,2}/I_{7,5}$ associé à la proportion massique entre les deux zéolithes du mélange (**Figure A2.1**). Notons que les 6 mélanges mécaniques initiaux, dont la proportion était parfaitement connue par pesée sur une balance de précision, ont été complétés par d'autres mélanges pour couvrir la zone d'intérêt dans cette étude : la zone à faible proportion de Beta.

Par ailleurs, lorsque des impuretés, généralement des zéolithes de type A (**LTA**) ou P (**GIS**), sont présentes dans les échantillons expérimentaux, il est raisonnable de penser que la proportion Y/Beta est surestimée car ces zéolithes se forment au détriment de la zéolithe Y, diminuant alors l'intensité $I_{6,2}$ de l'unique pic à 6,2° (2-theta) attribué à la zéolithe Y.

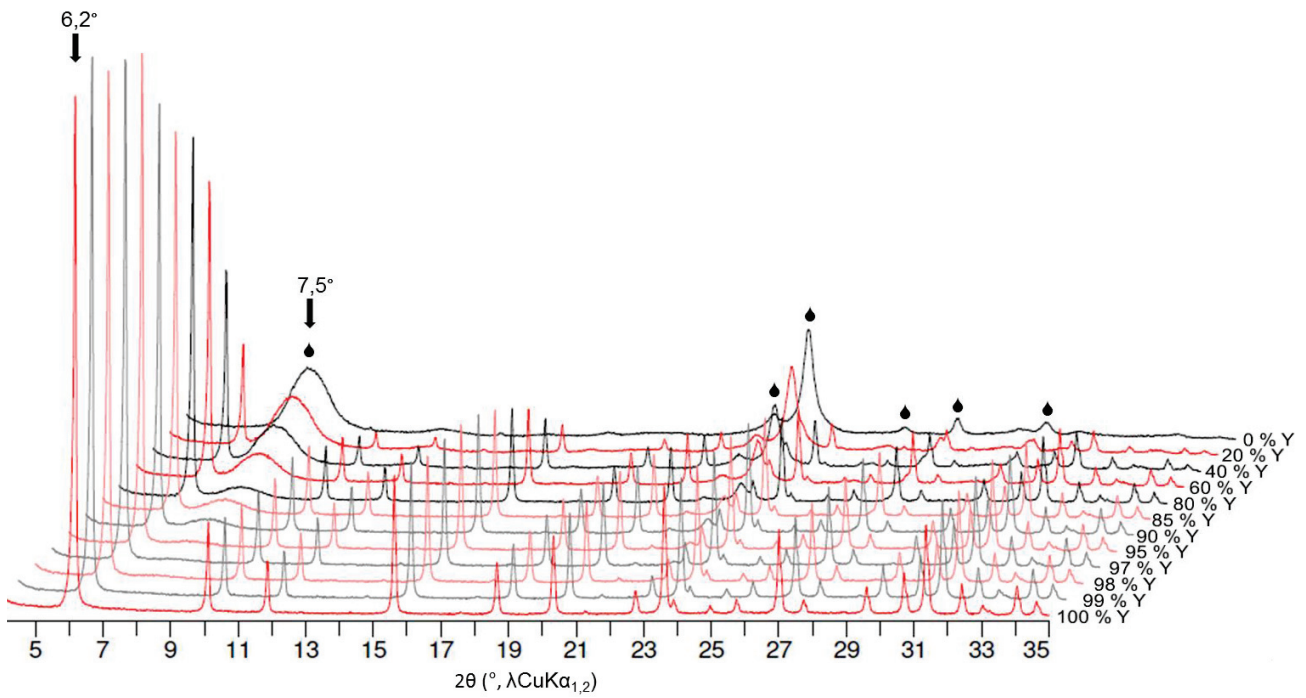


Figure A2.1. Diffractogrammes de rayons X des mélanges mécaniques utilisés pour effectuer la calibration avec les pics utilisés pour la quantification (\blacktriangledown), les pics associés à la zéolithe Beta (\blacklozenge) et les pics restants sont ceux de la zéolithe Y. Le pourcentage de Beta étant le complémentaire du pourcentage de Y indiqué sur la figure.

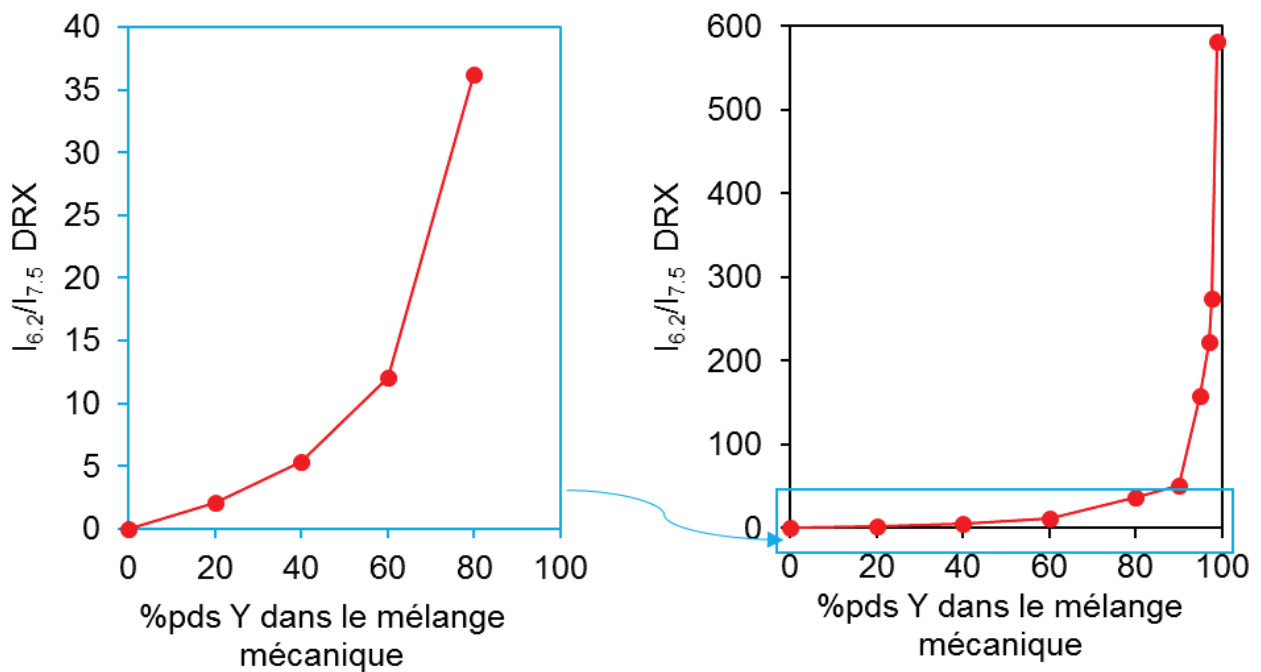


Figure A2.2. Courbe de calibration DRX obtenue à partir des 6 mélanges mécaniques Beta-Y.

2. Calibration par analyse de RMN du solide du noyau de silicium-29

Les 6 mélanges mécaniques utilisés pour l'analyse DRX ont également servis à l'analyse du noyau de silicium-29 par RMN du solide. Une même quantité d'échantillon a été introduite dans le rotor et des conditions d'enregistrement identiques ont été utilisées (voir section 2.5 du chapitre II). Pour chaque mélange le spectre total a été enregistré. Il est constitué de plusieurs signaux entre -80 et -120 ppm pouvant être attribués à la zéolithe Beta, pour les signaux à haut déplacement chimique, et à la zéolithe Y, pour ceux à faible déplacement chimique. En s'appuyant sur la bande à -110 ppm il est alors possible de superposer le spectre RMN de la zéolithe Beta pure, enregistré préalablement, (**Figure A2.3**) et de connaître sa proportion dans l'aire totale du spectre du mélange et donc par différence la proportion de la zéolithe Y. Réaliser ceci pour les 6 mélanges permet d'obtenir la courbe de calibration visible sur la **Figure A2.4**. Avec cette technique, il faut garder à l'esprit que la précision des résultats est fortement affectée par la présence d'impuretés dans les échantillons expérimentaux dont les spectres RMN se superposent généralement avec celui de la zéolithe Y (pour les zéolithes A (**LTA**) et P (**GIS**)).

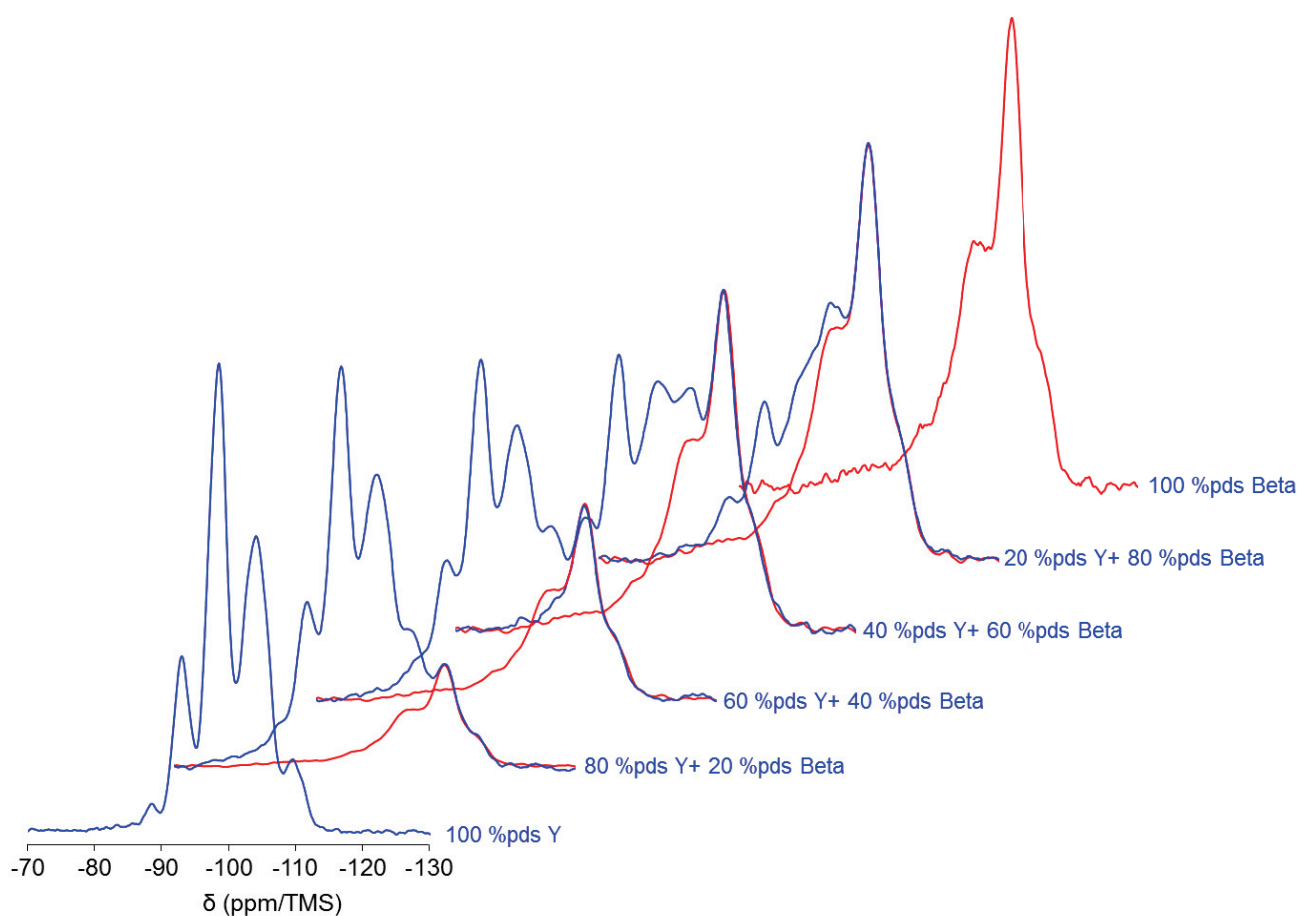


Figure A2.3. Les différents spectres de RMN du solide du silicium-29 enregistrés de -70 à -130 ppm/TMS des mélanges mécaniques utilisés pour effectuer la calibration (spectre bleu) et la contribution de la zéolithe Beta correspondante (spectre rouge).

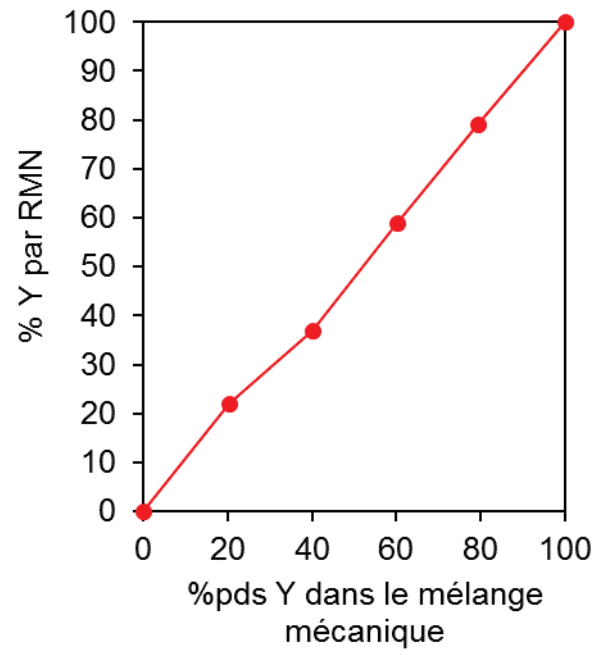


Figure A2.4. Courbe de calibration RMN obtenue à partir des 6 mélanges mécaniques Beta-Y.

Annexe 3 – Caractérisations supplémentaires pour le chapitre III

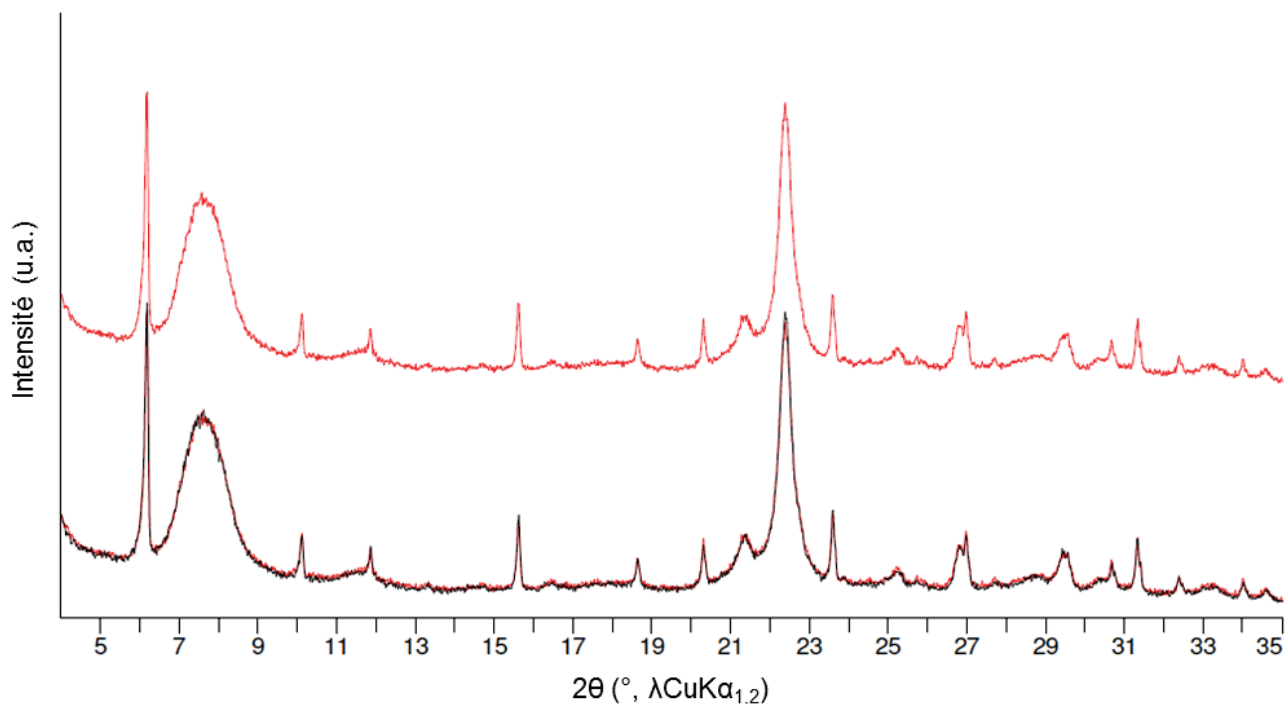


Figure A3.1. Comparaison des diffractogrammes de rayons X du solide lavé et séché après ajout des réactifs pour l'étape 2 et 2 heures d'agitation (rouge) et un mélange mécanique de zéolithes Beta et Y dans les bonnes proportions (noire). La courbe rouge a été volontairement tracée deux fois pour une meilleure comparaison.

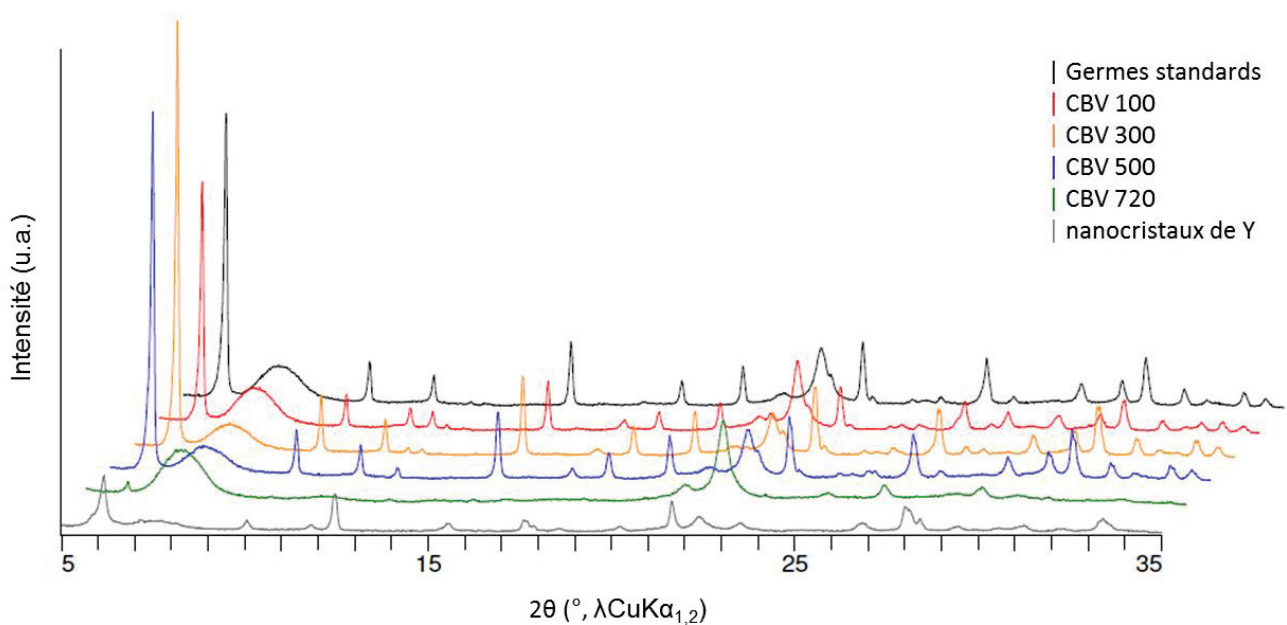


Figure A3.2. Diffractogrammes de rayons X des composites creux Beta-Y obtenus à partir de différents types de germes lors de l'étape 2 de synthèse.

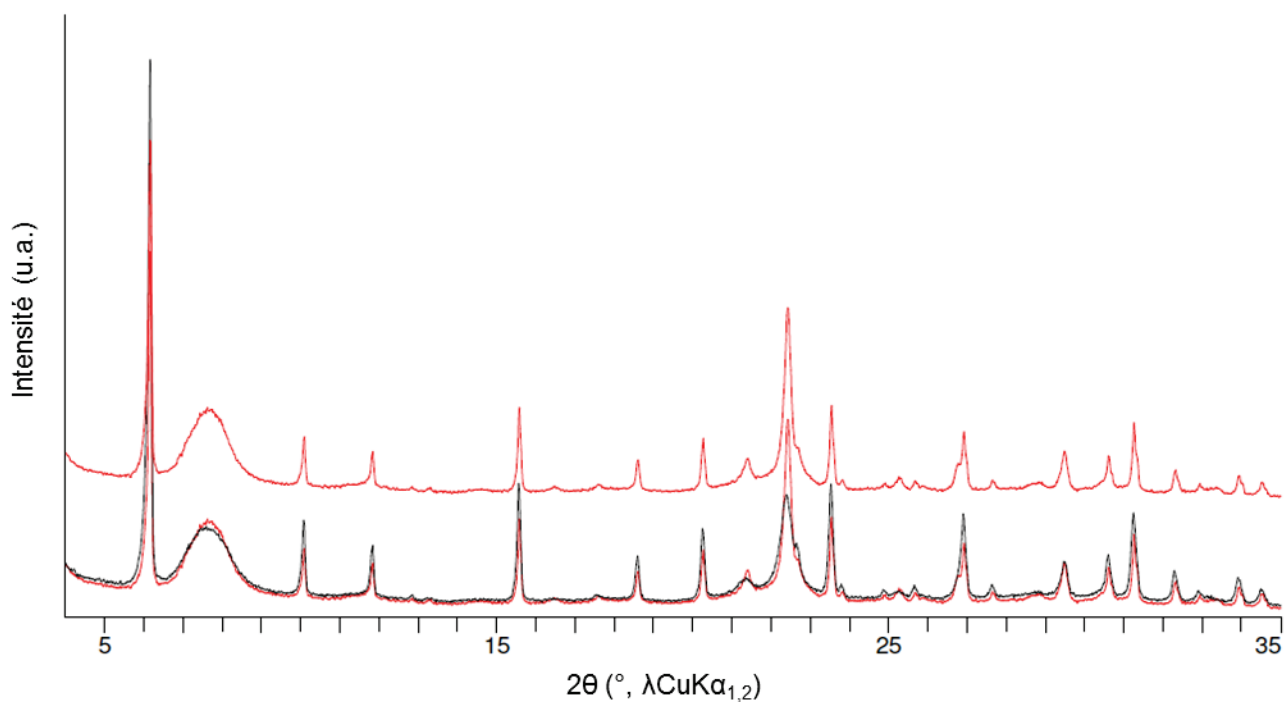


Figure A3.3. Comparaison des diffractogrammes de rayons X de l'échantillon "standard" obtenu après étape 2 (noir) et de l'échantillon utilisant une zéolithe Beta plus silicique (rouge). La courbe rouge a été volontairement tracée deux fois pour une meilleure comparaison.

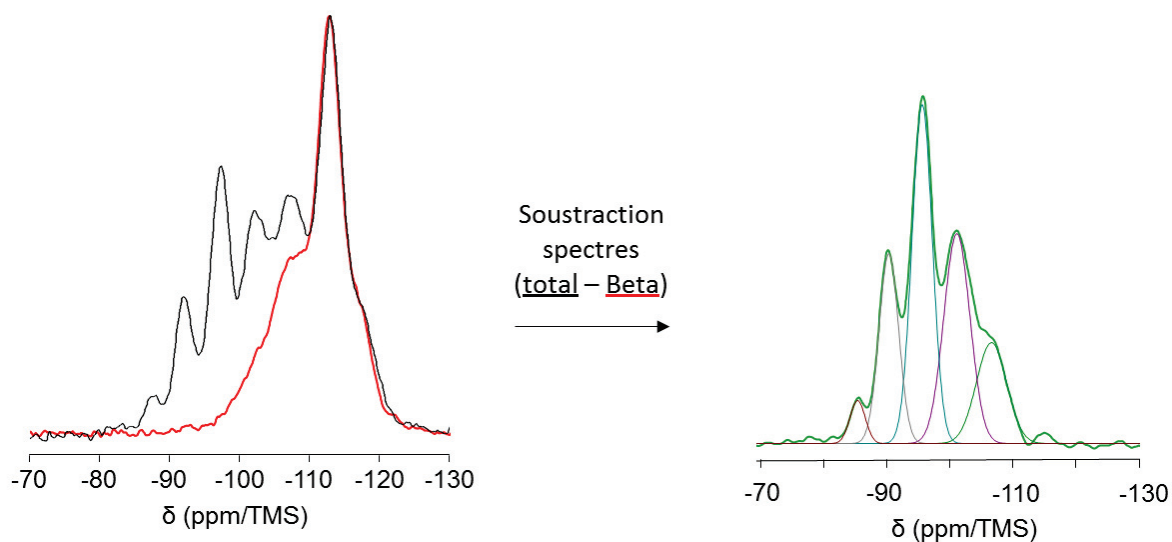


Figure A3.4. Spectres ^{29}Si -RMN du solide du composite Beta-Y obtenu avec une zéolithe Beta plus silicique (courbe noire) et la contribution de la zéolithe Beta (courbe rouge). La soustraction des deux spectres (courbe verte) correspond à la contribution de la zéolithe Y dont le signal est déconvolué.

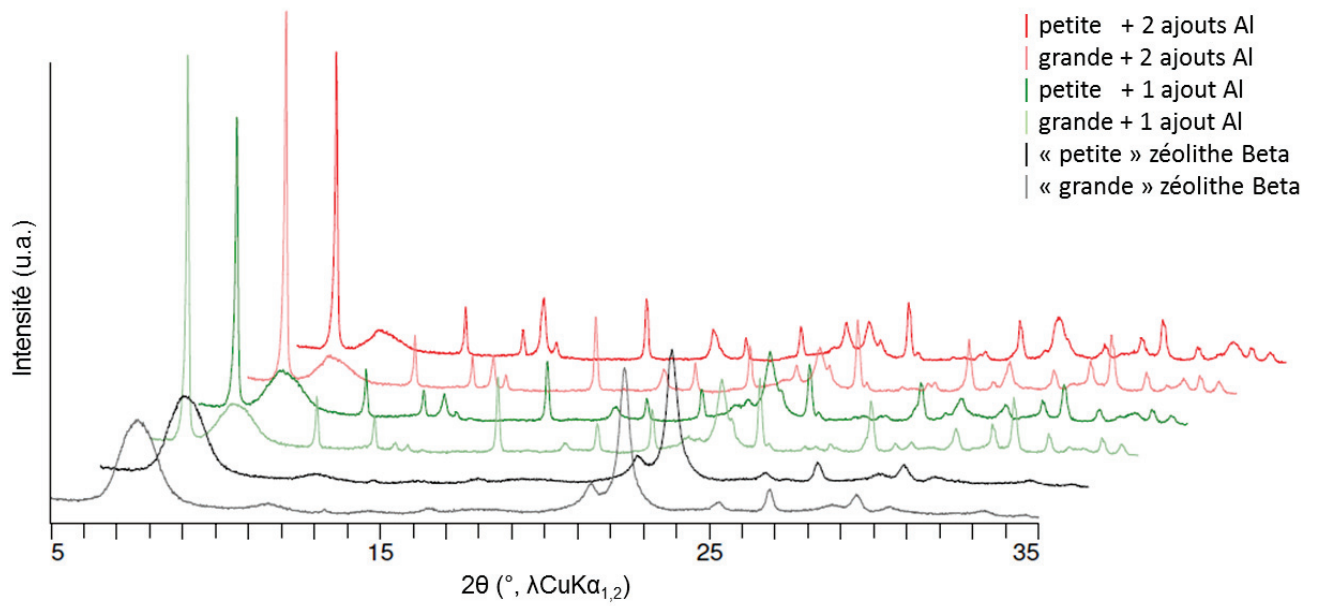


Figure A3.5. Comparaison des diffractogrammes de rayons X des synthèses avec les zéolithes Beta à petits et grands cristaux et avec 1 ou 2 ajout(s) d'aluminium.

Annexe 4 – Protocole expérimental pour la synthèse de cristaux creux de zéolithe Y (chapitre IV)

Le chapitre IV de cette thèse détaille et commente le mécanisme de formation ayant permis de créer des cristaux creux de zéolithe Y possédant une paroi purement microporeuse. Après 3 années de thèse, un matériau optimisé a été obtenu et ses caractéristiques essentielles ont été récapitulées dans le **Tableau IV.3** du chapitre IV. Les conditions expérimentales pour synthétiser ce matériau dit « modèle » ainsi que les différents paramètres testés pendant cette thèse pour parvenir à cette optimisation et comprendre les mécanismes mis en jeu sont précisés dans cette annexe. Tout d'abord, la **Figure A4.1** décrit le protocole expérimental pour synthétiser le matériau cible.

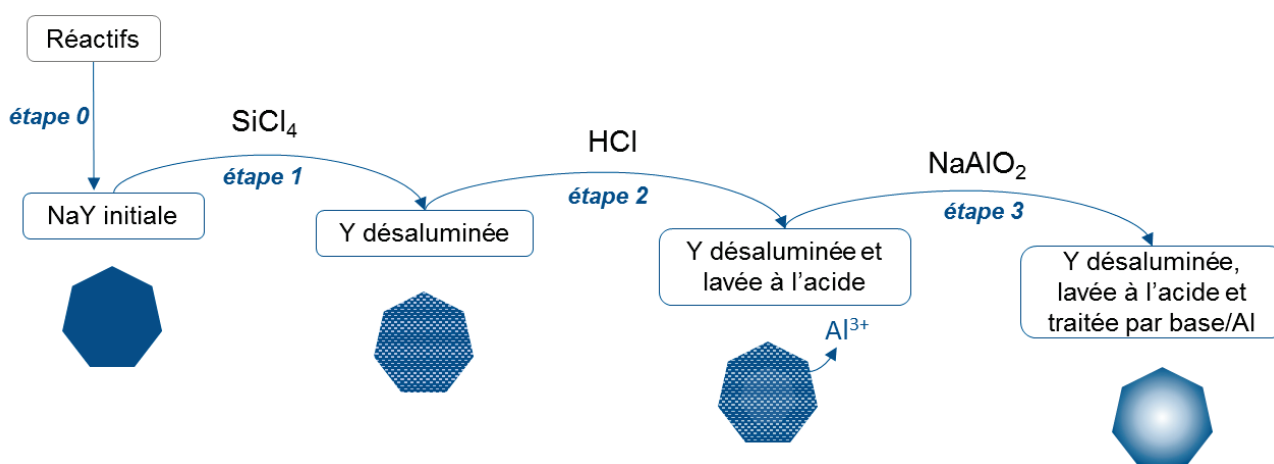


Figure A4.1. Etapes de la synthèse "modèle" après étude des paramètres de synthèse et optimisation détaillés dans le chapitre IV.

1. Conditions expérimentales menant au matériau modèle du chapitre IV

Les caractéristiques des différents réactifs utilisés pendant les expériences et cités dans les paragraphes suivants sont disponibles dans le **Tableau II.1** du chapitre II.

1.1. Synthèse de la zéolithe Y de départ (idem chapitre III)

Les cristaux de zéolithe Y de départ ont été préparés selon le protocole de la littérature [1]. La composition du gel de synthèse est de $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{ Na}_2\text{O} : 180 \text{ H}_2\text{O}$. Pour une synthèse avec 24 g de SiO_2 au départ dans le gel, 9,6 g d'hydroxyde de sodium et 6,92 g d'aluminate de sodium sont dissouts dans 75 mL d'eau permutée dans un bécher en téflon de 500 mL. Ensuite,

60 g de Ludox® HS-40 sont ajoutés goutte à goutte durant une quinzaine de minutes en augmentant progressivement l'agitation mécanique. Une fois l'ajout terminé, le reste de l'eau permutée à ajouter (18,25 g) est utilisé pour rincer la verrerie contenant le Ludox® et introduit au gel de synthèse qui est laissé sous agitation pendant 10 minutes supplémentaires. Le gel obtenu est laissé murir à température ambiante pendant 24 heures sans agitation. Il est ensuite réparti dans deux autoclaves de 100 mL, puis mis dans une étuve préalablement chauffée à 100 °C durant 24 h. A la fin de la cristallisation, les autoclaves sont refroidis dans un bain de glace et le milieu réactionnel est centrifugé et lavé à l'eau permutée grâce à 4 étapes de centrifugation de 30 min à 10 000 tr/min. Le solide récupéré est ensuite séché à 80 °C pendant une nuit, puis broyé à l'aide d'un mortier. Le rendement moyen en SiO₂ obtenu sur cette synthèse est de 60 %.

1.2. 1^{ère} étape : désalumination par SiCl₄

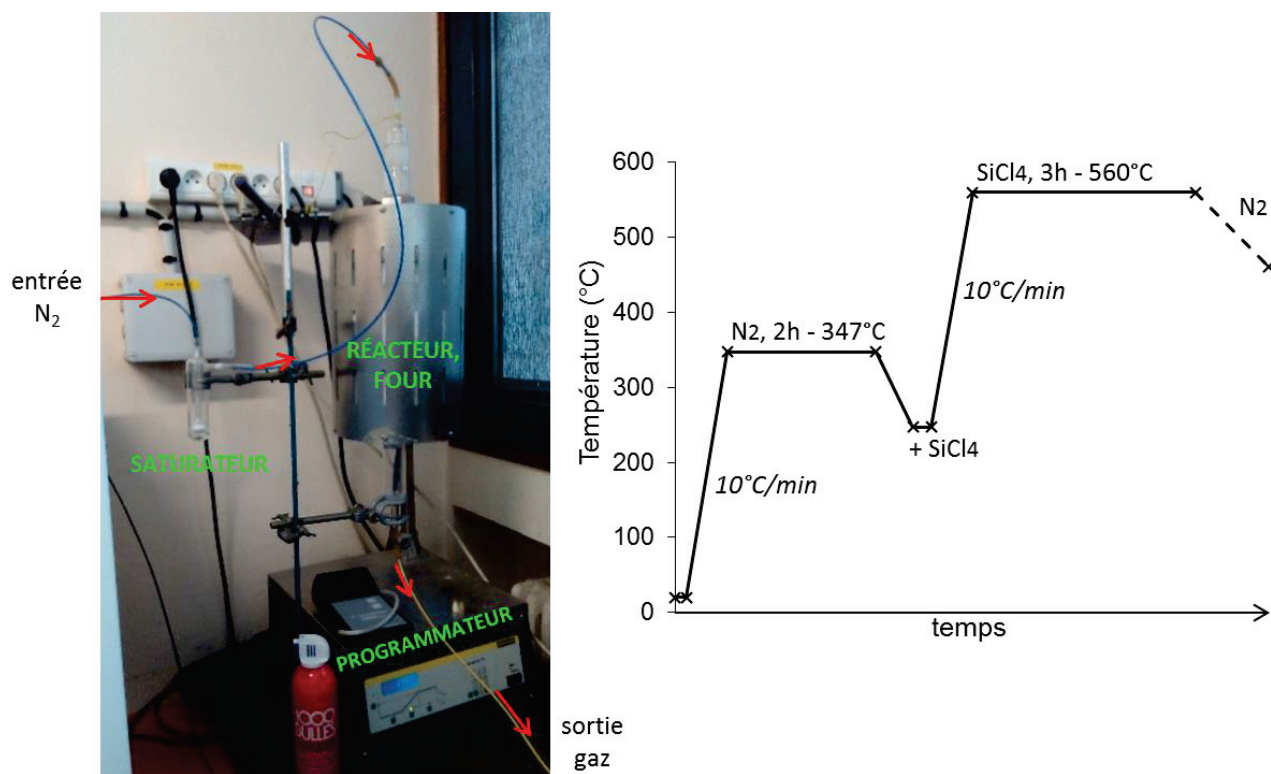


Figure A4.2. Photo du montage et schéma de la rampe de température utilisée pour le traitement de la zéolithe.

Une zéolithe Y sodique synthétisée au laboratoire de rapport Si/Al de 2,4 est utilisée comme matériau de départ pour l'étape de désalumination [1]. La méthode dont ce traitement s'est inspiré, a été décrite pour la première fois par Beyer *et al.* en 1980 [2], puis a été reprise de nombreuses fois [3–5]. 2 g de zéolithe sont introduits dans un tube en quartz placé dans un four tubulaire muni d'un programmateur (**Figure A4.2**). Après une étape de déshydratation de la zéolithe par un flux de diazote sec pendant 2 h à 347 °C (160 mL/min), le four est refroidi de 100 °C, puis un flux de diazote

saturé en tétrachlorure de silicium (SiCl_4) à 56-60 mL/min est envoyé à l'entrée du réacteur par l'intermédiaire d'un saturateur à température ambiante, possédant un fritté. La température du four est alors augmentée de 10 °C/min jusqu'à atteindre 560 °C, température maintenue pendant 1 h. Durant cette étape, environ 4 mL de SiCl_4 sont alors consommés. Ensuite, un flux de diazote à 460 mL/min est de nouveau branché en haut du réacteur pendant 1 h lors de la descente libre en température du four. Durant cette étape une attention particulière est portée à l'installation car des phénomènes de surpression peuvent survenir. Une fois le réacteur refroidi, le solide est lavé extensivement avec de l'eau permutée par filtration sous vide grâce à un entonnoir filtre en verre fritté de porosité 4 (Carl Roth). Pour 2 g de zéolithe, 4 L d'eau sont utilisés. Enfin, le solide resté dans l'entonnoir est séché à l'étuve pendant une nuit minimum à 80 °C.

1.3. 2^{ème} étape : traitement de lavage à l'acide chlorhydrique

La zéolithe alors désaluminée et séchée est traitée avec une solution acide pour supprimer la majorité des aluminiums extra-réseau. Pour cela plusieurs acides et plusieurs conditions ont été testés après étude de la littérature. Divers paramètres ont dû être pris en compte : le type d'acide, la concentration molaire de la solution acide, le ratio liquide/solide à introduire et enfin la température et le temps du lavage. Finalement, le protocole menant actuellement au meilleur échantillon est le suivant : 10 mL d'une solution d'HCl à 0,1 mol/L sont introduits dans un ballon à fond rond contenant 1 g de zéolithe. Le ballon fermé est alors placé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 80 °C et agité vivement durant 4 h. A la fin du traitement, la zéolithe est lavée par filtration sous vide avec de l'eau permutée jusqu'à pH neutre puis séchée en étuve à 80 °C pendant une nuit.

1.4. 3^{ème} étape : traitement alcalin aluminique par NaAlO_2

La zéolithe obtenue après l'étape 2 est traitée par une solution d'aluminate de sodium pour protéger sa surface tout en dissolvant sélectivement le cœur des cristaux. Pour cela, 1 g de zéolithe est mis en contact avec 60 mL de solution de NaAlO_2 à 0,01 mol/L dans un ballon à fond rond. Le ballon est ensuite fermé et placé dans un bain d'huile progressivement chauffé à 60°C et la solution est laissée pendant 4h sous agitation. Puis, le mélange est filtré et lavé avec de l'eau permutée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre au niveau du filtrat. Enfin, le solide récupéré est séché en étuve pendant une nuit à 80 °C.

1.5. Bilan

Finalement, les paramètres choisis pour chacune des trois étapes et menant au meilleur échantillon sont récapitulés dans le **Tableau A4.1**. Les nombreuses autres conditions testées sont indiquées à la page suivante (**Tableau A4.2**, **Tableau A4.3** et **Tableau A4.4**).

Tableau A4.1. Récapitulatif des conditions expérimentales de chaque traitement optimisé et subi par l'échantillon phare.

N° Etape	Paramètres clefs				
	Composé mis en jeu	Concentration (mol/L)	Rapport liquide / solide ^a (mL/g)	Température traitement (°C)	Temps du traitement (h)
Etape 1	SiCl ₄	pur	3,9 : 2	560	1
Etape 2	HCl	0,1	20 : 1	80	4
Etape 3	NaAlO ₂	0,01	60 : 1	60	4

^a Dans le cas de la première étape, le SiCl₄ est sous forme vapeur lorsqu'il rentre en contact avec la zéolithe. C'est tout du moins son équivalent en volume de liquide qui est indiqué ici.

2. Conditions testées lors de la synthèse en 3 étapes du chapitre IV

Tableau A4.2. Conditions testées lors de la 1^{ère} étape : désalumination

Type de désalumination	Débit SiCl ₄ (mL/min)	Ratio liquide / solide ^a (mL/g)	Température (°C)	Temps ^b (h)
steaming	/	/	760	24
SiCl ₄	80	6,5 : 1	560	3
SiCl ₄	80	6,5 : 2	560	3
SiCl ₄	80	6,5 : 3	560	3
SiCl ₄	80	1,4 : 3	560	3
SiCl ₄	80	6,5 : 2	460	3h10
SiCl ₄	55	3,9 : 2	560	1
SiCl ₄	55	0,7 : 2	560	1
SiCl ₄	55	2,1 : 3	560	0h30

^a le SiCl₄ est sous forme vapeur lorsqu'il rentre en contact avec la zéolithe. C'est tout du moins son équivalent en volume de liquide qui est indiqué ici.

^b A ce temps s'ajoute la montée en température de 10 °C/min à partir du premier plateau (voir **Figure A3.2**).

Tableau A4.3. Conditions testées lors de la 2^{ème} étape : traitement de lavage à l'acide

Acide	Concentration (mol/L)	Ratio liquide / solide (mL/g)	Température (°C)	Temps (h)
HCl	0,002	4,2 : 1	T _{amb}	3
HCl	0,01	4,2 : 1	T _{amb}	3
HCl	0,1	5 : 1	60	0,5
HCl	0,1	5 : 1	60	1
HCl	0,1	5 : 1	60	3
HCl	0,1	10 : 1	80	4
HCl	0,1	20 : 1	80	4
HCl	0,3	20 : 1	80	4
HCl	0,3	20 : 1	90	1
HCl	0,5	20 : 1	90	1
Acide citrique	0,25	10 : 1	100	2
Acide citrique	1	20 : 1	72	3,5
Na ₂ H ₂ EDTA	0,43	10 : 1	100	2

Tableau A4.4. Conditions testées lors de la 3^{ème} étape : traitement alcalin aluminique

Base	Concentration (mol/L)	Ratio liquide / solide (mL/g)	Température (°C)	Temps (h)
NaAlO ₂	0,05	60 : 1	60	8
NaAlO ₂	0,01	60 : 1	60	4
NaAlO ₂	0,1	60 : 1	60	1
NaAlO ₂	0,02	60 : 1	60	1
NaAlO ₂	0,02	60 : 1	60	4
Na ₂ CO ₃	0,01	60 : 1	60	4
Na ₂ CO ₃	0,5	60 : 1	60	4
NaOH	0,1	30 : 1	T _{amb}	0,5
NaOH	0,2	10 : 1	65	1

Il faut garder à l'esprit que toutes les combinaisons des 3 étapes successives n'ont pas pu être testées. Des choix basés sur la compréhension des phénomènes mis en jeu ont dû être faits.

Références bibliographiques de l'annexe 4

- [1] Ginter, D. M.; Bell, A. T.; Radke, C. J. The Effects of Gel Aging on the Synthesis of NaY Zeolite from Colloidal Silica. *Zeolites* 1992, 12 (6), 742–749.
- [2] Beyer, H. K.; Belenykaja, I. A New Method for the Dealumination of Faujasite-Type Zeolites. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier 1980, 5, 203–210.
- [3] Beyer, H. K.; Belenykaja, I. M.; Hange, F.; Tielen, M.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A. Preparation of High-Silica Faujasites by Treatment with Silicon Tetrachloride. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 1985, 81 (11), 2889–2901.
- [4] Klinowski, J.; Thomas, J. M.; Audier, M.; Vasudevan, S.; Fyfe, C. A.; Hartman, J. S. Solid-State ²⁹Si N.M.R. and High-Resolution Electron Microscopic Studies of a Silicate Analogue of Faujasite. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1981, 11, 570-571.
- [5] Sulikowski, B.; Borbely, G.; Beyer, H.; Karge, H. G.; Mishin, I. W. Improved Method for Dealumination of Faujasite-Type Zeolites with Silicon Tetrachloride. *The Journal of Physical Chemistry* 1989, 93 (8), 3240–3243.

Annexe 5 – Caractérisations supplémentaires pour le chapitre IV

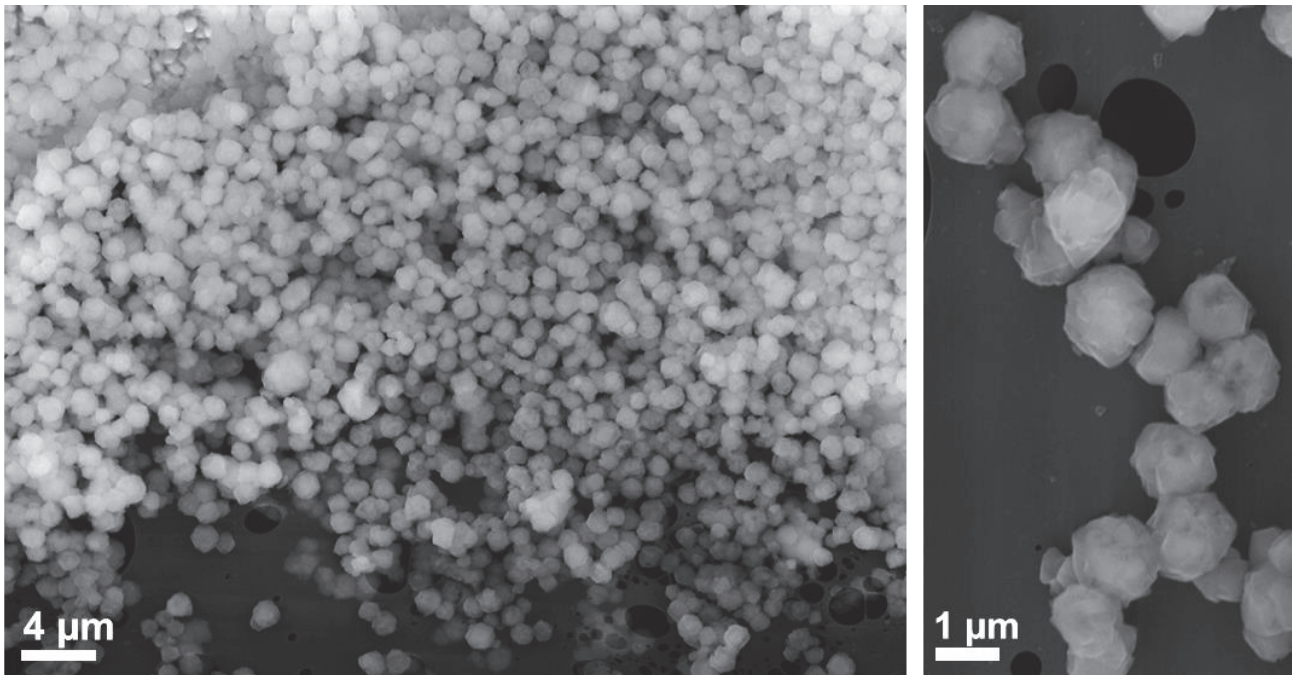


Figure A5.1. Images MEB de cristaux synthétisés selon le protocole en 3 étapes mais avec une solution de NaOH au lieu de NaAlO_2 lors de l'étape 3. NB : seule la nature de la base change pendant ce traitement (étape 3).

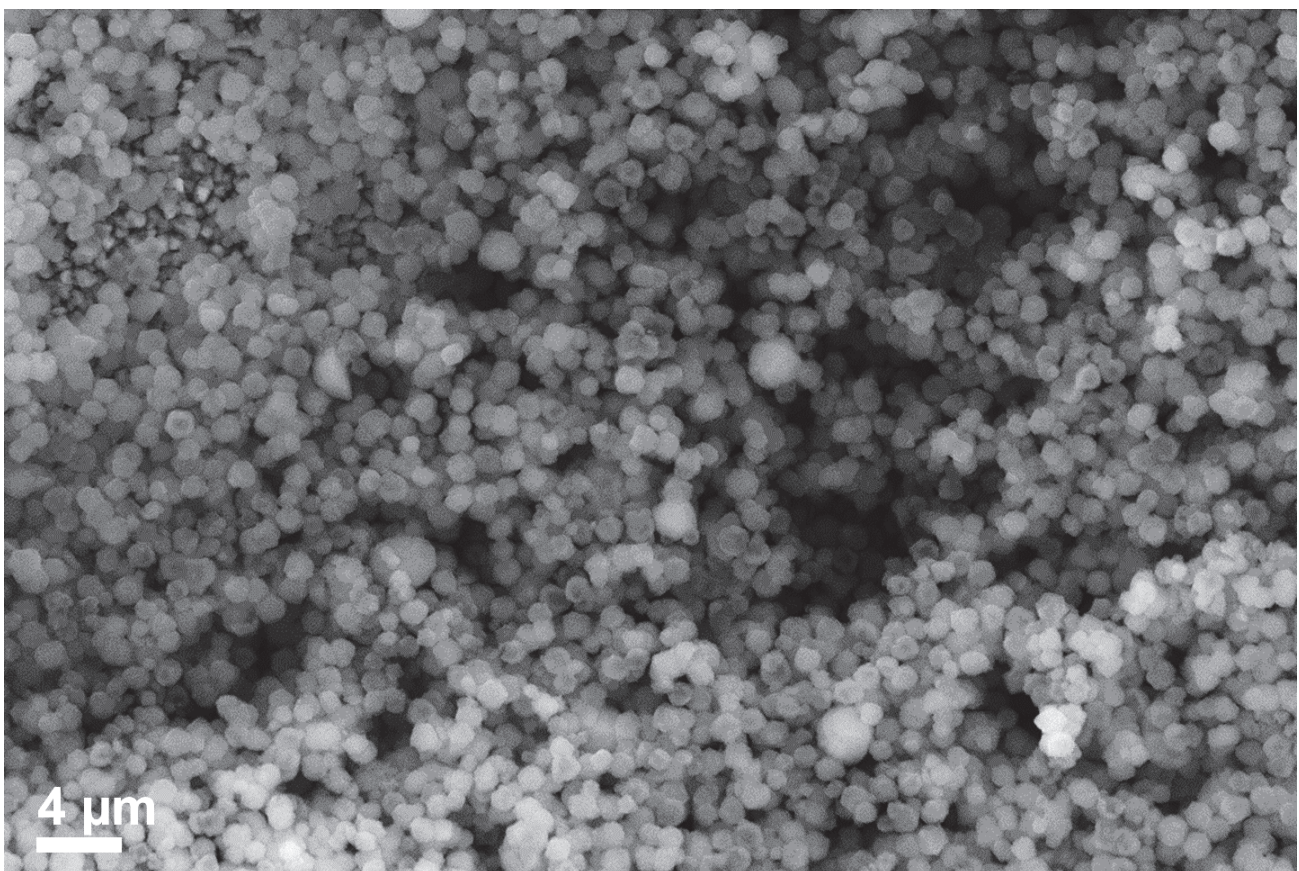


Figure A5.2. Image MEB de cristaux creux synthétisés avec un traitement alcalin sévère deux fois plus concentré qu'avec l'expérience standard (NaAlO_2 - 0,02 M - 4h - 60°C) (étape 3).

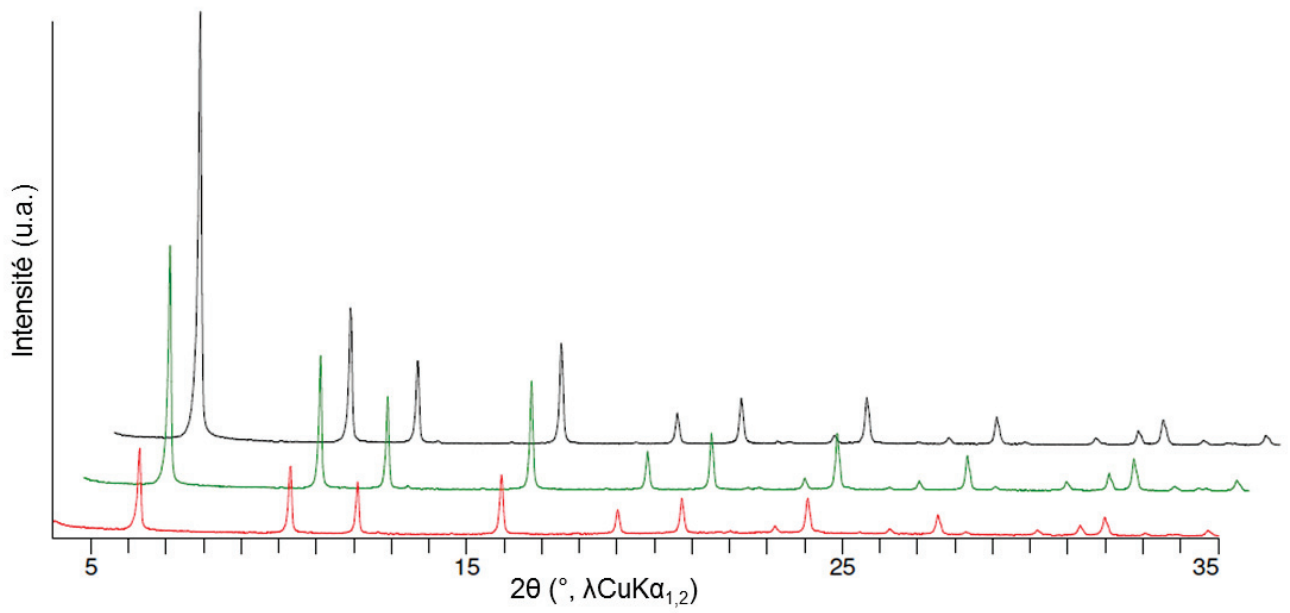


Figure A5.3. Comparaison des diffractogrammes de rayons X des cristaux creux obtenus avec un traitement alcalin classique (NaAlO_2 - 0,01 M - 4h - 60°C) (noir) ou plus sévère (NaAlO_2 - 0,02 M - 1h - 60°C) (vert) et (NaAlO_2 - 0,02 M - 4h - 60°C) (rouge).

Annexe 6 – Considérations techniques pour le chapitre V

1. Caractérisation texturales des solides par adsorption et désorption de diazote (section 3)

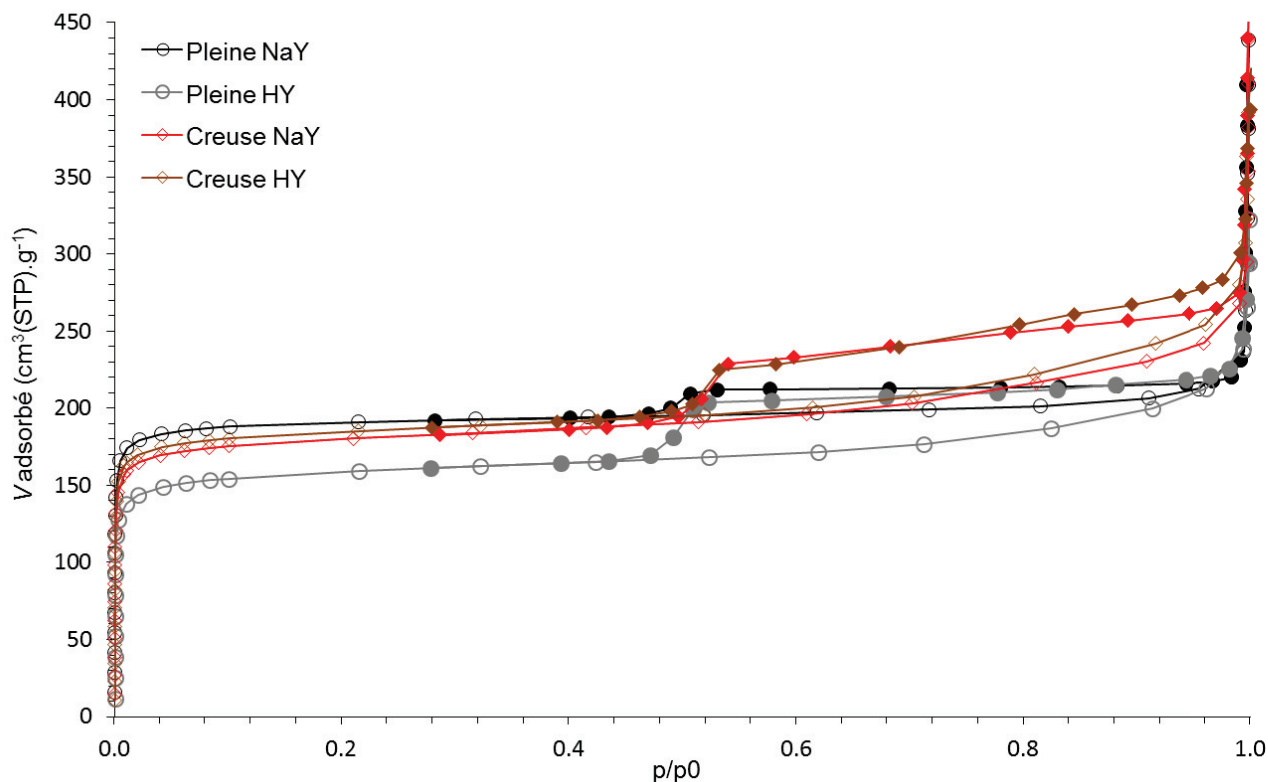


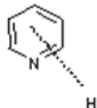


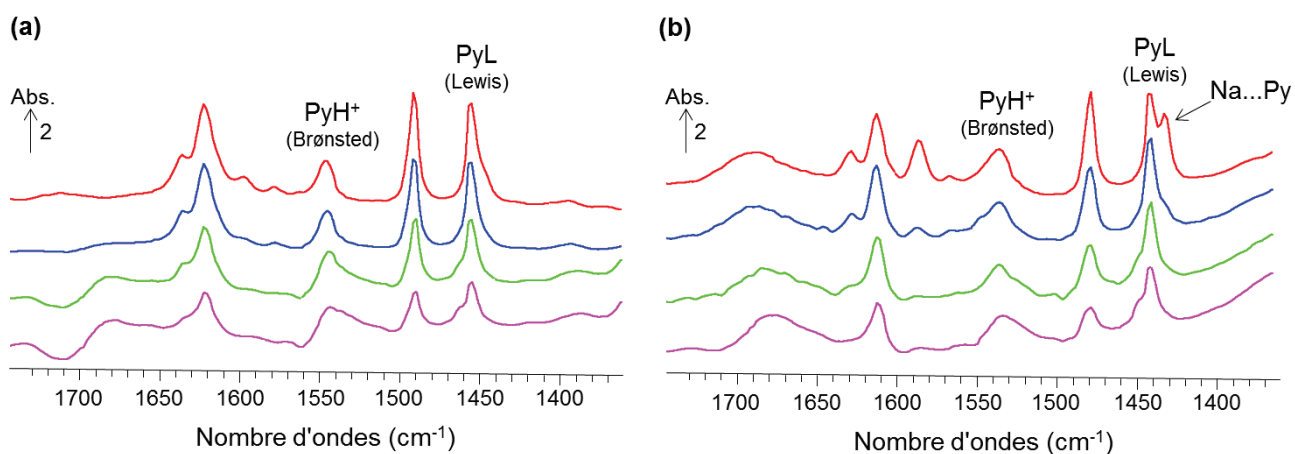
Figure A6.1. Isothermes d'adsorption et de désorption de diazote à 77 K des matériaux d'intérêt pour la catalyse.

2. Caractérisation de l'acidité des solides par adsorption de pyridine (section 3)

L'acidité des zéolithes protonées et de morphologie pleine et creuse a été déterminée par une méthode d'adsorption de pyridine. L'appareillage et le mode opératoire de mise en œuvre de l'analyse sont détaillés dans la section 2.6.1 du chapitre II de ce manuscrit. Les types d'interaction possibles de la pyridine avec l'échantillon et les régions spectrales associées sont récapitulés dans le **Tableau A6.** Ensuite, la **Figure A6.** montre les spectres obtenus à différentes températures de thermodésorption pour les zéolithes HY creuse (**a**) et pleine (**b**) permettant d'obtenir le nombre de sites acides et leur force (section 3.3. du chapitre V).

Tableau A6.1. Principales fréquences de vibration et attributions dans la région d'interaction de la pyridine avec la surface ($1750\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$).

Nature des espèces	$\nu(\text{Py})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
 Pyridinium PyH^+ (acidité de Brønsted)	1545
 Pyridine coordonnée PyL (acidité de Lewis)	1450
 Pyridine physisorbée	1439 (non observé à partir de $150\text{ }^\circ\text{C}$)

**Figure A6.2.** Spectres FTIR de la région d'adsorption de pyridine ($1750\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$) pour les zéolithes HY creuse (a) et HY pleine (b) et attributions des bandes d'intérêt.

3. Traitement de données de spectroscopie infrarouge pour l'étude de l'hydrogénation du cyclohexène (section 4)

Le réactif utilisé est du cyclohexène (Sigma Aldrich, > 99 %), le flacon contient également 100 ppm de BHT (2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol) comme inhibiteur de polymérisation. Les tests ont été réalisés à pression atmosphérique en utilisant un réacteur tubulaire en quartz. Une masse précise de catalyseur en poudre comprise entre 9,5 et 10,5 mg a été dispersée dans 100 mg de carbure de silicium (SiC) puis a été introduite dans le réacteur. Ce solide a été maintenu dans le réacteur par l'intermédiaire de laine de quartz.

Des mélanges de haute pureté en He et H₂ fournis par Air Liquide (Alphagaz, 99,999 % de pureté) purifiés en utilisant des pièges VICI® (P-100-2 et P-200-2 pour He et H₂, respectivement) sont envoyés vers un saturateur rempli de cyclohexène et maintenu précisément à une température comprise entre 0,0 °C et 18,0 °C, permettant d'obtenir des pressions partielles variant de 3,3 kPa à 8,5 kPa. A cause de la faible concentration de BHT dans le flacon de cyclohexène et connaissant son haut point d'ébullition (265 °C), il est supposé que la concentration de BHT dans les vapeurs est négligeable. Le débit total et la température ont été modulés pour assurer des conditions différentielles (conversion < 20 %) lors de la détermination des ordres de réaction. Les valeurs typiques étaient un débit total en H₂ de 20 mL/min, un saturateur à 0 °C ($P_{\text{vsat_CHE}} = 3,3$ kPa) et une température de réacteur de 120 °C. Les effluents en sortie de réacteur ont été analysés en utilisant une cellule à gaz introduite dans un spectrophotomètre infrarouge (voir section 2.6.1 du chapitre II pour les détails sur l'appareillage). Pour faciliter le traitement de données, les conditions expérimentales utilisées ont été telles que le cyclohexane soit le seul produit obtenu. Des traces de benzène ont été observées seulement pour des températures supérieures à 200 °C, jamais utilisées durant notre étude.

Pour pouvoir déterminer la conversion du cyclohexène (CHE) en cyclohexane (CHA), les proportions de ces gaz ont été mesurées à partir des spectres IR enregistrés. Pour cela l'intégration des régions spectrales à 3064-3000 cm⁻¹ (notée « *H* ») (propre au CHE) et 1500-1400 cm⁻¹ (notée « *B* ») (contenant des contributions des molécules de CHE et CHA) (**Figure A6**) puis l'utilisation d'un algorithme des moindres carrés partiels (PLS) ont été réalisées. Tout d'abord, sur le spectre de CHE pur, le rapport des aires de ces deux régions est mesuré à $(H)/(B) = 2,16$. Comme la région à haut nombre d'ondes (*H*) est propre au CHE, la proportion CHE / CHA de l'aire (*B*) a donc pu être déduite directement.

Ensuite, pour passer des aires sous la courbe *A* en quantité molaire, une méthode de minimisation des moindres carrés a été utilisée de sorte d'obtenir le rapport des coefficients d'extinctions molaires de la bande (*B*) du CHA et du CHE. Cet algorithme visait à trouver le rapport tel que la somme des différences au carré de la quantité de molécules en sortie de réacteur pour une

expérience moins celle moyennée soit minimisée. Cela a permis d'obtenir un rapport des coefficients d'extinctions molaires de la bande (B) du CHA et du CHE de 1,514, valeur conservée pour le reste de l'étude.

$$\frac{A_{CHA(B)}}{A_{CHE(B)}} = \frac{\varepsilon_{CHA}}{\varepsilon_{CHE}} = 1,514$$

Ainsi la teneur totale « équivalente en CHE » est obtenue (égale à $A_{(tot)} = A_{CHE(H)} + 1,514 * A_{CHA(B)}$) et la conversion en CHE ($(A_{(tot)} - A_{CHE(H)})/A_{(tot)}$) ainsi que la quantité de CHA produit ($1,514 * A_{CHA}/A_{(tot)}$) ont été déduites. Cette méthode se base sur les hypothèses qu'aucun autre produit exceptés le CHE et le CHA (équivalent en CHE déterminé) ne sont présents et que la réduction du nombre de molécules durant la réaction est négligable. Hypothèses acceptables dans les conditions utilisées durant la calibration de cette méthode.

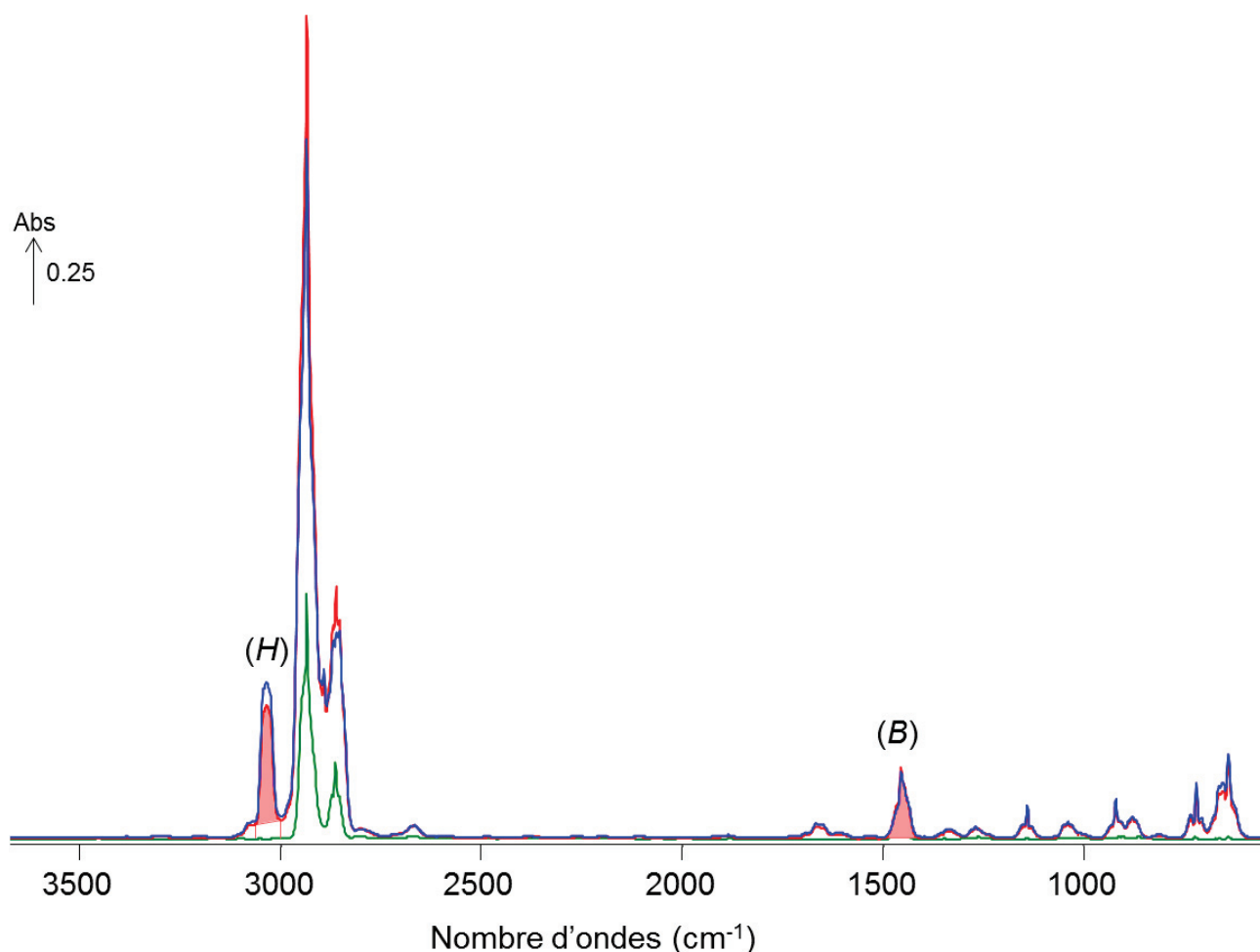


Figure A6.3. Spectres FTIR enregistrés durant l'hydrogénation du cyclohexène. Le spectre bleu est celui du cyclohexène pur. Le spectre rouge a été enregistré en sortie de réacteur chargé, à une conversion de 14 %. Puis le spectre vert a été obtenu en retirant la contribution du cyclohexène restant (spectre_bleu*0,85) au spectre obtenu à la sortie du réacteur (rouge) ce qui correspond au spectre du produit formé : le cyclohexane. Les aires des bandes surlignées en rouge sont celles utilisées pour quantifier les concentrations en cyclohexène et cyclohexane (H) et (B).

4. Traitement de données pour l'étude de l'hydroisomérisation du n-C₁₆ (section 5)

Concernant le test d'hydroisomérisation du n-hexadécane, réalisé sur l'unité d'expérimentation à haut débit (EHD) de l'IFPEN, les conditions opératoires de tests sont les suivantes :

- activation / réduction : le réacteur rempli est chauffé à 150 °C pendant 30 minutes sous 10 ml/min de N₂ puis le flux est basculé sous H₂ avec un débit de 21 ml/min et le four est monté à 450 °C par 5 °C/min et y est laissé 2 heures.

- catalyseur : granulométrie 200–300 µm

- charge : 320 mg catalyseur + lit de zirblast en amont et aval

- réacteur : inox, diamètre 4 mm

- flux = 10 mol H₂ / 1 mol n-C₁₆ (Thermo-Fisher, 99 %)

- température = 180–350 °C

- pression = 11 bar absolus

- vitesse spatiale horaire = 2 g de n-C₁₆ traitée par gramme de catalyseur et par heure

Comme déjà mentionné dans le chapitre II, l'analyse des gaz en sortie s'effectue in-situ par des chromatographes en phase gazeuse (appareillage détaillé en section 2.7 du chapitre II). Grâce à une méthode d'analyse élaborée des chromatogrammes, le bilan de matière boucle avec une déviation maximale de 5 %, valeur déterminée grâce à l'aire totale des pics de chromatographie qui ont été obtenus à la sortie de chaque réacteur. Les performances catalytiques ont été systématiquement calculées par un bilan de matière sur les atomes de carbones à la sortie. La conversion de n-C₁₆ a été calculée comme étant la quantité d'atomes de carbones des produits divisée par la quantité totale des atomes de carbones, menant à une incertitude sur la valeur de la conversion finale de ± 5 %. Enfin, le rendement d'un produit donné a été calculé comme la quantité des atomes de carbone de ce produit divisé par la quantité totale d'atomes de carbone (dans ce cas, l'incertitude est de ± 2 % en rendement en isomères du n-C₁₆).

Annexe 7 – Liste des publications

1. *Revue sur le domaine*

Hollow Zeolite Structures: an Overview of Synthesis Methods

Céline Pagis, Ana Rita Morgado Prates, David Farrusseng, Nicolas Bats, Alain Tuel

Chemistry of Materials 2016, 28, 5205–5223.

DOI: [10.1021/acs.chemmater.6b02172](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02172)

2. *Synthèse du matériau du chapitre III*

Hollow polycrystalline Y zeolite shells obtained from selective desilication of Beta-Y core-shell composites

Céline Pagis, Alban G. Vennerie, Ana Rita Morgado Prates, Nicolas Bats, Alain Tuel, David Farrusseng

Microporous and Mesoporous Materials 2018, 265, 123–131.

DOI: [10.1016/j.micromeso.2018.02.012](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.012)

3. *Synthèse du matériau du chapitre IV*

High-silica hollow Y zeolite by selective desilication of dealuminated NaY crystals in the presence of protective Al species

Céline Pagis, Ana Rita Morgado Prates, Nicolas Bats, Alain Tuel, David Farrusseng

Crystal Engineering Communications 2018, 20, 1564 – 1572.

DOI: [10.1039/C8CE00121A](https://doi.org/10.1039/C8CE00121A)

4. *Collaboration entre thèse, synthèse similaire sur une zéolithe Beta*

Hollow Beta zeolite single crystals for the design of effective catalysts

Ana Rita Morgado Prates, Céline Pagis, Frederic Meunier, Laurence Burel, Thierry Epicier, Lucian Roiban, Siddhardha Koneti, Nicolas Bats, David Farrusseng, Alain Tuel

Crystal Growth & Design 2018, 18, 592-596.

DOI: [10.1021/acs.cgd.7b01635](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01635)

5. *Test en catalyse métallique des cristaux creux de zéolithe Y (chapitre V)*

Demonstration of improved effectiveness factor of catalysts based on hollow single crystal zeolites

Céline Pagis, Frédéric Meunier, Yves Schuurman, Alain Tuel, Mathias Dodin, Raquel Martinez Franco, David Farrusseng

ChemCatChem 2018, 10, 4525-4529.

DOI: [10.1002/cctc.201801225](https://doi.org/10.1002/cctc.201801225)

6. *Test en catalyse bifonctionnelle des cristaux creux de zéolithe Y (chapitre V)*

Hollow Y zeolite single crystals: synthesis, characterization and activity in the hydroisomerization of n-hexadecane

Céline Pagis, Christophe Bouchy, Mathias Dodin, Raquel Martinez Franco, David Farrusseng, Alain Tuel

Oil & Gas Science and Technology (numéro spécial congrès PREPA12)

En révision

7. *Test de diffusion sur les cristaux creux de zéolithe Y (chapitre V)*

Interaction of mesitylene with hollow and bulk NaY zeolite crystals: relation to external surface area and critical diffusion length

Céline Pagis, Alain Tuel, David Farrusseng, Mathias Dodin, Raquel Martinez Franco, Frédéric Meunier

[En préparation](#)

8. *Collaboration entre thèse, test d'adsorption sur des cristaux creux*

Morphology and topology assessment in hierarchical porous materials: adsorption hysteresis, scanning behavior and domain theory

Céline Pagis, David Laprune, Lucian Roiban, Thierry Epicier, David Farrusseng, Benoit Coasne

[En préparation](#)

9. *Etude parallèle, compréhension de la période d'induction pendant l'hydrogénation du cyclohexène*

Induction period during the catalytic hydrogenation of cyclohexene on supported platinum analyzed by DRIFTS.

Céline Pagis, Alain Tuel, David Farrusseng, Mathias Dodin, Raquel Martinez Franco, Frédéric Meunier

[En préparation](#)

10. *Brevet du matériau du chapitre III*

Procédé de préparation de composites de nanocristaux de zéolithe Y et de zéolithe *BEA représentant moins de 20 % en masse du total

Céline Pagis, Nicolas Bats, Mathias Dodin, Alain Tuel, David Farrusseng

Brevet 1761379, déposé le 29 novembre 2017

11. *Brevet du matériau du chapitre IV*

Procédé de préparation de cristaux creux de zéolithe Y de type structural FAU

Céline Pagis, Nicolas Bats, Alain Tuel, David Farrusseng

Brevet 1752928, déposé le 04 Avril 2017

Synthèse et évaluation catalytique de cristaux creux de zéolithe Y

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés possédant une microporosité organisée et régulière de dimension moléculaire. Plus particulièrement, les zéolithes de type structural FAU sont très employées dans l'industrie comme tamis moléculaires, adsorbants ou catalyseurs grâce à leur faible coût de fabrication, leur grand volume poreux et leur large taille de pores. Cependant, leurs canaux purement microporeux limitent grandement la diffusion de molécules lors de réactions catalytiques ce qui affecte directement les vitesses de réaction et réduit la fraction utile de chaque cristal.

L'objectif de cette thèse a été de créer une cavité interne (macroporosité) au sein de chaque cristal de zéolithe Y dont la taille globale et l'épaisseur de parois permettront de réduire les problèmes de diffusion tout en gardant des solides facilement manipulables. Durant cette étude, deux stratégies ont été imaginées et brevetées : la première consiste à préparer des capsules polycristallines de zéolithe Y en faisant croître des nanocristaux de zéolithe Y en périphérie de cristaux de zéolithe Beta servant directement de nutriment et se détruisant au cours de la synthèse. La seconde stratégie consiste à éliminer le cœur de chaque cristal d'une zéolithe Y par une méthode de dissolution préférentielle. Une méthode multi-étapes alliant désalumination et désilication sélectives a été développée et a permis d'obtenir des monocristaux creux de zéolithe Y.

Ensuite, dans le but de tester leurs propriétés diffusionnelles et catalytiques, ces deux nouveaux matériaux ont été imprégnés de nanoparticules de platine puis utilisés dans des réactions modèles d'hydrogénation et d'hydro-isomérisation. Dans le cas des monocristaux creux, ces réactions ont permis de mettre en évidence l'influence positive de la morphologie et plus particulièrement de la longueur de diffusion sur l'activité et l'efficacité catalytiques de ces nouveaux matériaux.

Mots clefs : zéolithe, Y (FAU), cristaux creux, capsule, synthèse hydrothermale, catalyse hétérogène, longueur de diffusion, facteur d'efficacité

Synthesis and catalytic performance of hollow Y zeolite crystals

Zeolites are crystalline microporous aluminosilicates whose structure contains channels, voids and cavities of molecular dimensions. Zeolites with FAU framework type are extensively used as molecular sieves, adsorbents or catalysts thanks to their low fabrication cost, their high porous volume and their large pore size. However, the intrinsic microporosity of these solids often imposes molecular diffusion limitations due to hindered access and slow intra-crystalline transport.

The objective of this PhD thesis was to synthesize hollow Y zeolite crystals with an internal cavity (macroporosity) and walls sufficiently thin to reduce significantly diffusion limitations while preventing handling issues. During the PhD, two strategies have been developed to synthesize these materials. The first one consists in the synthesis of polycrystalline capsules of zeolite Y by overgrowing Y nanocrystals onto Beta zeolite crystals that serve as template as well as nutrients. The second strategy involves the selective removal of the core of each zeolite Y crystals through a multi-step original method combining dealumination and selective desilication. Starting from a standard NaY zeolite, this strategy enables effective preparation of hollow single crystals with well controlled morphology and composition.

The influence of the morphology on diffusion and catalytic properties was estimated by comparing the activity of the platinum-impregnated new materials with those of bulk analogs in hydrogenation and hydro-isomerization model reactions. In the case of hollow single crystals, these reactions enable to highlight the positive influence of the morphology and particularly of the diffusion path length on the catalytic efficiency and activity of these new materials.