



HAL
open science

Interactions entre morphologies, acidités et diffusion dans les zéolithes beta : éléments de réponse par spectroscopie infrarouge, réactions modèles et chromatographie à flux inversés

Mohammed Amine Benghalem

► **To cite this version:**

Mohammed Amine Benghalem. Interactions entre morphologies, acidités et diffusion dans les zéolithes beta : éléments de réponse par spectroscopie infrarouge, réactions modèles et chromatographie à flux inversés. Cristallographie. Université de Poitiers, 2017. Français. NNT : 2017POIT2295 . tel-01980831

HAL Id: tel-01980831

<https://theses.hal.science/tel-01980831>

Submitted on 14 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.

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Gay Lussac, Sciences pour l'environnement

Secteur de Recherche : Chimie Organique, Minérale et Industrielle

Présentée par :

Mohammed Amine BENGHALEM

Interactions entre morphologies, acidités et diffusion dans les zéolithes beta : Eléments de réponse par spectroscopie infrarouge, réactions modèles et chromatographie à flux inversés.

Directeur de Thèse :

Ludovic PINARD, Maître de Conférences – HDR, Université de Poitiers

Co-directeur de Thèse :

Thomas BELIN, Maître de Conférences, Université de Poitiers

Soutenance prévue le 7 décembre 2017 devant la commission d'examen

JURY

Rapporteurs :

Anne GALARNEAU (Directeur de Recherche - Université de Montpellier)

Arnaud TRAVERT (Professeur - Université de Caen)

Examineurs :

Hélène LAURON-PERNOT (Professeur - Université Pierre et Marie Curie)

Delphine MINOUX (Ingénieur de Recherche - Total)

Ludovic Pinard (Maître de Conférences (HDR) - Université de Poitiers)

Thomas Belin (Maître de Conférences - Université de Poitiers)

« La vie est un mystère qu'il faut vivre, et non un problème à résoudre. »

Gandhi

A mes chers parents,

Remerciements

Ce projet a été réalisé à l'institut de chimie des milieux et de matériaux de Poitiers (IC2MP) dans l'équipe SAMCat, je tiens donc à remercier les responsables de m'avoir accueilli dans leur enceinte ainsi que l'école doctorale Gay Lussac.

*J'adresse particulièrement mes plus vifs remerciements à mes deux directeurs de thèse : **Thomas Belin**, pour sa disponibilité, sa rigueur et sa bienveillance et **Ludovic Pinard**, pour m'avoir donné ma chance, pour sa motivation et son expérience.*

*J'aimerais également exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à **Yannick Pouilloux**, pour sa disponibilité et **Samuel Mignard**, pour avoir participé à l'encadrement de cette thèse.*

Je remercie chaleureusement tous les professeurs et techniciens du laboratoire pour leurs conseils et l'aide qu'ils ont pu m'apporter.

Une pensée particulière à mes collègues thésards que j'ai pu côtoyer, pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble.

Enfin, Un grand merci à ma famille et mes amis pour leur présence et leur soutien moral et affectueux et à Pauline pour toutes ces raisons...

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Etat de l'art.....	5
I.1- Les matériaux poreux	5
I.2- Les zéolithes	6
I.2.1- Généralités sur la synthèse hydrothermale des zéolithes.....	9
I.2.2- Zéolithe beta et MFI	11
I.2.2.a) La zéolithe de type beta	11
I.2.2.b) La zéolithe de type MFI.....	13
I.2.3- Quelques applications des zéolithes selon leurs types.....	14
I.2.4- La hiérarchisation des zéolithes.....	15
I.2.4.a) Approche dite « bottom-up »	15
I.2.4.b) Approche dite « top-down »	16
I.2.5- Acidité : des superacides aux matériaux zéolithiques	17
I.2.5.a) Notions générales sur l'acidité.....	18
I.2.5.b) Acidité de Brönsted et de Lewis dans les zéolithes.....	20
I.2.6- Adsorption et mode d'activation des hydrocarbures	22
I.2.6.a) Représentation des interactions d'un point de vue énergétique.....	24
I.3- Caractérisations des zéolithes	26
I.3.1- Caractérisations des propriétés physiques des zéolithes.....	26
I.3.2- Caractérisations des propriétés chimiques des zéolithes	27
I.3.2.a) Les rapports Silicium/Aluminium	27
En Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide ^{29}Si , ^{27}Al	28
En utilisant les bandes de structure infrarouges T-O-T.....	29
I.3.2.b) La composition de la maille élémentaire	30

Sommaire

I.3.2.c) Caractérisations des groupements fonctionnels par spectroscopie infrarouge (IR)	31
I.3.3- Caractérisation des propriétés physico-chimiques.....	33
I.3.3.a) Réactions modèles	33
I.3.3.b) Caractérisation de la diffusion	36
I.3.3.c) Méthodes expérimentales pour les mesures de paramètres physicochimiques et de diffusion par chromatographie	38
I.4- La chromatographie en phase gaz à flux inversés.....	39
I.4.1- Formalisme mathématique	41
I.4.1.a) Diffusion binaire gaz/gaz.....	42
I.4.1.b) Diffusion gaz/solide.....	44
I.4.2- Détermination des paramètres physico-chimiques par RF-IGC.....	46
I.4.2.a) Coefficients de diffusion binaire.....	46
I.4.2.b) Coefficient de diffusion effectif	48
I.4.2.c) Coefficient de diffusion de surface	48
Détermination de la couverture de surface locale θ	48
Energie d'adsorption locale E et variation en fonction du temps	49
I.4.2.d) Fonction de densité de probabilité et interactions latérales	51
Calcul de la fonction de densité de probabilité	51
Calcul du coefficient d'interactions latérales	52
I.5- Conclusions	54
Chapitre II : Partie expérimentale	55
II.1- Synthèse des zéolithes	55
II.1.1- Synthèse des microcristaux de la zéolithe beta	55
II.1.1.a) Synthèse de la zéolithe purement silicique MC(Si).....	55
II.1.1.b) Synthèse de la zéolithe MC	55
II.1.1.c) Modification de la zéolithe mère MC par des méthodes de post-synthèses... 56	56

Sommaire

II.1.2- Synthèse des zéolithes hiérarchisées	57
II.1.2.a) Synthèse des petits cristaux de la zéolithe beta PC	57
II.1.2.b) Synthèse des nanocristaux de zéolithe beta NC	58
II.1.2.c) Synthèse des nanoéponges de zéolithe beta NE	58
II.2- Caractérisation des zéolithes	59
II.2.1- Analyses structurales	59
II.2.1.a) La Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP-OES	59
II.2.1.b) Analyse thermogravimétrique (ATD-ATG).....	60
II.2.1.c) Analyse structurale par spectroscopie infrarouge.....	60
II.2.2- Analyses morphologiques	61
II.2.2.a) Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par spectrométrie de rayons X à dispersion énergétique (EDX).....	61
II.2.2.b) Microscopie électronique en transmission (MET)	61
II.2.2.c) Diffractogramme des rayons X (DRX)	62
II.2.2.d) Isotherme d'adsorption d'azote	62
II.2.3- Analyse des fonctions chimiques	66
II.2.3.a) Thermodesorption de l'ammoniac (TPD).....	66
II.2.3.b) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	67
II.2.3.c) Adsorption diffusion de l'éthylène en chromatographie en phase gaz à flux inversés (RF-IGC)	70
II.2.3.d) Réaction modèle pour la caractérisation des propriétés texturales et acides..	71
Craquage du n-hexane	71
Transformation de l'éthanol en hydrocarbure	73
Chapitre III : Caractérisations classiques des zéolithes	79
III.1- Caractérisations des propriétés texturales	79
III.1.1- Cristallinité et structure	79
III.1.2- Morphologies des cristaux	80

Sommaire

III.1.3- Mesures des surfaces et de la porosité	83
III.2- Caractérisations des propriétés chimiques	85
III.2.1- Rapports Si/Al et formule de la maille élémentaire	85
III.2.2- Mesure de l'acidité par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge	87
III.2.3- Caractérisation des zéolithes par réactions modèles	91
III.2.3.a) Réaction du craquage du n-hexane.....	91
III.2.3.b) Transformation de l'éthanol.....	97
Chapitre IV : Coefficients de diffusion	103
IV.1- Coefficients de diffusion binaires (gaz/gaz)	103
IV.2- Coefficients de diffusions effectifs.....	105
IV.3- Coefficients de diffusion de surface	108
Chapitre V : Caractérisation des zéolithes non hiérarchisées par RF-IGC	113
V.1- Impact de la présence de la porosité et de l'acidité étudié par RF-IGC..	113
V.1.1- Recouvrement de surface locale.....	113
V.1.2- Distribution des sites d'adsorption.....	114
V.1.3- Interactions latérales attractives β_{Lat} :	116
V.2- Influence de l'acidité de Brønsted sur les interactions latérales de l'éthylène	117
Corrélation entre la concentration en site de Brønsted et le passage des interactions latérales par un minimum d'énergie	118
Chapitre VI : Etude approfondie de l'impact de la taille et la morphologie des cristaux sur l'acidité des zéolithes	121
VI.1- Mesure de l'acidité globale et de la distribution des sites par thermodésorption d'ammoniac.....	121

Sommaire

VI.2- Caractérisation des groupements hydroxyles par adsorption de CO et C₂H₄ suivie par spectroscopie infrarouge	123
VI.2.1- Adsorption de l'éthylène.....	123
VI.2.2- Adsorption du monoxyde de carbone	127
VI.3- Caractérisation des matériaux par adsorption de C₂H₄ suivie par RF-IGC	130
VI.3.1- Caractérisation des interactions latérales.....	132
VI.3.2- Corrélation des interactions latérales aux propriétés physico-chimiques.....	133
Références bibliographiques	137
Conclusions générales et perspectives :.....	149
Annexes.....	A
Production scientifique	AA

Liste des abréviations

Al-ER	<i>Aluminum Extra-Réseau</i>
-AlOH	<i>Aluminium partiellement lié à la structure zéolithique</i>
ATD	<i>Analyse Thermo différentielle</i>
ATG	<i>Analyse Thermo Gravimétrique</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
DL	<i>Densité linéaire de site</i>
DRX	<i>Diffraction de Rayons X</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray</i>
FAU	<i>Faujasite</i>
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
FX	<i>Fluorescence X</i>
GC	<i>Chromatographie en phase gaz</i>
ICP	<i>Induced Coupled Plasma</i>
IR-TF	<i>Infrarouge à Transformée de Fourier</i>
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
MEB	<i>Microscopie Electronique à Balayage</i>
MET	<i>Microscopie Electronique à Transmission</i>
MFI	<i>Mobil Five</i>
MS	<i>Spectrométrie de Masse</i>
MTH	<i>Methanol To Hydrocarbons</i>
PA	<i>Affinité Protonique</i>
PyH+	<i>Concentration en sites de Brønsted mesurée par désorption de la pyridine</i>
PyL	<i>Concentration en sites de Lewis mesurée par désorption de la pyridine</i>

RF-IGC	<i>Chromatographie en phase gaz à flux inversés</i>
RMN	<i>Résonance Magnétique Nucléaire</i>
rpm	<i>Rotation par minute</i>
SiOH	<i>Groupements silanols</i>
Si-OH-Al	<i>Groupement hydroxyles pontés</i>
TPD-NH ₃	<i>Désorption en température programmée d'ammoniac</i>
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil-5</i>

Liste des figures

Figure I-1 : échelle de porosité des matériaux.	5
Figure I-2 : tétraèdres SiO_4 et AlO_4^-	6
Figure I-3 : structure de la zéolithe beta: vue [010] (a), $\langle 100 \rangle$ (b) et [001] (c) et tailles des ouvertures des canaux à 12 atomes [1].....	12
Figure I-4 : polymorphes de la zéolithe beta A (ABAB...) (a), B (ABCABC...) (b) et C (AA...) (c) [22].....	12
Figure I-5 : structure de la zéolithe « Mobil Five » (MFI).....	13
Figure I-6 : principaux procédés industrielles impliquant des zéolithes selon leurs structures [32].	14
Figure I-7 : approches de hiérarchisation des zéolithes : « top-down » B et « bottom-up » C.	15
Figure I-8 : variation de la constante de Hammett (H_0) en fonction des rapports molaires d'acide de Lewis pour le mélange $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ [67].	20
Figure I-9 : création des sites acides et des lacunes dans les zéolithes [73].	20
Figure I-10 : déshydroxylation d'un site de Brønsted en site de Lewis [80].	21
Figure I-11 : modes d'adsorption d'un gaz sur un solide.	22
Figure I-12 : représentation schématique des ions carbénium (a) et carbonium (b1, b2, b3) [73].	23
Figure I-13 : intermédiaires réactionnels lors de l'adsorption de l'éthylène sur un site de Brønsted : (1) formation d'un carbocation, (2) formation d'espèce alkoxyde.	24

Figure I-14 : exemple d'une surface homogène et hétérogène d'un solide.....	25
Figure I-15: exemple d'un spectre RMN ²⁹ Si indiquant le nombre d'atome d'aluminium voisins.	28
Figure I-16 : bandes infrarouges de structure d'une zéolithe.	29
Figure I-17 : spectres infrarouges de différentes zéolithes (région des groupements hydroxyles) [104].	32
Figure I-18 : spectres infrarouges d'une zéolithe beta après adsorption de différentes molécules sondes et leurs affinités protoniques PA (kJ mol ⁻¹) [104].	33
Figure I-19 : élargissement d'un pic chromatographique traversant une colonne et un lit catalytique.	38
Figure I-20 : schéma du montage expérimental de la chromatographie en phase gaz à flux inversés.	39
Figure I-21 : signal FID en fonction du temps de l'espèce diffusée et pics extra- chromatographiques dus aux inversions du flux du gaz vecteur.	40
Figure I-22 : traitement du signal FID en fonction du temps (affinement des hauteurs des pics extra-chromatographiques).....	41
Figure I-23 : interactions entre les différents facteurs influençant l'acidité des zéolithes [157].	54
Figure II-1 : agent structurant utilisé pour la synthèse de la zéolithe nanoéponge NE.	59
Figure II-2 : programme de température pour l'élimination de l'eau et la combustion du coke.	60
Figure II-3 : classification des isothermes d'adsorption (traits rouges) désorption (traits verts) selon IUPAC [163].	63

Figure II-4 : calcul du volume microporeux par extrapolation (méthode du t-plot).....	65
Figure II-5 : profil de concentration de l'ammoniac désorbé sur deux zéolithes de faible (en pointillés) et de forte acidité (trait plein).....	67
Figure II-6 : schéma du montage expérimental de l'adsorption de molécules sondes suivie par spectroscopie infrarouge.	68
Figure II-7 : spectres infrarouges d'une zéolithe avant (traits pointillés) et après (traits pleins) adsorption de la pyridine.	69
Figure II-8: schéma détaillé du montage expérimental de la chromatographie en phase gaz à flux inversés (RF-IGC).....	70
Figure II-9 : schéma du montage expérimental du craquage du n-hexane.....	72
Figure II-10 : protocole pour l'analyse du craquage du n-hexane.	73
Figure II-11 : schéma du montage expérimental de la transformation de l'éthanol en hydrocarbures.	74
Figure II-12 : programmation de la température de chauffage du four du chromatographe...	75
Figure II-13 : exemple de chromatogramme des produits issus de la transformation de l'éthanol en hydrocarbures.	77
Figure II-14 : exemple de chromatogramme des produits issus du craquage du n-hexane.....	78
Figure III-1 : diffractogrammes de rayons X des zéolithes beta.	79
Figure III-2 : isothermes d'adsorption/désorption de diazote à - 196 °C des zéolithes beta. (décalées pour une meilleure lisibilité).	83
Figure III-3 : spectres infrarouges des bandes de structures (T-O-T) correspondant aux zéolithes beta.	85

Figure III-4 : spectres infrarouges de référence des MC, MC(Si), PC1, PC2, NC, CP811, NE analysés sous vide à 450 °C.	87
Figure III-5 : ratio de l'acidité protonique (expérimentale et théorique) en fonction de la taille des cristaux des zéolithes beta.	90
Figure III-6 : conversion initiales du n-hexane en fonction de l'acidité de Brønsted des zéolithes beta.	92
Figure III-7 : rendements initiaux en fonction des conversions initiales du craquage du n-hexane sur les zéolithes beta.	93
Figure III-8 : rapport des rendements en oléfine sur paraffine en fonction des conversions initiales.	94
Figure III-9 : conversions du n-hexane en fonction du temps de travail pour les zéolithes beta.	95
Figure III-11 : activités résiduelles en fonction du volume poreux total des zéolithes beta. ...	96
Figure III-10 : activités résiduelles en fonction de l'acidité de Brønsted des zéolithes beta. ...	96
Figure III-12 : conversion de l'éthanol sur les zéolithes beta en fonction du temps de travail.	97
Figure III-13 : rendements molaires de C ₂ H ₄ (a), DEE (b) et C ₃₊ (c) en fonction de la conversion de l'éthanol sur les zéolithes beta.	98
Figure IV-1 : coefficients de diffusion théoriques et expérimentaux de l'éthylène dans le diazote en fonction de la température.	103
Figure IV-2 : coefficients de diffusion théoriques et expérimentaux de l'éthylène dans l'hélium en fonction de la température.	104
Figure IV-3 : pentes de la représentation linéaire du profil de concentration B _i en fonction des coefficients de diffusion effectifs théoriques (équation de Fuller-Shettler-Giddings).	105

Figure IV-4 : coefficients de diffusion effectifs des microcristaux.....	105
Figure IV-5 : représentation schématique de la diffusion effective dans les zéolithes en changeant un paramètre à la fois.	106
Figure IV-6 : coefficients de diffusion effectifs des nanocristaux	106
Figure IV-7 : coefficients de diffusion effectifs de zéolithes de taille différentes.	107
Figure IV-8 : coefficient de diffusion de surface en fonction des énergies d'adsorption à faible taux de recouvrement (E_{\max}) pour les zéolithes beta de taille micrométriques.	109
Figure IV-9 : coefficient de diffusion de surface en fonction des énergies d'adsorption à faible taux de recouvrement (E_{\max}) pour les zéolithes beta de taille micrométrique et de différentes acidités.....	109
Figure IV-10 : coefficient de diffusion de surface en fonction des énergies d'adsorption à faible taux de recouvrement (E_{\max}) pour les zéolithes beta de taille nanométrique et de différentes acidités.....	110
Figure IV-11 : coefficient de diffusion de surface en fonction des énergies d'adsorption à taux de recouvrement élevé (E_{\min}) pour les zéolithes beta de taille, morphologie et acidité différentes.	111
Figure IV-12 : coefficient de diffusion de surface en fonction des énergies d'adsorption à faible taux de recouvrement (E_{\max}) pour les zéolithes beta de taille, morphologie et acidité différentes.	112
Figure V-1 : couverture de surface locale en fonction du temps pour les zéolithes MC, MC(Si) et MC(coké).....	114
Figure V-2 : fonction de densité de probabilité normalisée en fonction du temps. Trois niveaux d'interaction de C_2H_4 avec la zéolithe MC ("A", "B", "C") et deux ("D", "E") avec les deux zéolithes non-acides MC(Si) et MC(coké) sont identifiés.....	114

Figure V-3 : energie d'adsorption en fonction des interactions latérales attractives $\beta_{\text{Lat}} > 0$ pour les zéolithes MC, MC(Si) et MC(coké).	116
Figure V-4 : structure calculée pour l'éthylène adsorbé (a), l'état de transition et l'éthoxyde final (c). (adapté de la réf [191]).	117
Figure V-5 : énergie d'adsorption en fonction des interactions latérales attractives $\beta_{\text{Lat}} > 0$ pour les zéolithes beta de mêmes propriétés texturales et d'acidités différentes.	119
Figure V-6 : coefficient des interactions latérales attractives correspondant au minimum d'énergie $\beta_{\text{Lat}}(E_{\text{min}})$ en fonction de l'acidité de Brønsted pour les zéolithes de mêmes propriétés texturales mais d'acidité différente.	119
Figure VI-1 : profil des concentrations de la thermodesorption d'ammoniac pour les zéolithes beta de morphologies différentes.	122
Figure VI-2 : spectres infrarouges des zéolithes beta avant (traits rouges) et après adsorption de l'éthylène à -196 °C.....	126
Figure VI-3 : spectres infrarouges des zéolithes beta avant (traits rouges) et après adsorption du CO à -196 °C.	129
Figure VI-4 : exemple d'une courbe de fonction de densité de probabilité en fonction du temps pour la zéolithe MC.....	130
Figure VI-5 : proportions relatives des sites "A", "B" et "C" en fonction de l'acidité de Brønsted.	131
Figure VI-6 : proposition d'un schéma des interactions de l'éthylène avec les sites "A", "B" et "C" identifiés en RF-IGC avec les zéolithes beta.	132
Figure VI-7 : énergie d'adsorption en fonction du coefficient des interactions latérales attractives $\beta_{\text{Lat}} > 0$ pour les zéolithes beta de tailles, morphologies et acidités différentes. ..	133

Figure VI-8 : coefficient des interactions latérales attractives correspondant aux minimums d'énergie en fonction du nombre de sites (Brönsted + Lewis) rencontrés le long du chemin diffusionnel (DL) pour les zéolithes beta de tailles, morphologies et acidités différentes ... 134

Liste des schémas

Schéma I-1: exemple d'un échange cationique appliqué aux zéolithes	7
Schéma I-2: processus de synthèse hydrothermale de zéolithe.....	10
Schéma III-1 : mécanisme monomoléculaire du craquage du n-hexane sur un site protonique.	94
Schéma III-2 : réactions susceptibles d'avoir lieu lors de la déshydratation de l'éthanol [187].	99
Schéma III-3 : transformations favorisées aux conversions élevées (avant désactivation).	99
Schéma III-4 : transformations favorisées aux faibles conversions (lors de la désactivation).	100

Liste des tableaux

Tableau I-1: production mondiale des zéolithes synthétiques (adaptée de la réf [4]).	8
Tableau I-2: cristallographie des polymorphes de la zéolithe beta [10].	12
Tableau I-3: quelques valeurs de constante d'acidité H_0 pour des acides de Brønsted.	19
Tableau I-4 : formes neutres et cationiques des espèces extra-réseaux [73].	21
Tableau I-5 : techniques de caractérisation courantes des propriétés texturales des zéolithes.	26
Tableau I-6 : techniques de caractérisation courantes des propriétés chimiques des zéolithes.	27
Tableau I-7 : quelques réactions modèles de caractérisation de l'acidité.	34
Tableau I-8 : pourcentage d'erreur de quelques méthodes de calcul des coefficients de diffusion binaires [122].	36
Tableau I-9 : quelques valeurs des volumes molaires de diffusion des gaz vecteurs souvent utilisés.	47
Tableau I-10 : incréments de volume ΔV_x pour le calcul du volume molaire de diffusion selon la méthode de LeBas $V_{m,x}$ en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ [148].	47
Tableau I-11 : quelques équations permettant de calculer la tortuosité.	50
Tableau II-1 : conditions opératoires utilisées lors du craquage du n-hexane.	72
Tableau II-2 : conditions opératoires pour les tests catalytiques de transformation de l'éthanol.	74

Tableau II-3 : caractéristiques des colonnes chromatographiques pour l'analyse de la transformation de l'éthanol.	74
Tableau II-4 : conditions d'analyse chromatographique pour l'analyse de la transformation de l'éthanol.....	75
Tableau III-1: tailles moyennes des cristaux des zéolithes beta, mesurées à partir des clichés MEB.	80
Tableau III-2: clichés MEB et MET des zéolithes beta utilisées.	82
Tableau III-3 : propriétés texturales des zéolithes beta.....	84
Tableau III-4 : propriétés chimiques des zéolithes beta.	86
Tableau III-5 : acidités protoniques calculées théoriquement et mesurées expérimentalement (Brönsted et Lewis) par adsorption de la pyridine à 150°C	89
Tableau III-6 : pourcentage massique du carbone piégé dans la structure zéolithique après 30h de réaction.	100
Tableau V-1 : proportions relatives (et pourcentages d'erreurs) des sites d'adsorption observés lors de l'adsorption de l'éthylène sur MC, MC(Si) et MC(coke).	115
Tableau VI-1 : distributions des sites calculées à partir de la thermodésorption de l'ammoniac.	122
Tableau VI-2 : décalage des bandes infrarouges après adsorption de l'éthylène à -196 °C. .	124
Tableau VI-3 : décalage des bandes infrarouges après adsorption du CO à -196 °C.	127

INTRODUCTION GENERALE

La catalyse hétérogène occupe un secteur majeur de l'industrie chimique. La catalyse, par définition, est un processus permettant l'accélération et/ou la réorientation de la cinétique d'une réaction chimique en utilisant une substance solide, liquide ou gaz appelée catalyseur. Son principal rôle est d'abaisser l'énergie d'activation des réactions sans intervenir dans le bilan matière. Le choix du catalyseur adéquat à chaque réaction dépend de ces propriétés intrinsèques qui lui permettent d'être actif, sélectif et stable dans le temps et aux conditions opératoires.

Les zéolithes sont des matériaux à porosité organisée avec des propriétés acido-basiques intéressantes et peuvent donc être utilisées en catalyse. Elles occupent un rôle important dans l'industrie pétrochimique, notamment dans les réactions de craquage catalytique, isomérisation, alkylation etc. Ces procédés permettent la transformation des hydrocarbures bruts en produits à hautes valeurs ajoutées. Toutefois, comme la plupart des catalyseurs, les zéolithes ont une durée de vie limitée. Les causes de désactivation dépendent de la croissance des molécules de coke au sein de la structure zéolithique. Les pores sont ainsi bloqués et les sites actifs empoisonnés. Les contrôles de la porosité, de l'acidité (force, nombre et localisation) et des conditions opératoires sont donc primordiaux.

Les performances catalytiques des zéolithes dépendent alors de plusieurs paramètres. Par exemple, la hiérarchisation qui consiste à créer une porosité secondaire (mésopores ou macropores) permet généralement d'influer sur l'accessibilité aux sites d'adsorption ainsi que sur la stabilité catalytique.

Toutefois, l'hétérogénéité des surfaces, la taille nanométrique des pores et la nature des adsorbats rendent la compréhension du comportement catalytique des zéolithes parfois très complexe. Les combinaisons des méthodes d'analyse théoriques et pratiques à des conditions opératoires différentes sont donc nécessaires pour comprendre le rôle des différents groupements acides, des effets de confinements, de la diffusion inter et intragranulaire et de la nature des interactions adsorbat/adsorbant mises en jeu.

Ces problématiques seront discutées dans ce manuscrit composé de six chapitres, dans le but d'apporter quelques éléments de réponse. Les méthodes classiques d'analyse combinées aux réactions modèles ainsi qu'à une nouvelle technique de caractérisation, appelée la chromatographie en phase gaz à flux inversés (RF-IGC), sont utilisées pour étudier une série de zéolithe beta de propriétés texturales et chimiques différentes.

Le premier chapitre permettra d'aborder, pour les matériaux zéolithiques, leurs applications et les principales techniques de caractérisation. La chromatographie en phase gaz à flux inversés (RF-IGC) sera ici volontairement développée. En se basant sur une vaste littérature publiée depuis les années cinquante, les phénomènes d'adsorption, de diffusion et d'interactions acide/base seront également abordés.

Ensuite, l'intégralité des procédures expérimentales, et les protocoles de synthèse et de modification des zéolithes seront détaillés dans le **chapitre II**.

Les résultats des caractérisations utilisant les méthodes dites classiques seront présentés dans le **chapitre III**. Ceci concernera principalement les analyses structurales par DRX et microscopie électronique, les mesures de porosité et de surface par adsorption de diazote et les acidités de Brønsted et de Lewis par thermodésorption de la pyridine suivie par infrarouge. Le comportement catalytique des matériaux est suivi par deux réactions modèles sensibles aux propriétés texturales et acides : la transformation de l'éthanol et le craquage du n-hexane respectivement. Activité, sélectivité et stabilité feront donc l'objet d'une étude comparative.

La chromatographie en phase gaz à flux inversés (RF-IGC) est une technique dynamique de caractérisation temporelle qui opère en régime dynamique. Elle permet de mesurer des coefficients de diffusion ainsi que des paramètres physicochimiques tels que la couverture de surface locale, les énergies d'adsorption et les coefficients d'interactions latérales. Elle sera utilisée dans le quatrième chapitre pour étudier l'impact de la porosité, de l'acidité et de la taille des cristaux sur la diffusion de l'éthylène (produit primaire de transformation de l'éthanol) à 70°C. Le choix de cette molécule sonde permet d'établir une corrélation avec le comportement catalytique des zéolithes, notamment lors de la réaction de transformation de l'éthanol.

La caractérisation des zéolithes par la chromatographie en phase gaz à flux inversés est largement inexploitée dans la littérature. Le **chapitre V** sera donc consacré dans un premier temps à noter l'impact de la présence de la porosité et de l'acidité dans des zéolithes de grande taille de cristaux (non-hiérarchisées exemptes de défauts) en RF-IGC. L'influence de la variation de l'acidité principale des zéolithes (acidité de Brønsted) sur les interactions latérales sera ensuite étudiée.

Enfin, le **chapitre VI** traite l'impact de la variation et de la taille et la morphologie des cristaux sur la réactivité des zéolithes et les interactions adsorbat/adsorbant mises en jeu. Dans un premier temps la distribution globale des sites d'adsorption sera déterminée par thermodésorption d'ammoniac. Ensuite, la réactivité des différents groupements hydroxyles

sera caractérisée par adsorption de molécules faiblement basiques (le monoxyde de carbone et l'éthylène) à basse température. Enfin, la distribution des sites d'adsorption et les interactions latérales obtenues à l'aide de la chromatographie en phase gaz à flux inversés (RF-IGC) seront corrélées aux résultats des caractérisations classiques

Chapitre I : Etat de l'art

I.1- Les matériaux poreux

Les matériaux poreux suscitent actuellement un réel intérêt pour leur vaste domaine d'application. Cet engouement n'est pas né du hasard, il est dû à leur grande surface et leur réactivité souvent exaltée. Ces propriétés leur permettent d'être utilisés comme adsorbants, catalyseurs, purificateurs etc.

La porosité peut être organisée ou désorganisée, large ou étroite selon la nature des matériaux et les domaines d'applications. L'élaboration de nouveaux matériaux poreux a connu une croissance importante dans les 50 dernières années. Des structures microporeuses aux assemblages macroporeux en passant par des matériaux hiérarchisés, de nombreuses morphologies ont été synthétisées. Ces matériaux sont généralement classés par taille moyenne des pores selon l'échelle illustrée de la **figure I-1**.

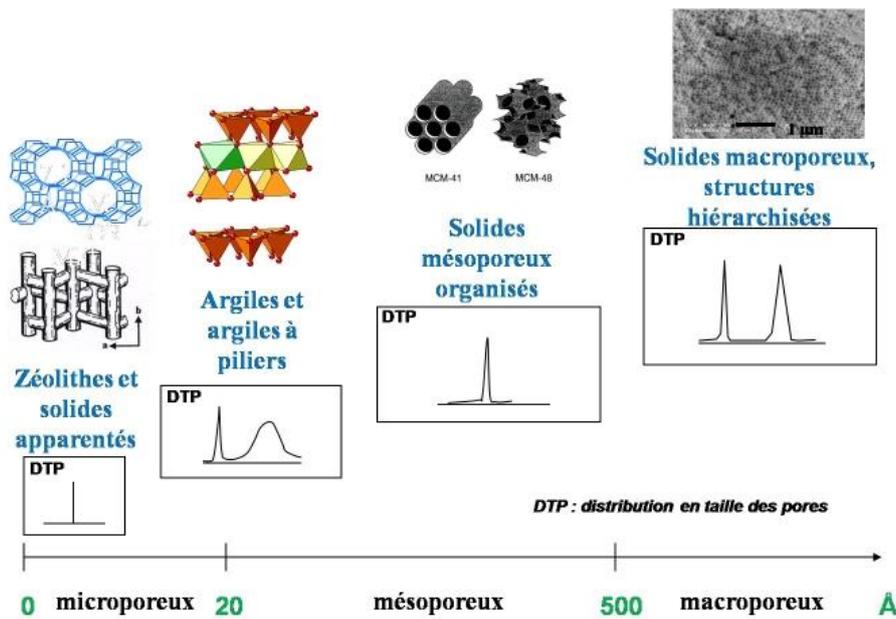


Figure I-1 : échelle de porosité des matériaux.

Les matériaux à porosité contrôlée tels que les zéolithes et les solides apparentés sont particulièrement intéressants pour la catalyse hétérogène. En plus d'être utilisés comme tamis moléculaires pour orienter la sélectivité des réactions, ils peuvent être fonctionnalisés et utilisés directement comme catalyseurs massiques ou même comme supports d'imprégnation pour des fonctions métalliques et oxydes (catalyse bifonctionnelle).

I.2- Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés qui se présentent dans la nature sous différentes formes cristallographiques. De nombreuses structures similaires ont également été synthétisées dans le but d'obtenir une structure cristalline plus organisée et exempte d'impuretés. Cette structure résulte de l'empilement tridimensionnel de deux types de tétraèdres TO_4 et TO_4^- (les deux atomes T étant principalement le silicium et l'aluminium) interconnectés par des atomes d'oxygène communs (**figure I-2**) :

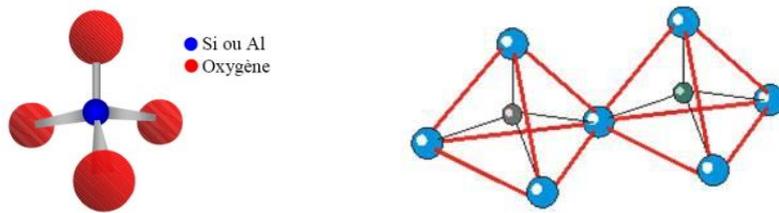


Figure I-2 : tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- .

Les zéolithes sont classées dans la catégorie des matériaux microporeux. Cette porosité peut être mono, bi ou tridimensionnel selon l'arrangement des groupements TO_4 dans l'espace. Ils créent des cavités reliées entre elles par des fenêtres ou des systèmes de canaux de taille inférieure à 1 nm. Les tailles des ouvertures de pores varient donc selon le type de zéolithe. Elles sont classées en quatre catégories [1] :

- Les zéolithes à petits pores : ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm.
- Les zéolithes de taille de pores intermédiaires : ouvertures à 10 atomes T, diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm.
- Les zéolithes à large pores : ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm.
- Les zéolithes à très large pores : ouvertures à ≥ 14 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm.

Les zéolithes possèdent la formule chimique $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y(H_2O)_z$. M est un cation échangeable de valence n, et z le nombre de molécule d'eau d'hydratation. Cette eau peut être libérée par simple chauffage et réadsorbée dès la mise en contact avec une atmosphère humide, d'où le nom « zéolithe » qui signifie littéralement en grec : pierre (*lithos*) qui bout (*zeo*). Le squelette zéolithique est principalement formé d'atomes de silicium. Les atomes d'aluminium quant à eux sont distribués aléatoirement dans le réseau en respectant la règle de Löwenstein [2] où le nombre d'atomes d'aluminium peut être au maximum égal au nombre d'atomes de

silicium. En raison des répulsions des charges négatives des tétraèdres AlO_4^- directement reliés, deux atomes d'aluminium ne peuvent donc pas être connectés par un atome d'oxygène.

Les charges négatives caractéristiques des tétraèdres AlO_4^- sont compensées par des cations échangeables situés dans les cages ou dans les canaux des zéolithes. Le choix du cation compensateur dépend de l'application désirée. Ils peuvent être : alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, des ions ammonium ou bien des protons dans la plupart des cas en catalyse acide. C'est justement dans cette discipline que l'utilisation des zéolithes représente aujourd'hui plus de 90% des catalyseurs. Elles remplacent par ailleurs peu à peu les solutions acides corrosives et polluantes encore très utilisées en chimie fine.

Il est parfois nécessaire de réaliser plusieurs échanges cationiques avant d'obtenir une zéolithe acide (protonée). Par exemple, dans le cas des synthèses industrielles, les cations Na^+ sont généralement les cations de compensation. Dans ce cas, il est obligatoire de passer par un échange $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ suivie d'une calcination sous air (400 - 600 °C) pour éliminer l'ammoniac gazeux et obtenir ainsi une zéolithe protonique (**schéma I.1**).

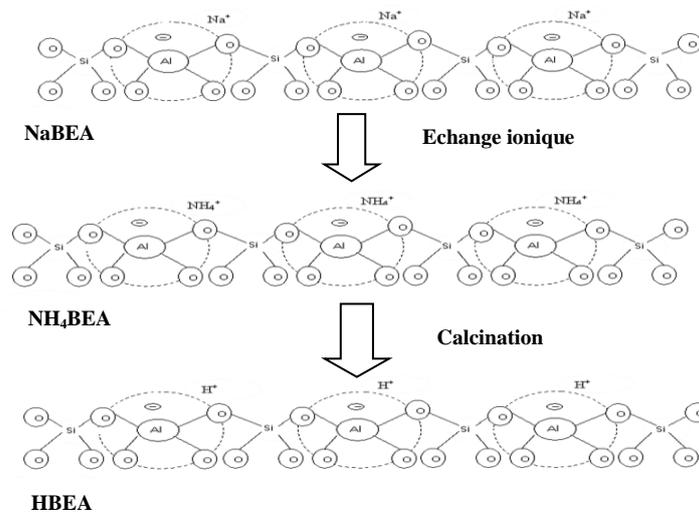


Schéma I-1: exemple d'un échange cationique appliqué aux zéolithes.

Dans certain cas, la procédure inverse peut être utile. Il s'agit d'un procédé de rétro-échange pour diminuer l'acidité protonique d'une zéolithe. Dans ce cas, les protons sont remplacés par des cations compensateurs tels que le cation sodium.

Il est donc évident que la concentration en site protonique dépend du nombre d'atome d'aluminium en position d'échange (AlO_4^-). Ces derniers se trouvent principalement dans le réseau zéolithique. En effet, les rapports Si/Al de charpente sont souvent utilisés comme une

première lecture de l'acidité apparente des zéolithes. Ils peuvent aussi être révélateurs de certaines propriétés physicochimiques. Par exemple, un rapport Si/Al élevé est souvent significatif d'une bonne stabilité hydrothermale et d'un caractère hydrophobe élevé.

En fait, l'appellation « zéolithe » ne se restreint plus seulement aux aluminosilicates. Elle concerne tout matériau microporeux à base de silice. L'aluminium peut être totalement ou partiellement substitué par d'autres métaux tels que le galium, le fer, le germanium, etc. Ce changement de propriétés, surtout chimiques, peut avoir un impact sur la nature et la force des sites d'adsorption en plus des propriétés d'oxydoréduction acquises.

La porosité et la multifonctionnalité chimique des zéolithes sont donc les principales raisons de leur intérêt industriel. Le **tableau I-1** représente quelques chiffres de la production et de l'utilisation mondiale de zéolithes synthétiques et naturelles entre 2001 et 2004.

Tableau I-1: production mondiale des zéolithes synthétiques (adaptée de la réf [4]).

Production mondiale des zéolithes synthétiques (kT)	2001	2004	Part de marché 2004 (%)		Croissance (%)
			Volume	Valeur	
Détergents	1188	1325	78,2	54	11,5
Catalyse	184	241	14,2	27	30,9
Adsorbants	92	126	7,4	17	36,9
Total	1464	1692			

En tonnage, une grande partie de la production mondiale des zéolithes synthétiques est utilisée en remplacement des polyphosphates de sodium dans les lessives (détergents). Elle représente une part importante du marché économique (54 %). Par contre, celui qui concerne l'utilisation des zéolithes comme catalyseurs est estimé à 27 % pour seulement 14,2 % en volume. Ceci indique qu'en moyenne, les catalyseurs à base de zéolithe sont utilisés pour des applications de plus grande valeur ajoutée avec en plus des taux de croissance d'environ 30,9 % en 3 ans (**tableau I-1**). En 2010, La production annuelle mondiale de catalyseurs zéolithiques dépasse les 4 millions de tonnes et mobilise un marché de près de 2 milliards d'euros. Ils jouent un rôle clé dans le raffinage du pétrole, notamment dans le procédé de craquage catalytique « FCC : Fluid Catalytic Cracking » [3] (95% de la consommation mondiale) ainsi que l'hydrocraquage « HDC » [4] où la zéolithe de type Y de la famille FAU est très efficace [5]. D'autres structures zéolithiques telles que la AEL, BEA, FER, LTL, MFI, MOR, MWW, TON [4], [6], [7] sont utilisées en vue de leur importance commerciale majeure

dans des applications catalytiques. Le nombre de structures zéolithiques commercialisables reste cependant faible. Elles sont sélectionnées en fonction de la taille des pores qui doit être similaire à celle des molécules organiques usuelles et aux propriétés acides désirées. Comme tout catalyseur, le principal problème rencontré lors de l'utilisation des zéolithes est leur désactivation pratiquement inévitable. Elle se fait par le blocage des pores par des dépôts carbonés ou/et par empoisonnement de sites acides [8], [9]. La cause de la désactivation n'est pas souvent clairement expliquée, elle peut être due aux conditions opératoires, une forte adsorption, un chemin diffusionnel très long etc. De plus, la taille nanométrique des pores et la complexité de l'acidité rendent leur caractérisation difficile. Pour ces raisons, il est indispensable de trouver des outils de caractérisations qui permettent de définir le chemin diffusionnel et la nature des sites d'adsorption impliqués dans chaque réaction chimique. Ceci permettra d'apporter les améliorations nécessaires à la structure poreuse et aux fonctions acides pour une meilleure application et une durée de vie plus longue.

I.2.1- Généralités sur la synthèse hydrothermale des zéolithes

Il existe aujourd'hui une cinquantaine de zéolithes naturelles identifiées. Toutefois, en plus de leur porosité parfois désorganisée, ces zéolithes sont très rarement pures. Ces inconvénients les excluent de certaines applications industrielles. Tout l'intérêt est donc porté sur les zéolithes synthétiques avec environ 230 types différents [10].

La première synthèse a été réalisée par R.M. Barrer dans les années 1940 [11] en utilisant la voie hydrothermale. Dans un milieu très alcalin, à haute température ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) et pression ($> 100\text{ bars}$), cette voie permet la reproduction d'une grande partie des zéolithes naturelles telles que la FAU type X avec des durées de cristallisation de l'ordre du jour. Ceci fut le point de départ dans le monde de la synthèse de ces matériaux, car quelques années plus tard, des nouvelles zéolithes sans équivalents naturels ont été synthétisées dans des conditions plus douces (environ 100°C et pression autogène). Il s'agit de la zéolithe LTA (Linde type A), synthétisée par Milton en 1953 [12]. Seuls les faibles rapports Si/Al compris entre 1 et 5 furent obtenus. Ce n'est qu'en 1961 que Barrer et Denny [13] réalisèrent des synthèses permettant d'obtenir des rapports Si/Al élevés. Ceci a été rendu possible par l'introduction d'agents structurants organiques azotés (amines, ammoniums quaternaires...) dans le milieu de synthèse. Selon leur taille, l'édifice minéral se construit autour et forme la charpente zéolithique. L'agent structurant est ensuite éliminé par calcination laissant place à la porosité zéolithique. Grâce à cette découverte, de multiples structures zéolithiques de porosité et de rapport Si/Al variés ont été, et sont encore synthétisées. Par exemple, les zéolithes étudiées lors de ce travail ont été

synthétisés dans l'ordre chronologique suivant : en 1967, Wadlinger et al. [14] ont réussi à synthétiser une large gamme de zéolithe beta de rapport Si/Al élevés ($6 < \text{Si/Al} < 250$). Deux ans plus tard, la fameuse zéolithe ZSM-5 (type structural MFI) a été obtenue par Argauer et al. [15]. Synthétisée à des températures plus élevées ($> 100^\circ\text{C}$), cette zéolithe est connue pour sa résistance aux conditions opératoires et par sa teneur élevée en silicium (rapports Si/Al élevés). En partant de ce constat, Flanigen et al. [16] ont synthétisé la version purement silicique de la ZSM-5 (la silicalite-1) une dizaine d'années plus tard. Par la suite de nombreuses structures totalement siliciques ont été découvertes. La première zéolithe Beta purement silicique, parfaitement cristallisée a été obtenue en 1996 par Cambor et al. [17]. Ces matériaux possèdent des caractéristiques très importantes [18]; une forte stabilité thermique et un caractère hydrophobe dues aux teneurs élevées de silicium et leurs charges neutres en l'absence d'aluminium (TO_4^-). Cela fait de ces matériaux des organophiles à haute capacité de stockage, propriété très intéressante industriellement.

Tous les processus de synthèse hydrothermale de zéolithe suivent les étapes représentées dans le **schéma I-2** : une gélification du mélange ($\text{Si} + \text{Al} + \text{H}_2\text{O} + \text{agent structurant}$) suivie d'un vieillissement à température ambiante puis d'une période de croissance.

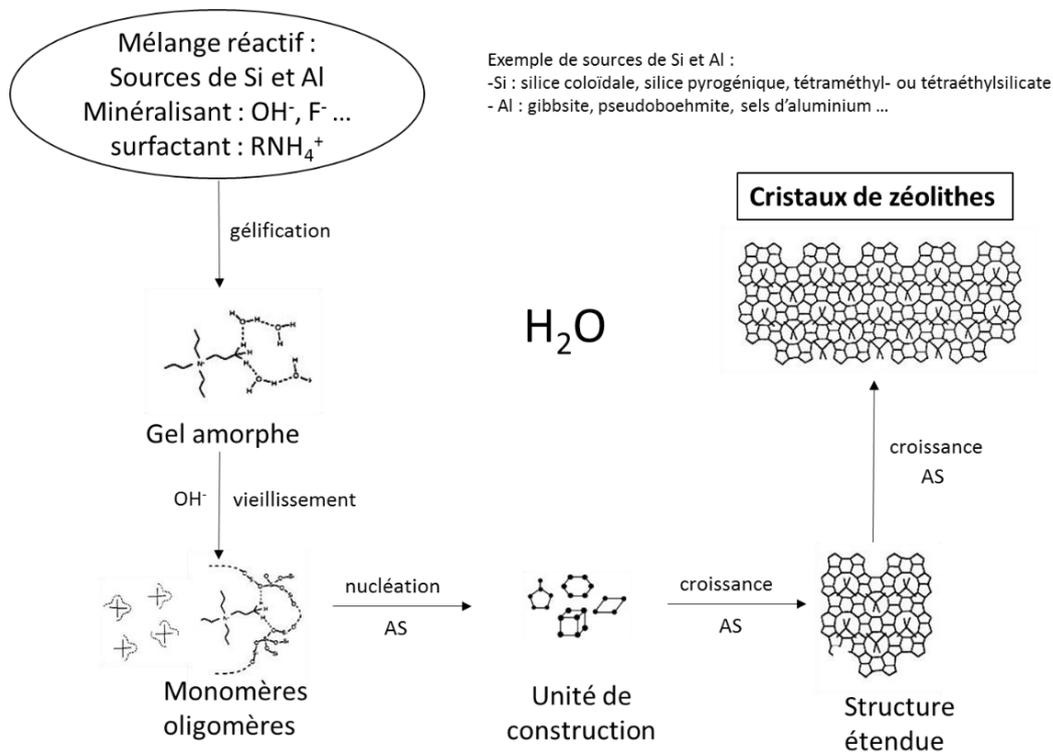


Schéma I-2: processus de synthèse hydrothermale de zéolithe.

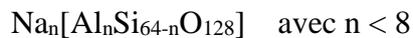
Plus en détails, dans un milieu alcalin super saturé, des sources d'aluminium et de silicium sont mélangées en présence de molécules d'eau pour obtenir un hydrogel aluminosilicaté. Un agent structurant organique et un cation compensateur sont ajoutés au mélange. Le vieillissement de ce gel à température ambiante (ou légèrement supérieure) permet la formation de mono et d'oligomères. Ces unités se combinent en milieu saturé lors de la phase de germination (ou nucléation) pour former les premiers cristaux zéolithiques. Cette étape peut être accélérée en augmentant la température (loi d'Arrhenius).

Les conditions de synthèse (concentration des mélanges, température, temps de vieillissement...) et la nature de l'agent structurant déterminent donc la taille et la morphologie des cristaux zéolithiques ainsi que la taille d'ouverture des pores (donc le type de zéolithe).

I.2.2- Zéolithe beta et MFI

I.2.2.a) La zéolithe de type beta

La zéolithe *BEA (ou beta) est une structure purement synthétique, son équivalent naturelle étant la Tschernichite [19]. Sa formule générale dans sa forme déshydratée est la suivante :



Cette zéolithe est caractérisée par sa structure complexe désordonnée qui n'a été élucidée qu'en 1988 [20]. Elle est formée par l'intercroissance tridimensionnelles de deux phases zéolithiques très ouvertes (15,3 éléments T/1000 Å³) appelé polymorphe A et B [20], [21]. Leurs empilements fait apparaître deux sous-systèmes de pores formés de cycles à 12 tétraèdres. Le premier est décrit par deux canaux bidimensionnels orthogonaux parallèles à l'axe [100] (canaux linéaires d'un diamètre d'environ 0,66 x 0,67 nm) dont l'interconnexion permet la création du deuxième sous-système sous forme de canaux tortueux monodimensionnels parallèles à l'axe [100] d'un diamètre d'ouverture de pores d'environ 0,55 x 0,56 nm (**figure I-3**) [10].

Un troisième polymorphe monoclinique correspondant à la zéolithe beta, dénommé C a récemment été proposé par Corma et al. [22] (**figure I-4**). Les différents polymorphes susceptibles d'exister dans la zéolithe beta ainsi que leurs paramètres de cristallinité sont représentés dans le **tableau I-2**.

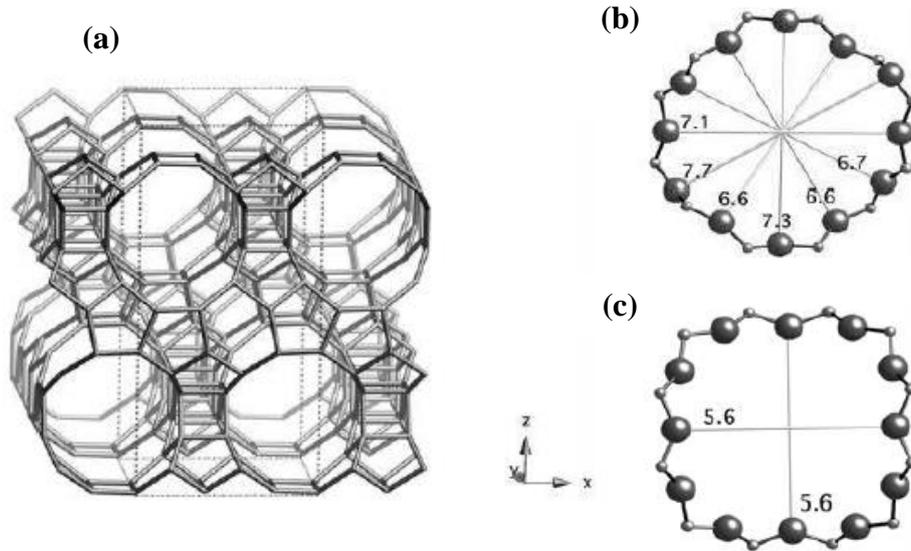


Figure I-3 : structure de la zéolithe beta: vue [010] (a), <100> (b) et [001] (c) et tailles des ouvertures des canaux à 12 atomes [1].

Tableau I-2: cristallographie des polymorphes de la zéolithe beta [10].

Polymorphe	Type de canaux à 12 MR	Groupe d'espace	Paramètres de la maille cristalline
A (BEA)	2 linéaires, 1 sinusoïdal	P4 ₁ 22 ou P4 ₃ 22	a = b = 1,26 nm ; c = 2,64 nm
B	2 linéaires, 1 sinusoïdal	C2/c	a = b = 1,79 nm ; c = 1,43 nm ; β = 114,8°
C _N (BEC)	3 linéaires	P42/mmc	a = b = 1,28 nm ; c = 1,30 nm
C _H	2 linéaires, 1 sinusoïdal	P2/c	a = b = 1,25 nm ; c = 2,76 nm ; β = 107,5°
D _N	3 linéaires	P2/m	a = b = 1,28 nm ; c = 1,38 nm ; β = 108,4°

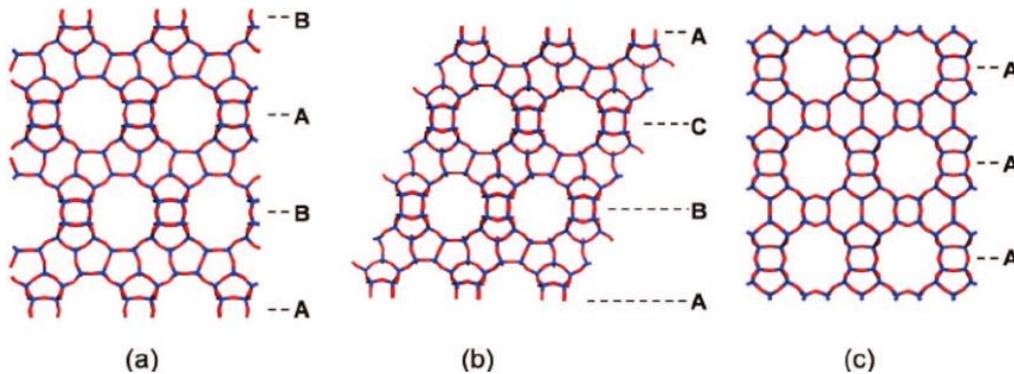


Figure I-4 : polymorphes de la zéolithe beta A (ABAB...) (a), B (ABCABC...) (b) et C (AA...) (c) [22].

Les domaines d'application industrielles de la zéolite beta sont nombreux, notamment dans l'alkylation de molécules de grandes tailles telles que la réaction d'alkylation du benzène par de l'éthylène ou du propène (production du cumène [23], [24]) ou de l'isobutane par 2-butène [25] etc. Cette zéolite est aussi utilisée dans la synthèse sélective de divers produits organiques tels le p-acetylanisole par acétylation de l'anisole avec de l'anhydride acétique [26], [27].

I.2.2.b) La zéolithe de type MFI

Acronyme de Mobil type Five [28], la zéolithe de type MFI a été synthétisée et commercialisée par la société Mobil Oil sous son nom d'abréviation ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil). La structure de cette zéolithe est formée par un réseau tridimensionnel qui résulte de l'interconnexion de deux sous-systèmes de pores formés de cycles à 10 tétraèdres. Il s'agit de canaux droits ($0,53 \times 0,56$ nm) et sinusoidaux ($0,51 \times 0,55$ nm) (**figure I-5**) liés perpendiculairement et générant des intersections avec des diamètres de 8,9 nm. La zéolithe a une teneur élevée en silicium et faible en aluminium qui, par conséquent, rend sa structure hydrophobe.

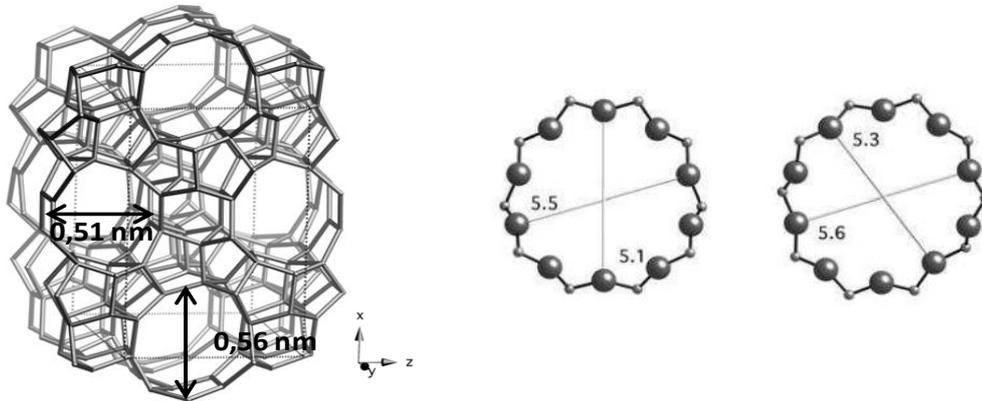


Figure I-5 : structure de la zéolithe « Mobil Five » (MFI)

$$\{ [100] 10 5,1 \times 5,5 ; [010] 10 5,3 \times 5,6 \}^{***} [1].$$

La ZSM-5 fait partie des cinq zéolithes les plus utilisées dans le milieu industriel, le « big five » : FAU, MOR, BEA, FER, ZSM-5. Grâce à sa taille de pore intermédiaire, cette zéolithe est très utilisée dans des réactions demandant une forte sélectivité de forme telle que l'isomérisation des xylènes. En raison de sa stabilité thermique (jusqu'à 1000 °C) et de sa résistance au cokage la zéolithe ZSM-5 est utilisée comme catalyseur dans de nombreux procédés industriels comme la transformation du méthanol en essence/oléfines (*Methanol To Gasoline/Olefins ou MTG/O*) [29], [30] ou le craquage catalytique (*Fuel Catalytic Cracking, FCC*) [31] si elle est associée à la zéolithe Y.

I.2.3- Quelques applications des zéolithes selon leurs types

Les zéolithes représentent aujourd'hui les catalyseurs les plus utilisés en pétrochimie. De nombreux procédés tels que l'hydroisomérisation, le craquage catalytiques, l'oligomérisation... font intervenir des catalyseurs zéolithiques de type et de morphologies différentes. Quelques exemples sont donnés à la **figure I-6** sous forme d'un tableau extrait d'un brevet déposé en 2000 par Gary David Mohr et al. [32].

Zeolite Bound Zeolite Catalyst	Core		Binder		Use
	Structure Type	Zeolite	Structure Type	Zeolite	
A	MFI	ZSM-5	MEL MFI	Silicalite 2 Silicalite	Disproportionation of Toluene
B	MFI and FAU	ZSM-5 and Zeolite Y	MEL	Silicalite 2	Cracking/isomerization
C	MFI and BEA	ZSM-5 and Beta	MFI	Silicalite	Xylenes Isomerization and ethyl benzene dealkylation
D	MEL and MOR	ZSM-11 and mordenite	MFI	Silicalite	Xylenes Isomerization and ethyl benzene dealkylation
E	MFI and KFI	ZSM-5 and ZK-5	MEL	ZSM-11	Cracking
F	MFI and KFI	ZSM-5 and ZK-5	MTW	ZSM-12	Cracking
G	MFI	ZSM-5	TON and MFI	ZSM-22 and ZSM-5	Oligomerization
H	MFS	ZSM-57	TON and MFI	ZSM-22, and ZSM-5	Oligomerization
I	VFI, and FAU	VPI-5, and Zeolite Y	MTW	ZSM-12	Oligomerization
J	BEA and MFI	Beta, and ZSM-5	FER	ZSM-35	Cracking
K	FAU	Zeolite Y	MTT and MFI	ZSM-23 and ZSM-5	Cracking
L	TON and MFI	ZSM-22 and ZSM-5	MFI	Silicalite	Disproportionation of Toluene
M	FAU, MFI, and KFI	Zeolite Y, ZSM-5, and ZK-5	MEL	ZSM-11	Cracking
N	LTL and FAU	Zeolite L and Zeolite Y	FAU	Zeolite Y	Reforming
O	MFI and MEL	Silicalite and Silicalite 2	MEL	Silicalite 2	Isomerization
P	MOR and MFI	Mordenite and ZSM-5	MFI	Silicalite	Disproportionation of Toluene
Q	BEA and MEL	Beta and ZSM-11	MFI	Silicalite	Disproportionation of Toluene
R	BEA, MEL, and MFI	Beta, ZSM-11, and	MEL and MFI	Silicalite 2 and	Disproportionation of Toluene

Figure I-6 : principaux procédés industriels impliquant des zéolithes selon leurs structures [32].

I.2.4- La hiérarchisation des zéolithes

Bien qu'elles soient classées dans la catégorie des matériaux microporeux, la taille des pores des zéolithes peut varier des nanopores, jusqu'au méso voire macropores. En effet, pour remédier aux problèmes de désactivation et d'accessibilité, plusieurs recherches ont été menées dans le but d'augmenter la porosité des zéolithes. Le processus s'appelle la hiérarchisation et consiste à créer une porosité secondaire intra ou inter-particulaire. Chaque type de zéolithe peut donc en engendrer plusieurs de porosité différente.

La hiérarchisation peut être réalisée par voie constructive (bottom-up) ou destructive (top-down) comme schématisé à la **figure I-7**.

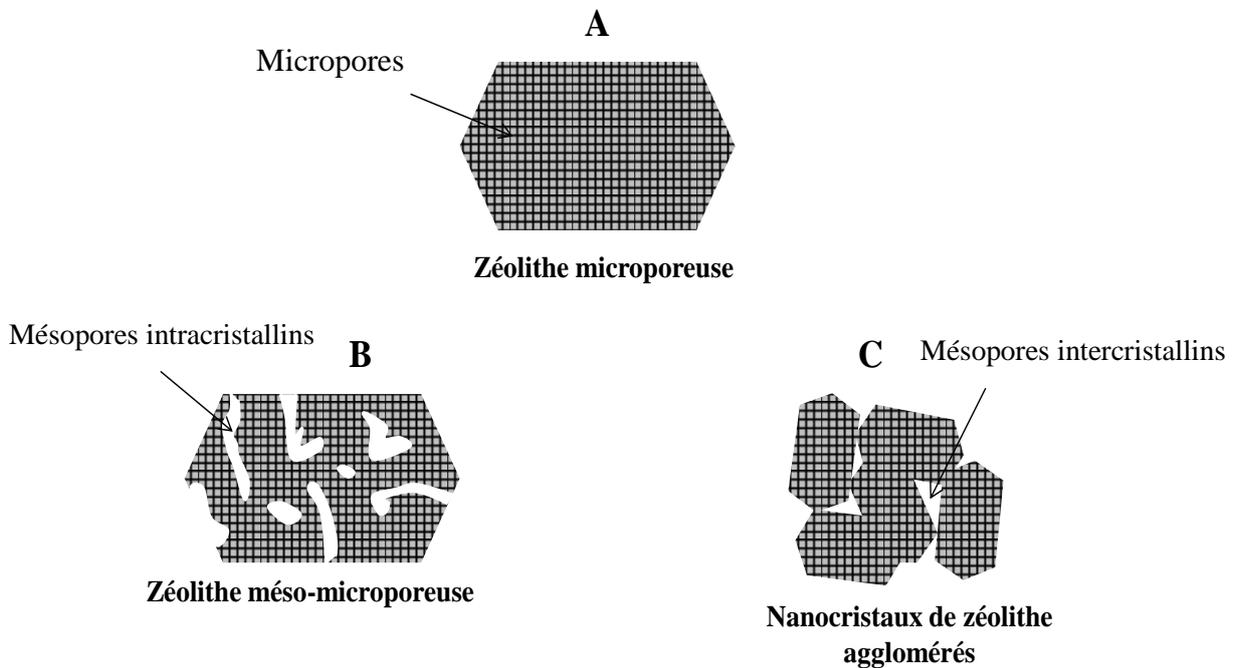


Figure I-7 : approches de hiérarchisation des zéolithes : « top-down » B et « bottom-up » C.

I.2.4.a) Approche dite « bottom-up »

Il s'agit de contrôler la taille des cristaux lors de la synthèse. Dans la plupart des cas la diminution de la taille des cristaux conduit à une agglomération permettant la création de porosité secondaire inter-particulaire et une forte augmentation de la surface externe. L'obtention de ce type de matériau est possible en modifiant les conditions de synthèse ou en utilisant des inhibiteurs de croissance. Par exemple, des cristaux de tailles nanométriques ($< 1 \mu\text{m}$) peuvent être obtenus à partir de solution claires. Cette méthode nécessite l'utilisation de grandes quantités d'agent structurant (hydroxyde d'alkylammonium) et d'eau [33], [34]. L'énergie d'activation de la croissance cristalline étant souvent élevée [35], la synthèse à basse

température (entre 20 et 170°C) est recommandée pour l'inhibition de croissance. Cette méthode a permis la synthèse de plusieurs types de zéolithe de taille nanométrique telles que FAU [36], MFI [37], *BEA [38] etc.

La variation des rapports molaires du mélange réactionnel (par augmentation de l'alcalinité du gel), de la température (en la diminuant), du temps de vieillissement ainsi que de la nature de l'agent structurant peuvent aussi limiter la croissance des cristaux. Par exemple, l'augmentation du temps de vieillissement se traduit par une augmentation du nombre de germes (quantité de nucléus). Ces derniers sont considérés comme des centres de croissance [39]. Leur forte présence permet d'inhiber la croissance de la taille des cristaux [40], [41].

Plus récemment, d'autres méthodes sont développées comme l'utilisation de modificateurs de croissances organiques reposant sur des composés azotés linéaires « spermines » [42]. Même si elle a permis la diminution de la taille des cristaux d'environ deux à trois fois, il reste tout de même difficile d'obtenir des cristaux de taille inférieure à 100 nm.

Une deuxième approche a été récemment utilisée par l'équipe coréenne de Ryoo. Une large gamme d'agents structurants bifonctionnels a été préparée. Souvent de nature amphiphiles, Ceux-ci sont composés de plusieurs fonctions hydrophiles structurantes reliées entre elles par des chaînes d'alcane linéaires comportant entre 10 et 30 atomes de carbone (partie hydrophobe). La taille de la fonction structurante ainsi que la longueur des chaînes carbonées permettent d'obtenir des mésopores organisés séparant des murs zéolithiques fins. La partie hydrophobe (chaîne alkyle) permet la micellisation du système réactionnel et bloque ainsi toute croissance selon l'axe y pendant que la taille de la partie hydrophile détermine l'épaisseur des espaces intrastructuraux (mésopores réguliers). Plusieurs morphologies (nanoéponges, nanofeuillets) de zéolithes *BEA, MFI... ont été ainsi obtenues [43]–[45].

I.2.4.b) Approche dite « top-down »

Cette approche consiste à créer une porosité secondaire au sein d'un cristal par des techniques de traitements post-synthèses. Ceci consiste à désaluminer ou désilicer une partie de la structure zéolithique.

La désalumination est souvent réalisée par un traitement acide (en utilisant généralement un acide fort tel que : HCl, H₂SO₄ etc.) [46], [47] ou par un traitement hydrothermique sous vapeur d'eau à haute température (< 500 °C) (processus appelé steaming en anglais) [48], [49]. Depuis quelques années, la désalumination est aussi réalisée par irradiation micro-onde [50], [51]. Cette approche peut être intéressante d'un point de vue économique.

La désilication quant à elle consiste en un traitement basique (en utilisant une base forte telle que : NaOH) [52], [53]. L'acidité de la zéolithe n'est alors pas fortement modifiée.

Bien que ces traitements permettent d'améliorer les propriétés catalytiques telles que la sélectivité et la stabilité des zéolithes [53]–[55], l'utilisation de ces techniques de post-synthèse n'est pas sans conséquence sur la charpente zéolithique. En effet, plusieurs espèces intra et extra réseaux parfois nocives peuvent en résulter. Par exemple, des nids hydroxyles peuvent se former au sein de la structure suite à un traitement acide ou des aluminiums extra-réseaux suite à un traitement basique etc. Ces espèces peuvent parfois favoriser la formation et la croissance des molécules désactivantes (coke). De plus, un traitement avec un acide ou une base forte peut même entraîner l'effondrement total de la charpente zéolithique. Il est donc indispensable de maîtriser les conditions opératoires pour obtenir les propriétés désirées. Quelques astuces de synthèse sont communément utilisées comme l'utilisation d'agent structurant lors de la post-synthèse ou la combinaison de deux traitements, en suivant un traitement basique par un lavage acide doux pour éliminer les espèces non désirées par exemple.

Chacune de ces approches permet plus ou moins d'améliorer les performances catalytiques et de raccourcir le chemin diffusionnel. La création de mésopores voire de macropores et l'augmentation de surface externe a montré son efficacité dans plusieurs applications industrielles telles que la transformation du méthanol (MTO) [55]. En effet la désorption d'espèces carbonées est favorisée, ce qui a ouvert des perspectives sur les recherches impliquant la catalyse en bouche de pores [56], [57]. Cependant, ces techniques ne sont pas dépourvues de défauts : si l'approche destructive « top-down » provoque l'apparition d'espèces non désirées, l'approche constructive « bottom-up » reste assez coûteuse et plus difficilement réalisable. De plus, la double (voire triple) porosité, la modification de l'environnement des sites et la création d'espèces extra et intra-structure rend la caractérisation de ce type de matériaux très compliquée. Ces avancées doivent donc être accompagnées d'un développement conséquent des techniques de caractérisation.

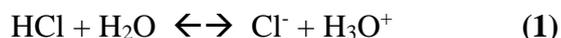
I.2.5- Acidité : des superacides aux matériaux zéolithiques

Les propriétés intéressantes des zéolithes ne résident pas uniquement dans leur porosité contrôlée. La protonation de la structure fait apparaître différents groupements hydroxyles responsables de l'acidité de ces matériaux ce qui a fait d'eux des catalyseurs acides de choix pour les procédés de raffinage pétrochimique [58]. L'acidité est donc un paramètre aussi important que la porosité des zéolithes. Elle peut toutefois avoir un rôle paradoxal en

augmentant l'activité catalytique des matériaux mais pouvant favoriser les réactions successives responsables de croissance des molécules organiques au sein de la structure zéolithique et entraîner sa désactivation. De plus, des sites très forts peuvent favoriser les fortes adsorptions et conduire à un ralentissement de la diffusion des réactifs et des produits réactionnels et même à l'empoisonnement des sites actifs. Pour ces raisons, il est important d'avoir une parfaite connaissance de l'acidité de ces matériaux.

I.2.5.a) Notions générales sur l'acidité

La notion de l'acidité a été introduite dans les années 1880 par Arrhenius. Sa théorie acide-base définissait la dissociation ionique des acides minéraux dans l'eau. Il définit un acide comme toute espèce capable de libérer un ion H^+ et une base, une entité capable de libérer un ion OH^- . Deux extensions généralisant la théorie d'Arrhenius ont été apportées par Brønsted [59] et Lewis [60] en 1921 et 1928 respectivement. J.N. Brønsted et Borry définirent les réactions acido-basiques comme un système non-indépendant où l'acide est un donneur de proton à un accepteur qui est une base de Brønsted. Quelques années plus tard, G.N. Lewis l'applique aux transferts d'électrons. Un acide de Lewis est donc une entité capable d'accepter des électrons et une base celle capable de céder des électrons. Un exemple assez simple est souvent donné pour illustrer l'équilibre acido-basique. Celui de l'acide chlorhydrique (1) ou de l'acide sulfurique (2) et de l'eau :



En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique se comportent comme un acide de Brønsted en cédant un ou plusieurs protons à l'eau qui joue le rôle d'une base de Brønsted et forme ainsi l'ion hydroxonium. La concentration de ce dernier est déterminante de la force acide du donneur de proton. Elle permet de calculer le potentiel hydrogène de la solution qui est l'unité de mesure de l'acidité ($pH = -\log [H_3O^+]$). Ce paramètre a été introduit en 1893 par le chimiste danois Søren Sørensen. Plus un acide est fort plus sa dissociation en solution est rapide et complète. En 1968 Gillespie [61] a introduit le terme « superacide » définissant tout milieu plus acide que l'acide sulfurique à 100 % [65], [66].

Une technique de mesure de l'acidité dédiée aux superacides a été développée par Hammett en 1928 [64]. Elle est basée sur la protonation de molécules faiblement basiques qui servent d'indicateurs (notés B) suivie en spectroscopie RMN. Une constante d'acidité H_0

spécifique à chaque système est donc calculée en utilisant l'équation I.1. Plus elle est élevée plus l'acide est fort :

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log [BH^+ / B] \quad (\text{Eq I.1})$$

Avec pK_{BH^+} : un indicateur de basicité connu.

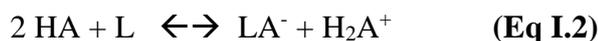
Quelques valeurs des constantes d'acidités obtenues par Hammett avec une série d'anilines pour des systèmes plus ou moins acides sont représentées dans le **tableau I-3**. Le superacide le plus fort existant aujourd'hui reste l'acide fluoroantimonique avec une constante de Hammett de -28.

Tableau I-3: quelques valeurs de constante d'acidité H_0 pour des acides de Brönsted.

Système acide	Constante d'acidité H_0
H ₂ O-H ₂ SO ₄	-12,0 [65]
CF ₃ SO ₃ H	-14,1 [66]
HSO ₃ F	-15,0 [66]

Cette technique a été utilisée par Hall et al. [68] pour déterminer l'acidité des zéolithes. La constante de Hammett variait de -13,7 et -12,4 pour des zéolithes de type Mordenite (MOR). Ces valeurs étant comparables à celles correspondantes aux superacides, permettent de classer les zéolithes cette catégorie.

Il existe souvent un lien direct entre l'acidité de Brönsted et de Lewis (**équation I.2**). En effet, la modification de l'acidité de Brönsted d'un superacide (HA) peut être réalisée en ajoutant par exemple des acides de Lewis halogénés L tels que SbF₅, AlBr₃, AlCl₃. Ces derniers permettent de déplacer l'équilibre de l'autoprotonation vers la droite et donc augmenter l'acidité de Brönsted.



Cette évolution a été démontrée par Touiti et al. [67] en traçant la variation de la constante de Hammett (H_0) en fonction de la variation du rapport molaire (acide de Brönsted/acide de Lewis) du mélange appelé « acide magique » FSO₃H-SbF₅ **figure I-8** [67].

En fait, l'ajout de SbF₅ dans le milieu favorise la complexation du contre ion SO₃F⁻ pour obtenir un complexe [SbF₅SO₃F]⁻ avec une charge négative fortement délocalisée. Cela favorise la formation de H₂SO₃F⁺ d'une très forte acidité.

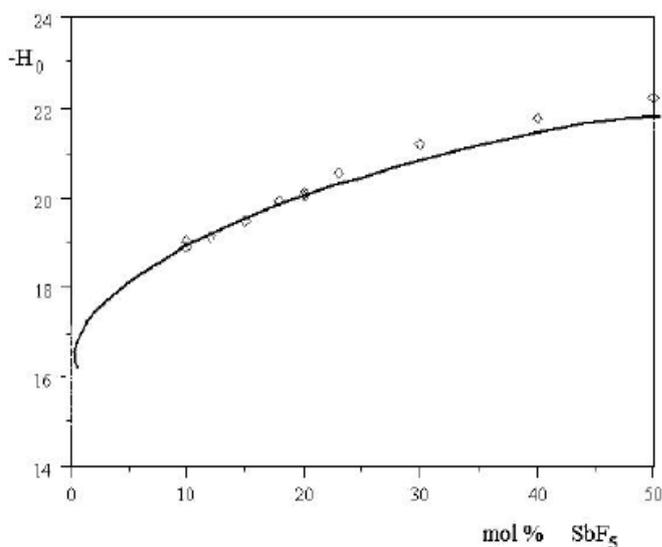


Figure I-8 : variation de la constante de Hammett (H_0) en fonction des rapports molaires d'acide de Lewis pour le mélange $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ [67].

I.2.5.b) Acidité de Brönsted et de Lewis dans les zéolithes

L'acidité de Brönsted et de Lewis peuvent coexister dans la structure zéolithique. La première provient principalement des protons compensateurs des charges négatives portées par les tétraèdres AlO_4^- . Ils forment généralement des groupements hydroxyles pontés avec une faible liaison O-H qui facilite le départ du proton. Cette liaison est fragilisée à cause de la forte polarité entre l'oxygène et l'aluminium (**figure I-9**). La concentration en site de Brönsted est donc dépendante des teneurs d'aluminium dans la charpente zéolithique.

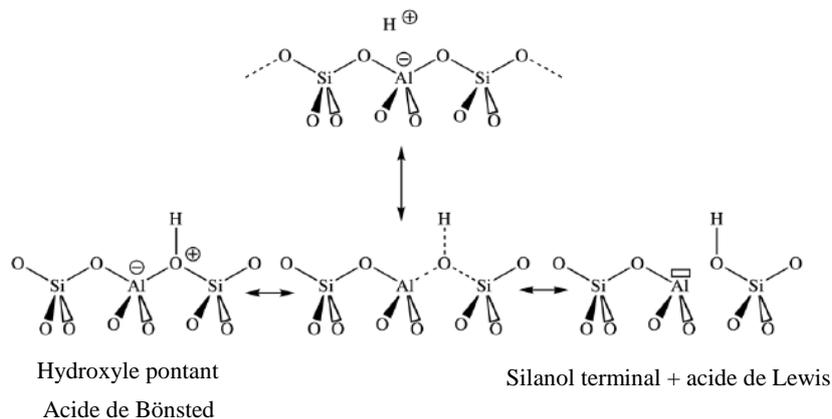


Figure I-9 : création des sites acides et des lacunes dans les zéolithes [73].

Toutefois, d'autres espèces chargées considérées comme des lacunes sont présentes dans les zéolithes. Les charges négatives (autre que les TO_4^-) peuvent être protonées, elles forment différents groupements hydroxyles dont la liaison O-H est beaucoup plus stabilisée. Ces espèces sont présentes dans la structure ou en dehors de la charpente zéolithique. Il s'agit

généralement de groupements silanols terminaux, des nids hydroxyles, des aluminiums terminaux ainsi que des aluminiums extra-réseaux (Al-ER). En ce qui concerne les espèces chargées positivement, en vue de leur propriété électrophile (accepteurs d'électrons), ces espèces cationiques sont considérées comme des sites de Lewis potentiels.

En fonction de la structure zéolithique et des conditions auxquelles elle est soumise, les groupements hydroxyles et les lacunes (neutres ou chargées) peuvent se former à la surface et au sein de la charpente (**figure I-9**)

Alors que les groupements fonctionnels de la charpente sont assez bien caractérisés (spectroscopie IR [69], [70], RMN [71], [72] etc), les espèces extra-réseaux restent à ce jour mal identifiées. Plusieurs formes sont proposées dans littérature et résumées dans le **figure I-4** [73].

Tableau I-4 : formes neutres et cationiques des espèces extra-réseaux [73].

<i>Espèces cationiques</i>		<i>Espèces neutres</i>
Al(OH) ₂ ⁺ [74], [75]	Al ³⁺ [75], [76] [Al-O-Al] ⁴⁺ [77]	AlO(OH) [74], [76]
AlO ⁺ [74]		Al(OH) ₃ [75]
Al(OH) ²⁺ [74], [76]		Pseudoboehmite [78], [79] Al ₂ O ₃

Les teneurs de ces espèces peuvent augmenter suite à des traitements acides, des conditions opératoires sévères ou suite au phénomène de steaming. Les espèces chargées peuvent aussi être de nature silicique. Il se peut même qu'elles soient générées à partir d'un site de Brönsted par déshydroxylation comme le montre la **figure I-10** [80].

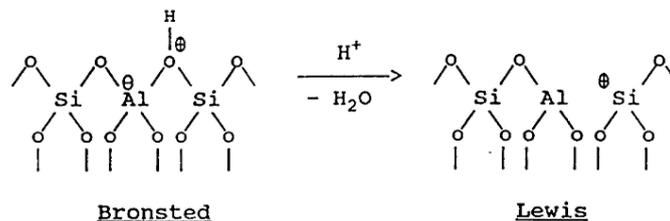


Figure I-10 : déshydroxylation d'un site de Brönsted en site de Lewis [80].

Pour résumer, il serait légitime de dire que tous les groupements hydroxyles peuvent être générateur de sites de Brönsted et que plusieurs espèces intra et extra-réseaux cationiques peuvent être responsables de l'acidité de Lewis. La complexité des propriétés chimiques des

zéolithes est alors évidente. Elle a toujours fait l'objet de plusieurs recherches depuis leur découverte. Plusieurs questions peuvent être posées : quel est le rôle des groupements hydroxyles non-pontés ? Sont-ils tous capables de générer des sites de Brønsted ? Quel est le rôle des sites de Lewis et leur influence sur la réactivité des sites de Brønsted ? Ces sites ont-ils la même force acide ? Où sont-ils localisés ? etc.

I.2.6- Adsorption et mode d'activation des hydrocarbures

L'adsorption représente la première étape dans toute réaction catalytique. Ce processus exothermique a été découvert en 1722 par Fantana et Scheele [81], [82]. Il représente la fixation d'un soluté ou adsorbat (gaz ou liquide) à la surface d'un adsorbant (liquide ou solide) avec la création d'une interface. La communauté scientifique a désigné le terme d'adsorption à tout phénomène concernant la condensation capillaire dans les pores et la condensation sur la surface externe. Plusieurs types d'interactions peuvent avoir lieu. Il s'agit d'interaction entre molécules adsorbées et/ou non-adsorbées sur les sites actifs (principalement acides) de différentes forces (**figure I-11** adapté de la réf [83]).

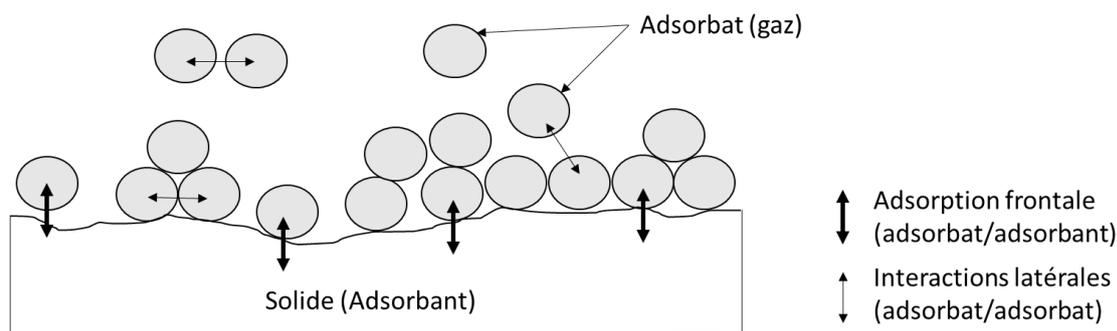


Figure I-11 : modes d'adsorption d'un gaz sur un solide.

La nature des espèces en interaction ainsi que les conditions opératoires déterminent le régime d'adsorption. Ce dernier peut être physique ou chimique selon les énergies d'adsorption engendrées :

On parle d'adsorption physique (ou physisorption) dans le cas des faibles interactions généralement aléatoires (non-spécifiques) et réversibles. L'énergie mise en jeu est inférieure à 100 kJ mol^{-1} [84] et concerne généralement des interactions intermoléculaires et électrostatiques de types van der Waals. Elles sont principalement visibles dans le cas d'adsorption de molécules peu réactives, l'implication des sites faibles d'adsorption, lors de la formation des multicouches ou dans des conditions opératoires douces (faible température et pression).

A l'inverse, on parle d'adsorption chimique ou chimisorption lors de la formation de liaisons chimiques (ioniques ou covalentes) avec des énergies comprises entre 100 et 500 kJ mol⁻¹. Ce processus est généralement spécifique et irréversible impliquant des molécules et des sites d'adsorption de forte réactivité. Il se produit principalement à la monocouche.

Prenons l'exemple de l'adsorption des hydrocarbures sur des zéolithes protoniques. Dans des conditions thermodynamiques suffisantes (T et P élevées), deux modes d'adsorption impliquant des fragments hydrocarbonés positivement chargés sont proposés :

(i) Passage par un carbocation (le plus utilisé) : il s'agit de la formation d'un intermédiaire d'ion carbénium ou carbonium (**figure I-12** [73]) par l'addition du proton sur les liaisons C-C ou C-H.

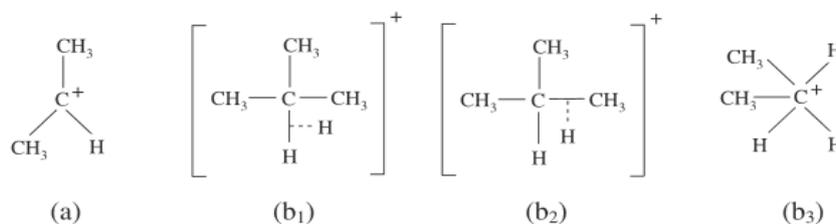


Figure I-12 : représentation schématique des ions carbénium (a) et carbonium (b₁, b₂, b₃) [73].

En fait, à cause de leur instabilité, la nature exacte de ces espèces n'est pas clairement identifiée, elle suscite encore une réelle controverse dans la communauté scientifique [85], [86].

L'ion carbénium (**figure I-12 (a)**) a été longtemps admis comme l'intermédiaire réactionnel de la transformation des alcènes et des aromatiques sur des sites protoniques.

L'ion carbonium (**figure I-12 (b)**) est connu comme l'intermédiaire réactionnel en milieu superacide (liquide) [87]. Ce même intermédiaire a été découvert dans les zéolithes avec des réactions d'isomérisation squelettale (passage par un cyclopropane protoné) [87] ou lors du craquage des alcanes [88]. La stabilité des carbocations permet de déterminer le mécanisme réactionnel. Elle dépend de leur nature dans l'ordre suivant : primaire < secondaire < tertiaire.

Récemment, Sommer et al. ont mis en évidence par spectroscopie RMN C¹³ la possibilité de formation de carbocation même à température ambiante [89].

(ii) la deuxième possibilité repose sur la formation d'espèce alkoxyde [90], [91] dont la stabilité est plus importante que celle des carbocations. Cet intermédiaire a été observé lors de l'adsorption du propène à basse température [92]. Cependant, les états de transition précédant

la formation des alkoxydes restent non identifiés. Le passage par un carbocation très peu stable n'est donc pas exclu (**figure I-12**). De plus, les mécanismes proposés en utilisant les deux intermédiaires différents ont conduit à des résultats similaires [91]. Un exemple des deux modes d'adsorption de l'éthylène sur un site de Brønsted est représenté dans la **figure I-13**.

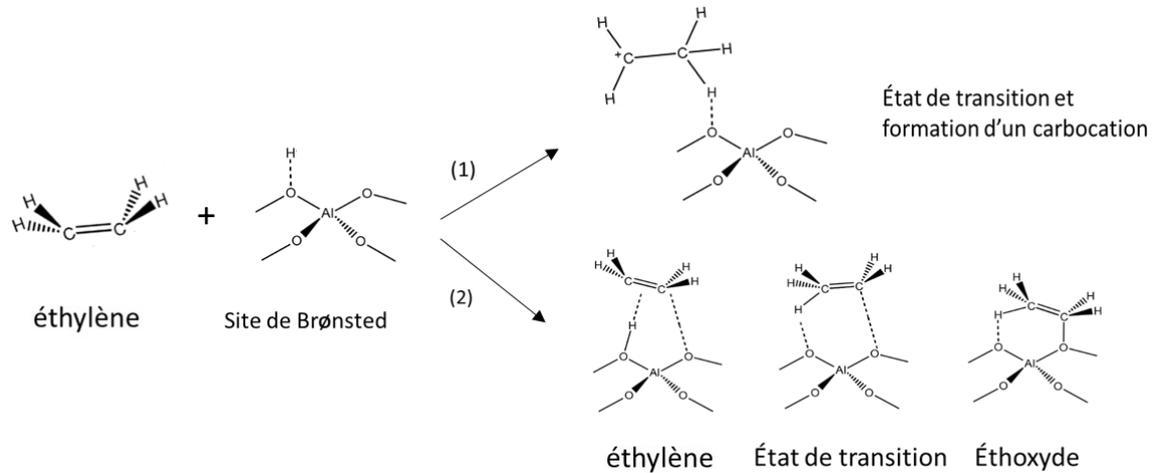


Figure I-13 : intermédiaires réactionnels lors de l'adsorption de l'éthylène sur un site de Brønsted : (1) formation d'un carbocation, (2) formation d'espèce alkoxyde.

I.2.6.a) Représentation des interactions d'un point de vue énergétique

(i) Interactions adsorbat/adsorbant

En représentant la surface d'un solide comportant des sites d'adsorption sous forme de puits de potentiel dans la **figure I-14** et en se référant aux parties précédentes de ce chapitre, il est évident que les surfaces zéolithiques sont par nature hétérogènes. Les différents sites acides peuvent donc être représentés par des puits de potentiel; plus le puits est profond plus le site et l'énergie d'adsorption sont forts.

Lors de la mise en contact d'un adsorbat avec un matériau zéolithique, l'occupation des sites se fait en fonction de leurs forces ; du plus fort au plus faible en faisant abstraction des problèmes d'accessibilité. En fonction du recouvrement de la surface, la surface zéolithique se rapproche de l'homogénéité, notamment lors de la formation des multicouches.

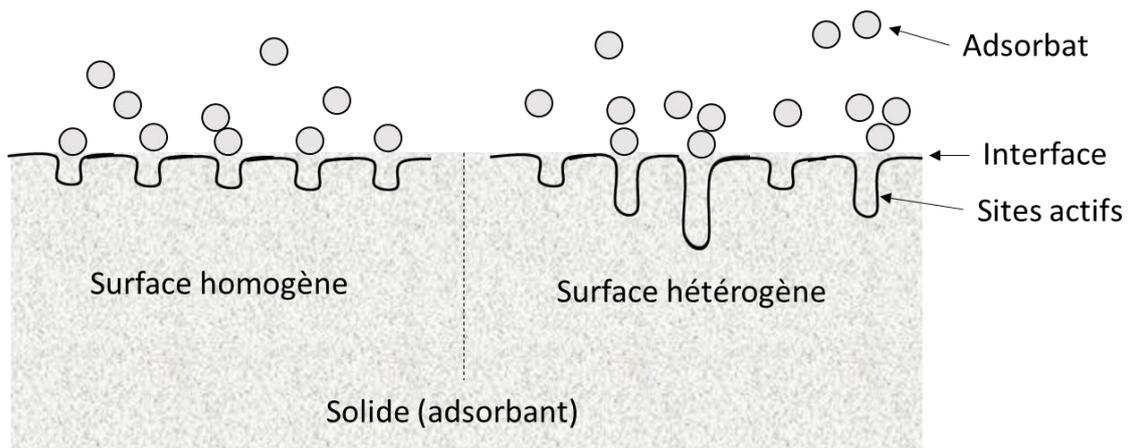


Figure I-14 : exemple d'une surface homogène et hétérogène d'un solide.

A.V. Kiselev a établi une classification des interactions adsorbant-adsorbant selon leurs propriétés physico-chimiques [93]. En prenant l'exemple de l'adsorption de l'éthylène (groupe B selon la classification de Kiselev) sur des zéolithes (type II selon la classification de Kiselev), les interactions peuvent être de nature spécifique et non spécifique.

La force d'interaction non-spécifique dépend du potentiel de dispersion de l'adsorbant sur la surface du solide (interactions de London) [94], [95], de la répulsion électrostatique [96] et de la polarisation (adsorbant polaire ou présence des électrons π) [97].

Dans le cas des interactions spécifiques, l'origine est principalement électrostatique. L'énergie dépend de deux potentiels : (i) le dipôle permanent, créé dans le cas de la mise en contact d'un solide polaire (tels que les zéolithes) avec des molécules de gaz possédant également un dipôle permanent. (ii) le moment quadripolaire [98] qui concerne uniquement les gaz possédant un moment quadripolaire Q (CO , CO_2 , N_2 , ...).

(ii) Interactions adsorbant/adsorbant

Les interactions entre les molécules d'adsorbant sont purement spécifiques [93]. Leurs énergies sont généralement régies par la contribution des forces attractives de van der Waals, les forces de répulsion et les contributions coulombiennes d'origine électrostatiques. Ces interactions sont généralement d'énergie plus faible que celle des interactions adsorbant-adsorbant. Elles peuvent toutefois avoir un impact sur la réactivité et la diffusion des molécules. En effet, les molécules de gaz dans une structure zéolithique par exemple, peuvent se trouver dans différents états ; elles peuvent être fortement ou faiblement adsorbées, totalement libres à la surface ou dans la porosité... Cela donne lieu à plusieurs interactions possibles ; entre deux

molécules libres, deux molécules adsorbées, une molécule adsorbée et une molécule libre, les interactions avec les parois des pores etc.

En conclusion, lors de la première étape d'adsorption d'un gaz sur une zéolithe, la formation de la monocouche est principalement régie par les fortes interactions (frontales) adsorbat-adsorbant (**figure I-14**). Une fois les sites occupés (selon leurs forces), des interactions latérales attractives/répulsives ont lieu entre les molécules adsorbées et celles non adsorbées. Plusieurs paramètres sont donc impliqués lors de l'adsorption, d'une part, la nature, la force et la densité des sites d'adsorption, d'autre part les propriétés physicochimiques de l'adsorbat et les conditions opératoires (température, pression, conditions dynamiques ou statiques etc.). La porosité des zéolithes peut également avoir un rôle important lors des phénomènes d'adsorption. En effet, plusieurs articles ont été publiés par Derouane [99]–[101] invoquant l'importance des effets de confinement dans les zéolithes où les interactions de van der Waals sont impliquées. La taille des pores similaire à celle des molécules adsorbées peut augmenter la probabilité de leur rencontre avec les sites d'adsorption ce qui peut exalter les interactions.

Enfin, il est primordial de se servir d'une large gamme d'outils de caractérisation. Il faut donc combiner l'étude théorique à l'étude expérimentale, les conditions de caractérisation aux conditions réelles de réaction toujours en cherchant des méthodes innovatrices de caractérisation.

I.3- Caractérisations des zéolithes

I.3.1- Caractérisations des propriétés physiques des zéolithes

Les propriétés structurales des zéolithes sont aujourd'hui assez bien caractérisées avec les méthodes conventionnelles. Les paramètres physiques les plus importants à vérifier après une synthèse sont la nature de la zéolithe, sa cristallinité, la taille, la morphologie des cristaux et sa surface spécifique. Ces paramètres sont aisément mesurables à l'aide des techniques représentées dans le **tableau I-5**.

Tableau I-5 : techniques de caractérisation courantes des propriétés texturales des zéolithes.

<i>Informations</i>	<i>Techniques de caractérisation</i>
- Structure et cristallinité	- Diffraction des rayons X (DRX)
- Taille et morphologie des cristaux	- Microscopie électronique en transmission et à balayage (MEB et MET)
- Surface spécifique (BET) et surface externe + volume et taille des pores	- Physisorption (N ₂ , Ar, Hg, alcanes...)

Le principe de chaque technique utilisée lors de ce travail sera développé avant la présentation des conditions expérimentales de mesure dans le **chapitre II**.

I.3.2- Caractérisations des propriétés chimiques des zéolithes

La composition chimique des zéolithes est déterminante de leurs propriétés catalytiques. Les rapports Si/Al par exemple permettent d'avoir une idée sur l'acidité, l'hydrophobicité et la rigidité de la structure zéolithique. De plus, la dispersion atomique peut être un indicateur de la localisation des sites d'adsorption, de la présence ou non d'espèces extra-réseaux etc. Le **tableau I-6** représente les principales techniques de caractérisation des propriétés chimiques des zéolithes. Plusieurs informations décrivant l'environnement chimique et l'état de la surface peuvent être tirées de ces analyses.

Tableau I-6 : techniques de caractérisation courantes des propriétés chimiques des zéolithes.

<i>Informations</i>	<i>Techniques de caractérisation</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Composition globale - Composition de la charpente - Composition de la surface - Acidité : <ul style="list-style-type: none"> • Globale • Nature • Force (distribution) • Localisation • Nature des interactions 	<ul style="list-style-type: none"> - ICP, AAS, XRF, PIXE, - ²⁹Si, ²⁷Al, MAS-NMR, XRD, IR (bandes de structure T-O-T) - XPS, SIMS • TPD, IR-TF (OH), craquage des alcanes. • Désorption de la pyridine suivie par IR-TF, calorimétrie. • TPD, calorimétrie, RF-IGC. • Adsorption des molécules sondes de différentes tailles suivies par IR-TF. • RF-IGC, adsorption de bases faibles suivie par IR-TF.

I.3.2.a) Les rapports Silicium/Aluminium

Les rapports atomiques du silicium sur aluminium sont généralement utilisés pour avoir une idée sur l'acidité globale des zéolithes. Ils peuvent être mesurés directement en déterminant leurs teneurs par ICP par exemple. Cependant, en cas de présence importante d'aluminium extra-réseaux, ces rapports ne sont pas représentatifs de l'acidité de protonique. Il est donc indispensable de déterminer les rapports Si/Al de charpente. La mesure est réalisable de deux façons différentes.

En Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide ^{29}Si , ^{27}Al

Cette technique est basée sur l'étude du comportement des spins nucléaires des atomes de ^{29}Si , ^{27}Al de la zéolithe. L'idée initiale a été apportée par Lippmaa et al. [71] en utilisant uniquement la RMN du silicium. Ils ont observé que les déplacements chimiques d'un réseau tridimensionnel $\text{Si}(\text{OSi})_4$ était d'environ 5 ppm par atome d'aluminium lors du remplacement progressif d'un atome de silicium par un atome d'aluminium, sans négliger un éventuel impact de la variation d'angle T-O-T. La mesure du déplacement chimique permet de caractériser l'environnement immédiat d'un noyau donné. Généralement la réponse d'analyse d'une zéolithe en RMN est sous forme d'une série de 1 à 5 pics indiquant le nombre d'atome d'aluminium voisins (n de 0 à 4) (**figure I-15**).

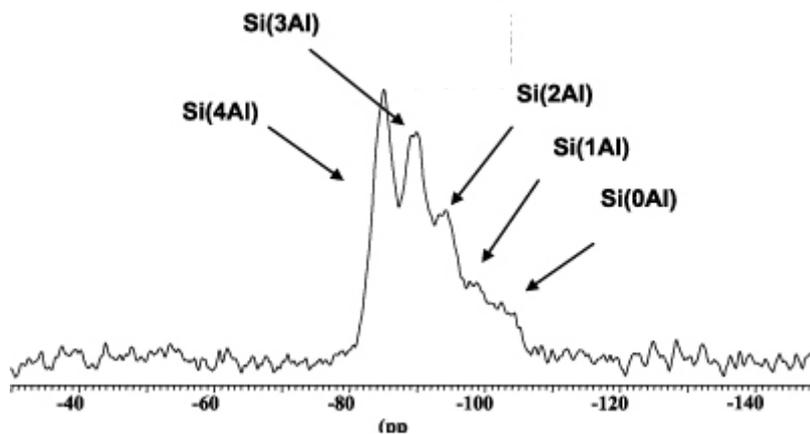


Figure I-15: exemple d'un spectre RMN ^{29}Si indiquant le nombre d'atome d'aluminium voisins.

L'intensité de ces pics permet de calculer les rapports Si/Al de charpente selon **l'équation I.3** :

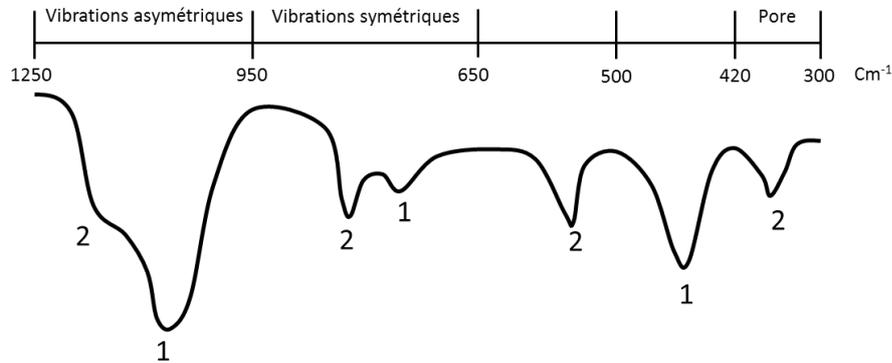
$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{RMN}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}}(n\text{Al})}{\sum_{n=0}^4 \binom{n}{4} I_{\text{Si}}(n\text{Al})} \quad \text{(Eq I.3)}$$

où $I_{\text{Si}}(n\text{Al})$ est l'intensité des pics du silicium lié à n atomes d'aluminium.

La RMN de l'aluminium peut aussi être utilisée pour déterminer les rapports Si/Al. Cette technique permet de distinguer les différents états de coordination de l'aluminium et ainsi identifier les aluminiums du réseau (tétraédrique : δ de 50 à 80 ppm) et extra-réseaux (octaédrique δ de 0 à 22 ppm) par exemple. Les signaux de chaque espèce sont ensuite quantifiés par intégration des pics ce qui permet de calculer les rapports Si/Al de réseau ainsi que le nombre d'aluminium extra-réseaux Al-ER par maille zéolithique.

En utilisant les bandes de structure infrarouges T-O-T

Il a été démontré en RMN du solide qu'il y avait un lien direct entre la présence d'atome d'aluminium dans la charpente et la variation de l'angle T-O-T. En infrarouge, les bandes de structures sont visibles aux faibles nombres d'onde (entre 300 et 1250 cm⁻¹) (**figure I-16**).



1 : vibration internes – insensibles à la structure.
 2 : vibration internes – sensibles à la structure.

Figure I-16 : bandes infrarouges de structure d'une zéolithe.

Flanigen et al. [102] ont remarqué un déplacement de ces bandes en fonction des teneurs d'aluminium dans la charpente d'une zéolithe de type Faujasite. Une droite décroissante a été obtenue reliant les nombres d'onde des bandes de structure et la fraction molaire d'aluminium x_{Al} dans la charpente.

Par la suite, plusieurs études ont été menées dans le but d'attribuer ces bandes à leurs modes de vibration spécifiques. Des méthodes de calcul numérique appliquées aux zéolithes [103] ont fini de remettre en cause les fondements de classification de Flanigen et al. [102]. Il a été démontré que certains domaines de nombre d'onde correspondant aux vibrations et de déformation de structure (T-O-T, T-O...) était plus large. Il faut donc être prudent lors de l'interprétation de ce domaine de nombre d'onde.

La bande la plus intense est généralement observée aux environ de 1085-1100 cm⁻¹. Elle correspond aux vibrations internes caractéristiques de l'angle T-O-T. Coutanceau et al. [46] ont établi une corrélation donnant le nombre d'atome d'Al par maille N_{Al} en fonction de la position cette bande pour la zéolithe beta ν (cm⁻¹) (**équation I.4**).

$$N_{Al} = \frac{1099-\nu}{3.3369} \quad \text{(Eq I.4)}$$

Sachant que la somme de nombre d'atome d'aluminium et de silicium par maille de zéolithe beta est de 64, le rapport Si/Al de charpente est déduit de l'équation I.5 :

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{charpente} = \frac{64 - N_{Al}}{N_{Al}} \quad \text{(Eq I.5)}$$

I.3.2.b) La composition de la maille élémentaire

La composition atomique globale d'une zéolithe n'est pas significative de ses propriétés physicochimiques. Les teneurs globales d'Al, Si et d'oxygène par exemple peuvent être similaires pour deux zéolithes de structure complètement différente. Ceci est principalement dû à la présence d'espèces extra réseaux. Pour cette raison, il est indispensable de déterminer la formule de la maille élémentaire caractéristique. Chaque type contient un nombre connu d'atome d'aluminium et de silicium par maille. Par exemple, la somme des atomes d'Al et Si dans le cas d'une zéolithe beta est de 64 alors que celle de type MFI est de 192 [1].

En partant de ces données, des mesures des teneurs atomiques globales (mesurées par analyse élémentaire) et des rapports Si/Al de charpente (calculés par RMN, IR-TF etc.), une première formule de maille peut être calculée sans tenir compte de l'aluminium extra réseau. Si on prend un exemple de calcul pour une zéolithe beta :

i- Données expérimentales :

Pourcentage massique : Si : 44,5 ; Al : 2,48 ; Na : 0,088 ; O : 52,5

- Rapport atomique Si/Al total : **17,3** (ICP ou AE)
- Rapport atomique Si/Al de charpente : **22** (RMN du solide ou IR(T-O-T))

ii- Calcul de la formule de maille sans aluminium extra réseau :

N_T est le nombre total d'atomes Al et Si dans une maille élémentaire de zéolithe **beta**

$$N_T = N_{Al} + N_{Si} = 64 \rightarrow N_{Al} + 22 N_{Al} = 23 N_{Al} \rightarrow \text{d'où } N_{Al} = \mathbf{2,8} \text{ et } N_{Si} = \mathbf{61,3}$$

$$N_{Na}/N_{Si} = 0,002; N_{Na} = 61,3 \times 0,002 = 0,1 ; N_{H^+} = N_{Al} - N_{Na} = 2,7$$

Résultat : **H_{2,7} Na_{0,1} Al_{2,8} Si_{61,3} O₁₂₈**

- Nombre d'aluminium extra réseau par maille :

$$(Si/Al)_{total} = 17,3 ; \text{ Nombre total d'aluminium par maille} = 61,3/17,3 = 3,5$$

$$N_{Al-ER} = \mathbf{3,5 - 2,8 = 0,7}$$

La formule s'écrit globale de la maille s'écrit : **H_{2,7} Na_{0,1} Al_{2,8} Si_{61,3} O₁₂₈ 0,7 Al-ER**

La détermination de la formule de maille permet de calculer la masse molaire de la zéolithe. Ainsi, une estimation de l'acidité protonique attendue peut être calculée théoriquement

en estimant que tous les cations sont en position d'échange. Toutefois, pour ce calcul on admet que les aluminiums extra-réseaux sont sous forme Al_2O_3 .

$$\begin{aligned} M_{\text{maille}} &= 3942 \text{ g mol}^{-1} \\ C_{\text{H}^+} &= 2,7 / 3942 = 685 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \end{aligned}$$

I.3.2.c) Caractérisations des groupements fonctionnels par spectroscopie infrarouge (IR)

La meilleure technique de caractérisation des groupements hydroxyles présents dans les zéolithes reste la spectroscopie vibrationnelle. Il existe aujourd'hui dans littérature plus de 10 000 articles portant sur l'analyse des zéolithes par spectroscopie infrarouge [104]. Le but principal est de caractériser les groupements hydroxyles responsables de l'acidité de ces matériaux. Ils sont visibles dans la région entre 3500 et 3900 cm^{-1} .

La spectroscopie infrarouge permet de mesurer la force des liaisons OH, plus celle-ci est forte plus la fréquence des vibrations ν (OH) est élevée. Ceci signifie que le proton est difficilement libéré et que la force acide du site est faible. Leur force dépend principalement de l'environnement atomique et de leur localisation (dans la structure, canaux, intersections ou même en dehors de la charpente). Ces deux paramètres sont déterminés par la nature des zéolithes et leurs conditions de synthèse. Les groupements hydroxyles susceptibles de se former sont identifiés dans la littérature [69], [77]. Récemment une revue a été publiée [104]. Les auteurs ont dans un premier temps répertorié les spectres de références de différents types de zéolithes (**figure I-17**). Selon les matériaux utilisés et la taille de ces cristaux, d'autres groupements hydroxyles peuvent apparaître à des nombres d'ondes plus ou moins faibles que ceux représentés dans la **figure I-17**.

La seule façon de tester la réactivité de ces espèces est de les exposer à un environnement basique. Ceci est réalisable par l'adsorption de molécules sondes de basicités différentes. Elles peuvent être fortement basiques comme les molécules aminées (NH_3 , pyridine, quinoléine...), moyennement basiques telles que les molécules organiques (benzène, C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3OH ...) ou faiblement basiques pour le CO , H_2 , N_2 etc.

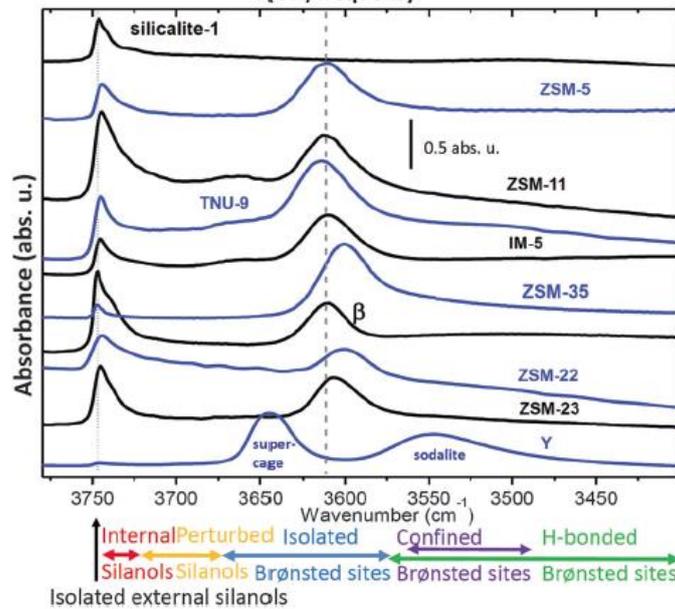
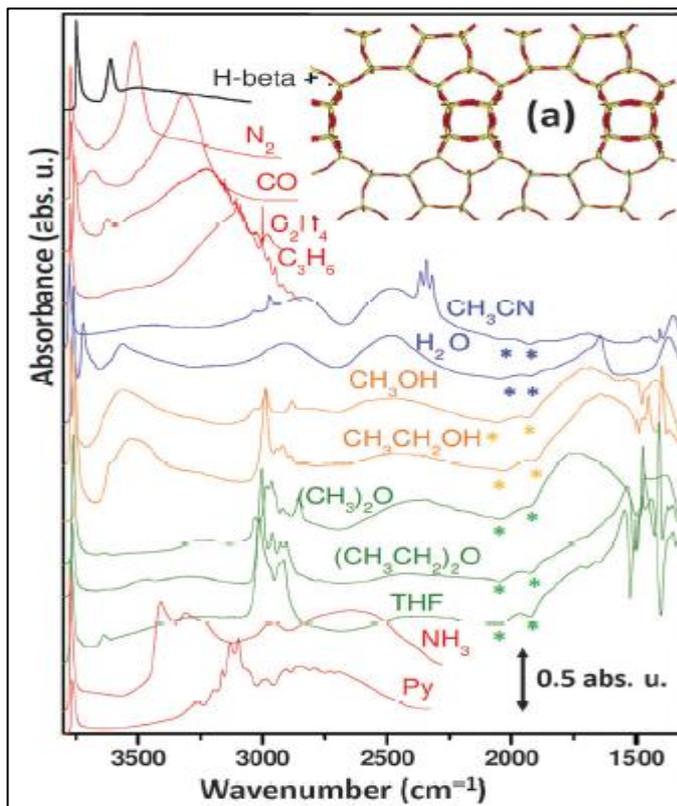


Figure I-17 : spectres infrarouges de différentes zéolithes (région des groupements hydroxyles) [104].

Selon les conditions opératoires, l'adsorption des molécules sondes provoque une perturbation des fréquences de vibration des groupements OH. Elle se manifeste soit par un décalage plus ou moins fort des bandes ou par un transfert d'hydrogène qui provoque la diminution de l'intensité des bandes OH voire leur disparition. Plusieurs informations peuvent être obtenues. En adaptant les températures et les pressions d'adsorption, une affinité protonique peut être calculée à partir des décalages des bandes OH. Ces derniers sont proportionnels aux enthalpies d'adsorption. Dans la même revue [104], un exemple de spectres d'une zéolithe beta après adsorption de plusieurs molécules sondes avec les affinités protoniques correspondantes est représenté dans la **figure I-18**.

En fonction des propriétés physicochimiques de la molécule adsorbée, plusieurs pics peuvent apparaître à plus bas nombres d'ondes. Ceci caractérise les différents modes d'adsorption. Plus l'interaction avec les groupements hydroxyles est forte plus le décalage est important. Dans le cas de l'adsorption de molécules fortement basiques telle que la pyridine, la liaison O-H est extrêmement fragilisée et la molécule sonde est protonée. La quantification des sites d'adsorption est donc possible en déterminant préalablement un coefficient d'extinction molaire correspondant à la nouvelle bande de coordination. Il est caractéristique à chaque molécule. De plus, la taille de ces molécules est un paramètre très important dont il faut tenir compte. En effet, l'accessibilité de certains sites d'adsorption présents dans les zéolithes peut être limitée, ce qui peut fausser les mesures de concentration. L'utilisation de différentes

molécules sondes dans des conditions opératoires différentes est donc obligatoire pour une meilleure caractérisation des zéolithes.



Molécules sondes	PA (kJ mol ⁻¹)
N ₂	493,7
CO	589,9
C ₂ H ₄	680,3
C ₃ H ₆	749,9
CH ₃ OH	757,3
THF	820,0
pyridine	853,5

Figure I-18 : spectres infrarouges d'une zéolithe beta après adsorption de différentes molécules sondes et leurs affinités protoniques PA (kJ mol⁻¹) [104].

I.3.3- Caractérisation des propriétés physico-chimiques

I.3.3.a) Réactions modèles

La plupart des méthodes d'analyses précédemment citées opèrent généralement dans des conditions différentes de celles utilisées lors des procédés catalytiques. Les réactions modèles sont alors considérées comme un outil de caractérisation fiable car elles permettent d'explorer les propriétés texturales et chimiques dans des conditions très proches de l'application. Dans le cas des zéolithes, de nombreuses réactions modèles ont été publiées dans la littérature [105]–[110]. Elles peuvent être sensibles aux propriétés texturales et/ou acides.

Les réactions modèles dédiées à la caractérisation des propriétés texturales sont beaucoup moins nombreuses car la porosité organisée et la cristallinité des zéolithes de synthèse sont facilement caractérisables par les techniques usuelles telles que la microscopie électronique (MEB, MET), la DRX et l'adsorption de diazote ou d'argon... Quelques exemples peuvent tout de même être cités tels que la transformation de l'éthanol en hydrocarbures [54],

[111] ou les réactions sensibles aux sélectivités [112] de forme comme l'isomérisation des xylènes [113] etc.

Le comportement catalytique des zéolithes reste dépendant d'une caractérisation adéquate des sites actifs. Les techniques de caractérisation couramment utilisées pour ces mesures opèrent généralement en phase statique, sous des températures différentes, ou en utilisant des molécules sondes possédant des propriétés physicochimiques différentes. La combinaison de ces techniques avec les réactions modèles et des méthodes de calcul théoriques est un moyen qui permet une caractérisation complète de l'acidité des zéolithes.

Quelques réactions modèles sensibles aux propriétés acides en terme de nature, force et localisation sont répertoriées dans le **tableau I-7**.

Tableau I-7 : quelques réactions modèles de caractérisation de l'acidité.

Réactions modèles	Sites impliqués	Informations
Craquage du n-hexane	H ⁺	Sites acides forts et moyens, effet de la densité.
Craquage du n- et isobutane	H ⁺	Sites acides forts, force des sites estimées par le ratio alcane/alcène
Isomérisation du n-butane	H ⁺	Sites acides très forts, effet de la densité, isomérisation autocatalytique sélective.
Isomérisation squelettale des alcènes	H ⁺	Sites acides faibles et moyens.
Formation du coke dans les zéolithes	H ⁺	Vitesse de cokage, force acide, structure des pores.
Isopropanol	H ⁺ , base de Lewis	Sites acides faible, sites basiques forts, effet inhibant de la molécule H ₂ O.

Lors de ce travail, deux réactions modèles seront étudiées :

(i) La première concerne la transformation de l'éthanol en hydrocarbure à 350°C et à 30 bars. Contrairement à la transformation du méthanol en oléfine ou en hydrocarbures qui sont des procédés très connus (MTG ou MTO) [30], [55] dont l'intérêt est principalement économique (sur des zéolithes de type ZSM-5), cette réaction est utilisée pour tester la stabilité des zéolithes. En effet, l'oligomérisation rapide de l'éthylène (produit principale de la déshydratation de l'éthanol) sous de telles conditions opératoires conduit à une désactivation inévitable et rapide par formation de coke. Les résultats peuvent également être interprétés en

termes de réactivité des sites d'adsorption. Le but principal est de comparer la réactivité des différents sites acides présents dans une série de zéolithe de propriétés différentes dans des conditions réactionnelles sévères.

(ii) La deuxième réaction modèle qui sera étudiée est le craquage du n-hexane appelée communément α -test. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour les réactions de craquage des alcanes. Le premier est bimoléculaire impliquant des ions carbénium [114], [115]. Il se fait en deux étapes (1 et 2) :



La première consiste en un transfert d'hydrogène (appelé hybride) entre une molécule libre (RH) et l'ion carbénium (R_i^+) formé suite à la protonation de l'alcane par les sites acides (1). Un carbocation (R^+) (secondaire ou tertiaire) est donc formé lors de cette l'étape qui cinétiquement limitante. La deuxième consiste en la rupture de la liaison C-C par β -scission. Une oléfine et un ion carbénium sont ainsi formés. En régime permanent, ce dernier, est ré-impliqué directement dans l'étape (1). La protonation de l'oléfine formée peut également fournir l'ion carbénium (R_i^+) pour la première étape.

Ce mécanisme a suscité un débat au sein la communauté scientifique par rapport à l'origine de l'ion carbénium initialement formé (R_i^+). Plusieurs suggestions ont été proposées [116]–[118] dont celle de Haag et Dessau [88], qui affirment que le rôle du site protonique ne se réduit pas à l'étape initial de la formation de l'ion carbénium. Ils ont proposé un mécanisme monomoléculaire en trois étapes où le site acide est impliqué. Lors de la première, un ion carbonium (à cinq chaînons) est formé suite à l'adsorption de l'alcane sur un site protonique. La deuxième étape consiste en une scission de l'ion carbonium pour former un carbénium et libérer le dihydrogène et un alcane. Enfin, un alcène est formé suite à la désorption de l'ion carbénium.

En fait, le mécanisme réactionnel dépend de plusieurs paramètres, les conditions opératoires, la force acide des zéolithes, leurs porosités etc. En effet, des études ont montré que le mécanisme bimoléculaire est favorisé lors de l'utilisation de zéolithes à larges pores (HFAU, silice alumine amorphe...), à basse température et aux taux de conversion élevés [88], [119] alors que le mécanisme monomoléculaire est favorisé dans les conditions contraires. Ce dernier est le mieux adapté pour la caractérisation des sites de force acide élevée à un minimum de température de 538°C, (déterminée par Mobil) [106], [119]–[121] (ce mécanisme sera

développé dans le chapitre III). En effet, l'utilisation de faibles temps de contact (faibles conversions) permet d'éviter les limitations diffusionnelles et retarder ainsi la désactivation rapide par formation du coke [119]. La constante de vitesse k mesurée à isotempérature dépend donc principalement de la concentration et de la force des sites acides. Pour comparer une série de zéolithe, il suffit soit de comparer les activités initiales ou de calculer le ratio de la constante de vitesse obtenue pour chaque catalyseur sur celle calculée pour une silice alumine $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette valeur est appelée α , d'où le nom α -test [120].

I.3.3.b) Caractérisation de la diffusion

La diffusion dans les zéolithes est régie par les propriétés texturales et chimiques. Sa caractérisation nécessite l'analyse préalable des surfaces, des sites d'adsorption et la connaissance de la nature de l'adsorbat.

(i) Diffusion binaire gaz/gaz

La détermination des coefficients de diffusion binaires est d'une utilité majeure en catalyse hétérogène. Ils ont une influence importante dans le choix des gaz vecteurs par exemple. En effet, ces derniers sont souvent en contact avec les réactifs et les produits de réaction quel que soit le type de réacteur utilisé.

Il est possible de mesurer ces coefficients de diffusion binaires et de les comparer avec ceux calculés en utilisant les différentes équations existantes dans la littérature. Huang et al. [122] ont comparé la fiabilité des résultats obtenus en utilisant leur méthode de calcul avec celles qui existaient dans la littérature en partant de 134 sources bibliographiques. Quelques-unes sont représentées dans le **tableau I-8**.

Tableau I-8 : pourcentage d'erreur de quelques méthodes de calcul des coefficients de diffusion binaires [122].

Méthode	Erreur (%)
Gilliland	6,64
Arnold	11,75
Hirschfelder-Bird-Spotz	18,99
Chen-Othmer	10,85
Fuller-Schettler-Giddings	3,40
Huang-Young-Huang-Kuo	3,51

Il s'avère que l'équation de Fuller–Schettler–Giddings, légèrement plus précise que la leur est la plus fiable avec une erreur de 3,40 %. Cette équation fournit la meilleure combinaison pratique de simplicité et de précision.

(ii) Diffusion dans les solides poreux

En s'intéressant particulièrement aux zéolithes, l'étude diffusionnelle permet de prévenir les problèmes de désactivation. Toutefois, il est très difficile d'obtenir avec certitude des coefficients de diffusion (gaz/solide). La présence de porosité et l'hétérogénéité des surfaces rendent cela difficilement accessible. Plusieurs études ont été menées dans le but de déterminer des coefficients de diffusion dans les matériaux tout en se rapprochant des conditions réelles de réaction.

Par exemple, la réponse en fréquence (en anglais frequency response technique), est une technique initiée dans les années 1960 par L.M. Naphtali et L.M. Polinski [123] et développée par Yasuda une dizaine d'année plus tard [124]. Cette technique permet d'observer le comportement catalytique des matériaux en suivant la réponse en fréquence en fonction de la variation sinusoïdale de paramètres telles que la pression [124] ou la température [125], [126] etc.

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire à Gradient de champ pulsé (RMN-PFG) a aussi été utilisée dans les mesures de diffusion des gaz dans les matériaux. Initiée par Stejskal et Tanner [127], cette technique a connu plusieurs optimisations. Elle est basée sur la mesure de la diffusion par traitement du signal RMN à partir de la résolution de l'équation de mouvement des spins nucléaires. Elle permet d'obtenir des coefficients de diffusion dans une gamme de $10^{-5} - 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour des gradients de champ appliqués allant jusqu'à 30 T/m (1000 G/cm) [128], [129].

La méthode Zero-length column (ZLC) [130], [131] est une technique de chromatographie développée par Eic et Ruthven [132]. Elle est basée sur l'étude de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption/désorption obtenue expérimentalement en utilisant les principes de la loi de Henry. Malgré quelques défauts cités dans une communication publiée par Silva et Rodrigues [133], cette technique reste un moyen simple et efficace pour la mesure de diffusion d'un gaz faiblement adsorbé dans des macro-cristallites.

La diffusion d'un gaz dans un solide est régie par la porosité, la nature de la surface et les sites d'adsorption disponibles. Ce dernier paramètre est généralement caractérisé par infrarouge, en microcalorimétrie, par thermodésorption de molécules sondes ou par des

réactions modèles etc. L'idéal serait de pouvoir caractériser le recouvrement de la surface, les interactions entre adsorbats et sites actifs et la diffusion inter et intra granulaire en régime dynamique pour obtenir une corrélation avec les diffusions mesurées. Cela nous rapprocherait des conditions opératoires fréquemment utilisées en catalyse hétérogène.

La chromatographie en phase gazeuse à flux inversés est justement une technique simple qui permet cela en partie. Elle peut être considérée simultanément comme un outil de caractérisation et un réacteur à lit fixe. Elle repose sur la combinaison de l'expérimentation avec une approche théorique permettant le calcul des paramètres physicochimiques tels que la diffusion, les énergies d'adsorption, les interactions latérales ainsi que le recouvrement local de la surface. Le principe de cette technique ainsi que ses avantages et ses limites seront abordés par la suite.

I.3.3.c) Méthodes expérimentales pour les mesures de paramètres physicochimiques et de diffusion par chromatographie

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est généralement très utilisée en catalyse hétérogène dans l'analyse qualitative et quantitative des mélanges gazeux. Des coefficients de diffusion (binaires ou effectifs...) peuvent également être déterminés expérimentalement par diverses techniques de chromatographie basées soit sur **(i) l'élargissement des pics d'élution** (en anglais ; *Gas Chromatographic Broadening Techniques (GC-BT)*), ou sur **(ii) la perturbation imposée du débit du gaz porteur** (en anglais ; *The flow perturbation techniques*).

La première méthode a été initiée par Giddings dans les années 1960 [134]. Elle est basée sur le traitement des élargissements des pics d'une très faible concentration de gaz diffusant dans un tube ouvert par l'une de ces extrémités (**figure I-19**). Cet élargissement est dû aux transferts de masse qui proviennent de la diffusion dans une direction perpendiculaire à l'écoulement [135], [136].

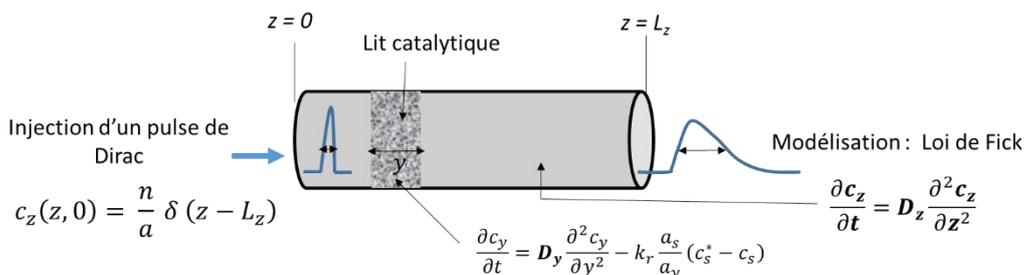


Figure I-19 : élargissement d'un pic chromatographique traversant une colonne et un lit catalytique.

Plusieurs améliorations ont été apportées à cette technique. Une grande partie de ces travaux a été rapportée une dizaine d'année plus tard dans les revues publiées par Marrero [137] et Maynard [138]. Les coefficients de diffusion binaires de plusieurs gaz à différentes températures ont été calculés et rendu accessibles dans la littérature. En 2004, Karaiskakis et Gavril [136] ont publié une revue qui résume les résultats les plus intéressants.

La deuxième méthode est basée sur une perturbation imposée du débit du gaz porteur dans le but de concentrer le pulse de l'analyte. Cette procédure consiste soit à stopper régulièrement le flux du gaz vecteur qui est perpendiculaire au sens de l'écoulement (Stopped-Flow Gas Chromatographie technique [139] ou de l'inverser (Reversed Flow Gas Chromatographie technique) pendant quelques secondes de temps à autre. Cette dernière peut être considérée comme une version développée de la première. Pour cette raison, nous l'avons utilisée pour l'intégralité des analyses menées lors de ce travail.

I.4- La chromatographie en phase gaz à flux inversés

La chromatographie en phase gaz à flux inversés a été utilisée pour la première fois dans les années 1980 par l'équipe de Katsanos [140] pour l'étude de la diffusion et de l'adsorption. Elle est basée sur des principes simples qui sont illustrés dans le schéma du montage représenté dans la **figure I-20**.

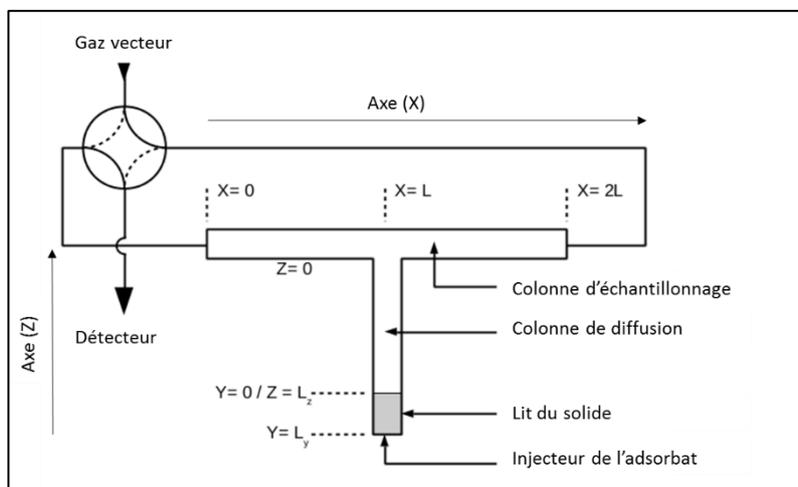


Figure I-20 : schéma du montage expérimental de la chromatographie en phase gaz à flux inversés.

Il s'agit de l'autodiffusion d'une faible concentration connue de gaz (pulse) injectée à l'entrée d'une colonne de diffusion $Z=L_z$ (L_y en présence de solide) en verre, inox, téflon etc. Sa longueur varie entre 0,3 et 2 m et son diamètre entre 0,5 et 10 millimètres. La sortie de cette colonne est liée perpendiculairement au centre ($X = L$) d'une colonne d'échantillonnage (de la

même matière que celle de la colonne de diffusion) traversée par un flux connu de gaz vecteur. L'une de ces extrémités ($X = 2L$) est liée à l'arrivée du gaz porteur et à une vanne d'inversion, l'autre ($X = 0$) à un détecteur adéquat à la nature de l'analyte.

Le signal est lié au gradient de concentration (étalement de pic) qui correspond à la diffusion du pulse dans la colonne (et dans un solide le cas échéant). La durée des mesures dépend de la vitesse de diffusion. Elle varie selon la longueur de la colonne, la nature des gaz, la présence ou non d'un solide et sa nature. La durée moyenne de diffusion étant de 2 à 5 heures, ce qui peut provoquer des dérives de la ligne de base des détecteurs ce qui impacte la précision de la mesure.

La solution à ce problème se trouve dans la perturbation du signal chromatographique par des inversions régulières du flux du gaz vecteur pendant quelques secondes. Cette procédure va permettre de concentrer le signal du pulse et se traduit par l'apparition de pics extra-chromatographiques sous forme d'arrêtes de poisson (**figure I-21**).

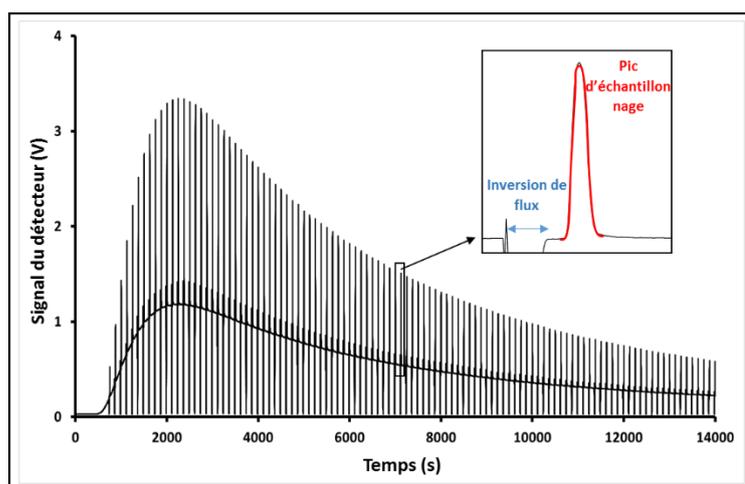


Figure I-21 : signal FID en fonction du temps de l'espèce diffusée et pics extra-chromatographiques dus aux inversions du flux du gaz vecteur.

La chute du signal dans la **figure I-21** est due à l'absence d'un débit de gaz dans le détecteur provoqué par l'inversion du flux. La largeur du pic négatif correspond donc au temps de l'inversion de la vanne corrélé au débit du gaz vecteur.

Son retour à l'état initial provoque l'augmentation de l'intensité du signal (pics d'échantillonnage). Cela permet aussi de corriger le signal du détecteur. Ces pics expérimentaux sont ensuite utilisés pour le calcul de la concentration à chaque instant t . Deux méthodes sont possibles : soit en retraçant le profil de concentration à l'aide des aires de ces pics ou en extrayant leurs hauteurs $H(V)$. L'affinement des hauteurs (ou des aires) se fait à l'aide du

nombre nécessaire d'exponentiels (généralement trois ou quatre pour une diffusion gaz/solide) qui décrivent au mieux le profil de concentration (**figure I-22**).

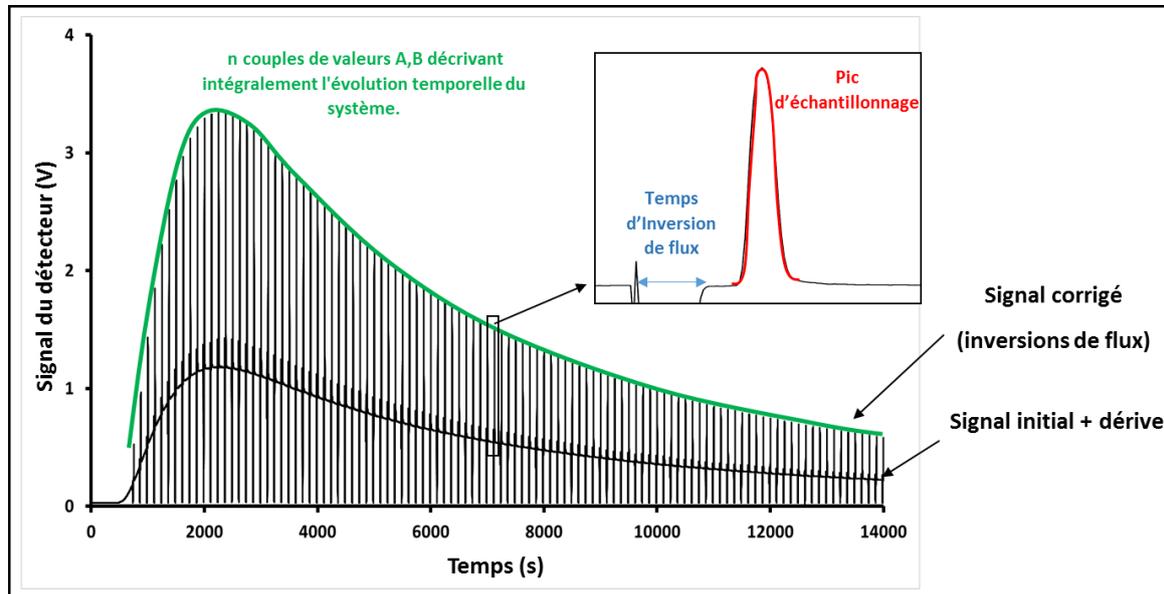


Figure I-22 : traitement du signal FID en fonction du temps (affinement des hauteurs des pics extra-chromatographiques)

Les pics sont donc exprimés en fonctions de trois ou quatre couples de valeurs pré-exponentielles (V) et exponentielles (s^{-1}), A_i et B_i respectivement [141]. Ils proviennent de la solution des équations différentielles et décrivent l'évolution temporelle de la concentration en phase gaz [142], [143] :

$$H = \sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t) \quad (\text{Eq I. 6})$$

I.4.1- Formalisme mathématique

Quel que soit le système étudié (gaz/gaz ou gaz/solide), la concentration du pulse diffusé $c(L, t)$ est exprimée selon deux variables : le temps (t) et la position (z) du pulse dans la colonne. Pour étudier un système d'adsorption/diffusion d'un gaz dans solide, il faut tenir compte de plusieurs paramètres tels que l'hétérogénéité de la surface, la porosité simple ou complexe etc. Ceci rend la description du système très complexe. Pour cette raison, nous commençons la formulation mathématique par le cas simple d'une diffusion gaz/gaz.

I.4.1.a) Diffusion binaire gaz/gaz

Les coefficients de diffusion binaires (un gaz dans un gaz) sont facilement obtenus théoriquement par les méthodes citées précédemment (relation de Fuller, Schettler and Giddings (FSG)) [144], [145]. Expérimentalement (en RF-IGC), le suivi de la concentration d'un gaz échantillon dans la colonne de diffusion est régi par la seconde loi de Fick [146] (**figure I-19**). Elle correspond à la proportionnalité du gradient de concentration au flux de la matière par l'intermédiaire du coefficient de diffusion :

$$\frac{\partial c_z}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c_z}{\partial z^2} \quad (\text{Eq I. 7})$$

Avec c_z la concentration du composé dans la phase gaz (mol cm^{-3}) [135], [147], D_z le coefficient de diffusion dans le tube ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) et z la position du pulse dans la colonne de diffusion. $z \in [0; L_z]$ où L_z est la longueur du tube (cm).

N.B : en l'absence de solide nous considérons que l'injection se fait à $z = L_z$.

Conditions initiales et aux limites :

La détermination de la concentration avec les conditions aux limites permet de borner le calcul.

Condition initiale : injection à l'origine du tube (en $z = L_z$) sous la forme d'un pulse de Dirac.

$$c_z(z, 0) = \frac{n}{a} \delta(z - L_z) \quad (\text{Eq I. 8})$$

Où n est la quantité injectée (mol), a la section de la colonne de diffusion (cm^2) et δ la fonction de Dirac (cm).

Conditions aux limites : pas de flux de matière par l'orifice fermé du tube (en L_z) et transfert lié à la vitesse linéaire v (cm s^{-1}) du gaz vecteur au niveau du tube d'échantillonnage.

$$\left. \frac{\partial c_z}{\partial z} \right|_{z=L_z} = 0 \qquad D_z \left. \frac{\partial c_z}{\partial z} \right|_{z=0} = v c_z(0, t)$$

Formulation :

La transformée de Laplace permet la résolution analytique du profil de concentration selon les deux dimensions : temporelle et spatiale.

Transformée de Laplace selon la dimension temporelle

La transformé de Laplace selon t ($t \rightarrow p$) prend la forme :

$$\mathcal{L} \{c_z(z, t)\} = c_z(z, p)$$

Après le développement de la transformée (calcul disponible en **annexe A1**), nous obtenons l'expression :

$$\frac{\partial^2 c_z}{\partial z^2} - \left(\frac{p}{D_z}\right)^2 c_z = -\frac{n}{aD_z} \delta(z - L_z) \quad (\text{Eq I. 9})$$

En posant les variables q_z et P pour simplifier l'expression :

$$q_z^2 = \frac{p}{D_z} \quad \text{et} \quad P = \frac{n}{aD_z}$$

La relation suivante est obtenue :

$$\frac{\partial^2 c_z}{\partial z^2} - q_z^2 c_z = -P \delta(z - L_z) \quad (\text{Eq I. 10})$$

Transformée de Laplace selon la dimension spatiale

L'équation I.10 est traitée à son tour à l'aide de la transformée de Laplace selon z ($z \rightarrow s$) en définissant :

$$\mathcal{L}^{-1} \{c_z(z, p)\} = \bar{c}_z(s, p)$$

Après le développement de la transformée (calcul disponible en **annexe A1**), nous obtenons l'expression :

$$\bar{c}_z = \frac{s}{s^2 - q_z^2} c_s(0, p) + \frac{s}{s^2 - q_z^2} \left. \frac{\partial^2 c_z}{\partial z^2} \right|_{z=0} - \frac{s}{s^2 - q_z^2} \exp(-L_z s) \quad (\text{Eq I. 11})$$

Cette équation correspond à la diffusion du composé gazeux dans la colonne exprimée dans l'espace de Laplace.

Résolution :

Les transformées de Laplace inverses selon les dimensions spatiale et temporelle permettent la résolution du modèle mathématique et d'obtenir la concentration à tout instant à l'intersection du tube de diffusion et d'échantillonnage $c_z(0, t)$:

$$\mathcal{L}^{-1} \{\bar{c}_z(s, p)\} = c_z(z, p)$$

Après le développement de la transformée (calcul disponible en **annexe A1**), nous obtenons l'expression :

$$c_z(0, p) = \frac{n}{av} \frac{1}{\cosh(D_z^{-1/2} L_z \sqrt{p})} \Big|_{z=0}$$

Après réécriture de l'équation à l'aide de la transformée de Laplace inverse selon la dimension temporelle ($p \rightarrow t$), la solution du modèle mathématique d'une diffusion binaire (gaz/gaz) en se limitant au premier terme s'écrit sous la forme :

$$c_z(0, t) = \frac{n\pi D_z}{avL_z^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_z t}{4L_z^2}\right) \quad (\text{Eq I. 12})$$

En combinant cette expression de la concentration à celle dérivant la hauteur des pics (signal du détecteur) en fonction du temps (**équation I.13**), on peut déterminer expérimentalement le coefficient de diffusion binaire D_z .

$$H = g c_z(0, t) \quad (\text{Eq I. 13})$$

Où g est une constante de calibration du FID ($\text{V cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Donc :

$$H = g \frac{n\pi D_z}{avL_z^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_z t}{4L_z^2}\right) \quad (\text{Eq I. 14})$$

En prenant le logarithme :

$$\ln(H) = \ln\left(g \frac{n\pi D_z}{avL_z^2}\right) - \frac{\pi^2 D_z}{4L_z^2} t \quad (\text{Eq I. 15})$$

Un graphique représentant le logarithme de la hauteur des pics extra-chromatographiques en fonction du temps permet d'accéder au coefficient de diffusion par l'utilisation d'une régression linéaire.

I.4.1.b) Diffusion gaz/solide

Dans le cas d'une diffusion gaz/solide, il faut tenir compte de la diffusion intergranulaire D_y , la diffusion de surface D_s et des phénomènes d'adsorption et de réaction (si les conditions opératoires le permettent). Il est donc question de suivre la concentration du gaz diffusé à travers le lit du solide (c_y) en tenant compte du transfert de la matière entre la phase gaz et la phase adsorbée.

La colonne de diffusion est artificiellement divisée en deux parties notées respectivement z (longueur de la colonne vide) et y (la hauteur du lit) afin de faciliter la description mathématique.

La première partie définit une simple diffusion d'un gaz dans une colonne vide de solide. Le développement du système est donc le même que celui décrit précédemment pour la diffusion binaire gaz/gaz.

Si on s'intéresse à la partie lit catalytique $y \in [0, L_y]$: l'expression globale de la concentration du gaz dans le lit est notée $c_y(y, t)$ (mol cm⁻³). La variation de la concentration du gaz adsorbé c_s (mol.g⁻¹) à l'instant t quant à elle est décrite par $c_s(y, t)$. La concentration adsorbée à l'équilibre c_s^* est décrite par l'isotherme expérimentale sans poser l'hypothèse d'une équation d'isotherme décrivant le système (Langmuir, BET...). La non-linéarité est donc automatiquement prise en compte lors de la résolution.

$$c_s^* = \frac{a_y}{a_s} k_1 \int_0^t c_y(0, \chi) d\chi \quad (\text{Eq I. 16})$$

Où a_y (cm²) est la section transversale de l'espace vide dans la colonne du lit, a_s (g cm⁻¹) la quantité d'échantillon par unité de longueur, χ est une variable d'intégration pour le temps. Et k_1 est le paramètre local d'adsorption dynamique (s⁻¹) transformant l'aire sous la courbe $c_y = f(t)$ en c_s^* .

La dérivée en fonction du temps est donc donnée par l'expression : (développement mathématique en **annexe A1**).

$$\frac{\partial c_s^*}{\partial t} = \frac{a_y}{a_s} k_1 \frac{vL}{gD_z} \sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t) \quad (\text{Eq I. 17})$$

Avec A_i et B_i les paramètres pré-exponentiels (V) et exponentiels (t) issus de l'affinement expérimental des hauteurs de pic.

Seulement trois équations différentielles sont nécessaires pour décrire l'ensemble du système.

(i) Diffusion dans le lit :

La variation de la concentration selon les dimensions temporelle et spatiale dans le lit est régie par la seconde loi de Fick en tenant compte du phénomène d'adsorption :

$$\frac{\partial c_y}{\partial t} = D_y \frac{\partial^2 c_y}{\partial y^2} - k_r \frac{a_s}{a_y} (c_s^{\text{eq}} - c_s) \quad (\text{Eq I. 18})$$

D_{eff} ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion effectif de l'adsorbat dans l'espace vide du lit solide, k_r (s^{-1}) la constante de vitesse de désorption et c_s (mol g^{-1}) la concentration du gaz adsorbée sur le solide à l'instant t .

(ii) Diffusion dans la colonne de diffusion :

Comme aucun solide n'est présent dans cette région, seule la relation résolue mentionnée précédemment est nécessaire (**équation I.7**) :

$$\frac{\partial c_z}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c_z}{\partial z^2}$$

(iii) Variation de la concentration adsorbée :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_r (c_s^* - c_s) - k_2 c_s \quad (\text{Eq I. 19})$$

Où k_r (s^{-1}) est la constante de vitesse pour l'adsorption/désorption sur le solide, k_2 (s^{-1}) est la constante de vitesse d'une possible réaction du (pseudo-) premier ordre de l'adsorbat à la surface du solide.

I.4.2- Détermination des paramètres physico-chimiques par RF-IGC

I.4.2.a) Coefficients de diffusion binaire

Comme mentionné précédemment, les coefficients de diffusion binaires (gaz/gaz) représentent uniquement la diffusion du gaz échantillon dans le gaz vecteur. Ils sont calculés en utilisant la relation de Fuller, Schettler et Giddings [144] :

$$D_{AB} = \frac{1,01325 \times 10^{-3} T^{1,75}}{P(V_{m,a}^{1/3} + V_{m,b}^{1/3})^2} \sqrt{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} \quad (\text{Eq I. 20})$$

Où T est la température (K), P la pression (bar), M_X la masse molaire des composés a ou b (g mol^{-1}), $V_{m,a}$ le volume molaire de diffusion des composés a ou b ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).

Quelques valeurs des masses molaires et des volumes molaires de diffusion pour les gaz vecteurs les plus utilisés sont récapitulés dans le **tableau I-9**.

Tableau I-9 : quelques valeurs des volumes molaires de diffusion des gaz vecteurs souvent utilisés.

	M_x (g mol ⁻¹)	$V_{m,x}$ (cm ³ mol ⁻¹)
Air	28,97	20,10
He	4,00	2,88
H ₂	2,00	7,07
N ₂	28,01	17,90

Dans le cas des hydrocarbures, le volume de diffusion peut être estimé en utilisant la méthode de LeBas :

$$V_{m,x} = 0,875 \sum \Delta V_x \quad (\text{Eq I. 21})$$

Où ΔV_x sont les incréments de volume [148] dont quelques valeurs sont données dans le **tableau I-10**.

Tableau I-10 : incréments de volume ΔV_x pour le calcul du volume molaire de diffusion selon la méthode de LeBas $V_{m,x}$ en cm³ mol⁻¹ [148].

Atome	ΔV_b	Atome	ΔV_b
C	14,8	Br	27,0
H	3,7	Cl	24,6
O :	7,4	F	8,7
- dans les esters méthyliques, les éthers	9,1	I	37,0
- dans les esters et éthers éthyliques	9,9	S	25,6
- dans les esters et éthers de tailles supérieurs	11,0	Cycles :	
- dans les acides	12,0	- cycle à 3	-6,0
- Lié à S,P,N	8,3	- cycle à 4	-8,5
N :		- cycle à 5	-11,5
- double liaison	15,6	- cycle à 6	-15,0
- dans les amines primaires	10,5	- naphthalène	-30,0
- dans les amines secondaires	12,0	- anthracène	-47,5

I.4.2.b) Coefficient de diffusion effectif

Le coefficient de diffusion effectif D_y ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) représente la diffusion de l'adsorbat dans la porosité du lit catalytique. Il est déterminé en combinant les constantes de vitesse (k_r , k_1 et k_2) avec les paramètres expérimentaux A_i et B_i (le calcul est présenté dans l'**annexe A1**) :

Nous avons :

$$\frac{\partial c_y}{\partial t} = D_y \frac{\partial^2 c_y}{\partial y^2} - k_r \frac{a_s}{a_y} (c_s^{\text{eq}} - c_s) \quad (\text{Eq I. 22})$$

En combinant avec l'**équation I.6**, nous obtenons :

$$D_y \frac{\partial^2 c_y}{\partial y^2} - k_r \frac{a_s}{a_y} (c_s^{\text{eq}} - c_s) = \sum_{i=1}^4 A_i \exp(B_i t) \quad (\text{Eq I. 23})$$

I.4.2.c) Coefficient de diffusion de surface

Le coefficient de diffusion de surface D_s représente la diffusion de l'adsorbat sur la surface des matériaux. Il est donc primordial de déterminer l'isotherme de recouvrement de surface locale θ (–) (à l'instant t) et les énergies d'adsorption E (kJ mol^{-1}).

Détermination de la couverture de surface locale θ

En partant de la loi des gaz parfaits, Sircar et al. [149], se sont basés sur l'isotherme de Jovanovic pour déterminer les valeurs des paramètres d'adsorption [149]. L'expression de θ (–) est relative à la concentration adsorbée à l'équilibre (c_s^*) sur la capacité maximale locale à la monocouche à l'instant t (c_{smax}^*).

$$\theta(c_y, T, \varepsilon) = \frac{c_s^*}{c_{smax}^*} = 1 - \exp(-KRT c_y) \quad (\text{Eq I. 24})$$

R est la constante des gaz parfait et $RT c_y$ la pression partielle de l'adsorbat p_y . $K = K_0(T) \exp(\frac{E}{RT})$ est définie comme la constante de Langmuir (MPa^{-1}) pour la gamme moyenne de pression. Toutefois, contrairement à l'isotherme de Langmuir, la résolution du système est simplifiée par l'utilisation de cette relation à cause de la présence de l'exponentielle. La constante K_0 est obtenue à partir de la thermodynamique statistique telle que :

$$K_0(T) = \frac{h^3}{(2\pi M)^{3/2} (k_0 T)^{5/2} b_g(T)} v_s(T) \quad (\text{Eq I. 25})$$

Où h est la constante de Planck ($6,626068.10^{-34}$ kg m² s⁻¹), K_0 la constante de Boltzmann ($1,3806503.10^{-23}$ kg.m² s⁻² K⁻¹), $v_s(T)$ est la fonction de partition des molécules adsorbées sur tous les micro-états, $b_g(T)$ est la fonction de partition pour les rotations et vibrations de la molécule en phase gaz. Si les températures considérées sont faibles, on peut approximer le ratio v_s/b_g à l'unité.

Les valeurs KRT en fonction du temps sont obtenues à partir des paramètres A_i et B_i comme suit (voir **annexe A1**) :

$$KRT = \frac{gD_z}{vL} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^3 A_i B_i^2 \exp(B_i t)}{[\sum_{i=1}^3 A_i B_i \exp(B_i t)]^2} - \frac{1}{\sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t)} \right\} \quad (\text{Eq I. 26})$$

Capacité totale à la monocouche c_{smax}^*

L'expérience ayant lieu de façon dynamique, la capacité totale à la monocouche c_{smax}^* (mol g⁻¹) n'est pas unique mais décrit l'ensemble du système exploré à l'instant t et est donc locale. Une courbe décrivant l'évolution de c_{smax}^* est donc calculée.

D'après l'équation I.24, on obtient :

$$c_{smax}^* = c_s^* + \frac{1}{KRT} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} \quad (\text{Eq I. 27})$$

La dérivée temporelle prend la forme :

$$\frac{\partial c_{smax}^*}{\partial t} = \frac{\partial c_s^*}{\partial t} + \frac{1}{(KRT)^2} \left[KRT \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y \partial t} - \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} \frac{\partial (KRT)}{\partial t} \right] \quad (\text{Eq I. 28})$$

L'unité de cette dérivée est : mol g⁻¹ s⁻¹.

Energie d'adsorption locale E et variation en fonction du temps

La valeur de l'énergie d'adsorption E peut être obtenue à partir des valeurs thermodynamiques (K , K_0 , R et T) en partant de l'expression suivante :

$$K = K_0(T) \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

$$\ln(K) = \ln(K_0) + \frac{E}{RT}$$

$$E = RT \ln\left(\frac{K}{K_0}\right) \quad (\text{Eq I. 29})$$

K_0 ayant pour unité MPa^{-1} , le rapport $\frac{K}{K_0}$ est donc sans dimension. L'unité de E est alors celle de RT c'est-à-dire J mol^{-1} .

La variation en fonction du temps est alors donnée par :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = RT \frac{K_0}{K} \left(\frac{1}{K_0} \frac{\partial K}{\partial t} \right)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{RT}{K} \frac{\partial K}{\partial T} \quad (\text{Eq I. 30})$$

Nous avons enfin tous les paramètres nécessaires pour le calcul du coefficient de **diffusion surfacique** D_s .

Le coefficient de diffusion total D peut être divisé en deux parties : (i) diffusion effective D_y et (ii) diffusion en surface D_{surf} . L'expression prend alors la forme suivante :

$$D = D_y + D_s \frac{\partial \theta}{\partial p_y} \quad (\text{Eq I. 31})$$

La pression p_y représente la concentration en adsorbat dans la phase gaz et la couverture θ représente la concentration en adsorbat en surface.

En tenant compte de la porosité des zéolithes, le coefficient de diffusion total D doit être égal au coefficient de diffusion de la phase gaz dans le solide D_z corrigé selon le modèle des pores aléatoires $\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)$. ε étant la porosité du lit catalytique et τ la tortuosité.

La porosité est introduite pour tenir compte du fait que la diffusion a lieu uniquement dans l'espace intergranulaire. Cependant, la diffusion ne s'effectue pas linéairement en raison de la complexité de l'arrangement des particules, il faut donc tenir compte de la tortuosité τ .

La tortuosité peut être exprimée à partir de la porosité à l'aide de plusieurs expressions [150] dont les plus utilisées sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau I-11 : quelques équations permettant de calculer la tortuosité.

Relation	Auteurs
$\tau = (2 - \varepsilon)^2 / \varepsilon$	J. S. Mackie et P. Meares [151]
$\tau = 1 / \varepsilon$	N. Wakao et J.M. Smith [152]
$\tau = \varepsilon + 1,5 (1 - \varepsilon)$	M. Suzuki et J.M. Smith [153]

Le coefficient de diffusion totale s'écrit donc sous la forme :

$$D = D_z \varepsilon^2 \quad (\text{Eq I. 32})$$

En reprenant l'isotherme de Jovanovic et en remplaçant la constante de Langmuir K :

$$\frac{\partial \theta}{\partial p_y} = K_0(1 - \theta) \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Eq I. 33})$$

En remplaçant, D et $\frac{\partial \theta}{\partial p_y}$ l'expression du coefficient de diffusion de surface s'écrit :

$$D_s = \frac{D_z E^2 - D_y}{K_0(1 - \theta)} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Eq I. 34})$$

I.4.2.d) Fonction de densité de probabilité et interactions latérales

Le calcul de ces paramètres nécessite des valeurs physico-chimiques disponibles : c_y la concentration de l'adsorbat dans le lit, c_s la concentration du gaz dans la colonne de diffusion, c_{smax}^* la capacité totale à la monocouche, le produit KRT (K est la constante de Langmuir, R la constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et T la température en (K)).

Calcul de la fonction de densité de probabilité

Dans les années 2000, Katsanos [154] et Margariti [155] ont introduit la fonction de densité de probabilité φ de l'isotherme globale $f(E, t)$ (unité : $\text{mol}^2 \text{ J}^{-1} \text{ g}^{-1}$) qui décrit la distribution de l'énergie d'adsorption dans le système. Cette fonction est définie comme la variation du nombre de sites d'adsorption c_{smax}^* par rapport à l'énergie d'adsorption E . Comme le nombre de site et l'énergie d'adsorption sont relatifs au temps, on peut alors poser :

$$f(E, t) = \frac{\partial c_{smax}^*}{\partial E} = \frac{\frac{\partial c_{smax}^*}{\partial t}}{\frac{\partial E}{\partial t}} \quad (\text{Eq I. 35})$$

En remplaçant $\frac{\partial c_{smax}^*}{\partial t}$ et $\frac{\partial E}{\partial t}$ par leurs expressions (équations I.28 et I.30 respectivement), la relation s'écrit :

$$f(E, t) = \frac{KRT \left[\frac{\partial c_s^*}{\partial t} + \frac{1}{KRT} \frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y \partial t} - \frac{1}{(KRT)^2} \frac{\partial(KRT)}{\partial t} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} \right]}{RT \frac{\partial(KRT)}{\partial t}}$$

Cette expression est fonction de deux paramètres indépendants, E et t . Toutefois, la combinaison de $f(E, t)$ avec θ et c_{smax}^* permet une meilleure approximation de la distribution

énergétique [155] car cela permet de vérifier la normalisation de cette fonction sur la durée de l'expérience.

$$\int_{t_1}^{t_2} \varphi(E, t) dt = 1 \quad (\text{Eq I. 36})$$

Où t_1 et t_2 sont les limites temporelles inférieures et supérieures de l'expérience.

On a alors :

$$\varphi(E, t) = \frac{\theta}{c_{smax}^*} f(E, t) \quad (\text{Eq I. 37})$$

$\varphi(E, t)$ a pour unité : mol.J⁻¹

Les différents groupes de sites actifs sont clairement résolus en traçant la fonction de densité de probabilité modifiée en fonction du temps t . De plus, les proportions relatives à l'ensemble des sites explorés sont obtenues en mesurant les aires sous cette courbe [156].

Calcul du coefficient d'interactions latérales

Les interactions latérales peuvent avoir lieu entre les molécules adsorbées, celle adsorbées et non adsorbées, les molécules libres etc. Elles représentent toutes les interactions d'énergie inférieure à celle de la première phase d'adsorption (premières molécules adsorbées). Le lecteur pourra se référer à la partie adsorption.

La constante de Langmuir K contenant déjà l'énergie d'interaction adsorbat/adsorbat peut être modifiée pour tenir compte de ces interactions. On peut écrire :

$$K' = K_0 \exp\left(\frac{E}{RT} + \beta_{Lat}\theta\right) = K \exp(\beta_{Lat}\theta) \quad (\text{Eq I. 38})$$

où β_{Lat} est une variable adimensionnelle donnée par [155], [157] :

$$\beta_{Lat} = \frac{z\omega}{RT} \quad (\text{Eq I. 39})$$

où z est le nombre de voisins pour chaque site d'adsorption et ω l'énergie d'interaction latérale. La valeur de $z\omega\theta$ peut donc être vue comme l'excès d'énergie associée à la présence d'interaction latérales.

En reportant ces valeurs dans l'équation de l'isotherme de Jovanovic et en considérant le gaz comme parfait ($K'p_y = K'RT c_y$), on obtient :

$$\theta = 1 - \exp(-K'p_y)$$

$$\theta = 1 - \exp[-KRTc_y \exp(\beta_{Lat}\theta)] \quad (\text{Eq I. 40})$$

Il est difficile d'extraire β_{Lat} de cette expression, il convient de travailler par approximation en utilisant l'expression du gradient :

$$\frac{\partial \theta}{\partial c_y} = \frac{\partial}{\partial c_y} \{1 - \exp[-KRTc_y \exp(\beta_{Lat}\theta)]\} \quad (\text{Eq I. 41})$$

Afin d'obtenir une valeur approchée de β_{Lat} , nous supposons une surface nue ce qu'implique $\theta = 0$. Cela permet de simplifier l'expression :

$$\frac{\exp(KRTc_y)}{KRT} - c_y \beta_{Lat} = \frac{1}{\frac{\partial \theta}{\partial c_y}} \quad \text{avec : } \exp(\beta_{Lat}\theta) = 1$$

En remplaçant $\frac{\partial \theta}{\partial c_y}$ par sa valeur, l'expression s'écrit

$$\frac{\exp(KRTc_y)}{KRT} - c_y \beta_{Lat} = \frac{c_s^*}{\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}} + \frac{1}{KRT}$$

D'où :

$$\beta_{Lat} = \frac{1}{c_y} \left[\frac{\exp(KRTc_y) - 1}{KRT} - \frac{c_s^*}{\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}} \right] \quad (\text{Eq I. 42})$$

Cette valeur approximative de β_{Lat} est réintroduite dans l'équation (Eq I.38) à $\theta = 0$. L'opération peut être répétée jusqu'à ce que la nouvelle valeur de β_{Lat} ne diffère que faiblement de la précédente.

I.5- Conclusions

En conclusion, la difficulté de la caractérisation des sites d'adsorption dans les zéolithes est évidente. La **figure I-23** ([158] adaptée de la réf [159]) décrit parfaitement cette problématique selon les interactions entre la structure, les sites d'adsorption, leur nature, force, concentration etc.

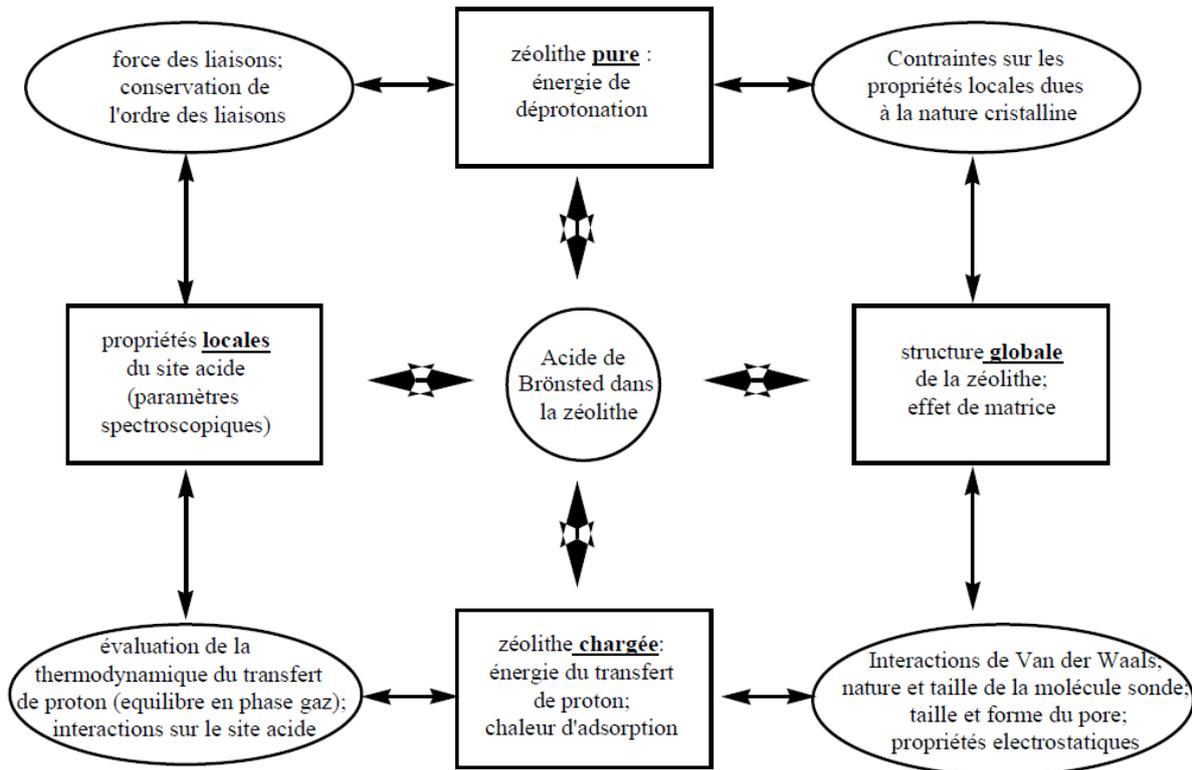


Figure I-23 : interactions entre les différents facteurs influençant l'acidité des zéolithes [157].

Malgré le nombre important de techniques de caractérisation de l'acidité des zéolithes, il est toujours nécessaire de combiner de nouvelles méthodes qui permettent de caractériser les chemins diffusionnels ainsi que le comportement catalytique dans des conditions différentes en tenant compte de toutes les interactions susceptibles d'avoir lieu entre adsorbant/adsorbant.

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1- Synthèse des zéolithes

Les zéolithes de type beta ont été synthétisées selon différents protocoles extraits de la littérature, dans le but d'obtenir des structures avec des propriétés adaptées à la problématique. Il s'agit de comprendre l'impact des propriétés texturales et chimiques sur les performances catalytiques et de caractériser les chemins diffusionnels. L'acidité et la porosité ont parfois été modifiées par des techniques de post-synthèses dans le but de les adapter aux caractéristiques désirées. Les zéolithes seront présentées dans l'ordre de leurs utilisations.

N.B. : quelques zéolithes commerciales ont aussi été utilisées lors de ce travail.

II.1.1- Synthèse des microcristaux de la zéolithe beta

Comme référence, deux zéolithes beta de taille micrométrique ont été synthétisées, une acide et une purement silicique (non-acide) nommées MC et MC(Si) respectivement. Des zéolithes de même taille sont obtenues par modification des propriétés texturales et acides de la zéolithe MC. Ces matériaux sont utilisés dans les **chapitres IV et V**.

II.1.1.a) Synthèse de la zéolithe purement silicique MC(Si)

Cette zéolithe de référence est synthétisée sans source d'aluminium selon un protocole développé à Mulhouse (IS2M) en se basant sur la synthèse proposée par Cambior et al. [160] : 1,5 g d'acide fluorhydrique (40 % massique dans H₂O) ont été dissous dans 10 g d'eau distillée dans un bécher en téflon, 12,6 g de TEAOH (3,5% en poids dans H₂O) et 3 g d'Aerosil (200) ont ensuite été ajoutés, tout en agitant en continu. Après homogénéisation, le gel est lyophilisé pendant 5 jours. 0,06 g de H-BEA et 4,5 g d'eau distillée ont été ajoutés au gel lyophilisé sous agitation. Le gel obtenu à la composition molaire suivante :

- 1 SiO₂ - 0,6 HF - 0,6 TEAOH - 5 H₂O.

Après la synthèse, le produit est filtré et lavé avec de l'eau distillée et séché pendant une nuit à 90 °C.

II.1.1.b) Synthèse de la zéolithe MC

Les microcristaux de type structural *BEA de référence MC ont été synthétisés selon le protocole de Cambior et al. [160]. La composition molaire du gel précurseur utilisé est la suivante:

- MC: 1 SiO₂ : 0,08 Al : 0,56 TEAOH : 0,7 HF : 8 H₂O.

Dans une solution aqueuse contenant 8,83 g d'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH, Aldrich, 35 % en masse dans H₂O), 0,081 g d'aluminium (Al, Fluka, 99 %) est ajoutée à température ambiante jusqu'à dissolution totale. A la même température, 7,81 g de tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich, 98 % en masse dans H₂O) sont ajoutés au mélange sous agitation pour évaporer l'eau et l'éthanol et obtenir un gel sec. Enfin, 4,61 g d'eau et 1,3 g d'acide hydrofluorhydrique (Aldrich, 40% en masse dans H₂O) sont ajoutés au gel sec sous agitation magnétique pendant 4 h à température ambiante pour obtenir un gel blanc. L'étape de vieillissement se fait à 170 °C pendant 8 jour où le gel est mis dans une chemise en Téflon® adaptée (V = 45 ml) pour autoclave en acier inoxydable. Après filtration, le gel est lavé à l'eau déminéralisée à 3 reprises et séché une nuit à 100 °C.

II.1.1.c) Modification de la zéolithe mère MC par des méthodes de post-synthèses

- Cokage et empoisonnement des sites :

La zéolithe MC(coké) est obtenue après un cokage par bouchage totale de la structure poreuse. L'accessibilité aux sites acides est donc nulle. Ce matériau présente donc de simples cristaux non poreux de taille micrométrique avec des surfaces externes assez faibles. La procédure de cokage a été réalisée dans des conditions sévères de réaction transformation d'éthanol en hydrocarbure à 350°C et 30 bar de pression pendant 50 heures.

A l'inverse, la zéolithe partiellement cokée MC(C) a été obtenue par des méthodes douces de cokage. Il s'agit d'un empoisonnement partiel des sites de Brønsted sans modification de la porosité. Cela a été réalisé par adsorption d'une très faible quantité d'éthylène à 70°C.

- Modification de l'acidité de Brønsted par rétro-échange :

Toujours à partir de la zéolithe mère MC, deux rétro-échanges au sodium en utilisant du nitrate de sodium NaNO₃ ont été réalisés en respectant un rapport volume de nitrate de sodium/masse du solide = 100 cm³ g⁻¹.

Pour obtenir MC(Na1), 150 ml de NaNO₃ (2,27 x 10⁻³ mol L⁻¹) sont ajoutés à 1,5 g de zéolithe mère MC à température ambiante sous une forte agitation (600 tr / min) pendant 4 h. Le même protocole est appliqué à MC(Na1) avec une concentration en NaNO₃ de 0,2 mol L⁻¹ pour obtenir la deuxième zéolithe rétro-échangée MC(Na2). Les échantillons sont ensuite lavés trois fois à l'eau déminéralisée puis séchés dans un four à moufle à 100°C pendant une nuit.

II.1.2- Synthèse des zéolithes hiérarchisées

II.1.2.a) Synthèse des petits cristaux de la zéolithe beta PC

Les cristaux de taille intermédiaire nommés petits cristaux PC1 et PC2 ont été synthétisés à l'IS2M (Mulhous) en modifiant les protocoles proposés par Camblor et al. [160].

Pour la synthèse de la zéolithe PC1, dans un flacon en polypropylène, 0,183 g de soude (NaOH, Carlo Erba, 97,5 %) sont dissous dans 6,84 g d'eau déminéralisée et maintenu sous agitation magnétique. Dans un autre flacon en polypropylène, 3,764 g de bromure de tétraéthylammonium (TEABr, Aldrich, 98 %) sont ajoutés à 3,75 g d'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH, Aldrich, 35 % en masse dans H₂O) à température ambiante jusqu'à dissolution totale. Le contenu du premier flacon est ensuite ajouté et l'ensemble est maintenu sous agitation pendant 1 heure. Enfin, toujours à température ambiante, 0,633 g d'aluminate de sodium (NaAlO₂, Strem Chem, 56,7 % en masse d'Al₂O₃ et 39,5 % de Na₂O) et 3 g d'Aérosil 130 (Degussa, 100%) sont ajoutés à la solution sous agitation magnétique pendant 2 h.

Pour la synthèse de la zéolithe PC2, 0,075 g d'aluminium (Al, Fluka, 99%) sont dissous dans 5,74 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH, Aldrich, 35 % en masse dans H₂O) à température ambiante avant d'ajouter 4,16 g du tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich, 98 %). Le mélange est agité à température ambiante pour évaporer l'eau et l'éthanol et obtenir un gel sec. Enfin, toujours à température ambiante 2,16 g d'eau et 0,68 g d'HF (Aldrich, 40 % en masse dans H₂O) sont ajoutés au gel sous agitation magnétique pendant 4 h.

Les deux gels précurseurs utilisés ont les compositions molaires suivantes :

- PC1: 1 SiO₂ : 0,07 Al₂O₃ : 0,178 TEAOH : 0,245 TEABr : 0,09 Na₂O : 15,75 H₂O.
- PC2: 1 SiO₂ : 0,14 Al : 0,68 TEAOH : 0,68 HF : 7,14H₂O.

Pour l'étape de vieillissement du gel PC1 et PC2 se fait à 150 °C et 170 °C pendant 16 et 14 jours respectivement où les deux gels sont dans une chemise en téflon adaptée (V = 45 ml) pour autoclaves en acier inoxydable. Après filtration, le gel est lavé à l'eau déminéralisée à 3 reprises, séché une nuit à 100 °C.

II.1.2.b) Synthèse des nanocristaux de zéolithe beta NC

Plusieurs méthodes de synthèse des nanocristaux sont possibles (**chapitre I**). La méthode de synthèse en solution claire décrite dans le protocole proposé par Lauridant et al. [161] est celle utilisée pour la zéolithe NC.

Dans un flacon en polypropylène contenant 6 g d'eau déminéralisée, 8 g de TEAOH (Aldrich, 35 % en masse dans H₂O), 0,1 g d'hydroxyde de sodium et 1,63 g d'isopropoxyde d'aluminium (Alfa Aesar, 98 %) sont ajoutés à température ambiante, le mélange est maintenu sous agitation magnétique jusqu'à dissolution totale (solution A).

Dans un autre flacon en polypropylène contenant 16,7 g d'eau déminéralisée, 22,28 g de TEAOH (Aldrich, 35 % en masse dans H₂O), et 12,2 g de SiO₂ (Ludox AS-40 lyophilisé, Aldrich), sont dissous à température ambiante. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète et l'obtention d'une solution claire (solution B). Enfin, la solution A est ensuite ajoutée à la solution B. Le gel obtenu est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Sa composition molaire est la suivante :

- 1 SiO₂ : 0,014 Na₂O : 0,02 Al₂O₃ : 0,18 TEAOH : 11,8 H₂O

L'étape de vieillissement du gel NC se fait à 95 °C pendant 9 jours. Enfin, le gel est lavé à l'eau déminéralisée à 3 reprises, séché une nuit à 100 °C.

Dans le cas de rétro-échange au sodium, le même protocole de rétroéchange utilisé pour les microcristaux a été mis en œuvre pour diminuer l'acidité de Brønsted de la zéolithe NC. Pour obtenir NC1, 250 ml de NaNO₃ (2,78 × 10⁻³ mol L⁻¹) sont ajoutés à 2 g de zéolithe mère NC à température ambiante sous une forte agitation (600 tr / min) pendant 4 h. Le même protocole est appliqué à NC1 avec une concentration en NaNO₃ de 0,28 mol L⁻¹ pour obtenir la deuxième zéolithe rétro-échangée NC2. Les échantillons sont lavés trois fois à l'eau déminéralisée puis séchés dans un four à moufle à 100 °C pendant une nuit.

II.1.2.c) Synthèse des nanoéponges de zéolithe beta NE

La particularité de ces matériaux est l'utilisation d'agents structurants particuliers. Ils se composent de deux ammoniums quaternaires (agent structurant) connectés à leurs extrémités à deux chaînes alkyles hydrophobes (C₂₂H₄₅). Les deux atomes d'azote sont alors reliés par un agent espaceur (**figure II-1**). Plusieurs agents structurants peuvent être obtenus en faisant varier de 1 à 3 le nombre de groupe espaceur séparant les deux parties structurantes.

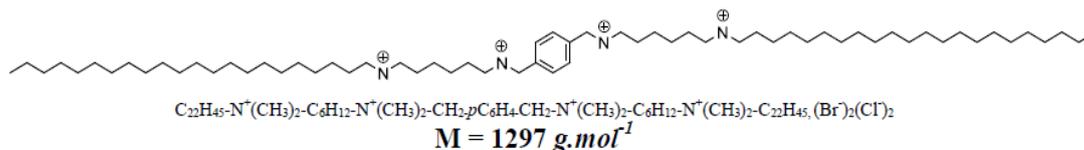


Figure II-1 : agent structurant utilisé pour la synthèse de la zéolithe nanoéponge NE.

Les nanoéponges de la zéolithe NE ont été synthétisées selon le protocole de Na et al. [162] La procédure expérimentale est la suivante : dans une chemise en téflon® (V=45ml), 0,26 g d'hydroxyde de sodium (Carlo EBRA, 97,5%) et 0,073 g d'aluminate de sodium (56,7 % en masse de Al₂O₃, 39,5 % en masse de Na₂O et 3,3 % H₂O) sont dissous dans 21,3 ml d'H₂O déminéralisée. Ensuite, 3,54 g de tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich, 98 %) et 3 g d'éthanol (99 %) sont ajoutés au mélange réactionnel. Après homogénéisation, 1 g d'agent structurant N-1, est ajouté pour obtenir un gel avec la composition molaire suivante :

- 1 SiO₂ : 0,22 Na₂O : 0,025Al₂O₃ : 8 EtOH : 71 H₂O : 0,05 N-1,

Avant l'étape de vieillissement, le gel est agité à 1000 tours/min durant 6 h à 60 °C. Il est ensuite transféré dans des autoclaves en acier inoxydable et chauffés à 140 °C durant 4 jours. Par la suite, un lavage à l'eau déminéralisée et un séchage à 100 °C pendant une nuit sont effectués.

II.2- Caractérisation des zéolites

La caractérisation des zéolites nécessite une parfaite connaissance de la composition chimique, la taille et la morphologie des cristaux, la réactivité des groupements fonctionnels, d'où l'emploi des techniques décrites dans cette nouvelle partie.

II.2.1- Analyses structurales

II.2.1.a) La Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP-OES

Les techniques analytiques à plasma induit (ICP, abréviation de l'anglais « Inductively Coupled Plasma ») permettent de mesurer les teneurs d'un élément chimique, seul ou dans un mélange (sauf les H, C, O, N et les halogènes). Ils permettent une détection allant du ppb au pourcentage massique. Cette technique consiste en l'analyse de la lumière émise par des ions excités thermiquement dans un plasma. Chaque élément émet un rayonnement de longueur d'onde caractéristique qui permet leur identification. Les intensités des pics émis sont mesurées et la concentration élémentaire est ensuite déterminée par confrontation à une calibration externe.

Conditions expérimentales : Un spectromètre ICP-OES avec un analyseur Perkin Elmer Optima 2000 DV a été utilisé pour la mesure des teneurs en silicium, aluminium et de sodium dans un plasma d'argon. Les échantillons sont dissous dans de l'eau régale avant d'être vaporisés à l'aide du plasma pour mesurer l'intensité d'émission d'une radiation caractéristique avec une incertitude de 2 %.

II.2.1.b) Analyse thermogravimétrique (ATD-ATG)

L'analyse thermique gravimétrique consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. Dans le cas des zéolithes, cette technique est fréquemment utilisée pour quantifier le pourcentage d'eau dans la structure et la caractérisation des dépôts carbonés après réaction de combustion du coke sous atmosphère oxydante.

Conditions expérimentales : Un analyseur thermogravimétrique (SDT Q600) a été utilisé pour suivre les pertes de masse en eau et en dépôts carbonés sur les zéolithes avant et après réaction. Les échantillons sont introduits dans le four parcouru par un flux dilué de 100 ml min^{-1} d'oxygène dans l'argon (10%). Le profil de température est représenté dans la **figure II-2**. L'identification des produits de combustion (H_2O , CO ou CO_2) se fait à l'aide d'un spectromètre de masse (HIDEN Analytical QGA).

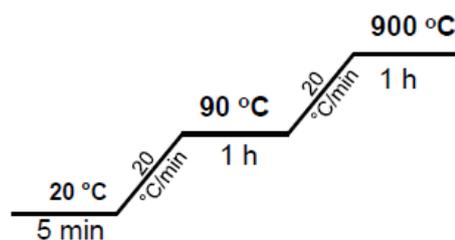


Figure II-2 : programme de température pour l'élimination de l'eau et la combustion du coke.

II.2.1.c) Analyse structurale par spectroscopie infrarouge.

La spectroscopie infrarouge permet d'observer les interactions d'élongation et de déformation inter-atomiques. La charpente zéolithique est en mouvement permanent à cause des interactions atomiques. L'angle T-O-T peut donc être révélateur de la rigidité de la structure. Il dépend forcément des teneurs en Si et en Al. En analysant les bandes de structure en spectroscopie infrarouge, une corrélation peut être obtenue avec les rapports Si/Al (**chapitre I**).

Condition expérimentales : les échantillons sont dilués dans du bromure de potassium KBr (environ 2 %) puis pressés à 7 tonnes pour obtenir des pastilles d'un diamètre d'environ 1 cm. A température ambiante les pastilles sont introduites dans une cellule infrarouge. Les nombres d'ondes des bandes caractéristiques des angles T-O-T dans le cas des zéolithes beta sont aux alentours de 1090 cm^{-1} .

II.2.2- Analyses morphologiques

II.2.2.a) Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par spectrométrie de rayons X à dispersion énergétique (EDX)

La microscopie permet d'obtenir des images d'un échantillon avec une résolution allant jusqu'au nanomètre. Son principe de fonctionnement consiste à balayer l'échantillon par un faisceau électronique très fin (sonde) et détecter les électrons secondaires de très faible énergie engendrés suite au bombardement de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image.

La microscopie électronique à balayage peut être couplée à un détecteur EDX. Il reçoit les photons X émis par l'échantillon suite à l'excitation électronique et caractéristique des éléments chimiques.

Conditions expérimentales : La morphologie et la distribution de taille ont été obtenues à l'aide d'un microscope Philips XL 30 FEG. Les échantillons sont déposés sur pastille d'adhésive conductrice double face avant d'être recouverts d'une fine couche d'or (10 - 20 nm) par pulvérisation cathodique. L'analyse est réalisée sous un vide inférieur à 2×10^{-5} bar, et l'échantillon a été exposé à un faisceau d'électrons entre 5 et 15 kV.

II.2.2.b) Microscopie électronique en transmission (MET)

Cette technique permet d'obtenir des images plus détaillées des cristaux. Les échantillons sont soumis à un faisceau d'électron focalisé à l'aide de lentilles électromagnétiques. Seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur.

Conditions expérimentales : Les clichés MET ont été obtenus à l'aide d'un appareil FEI-PHILIPS CM200 muni d'un canon thermoïonique à filament LaB_6 conduisant à une résolution de 0,3 nanomètre. A température ambiante, une goutte de la suspension est déposée sur une grille de cuivre revêtue d'une couche de carbone.

II.2.2.c) Diffractogramme des rayons X (DRX)

Cette technique est utilisée dans la détermination de la cristallinité et des différentes phases présentes dans un matériau. D'autres paramètres structurels tels que la taille moyenne des grains et les défauts des cristaux peuvent être également obtenus. Son principe est basé sur l'irradiation d'un matériau cristallin avec un faisceau monochromatique de rayons X. L'interaction entre le réseau atomique (plan réticulaire) du matériau et les rayons X provoque une déviation du faisceau réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h k l) (échantillon) d'un certain angle, appelé angle de Bragg (θ). La relation rapportant l'angle à la distance inter-réticulaire est formulée suivant :

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

Avec :

- d_{hkl} : la distance entre deux plans d'indice de Miller.
- λ : la longueur d'onde de rayons X (m).
- n : ordre de diffraction ($n = 1$).
- θ : l'angle d'incidence de faisceau de rayon X (angle de Bragg) ($^{\circ}$).

L'identification des phases cristallines se fait par comparaison des angles de Bragg obtenus expérimentalement avec ceux de matériaux de référence présents dans la base de données internationale ICDD (International Center for Diffraction Data).

Conditions expérimentales : La cristallinité des matériaux est caractérisée à température ambiante avec un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD à fentes fixes. Les échantillons ont été préalablement pressés sous forme de pastilles dans un porte échantillon en acier inoxydable (pour les mesures aux grands angles ($5 < 2\theta < 50$ degrés) ou étalés sous forme de films minces sur des plaques de verre (pour les mesures aux petits angles ($0,5 < 2\theta < 5$ degrés)). La radiation utilisée est la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés entre 3 et 50° avec un pas de $0,017^{\circ}$ et un temps par pas de 220 s. Les diagrammes de diffraction des rayons X dans la région de $0,5$ à 10° ont été mesurés avec un pas de $0,02^{\circ}$ (temps par pas = 1 s).

II.2.2.d) Isotherme d'adsorption d'azote

L'adsorption de gaz inerte (N_2 , Ar, He etc.) à basse température est une méthode connue pour la mesure des surfaces spécifiques, surfaces externes et des volumes poreux. La physisorption de diazote est très utilisée dans la caractérisation des zéolithes. Le volume

adsorbé par gramme de solide dans les conditions standards de température et de pression (STP) est mesuré et tracé en fonction de la pression partielle (P/P_0) du diazote introduit. Plusieurs isothermes d'adsorption/désorption peuvent être obtenues. Ils ont été classifiés par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en six groupes d'isotherme. Chacun désigne une structure poreuse particulière (**figure II-3**) [163].

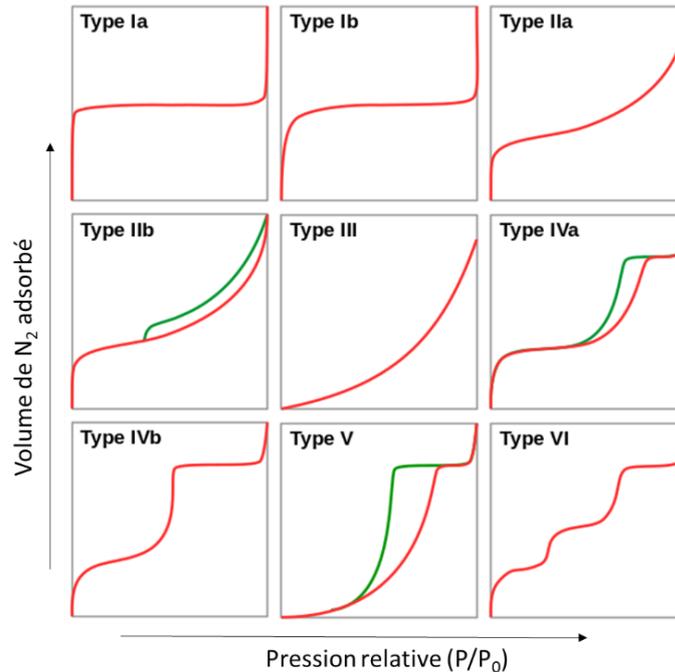


Figure II-3 : classification des isothermes d'adsorption (traits rouges) et de désorption (traits verts) selon IUPAC [163].

P_0 est la pression de saturation de la vapeur de diazote.

- Isotherme de type Ia : généralement observée dans le cas des zéolithes et les charbons actifs, elle correspond à une adsorption sur un seul type de porosité organisée (principalement une microporosité). Elle est typique d'un recouvrement total et rapide d'une monocouche avec un plateau correspondant au remplissage totale dès les faibles pressions relatives (P/P_0). Il ne se produit ensuite aucune adsorption pour des valeurs de P/P_0 plus élevées qui permettent de remplir d'éventuels mésopores. Des interactions relativement fortes entre l'adsorbé et l'adsorbant dû à la faible taille des pores ($< 1\text{nm}$) ont lieu sans pour autant empêcher la réversibilité totale (désorption). L'isotherme de type Ib correspond aux matériaux de taille de pores comprise entre 1 et 2 nm.
- Isotherme de type II : caractéristique d'une surface ouverte non poreuse ou possédant des macropores. Le remplissage se fait par épaissement progressif de la couche

adsorbée correspondant à des multicouches. Elles peuvent présenter le phénomène d'hystérèse comme dans le cas de l'isotherme IIb.

- Isotherme de type III : milieu semblable à celui du type II mais avec de très faibles interactions adsorbat/solide. Cette isotherme est rarement observée en phase statique.
- Isotherme de type IV : à faible pressions partielles, cette isotherme est identique à celle de type II. Un palier correspondant à une condensation capillaire dans un milieu mésoporeux est visible aux plus hautes pressions relatives. Ceci implique de fortes interactions moléculaires. Ce système est irréversible en raison de la forme des pores (sous forme de bouteille) ce qui est responsable de la présence d'une hystérèse. L'isotherme de types IVb est représentatif de mésopores sous forme cylindrique.
- Isotherme de type V : très semblable aux isothermes IV, elle est représentatif des faibles interactions adsorbat solide. Elle est rarement obtenue.
- Isotherme de type VI : caractérisée par la présence de plusieurs paliers, cette isotherme à marche est caractéristique d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse homogène.

Les cinq premières isothermes ont été décrites par Brunauer, Deming, Deming et Teller en 1940 dans la classification BDDT [164]. Les isothermes obtenues expérimentalement sont rarement identiques à celles représentées dans la **figure II-3**. Il est donc nécessaire d'interpréter chaque partie et de l'attribuer à l'isotherme correspondante.

A partir des isothermes obtenues, il est possible de calculer les surfaces spécifiques et les volumes poreux. Le volume poreux total V_{total} est estimé en fonction du volume de gaz adsorbé à des pressions relatives proches de 1 ($P/P_0 = 0,96$) à l'état liquide. Il est calculé selon l'équation suivante :

$$V_{total} = \frac{\rho_{gaz} \times V_{ads}}{\rho_{liquide}} = 1,547 \times 10^{-3} \times V_{ads}$$

Avec :

- V_{total} : le volume poreux total ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP).
- V_{ads} : le volume de diazote gazeux adsorbé dans les pores du matériau à $P/P_0 = 0,96$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP)
- ρ_{gaz} : la masse volumique du diazote à l'état gazeux (g cm^{-3}).
- $\rho_{liquide}$: la masse volumique du diazote à l'état liquide (g cm^{-3}).

Les volumes microporeux ainsi que la surface externe sont calculés en utilisant la méthode du t -plot [165]. Les surfaces externes sont déterminées par la pente de la tangente au premier plateau de la courbe (**figure II-4**) du volume poreux en fonction de l'épaisseur de la couche de l'adsorbat. Les volumes microporeux correspondent à l'ordonnée à l'origine selon l'équation :

$$V_{ads} = S_{ext} t + V_{micro}$$

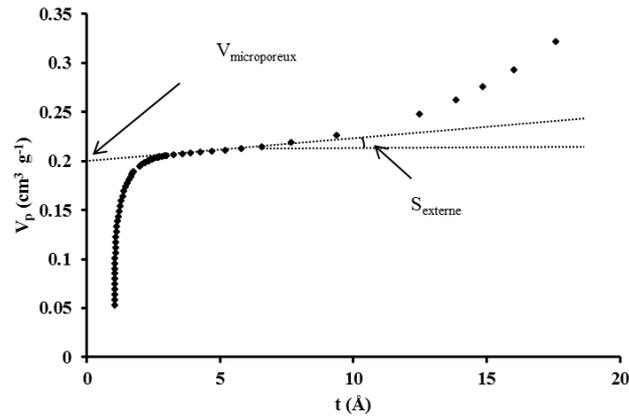


Figure II-4 : calcul du volume microporeux par extrapolation (méthode du t -plot).

L'épaisseur de la monocouche (t) est calculée selon l'équation de Harking-Jura :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{P}{P_0}}}$$

Les volumes mésoporeux sont simplement déduits par la soustraction des volumes microporeux du volume poreux total.

Les surfaces spécifiques appelées aussi surface BET sont calculées à partir de l'équation de Brunauer, Emmett et Teller [166] qui se base sur une partie des hypothèses de Langmuir [167].

L'équation B.E.T s'écrit sous sa forme linéaire pour déterminer la surface spécifique :

$$S_{BET} = n \times N \times \sigma = \frac{V_{mono} \times N \times \sigma}{V_{STP}} = 4,35 \times V_{mono}$$

Où :

V_{mono} : le volume de la monocouche de diazote adsorbé sur le solide ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP).

n : est le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche et égal à V_{mono}/V_m ($V_m =$ est le volume molaire du gaz dans les conditions STP ($22,4 \text{ L.mol}^{-1}$)).

N : le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),

σ : la surface occupée par une molécule de diazote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$).

Le volume de diazote à la monocouche est déduit à partir de l'équation B.E.T :

$$V = V_{mono} C \frac{P/P_0}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + C \frac{P}{P_0}\right)}$$

qui est linéarisée sous la forme :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_{mono} C} + \frac{C - 1}{V_{mono} C} \times \frac{P}{P_0}$$

Où :

V_{ads} : le volume de diazote adsorbé à la pression d'équilibre P (cm^3g^{-1} STP).

C : une constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de la chaleur molaire de liquéfaction du diazote (E_L). Des valeurs élevées de cette constante indique une forte interaction adsorbat/adsorbant :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Avec : R la constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et T la température en (K).

Conditions expérimentales : L'analyse des propriétés texturales a été réalisée sur un appareil microméritic ASAP2000. Les échantillons ont été dégazés pendant 1h à 90°C puis 4h à 350°C . Des doses de diazote (99 %) sont ensuite injectées à -196°C . Les volumes poreux totaux sont calculés à une pression relative P/P₀ de 0,96.

II.2.3- Analyse des fonctions chimiques

En plus des propriétés poreuses, les zéolithes sont connues pour leur forte acidité. Plusieurs groupes fonctionnels peuvent être à l'origine d'une acidité plus ou moins forte. La meilleure façon d'identifier ces groupements est l'adsorption/désorption de molécules sondes de basicité différente à basses / hautes pressions et en phase statique / dynamique.

II.2.3.a) Themodésorption de l'ammoniac (TPD)

L'ammoniac est une molécule basique ($\text{pKa} = 23$) fréquemment utilisée pour sonder l'acidité globale des matériaux. La température de désorption peut donner une indication sur la force des sites. Plus elle est élevée plus les sites sont forts. Sa petite taille lui permet d'accéder

aux porosités les plus étroites des zéolithes. L'inconvénient de cette technique est qu'elle ne permet pas de discriminer les sites de Brønsted et de Lewis.

Condition opératoire : Le montage expérimental est assez simple. 0,1 g d'échantillon tamisé (0,2–0,4 mm) sont introduites dans un réacteur en U. Un prétraitement sous air à 500°C pendant 6h précède chaque analyse. L'échantillon est ensuite saturé par un flux d'ammoniac à 100°C pendant 1h30 min. L'ammoniac physisorbé est évacué par un flux d'hélium à la même température pendant 1h30. Enfin, la thermodésorption de l'ammoniac se fait de 100 à 550°C avec une rampe de 10°C par minute. Le suivi des concentrations se fait par un détecteur à conductivité thermique (TCD). Ce dernier est préalablement calibré en injectant des doses connues d'ammoniac. Le profil du signal obtenu dépend de la force des sites. Il permet d'avoir une idée sur la distribution de force des sites d'adsorption. Un exemple de deux zéolithes fortement et faiblement acides est représenté dans la **figure II-5**.

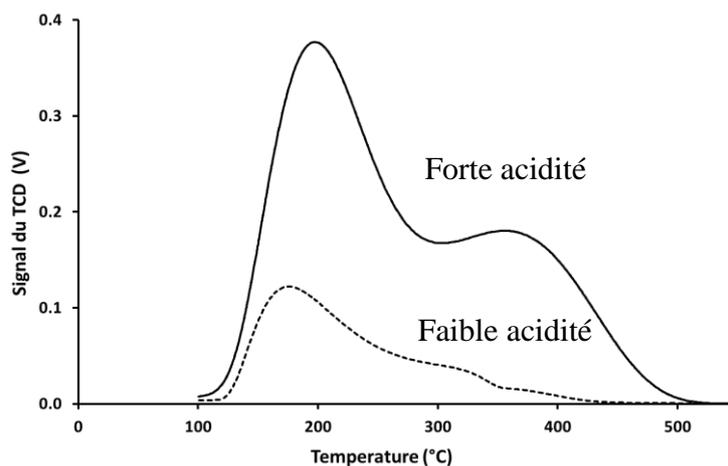


Figure II-5 : profil de concentration de l'ammoniac désorbé sur deux zéolithes de faible (en pointillés) et de forte acidité (trait plein).

II.2.3.b) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

L'un des meilleurs moyens d'observer les interactions adsorbat/adsorbant est la spectroscopie infrarouge. Dans le cas des zéolithes, l'interaction des molécules sondes avec les différents groupements acides (principalement les groupements OH) dépend à la fois de la basicité des molécules et de la température. Une molécule fortement basique est capable d'arracher un proton de la zéolithe ou de se coordiner sur une charge négative. Ainsi elle peut réagir comme une base de Brønsted et de Lewis à la fois. Les molécules faiblement basiques quant à elles peuvent réagir avec différents groupements OH sans pour autant être capable d'arracher un proton. Cette interaction provoque tout de même un décalage des bandes de ces groupements acides qui peut être caractéristique de l'interaction.

Pour toutes les analyses infrarouges, les mesures sont réalisées dans un spectromètre à transformée de Fourier NICOLET MAGNA IR-TF 550 équipé d'un détecteur DTGS (Sulfate de triglycine deutéré), un four et une cellule de refroidissement. Le schéma du montage est représenté dans la **figure II-6**.

Les échantillons sont mis sous forme de pastilles fines (environ 20 mg, 2 cm² de surface et un diamètre de 16 mm) à l'aide d'une presse hydraulique (0,5 tonnes cm⁻² maximum). Ils sont prétraités sous air à 450°C pendant une nuit. Les spectres de références sont ensuite enregistrés.

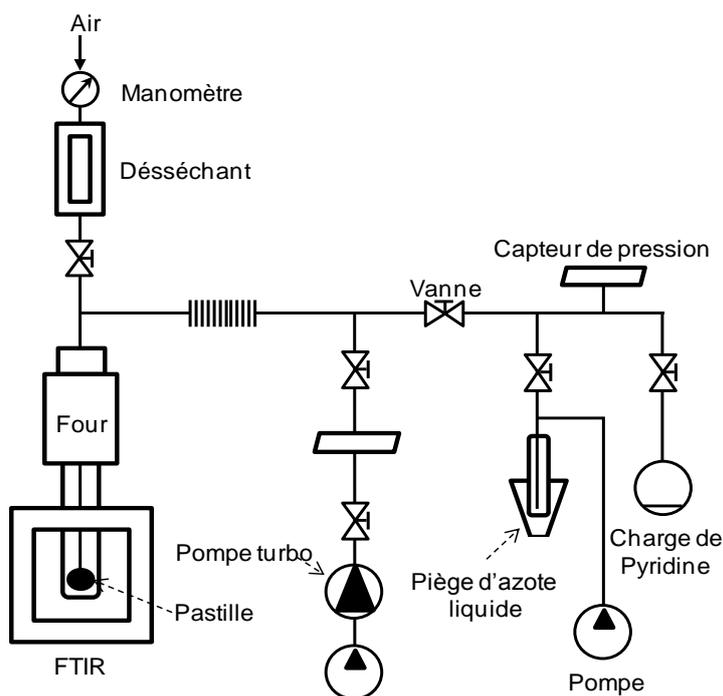


Figure II-6 : schéma du montage expérimental de l'adsorption de molécules sondes suivie par spectroscopie infrarouge.

Adsorption désorption de pyridine suivie par infrarouge : la pyridine est considérée comme une base relativement forte ($pK_a = 5,23$). Son doublet non liant sur l'atome d'azote lui permet de réagir comme une base de Brønsted, en arrachant un proton à la structure zéolithiques ou une base de Lewis en se coordonnant à une lacune électronique intra ou extra-réseau (site de Lewis).

Conditions expérimentales : après prétraitement, les échantillons sont refroidis à 100°C sous vide secondaire (8×10^{-1} Pa). A la même température, 2 mbar de pyridine sont injectés pour saturer la pastille (l'excès physisorbé est évacué sous vide). La désorption de la pyridine chimisorbée se fait à plusieurs températures 150, 250, 350 et 450°C. Les spectres sont enregistrés en amont puis soustrait à des spectres de référence. Les concentrations en sites

acides de Brönsted et Lewis C ($\mu\text{mol g}^{-1}$) sont calculées à partir des aires des bandes caractéristiques à 1545 et 1455 cm^{-1} , respectivement (**figure II-7**) selon l'**équation II.1**.

$$C = \frac{A \times S}{\varepsilon \times m} \quad (\mu\text{mol g}^{-1}) \quad (\text{Eq II. 1})$$

Où :

- A : l'aire de la bande à 1455 ou 1545 cm^{-1} (cm^{-1}).
- S : la surface de la pastille (cm^2).
- m : la masse de la pastille (g).
- ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{cm } \mu\text{mol}^{-1}$).

Les coefficients d'extinction molaires ε ($\text{cm } \mu\text{mol}^{-1}$) sont préalablement déterminés (1,13 pour PyH^+ et 1,28 $\text{cm}^2 \mu\text{mol}^{-1}$ pour PyL) [168]. Ces bandes sont caractéristiques de la pyridine chimisorbée sur les sites acides de Brönsted (ion pyridinium, PyH^+) et Lewis (coordination, PyL).

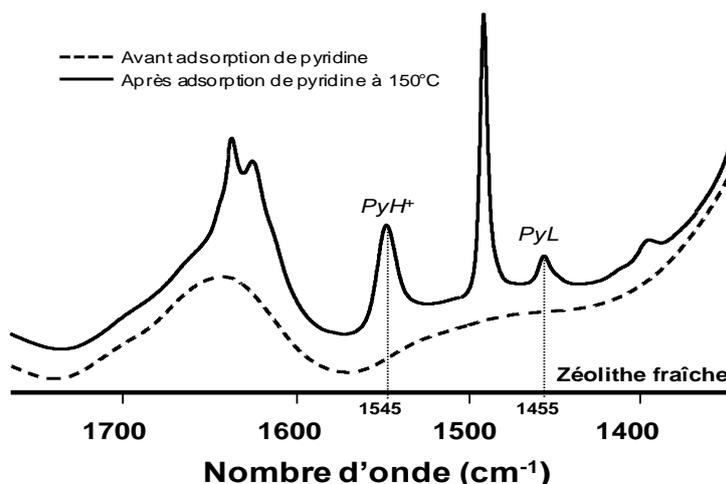


Figure II-7 : spectres infrarouges d'une zéolithe avant (traits pointillés) et après (traits pleins) adsorption de la pyridine.

Adsorption du monoxyde de carbone suivie par infrarouge : le monoxyde de carbone est considéré comme une base faible. Elle est adsorbée à basse température pour mesurer la force des sites acides. Le principe de cette analyse est basé sur la mesure des déplacements chimiques des bandes caractéristiques de l'acidité (groupements hydroxyles). Ils permettent de calculer une affinité protonique selon l'équation de Paukstis et Yurchenko : $PA = 2254,8 - 442,5 \log(\Delta\nu)$ [169]. Plus elle est élevée, moins le site est fort.

Conditions expérimentales : sur le même montage décrit précédemment, après prétraitement, l'échantillon est refroidi sous vide secondaire à environ $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ en utilisant l'azote liquide. Des doses de 50, 100, 200, 300, 400 et 500 mbar de CO sont ensuite injectées. Les spectres correspondants à chaque dose sont enregistrés.

Adsorption de l'éthylène suivie par infrarouge : il s'agit d'une oléfine largement utilisée en pétrochimie et comparé aux molécules précédemment utilisées, l'éthylène est considéré comme une sonde très peu basique ($\text{pK}_a = 44$). Le sondage de la surface zéolithique avec un hydrocarbure permet donc de se rapprocher des conditions physico-chimiques réelles. Le but est de comparer les déplacements chimiques et les groupements impliqués dans les interactions. La procédure opératoire est identique à celle utilisée pour l'adsorption de CO.

II.2.3.c) Adsorption diffusion de l'éthylène en chromatographie en phase gaz à flux inversés (RF-IGC)

Le principe de cette technique est largement détaillé dans la partie bibliographique.

Conditions opératoires : le dispositif expérimental détaillé est représenté dans la **figure II-8**.

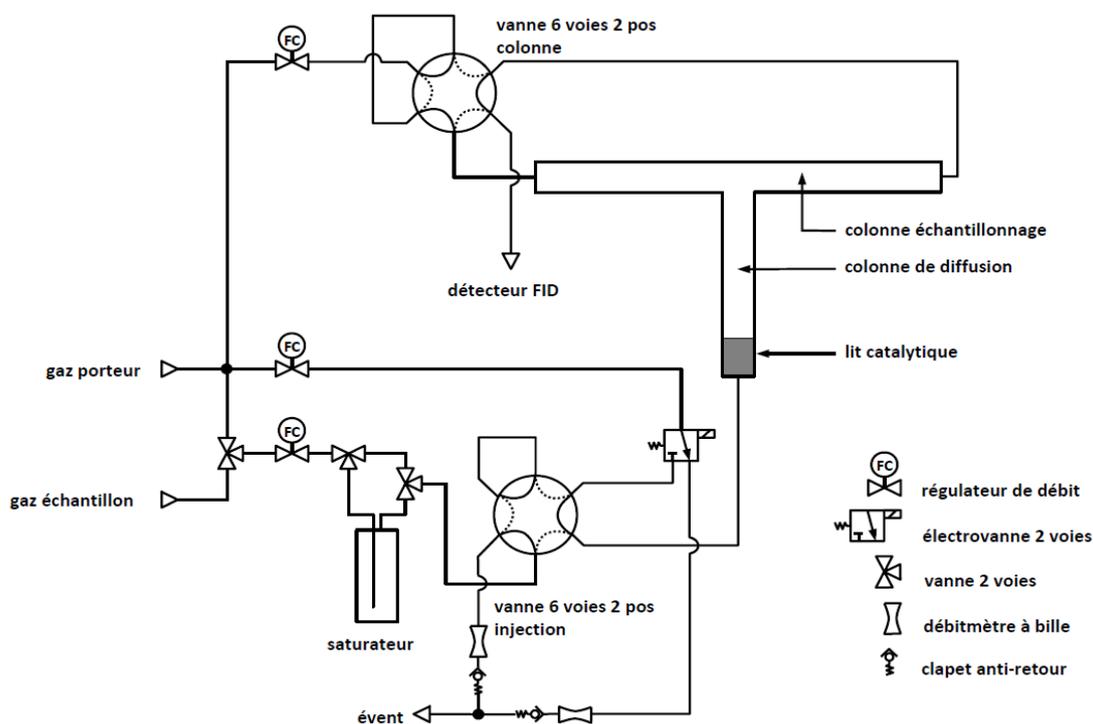


Figure II-8: schéma détaillé du montage expérimental de la chromatographie en phase gaz à flux inversés (RF-IGC).

Un simple appareil de chromatographie de type Varian GC 340 a été modifié pour réaliser cette analyse. Une colonne sous forme d'un T en acier inoxydable a été préparée. Elle est composée d'une colonne de diffusion de 36 cm et d'une colonne d'échantillonnage de 1 m du même diamètre (barre du T), les deux sont placées dans le four chromatographique. L'entrée de la colonne de diffusion est liée à une vanne six voies (Valco Vici 1/16 ") qui permet l'injection du gaz échantillon (éthylène). Le temps d'injection détermine les quantités injectées. Elles varient entre 34 et 68 μmol en fonction de la longueur de la colonne, la présence ou non d'un solide et de ses propriétés physico-chimiques. L'autodiffusion du pulse se fait dans le lit et le long de la colonne de diffusion vide. Arrivé à la barre du T, il est entraîné jusqu'au détecteur de flamme (FID) via un flux de 40 ml min^{-1} de diazote (ou d'hélium) traversant la colonne d'échantillonnage. Celle-ci est liée à une vanne pneumatique six voies (Valco Vici 1/16 ") qui permet les inversions du flux de gaz vecteur (au même débit 40 ml min^{-1}). Le temps d'inversion détermine la largeur des pics extra-chromatographiques, il est de 4 à 5 s tous les 120 ou 90 s. L'augmentation de nombre des pics extra-chromatographiques permet d'augmenter la précision de la mesure. Des manipulations préliminaires sans solide ont été réalisées à différentes température (entre 50 et 120°C) pour déterminer les coefficients de diffusion binaire de l'éthylène dans le diazote et la longueur de la colonne de diffusion.

Pour les analyses d'adsorption/diffusion de l'éthylène dans les zéolithes, les matériaux ont été mis en forme avec une taille de particule allant de 0,2 à 0,4 mm. 0,1 g de chaque échantillon est placé à l'entrée de la colonne de diffusion sous forme d'un lit pulvérulent de 0,8 cm. Ils sont ensuite prétraités pendant une nuit à 250 °C sous un flux de diazote. La température du four est ensuite baissée à 70°C et le flux de diazote traversant le lit catalytique est coupé. Seule la colonne d'échantillonnage est traversée par le gaz vecteur. Enfin un pulse d'éthylène est injecté à l'entrée du lit catalytique. Le profil du signal obtenu (**figure I-21**) et les méthodes de traitement sont représentées dans la partie bibliographique (**chapitre I, figure I-22**).

II.2.3.d) Réaction modèle pour la caractérisation des propriétés texturales et acides

Craquage du n-hexane

Le craquage du n-hexane est une réaction qui nécessite une forte acidité. Elle est utilisée comme réaction modèle de caractérisation de l'acidité des zéolithes.

Conditions opératoires : les tests catalytiques ont été réalisés dans un montage constitué d'un réacteur en quartz à lit fixe à flux descendant, placé dans un four trois zones. La température du

lit est vérifiée par un thermocouple (Chrome-Nickel) placé à la même hauteur. La partie supérieure du réacteur est munie d'un serpentin qui permet de prolonger le temps de séjour du réactif dans le four, assurant ainsi sa vaporisation avant d'atteindre le lit catalytique. Quant à la partie inférieure, elle est liée à une vanne de stockage automatique (10 boucles) et une vanne électrique 6 voies qui permet leur injection en chromatographie.

Avant chaque test, les matériaux sont prétraités in situ sous N_2 à $540\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit. Le n-hexane est ensuite injecté à l'aide d'un perfuseur Metrohm 725 Dosimat après dilution dans le diazote. Les conditions opératoires standard sont représentées dans le **tableau II-1**.

Tableau II-1 : conditions opératoires utilisées lors du craquage du n-hexane.

Craquage du n-hexane	
Température de réaction ($^\circ\text{C}$)	540
Pression (bar)	1
Temps de contact (g h mol^{-1})	1,3
Rapport molaire $N_2/n\text{-C}_6$	9

Le montage global est présenté dans le schéma suivant :

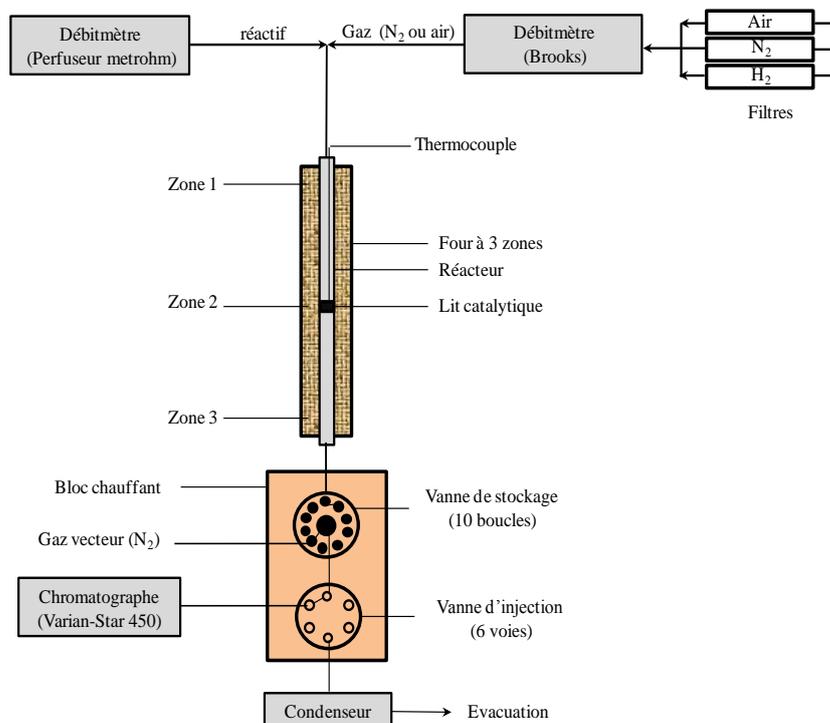


Figure II-9 : schéma du montage expérimental du craquage du n-hexane.

Les produits de réaction sont injectés manuellement dans un chromatographe en phase gaz “VARIAN 450“ équipé d’une colonne capillaire (CP-Al₂O₃/Na₂SO₄ : L = 50 m, di = 0,53 mm, épaisseur du film : 10 µm) et d’un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le programme de température du four de la colonne et les conditions d’analyses (détecteur et injecteur) sont présentés dans le schéma suivant (**figure II-10**).

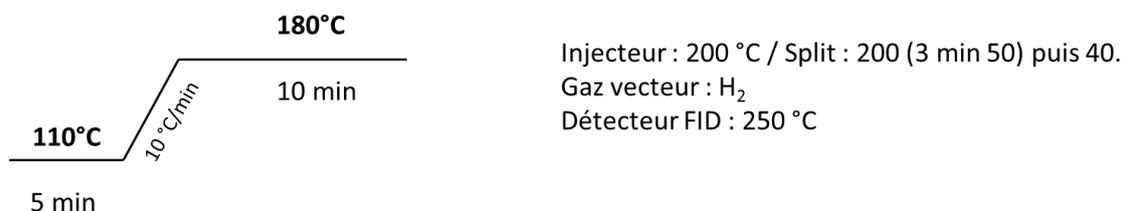


Figure II-10 : protocole pour l'analyse du craquage du n-hexane.

Toutes les lignes en sortie du réacteur, ainsi que les vannes de stockage et d’injection sont chauffées à environ 200 °C afin d’éviter la condensation des produits.

Transformation de l’éthanol en hydrocarbure

La transformation de l’éthanol est réalisée à 350°C sous une pression totale de 30 bar. Le schéma détaillé du dispositif expérimental est représenté dans la **figure II-11**.

Il est composé d’un réacteur dynamique à lit fixe en inox dont les dimensions sont : 40 cm de longueur, 1,72 cm de diamètre extérieur, 1,26 cm de diamètre intérieur. Il est placé dans un système de chauffage composé de trois fours. Un lit catalytique est placé au milieu du réacteur entre deux couches de billes de verre pour limiter les volumes morts. La taille des grains zéolithiques est uniformisée (entre 0,2 et 0,4 mm) pour éviter les limitations diffusionnelles et les passages préférentiels. La partie supérieure du réacteur est muni d’un système d’alimentation où le réactif liquide est dilué dans l’azote et son débit est calculé afin d’obtenir un rapport molaire N₂/EtOH de 4. Le **tableau II-2** résume les conditions opératoires standard utilisées.

La partie inférieure du réacteur est lié à un chromatographe en phase gazeuse de type *Varian 3800* équipé d’un détecteur à ionisation de flamme, pour l’analyse des composés organiques, Les produits de réaction sont injectés en ligne dans le chromatographe à l’aide d’une vanne d’injection automatiques 6 voies. Il est équipé d’une colonne double montée en parallèle (dont les caractéristiques sont présentées dans le **tableau II-3**). Pour une meilleure séparation des produits organiques légers, la température initiale de la colonne est baissée à 20 °C par système de cryogénie avec de l’azote liquide.

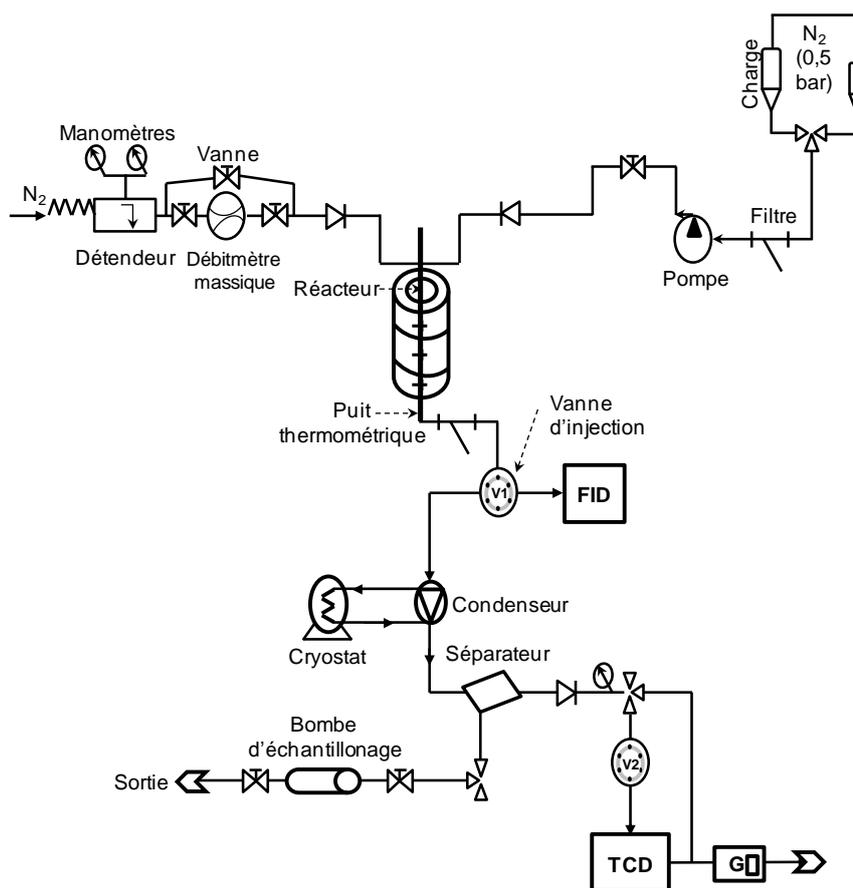


Figure II-11 : schéma du montage expérimental de la transformation de l'éthanol en hydrocarbures.

Tableau II-2 : conditions opératoires pour les tests catalytiques de transformation de l'éthanol.

Conditions opératoires standards	
Température (°C)	350
Pression totale (bar)	30
Masse de catalyseur (g)	0,3
Débit d'azote (L h ⁻¹)	3,3
Rapport molaire N ₂ /EtOH	4
Vitesse volumique horaire (h ⁻¹)	5,26

Tableau II-3 : caractéristiques des colonnes chromatographiques pour l'analyse de la transformation de l'éthanol.

	PONA	Colonne double	
		Tamis 5A	PORABOND Q
Longueur (m)	100	10	50
Diamètre interne (mm)	0,25	0,32	0,53
Épaisseur de film (µm)	0,5	10	10

La programmation de la température du four et les conditions d'analyses chromatographique sont reportées dans le **tableau II-4** et la **figure II-12**.

Tableau II-4 : conditions d'analyse chromatographique pour l'analyse de la transformation de l'éthanol.

	PONA Colonne double	
Gaz vecteur	H ₂	Ar
Débit de colonne (mL/min)	1	30
Rapport de split	75	-
T injecteur (°C)	250	250
T détecteur (°C)	250	250

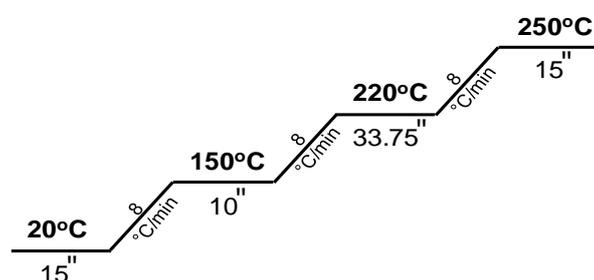


Figure II-12 : programmation de la température de chauffage du four du chromatographe.

Exploitation des résultats des tests catalytiques :

Pour les deux réactions modèles, les rendements, les sélectivités et les distributions sont calculés à partir des pics chromatographiques. Un exemple de chaque chromatogramme est donné dans **figure II-13** et **figure II-14**.

- La conversion est calculée à partir la relation :

$$X (\%) = 100 - 100 \times \frac{a_r}{a_r + \sum a_i}$$

Avec a_r et a_i les aires des pics du réactif et des produits respectivement ($\sum a_i = a_{\text{produit}}$).

- Les distributions massiques sont calculées directement à partir des aires des pics selon l'équation :

$$x_i(\%) = \frac{a_i}{a_{\text{produit}}}$$

D'où la distribution molaire x'_i :

$$x'_i(\%) = \frac{x_i/M_i}{\sum x_i/M_i} \times 100$$

Avec M_i la masse molaire du produit i (g mol^{-1}).

- Le rendement molaire $R_{i(mol)}$ (%) de chaque produit est calculé à partir de la relation :

$$R_{i(mol)}(\%) = \frac{x'_i \times X}{100}$$

- Enfin, l'activité catalytique exprimée en mole par heure et par gramme de catalyseur est donnée par la relation :

$$A (\text{mol g}_{cat}^{-1} \text{h}^{-1}) = \frac{X^* \times Q_{mol}}{100 \times m_{cat}}$$

Avec Q_{mol} le débit molaire du réactif (mol h^{-1}) et m_{cat} la masse du catalyseur (g) et X^* conversion corrigée en supposant le réacteur piston et d'ordre 1 :

$$X^* = \ln [(1 - X)^{-1}]$$

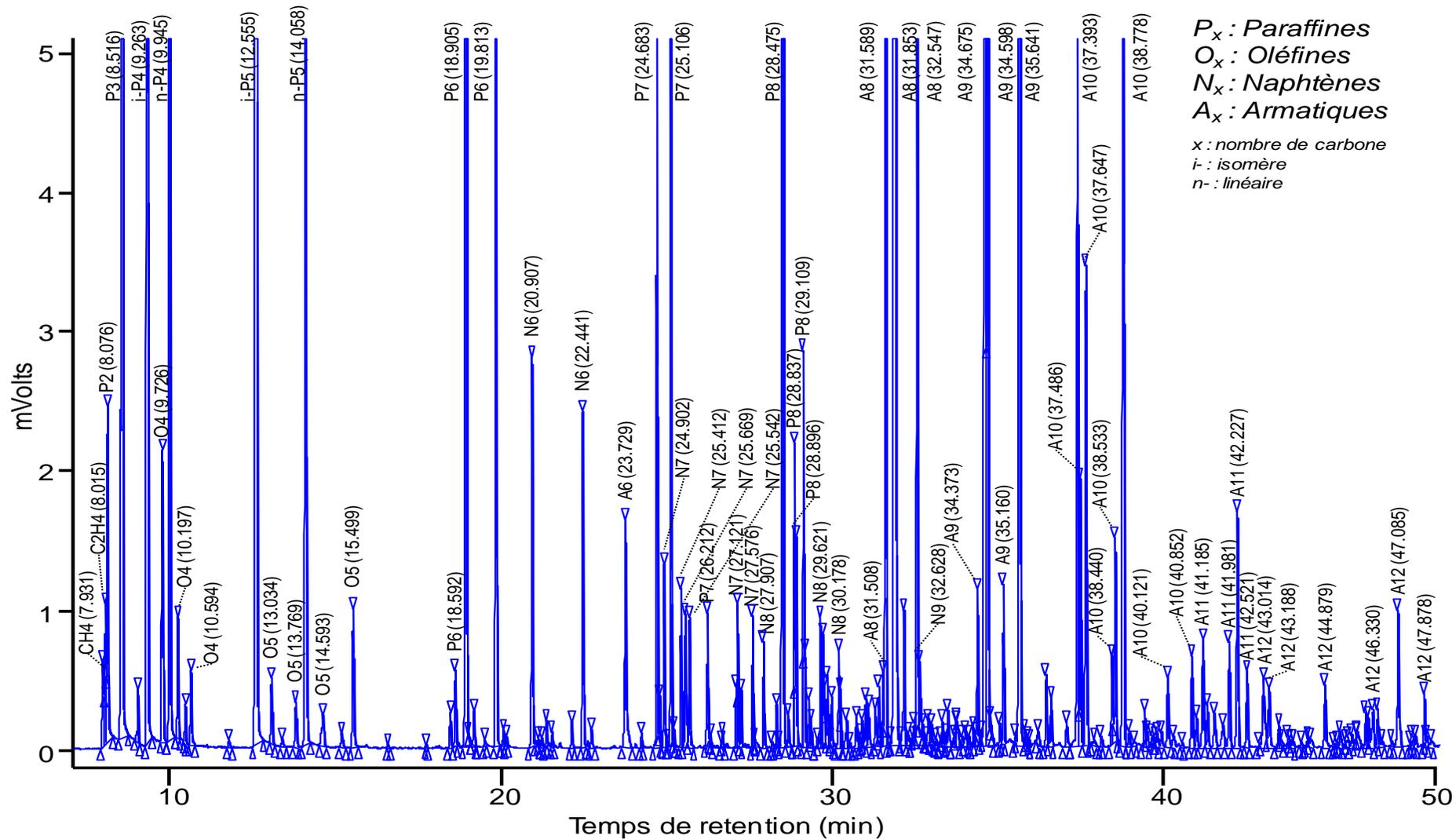


Figure II-13 : exemple de chromatogramme des produits issus de la transformation de l'éthanol en hydrocarbures.

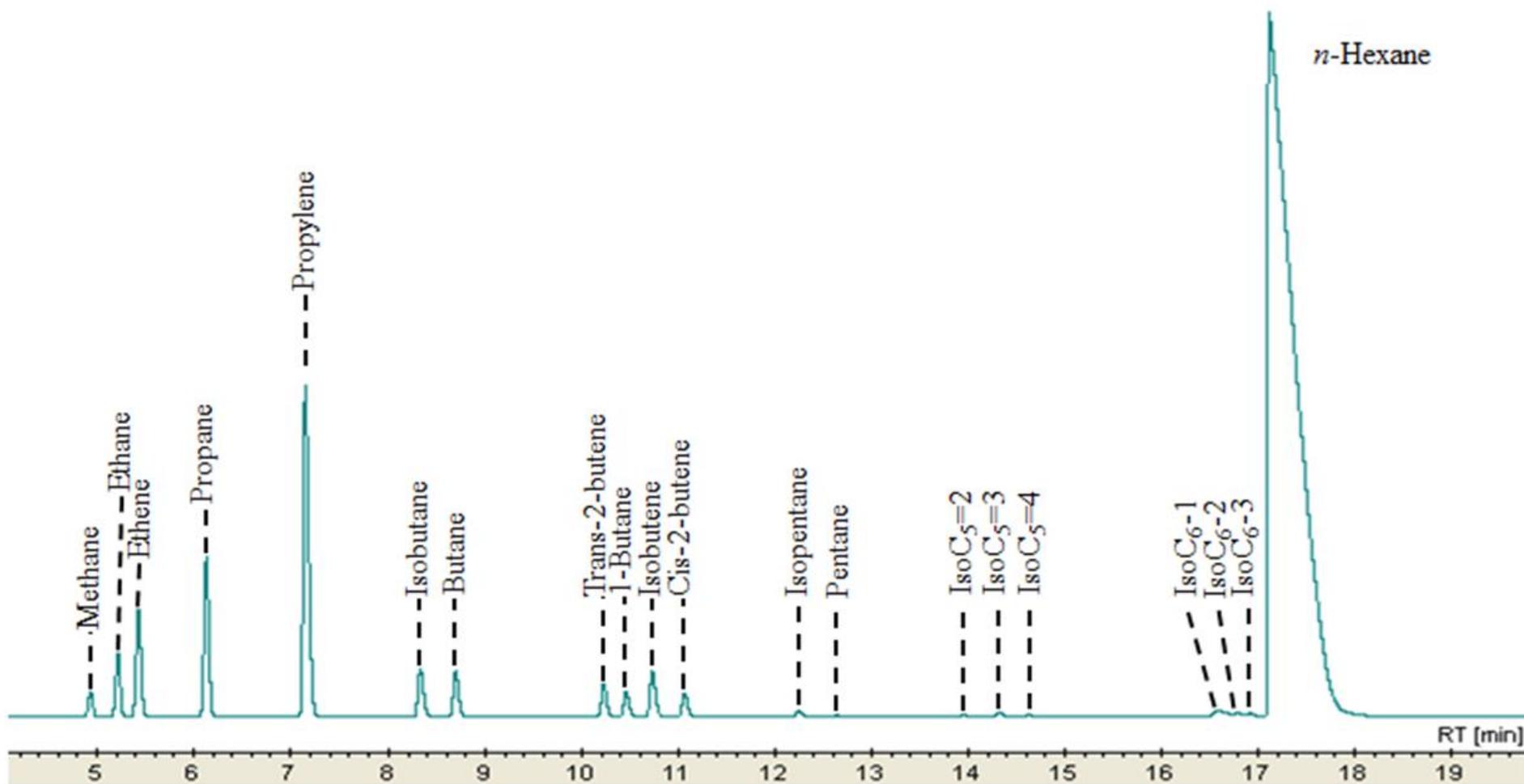


Figure II-14 : exemple de chromatogramme des produits issus du craquage du n-hexane.

Chapitre III : Caractérisations classiques des zéolithes

Ce chapitre regroupe les résultats des caractérisations physico-chimiques à l'aide des méthodes dites "classiques" des zéolithes utilisées lors de ces travaux. Il s'agit en fait d'avoir une idée globale sur les deux propriétés principales de ces matériaux : la porosité et l'acidité.

III.1- Caractérisations des propriétés texturales

III.1.1- Cristallinité et structure

La cristallinité, la nature et la pureté des zéolithes beta ont été vérifiées par diffraction des rayons X. Tous les matériaux ont été préalablement calcinés sous air à des températures entre 500 et 600 °C pendant une nuit. L'intégralité des diffractogrammes enregistrés aux grands angles est représentée dans la **figure III-1**.

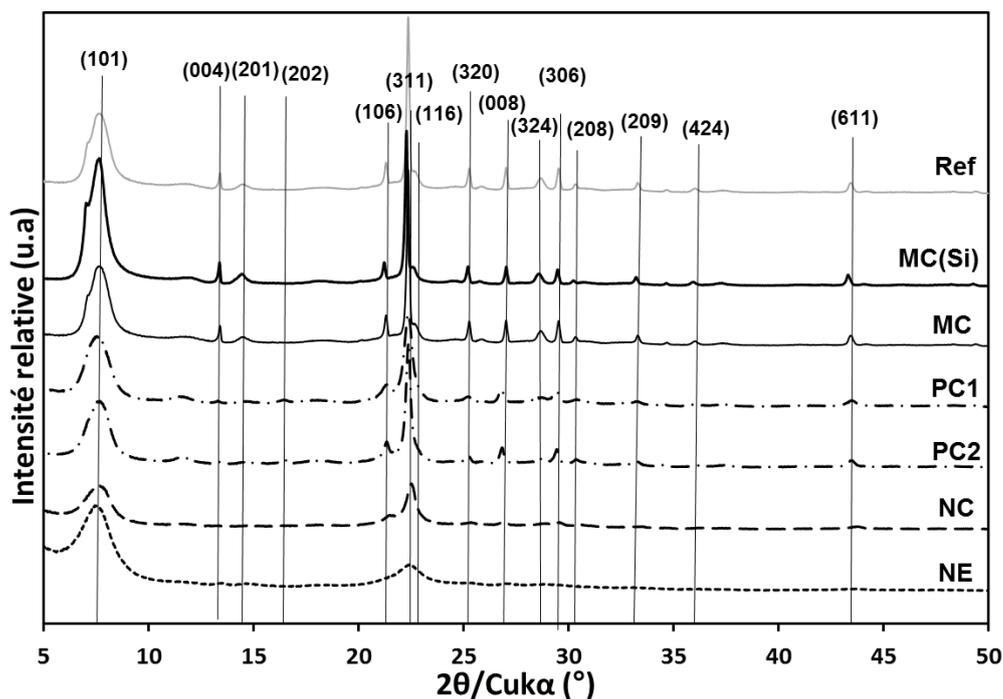


Figure III-1 : diffractogrammes de rayons X des zéolithes beta.

Ils sont directement comparés à un diffractogramme de référence correspondant à la zéolithe beta (P4122). D'une manière globale, les pics de diffraction caractéristiques de la zéolithe beta de référence sont observés et généralement indexables dans le cas des zéolithes étudiées. Des pics intenses et bien définis sont observés dans le cas des cristaux de grande

taille (MC(Si), MC, PC1 et PC2). La diminution de la taille des cristaux dans le cas des NC et NE est à l'origine de l'élargissement logique des pics, accompagné d'une baisse d'intensité.

III.1.2- Morphologies des cristaux

Les cristaux issus de la synthèse et de la post-synthèse sont observés en microscopie électronique à balayage MEB. Leurs tailles sont facilement mesurées à partir des clichés représentés dans le **tableau III-2**. Elles sont classées dans le **tableau III-1**.

Tableau III-1: tailles moyennes des cristaux des zéolithes beta, mesurées à partir des clichés MEB.

	Catalyseurs	Taille des cristaux (nm)
Microcristaux	MC	5000 – 10000
	MC(Na1)	
	MC(Na2)	
	MC coké	
	MC(Si)	5000 – 7000
Petits cristaux	PC1	200 – 600
	PC2	
Nanocristaux	NC	40
	NC(Na1)	
	NC(Na2)	
	CP811	20 - 200
Nanoéponges	NE	2 – 4

La zéolithe MC et ses dérivées issus de la post-synthèse sont sous forme bipyramidale à base carrée tronquée a leurs sommets (morphologie spécifique à la zéolithe beta [170]) de taille moyenne est d'environ 7 μm . Leur croissance est principalement due aux conditions de synthèse réalisées en milieu fluorure à haute température (170°C). Aucun effet important de dégradation dû aux rétroéchanges ou au cockage partiel n'est observé. Cependant, quelques fragments apparaissent dans le cas de la zéolithe totalement cokée dans les conditions sévères

MC(coké). La zéolithe purement silicique MC(Si) quant à elle, possède la même morphologie et une taille légèrement inférieure (environ 6 μm).

Les zéolithes PC1 et PC2 sont nommées petits cristaux en raison de leur taille moyenne d'environ 400 nm. Ils ont une forme pseudo-sphérique résultante d'une forte agglomération particulière, d'où une distribution large de leurs tailles. La limitation de la croissance dans le cas des PC1 est principalement due à l'utilisation de deux agents structurants TEABr et TEAOH. Dans le cas de PC2 où les conditions de synthèse sont similaires à celles de la zéolithe MC, la limitation de la croissance des cristaux est simplement due à l'augmentation de la concentration de TEAOH.

Les nanocristaux NC de la zéolithe beta et ses dérivés issus des rétroéchanges sont sous forme sphérique d'environ 40 nm. Ils se regroupent en formant des agglomérats. La synthèse à basse température et la diminution du temps de vieillissement sont à l'origine de l'extrême limitation de la croissance de ces cristaux. La zéolithe commerciale CP811 est composée de nanocristaux cubiques d'environ 20 nm fortement regroupés [171]. Ils forment des agglomérats compacts de taille pouvant aller jusqu'à 5-6 μm . Il est cependant difficile de savoir si les propriétés physico-chimiques sont similaires à celles des zéolithes NC ou PC.

Enfin, les images des cristaux NE ont une morphologie spécifique semblable à celles des éponges de mer d'où leur appellation de nanoéponges. Cette morphologie est principalement obtenue grâce à l'utilisation d'agent structurant bifonctionnel (N) qui oriente la cristallisation en deux dimensions, limitant ainsi la croissance même à haute température.

Les cristaux de taille intermédiaire PC et de taille nanométrique NC et NE ont été également analysés en microscopie électronique à transmission MET pour observer leurs organisations cristallines peu visible en MEB (**tableau III-2**). Dans les cas des petits et nanocristaux (PC et NC), le contraste des images MET montre des agglomérations fortes et faibles respectivement sur ces matériaux. Dans le cas des nanoéponges, des murs zéolithiques très fin (environ 4 nm) espacés par des canaux droits bien organisés d'environ (2 à 4 nm) sont visibles (**tableau III-2**).

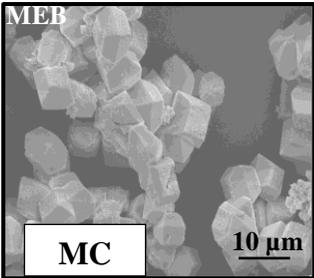
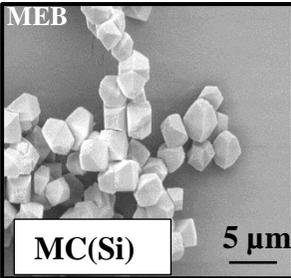
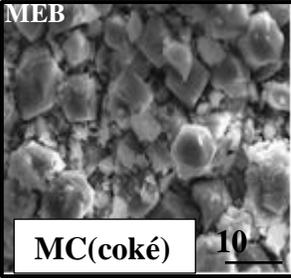
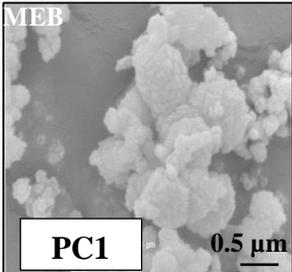
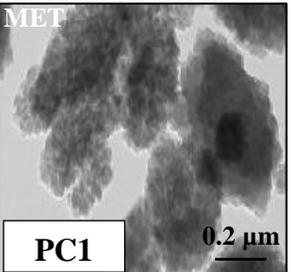
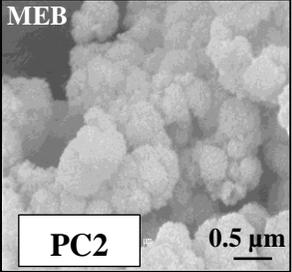
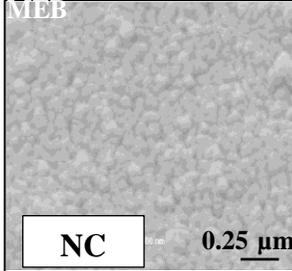
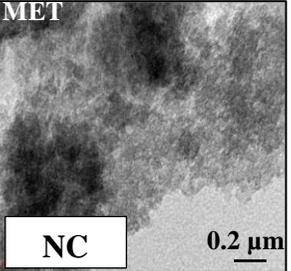
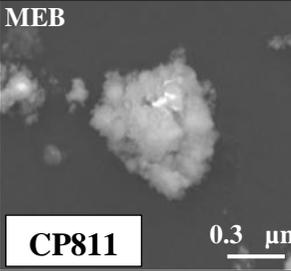
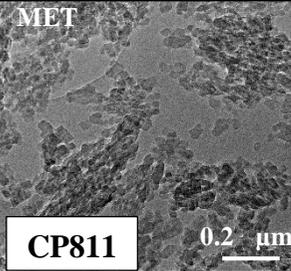
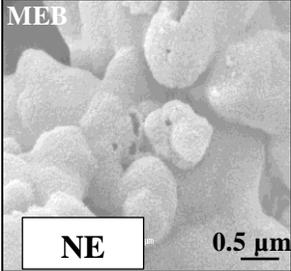
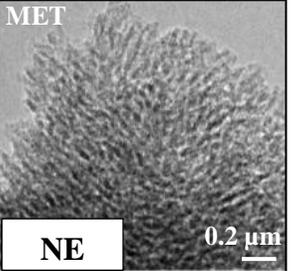
 <p>MEB MC 10 μm</p>	 <p>MEB MC(Si) 5 μm</p>	 <p>MEB MC(coké) 10 μm</p>	<p>Microcristaux</p>			
 <p>MEB PC1 0.5 μm</p>	 <p>MET PC1 0.2 μm</p>	 <p>MEB PC2 0.5 μm</p>		<p>Petitscristaux</p>		
 <p>MEB NC 0.25 μm</p>	 <p>MET NC 0.2 μm</p>	 <p>MEB CP811 0.3 μm</p>			 <p>MET CP811 0.2 μm</p>	<p>Nanocristaux</p>
 <p>MEB NE 0.5 μm</p>		 <p>MET NE 0.2 μm</p>			<p>Nanoéponges</p>	

Tableau III-2: clichés MEB et MET des zéolithes beta utilisés.

III.1.3- Mesures des surfaces et de la porosité

Les mesures physiques d'adsorption de diazote ont été réalisées à basse température (77 K) pour des pressions partielles allant de 0 à 0,99, après un prétraitement adéquat (voir partie expérimentale (**chapitre II**)). Les isothermes d'adsorption des principales zéolithes sont représentées dans la **figure III-2**.

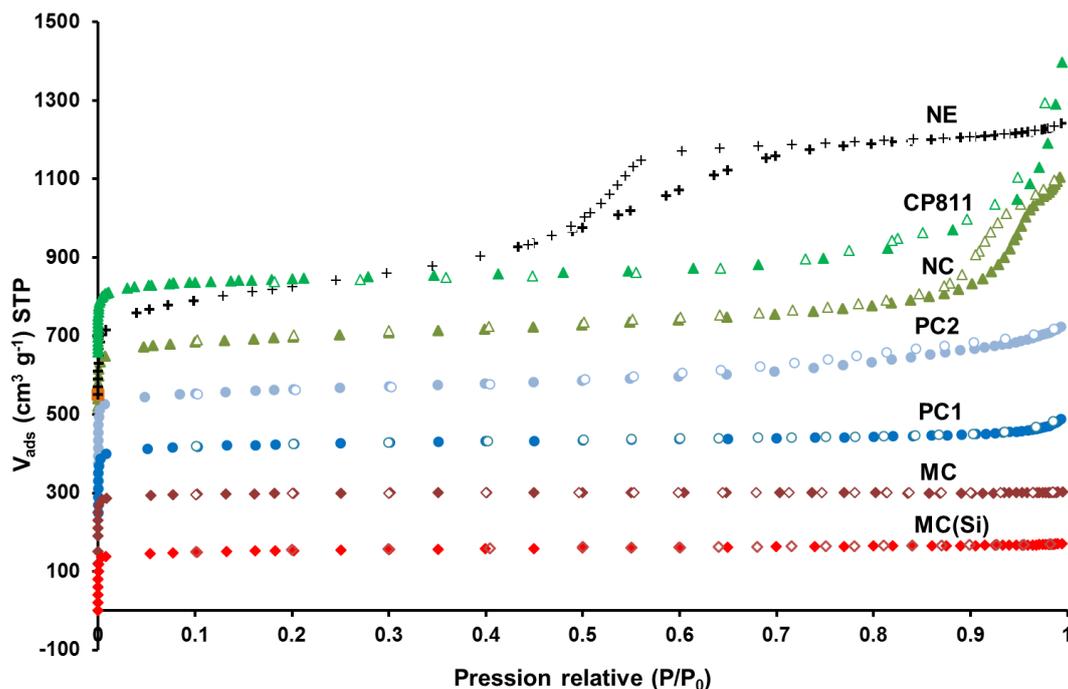


Figure III-2 : isothermes d'adsorption/désorption de diazote à - 196 °C des zéolithes beta. (décalées pour une meilleure lisibilité).

D'une façon globale, les premières parties de toutes les isothermes ($0 < P/P_0 < 0,3$) sont similaires. Il s'agit d'une isotherme de type I, correspondante aux matériaux microporeux. Aux pressions partielles plus élevées, une hystérèse apparaît en diminuant la taille des cristaux. Celle-ci est inexistante dans le cas des microcristaux MC et MC(Si) (zéolithe purement microporeuse). Pour les petits et nano cristaux (PC1, PC2, NC et CP811), l'hystérèse est visible à des pressions partielles d'environ 0,9 indiquant la présence d'une mésoporosité peu organisée due à l'agglomération des cristaux. Dans le cas des nanoéponges l'hystérèse apparaît à des P/P_0 de 0,5 indiquant la présence d'une mésoporosité intra-cristallites plus organisée tel que le montre les clichés de MET.

Les résultats des surfaces externes et BET ainsi que des volumes poreux micro et mésoporeux sont représentés dans le **tableau III-3** où les zéolithes issues de la synthèse, de la post-synthèse ou commerciales sont classées en fonction de leurs tailles.

Tableau III-3 : propriétés texturales des zéolithes beta.

Catalyseurs		S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
	MC	588	13	0,22	0,02
	MC(Na1)	552	16	0,22	0,01
Microcristaux	MC(Na2)	549	7	0,22	0,01
	MC(Si)	594	8	0,24	0,02
	MC(coké)	12	6	0,02	0,01
	PC1	709	170	0,25	0,29
Petits cristaux	PC2	680	160	0,25	0,12
	NC	726	223	0,24	0,70
	NC(Na1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nanocristaux	NC(Na2)	602	140	0,21	0,50
	CP811	740	225	0,3	0,50 (0,20)
Nanoéponges	NE	977	189	0,3	0,7

Les volumes microporeux sont similaires et compris entre 0,21 et 0,25 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ (à l'exception de la zéolithe totalement cokée MC(coké)) ce qui est caractéristique de la zéolithe beta. Les valeurs sont plus élevées pour l'échantillon NE et CP811 (0,30 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$). Cela correspond à un volume extra-microporeux de diamètre proche de 0,15 nm [172].

La diminution de la taille des cristaux implique logiquement une augmentation des surfaces spécifiques ainsi que des volumes poreux. Dans le cas des cristaux de grande taille (MC), aucune mésoporosité n'est observée. Pour les autres échantillons, la diminution de la taille des cristaux provoque la création de mésoporosité interparticulaire désordonnée. Elle est observée dans le cas des petits cristaux (V_{meso} PC1 = 0,29 et PC2 = 0,12 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) et des nanocristaux (V_{meso} NC, CP811 = 0,70 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$). Les nanoéponges (NE) possèdent une mésoporosité intraparticulaire bien ordonnée d'un volume d'environ 0,7 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

En ce qui concerne les zéolithes issues de la post-synthèse, à l'exception de la zéolithe totalement cokée (MCcoké) où les surfaces et les volumes poreux sont totalement nuls, les propriétés texturales semblent conservées. Toutefois, une légère modification de la surface BET et externe est observée pour les microcristaux rétroéchangés. Cela peut être liées à une légère dégradation des cristaux lors de la procédure expérimentale.

III.2- Caractérisations des propriétés chimiques

III.2.1- Rapports Si/Al et formule de la maille élémentaire

L'analyse de la composition chimique vise à déterminer les rapports Si/Al totaux, de charpente et la formule chimique globale de chaque zéolithe. L'importance de ces paramètres a été développée dans la partie bibliographique.

La composition globale a été déterminée par fluorescence X et/ou par ICP. Les teneurs totales en aluminium et de silicium ont été utilisées pour calculer les rapports Si/Al totaux. L'incorporation de ces deux atomes constituant la charpente zéolithique n'est jamais complète d'où la nécessité de mesurer les rapports Si/Al de structure. Ils ont été mesurés en spectroscopie infrarouge à partir des bandes de structures (T-O-T) (la bande la plus intense entre 1080 et 1095 cm^{-1}) représentées dans la **figure III-3**.

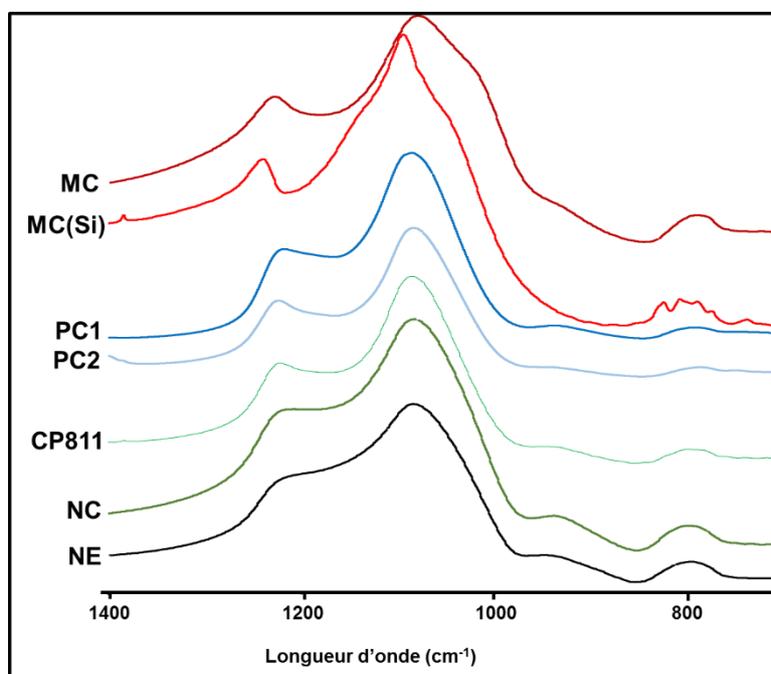


Figure III-3 : spectres infrarouges des bandes de structures (T-O-T) correspondant aux zéolithes beta.

Ces rapports (Si/Al totaux et de charpente) permettent également de quantifier les espèces extra-réseaux présents par maille élémentaire. Enfin, tous ces paramètres permettent la détermination de la formule des mailles élémentaires pour calculer les acidités théoriques, ils sont répertoriés dans le même tableau (**tableau III-4**).

Tableau III-4 : propriétés chimiques des zéolithes beta.

Catalyseurs	(Si/Al) _{total}		(Si/Al) _{réseaux}	Al-ER	
	FluoX	ICP	IR-TF ^{T-O-T} (RMN Al ²⁷)		
	MC(H)	15	15	17	0,5
	MC(Na1)	n.d.	n.d.	17	0,5
Microcristaux	MC(Na2)	n.d.	n.d.	17	0,5
	MC(coké)	n.d.	n.d.	18	n.d.
	MC(Si)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	PC1	10	n.d.	13	1,4
Petits cristaux	PC2	9	8	17	3,1
	NC	15	n.d.	23 (21)	1,4
	NC(Na1)	n.d.	n.d.	23	1,4
Nanocristaux	NC(Na2)	n.d.	n.d.	23	1,4
	CP811	n.d.	11	16	1,7
Nanoéponges	NE	17	n.d.	22 (23)	0,8

n.d. : non déterminé

Le nombre d'Al-ER par maille varie entre 0,5 pour les MC et 3,1 atome/maille dans le cas des PC2. Ils peuvent être révélateurs (ou non) de l'acidité de Lewis. Pour cette raison, ils seront discutés lors de la présentation des résultats de l'acidité par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge donnés ci-dessous.

III.2.2- Mesure de l'acidité par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge

L'analyse infrarouge des zéolithes permet d'identifier les différents groupements hydroxyles, responsables de l'acidité de ces matériaux. Pour toutes les analyses spectroscopiques, les spectres de références ont été obtenus sous vide à 200 °C après un prétraitement sous air à 450°C pendant 6h. Ils sont représentés dans la **figure III-4**. Pour simplifier la lecture, seules les zéolithes de références (non modifiées par post-synthèse) sont présentées dans cette figure.

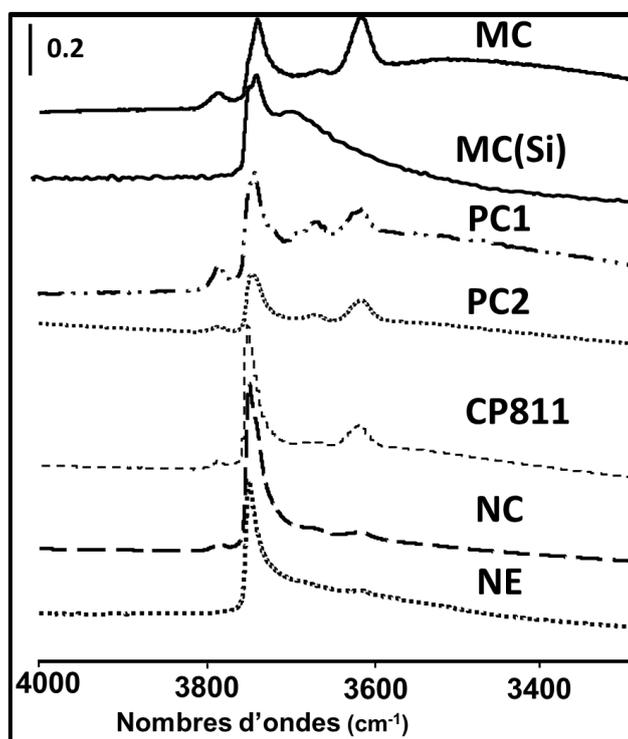


Figure III-4 : spectres infrarouges de référence des MC, MC(Si), PC1, PC2, NC, CP811, NE analysés sous vide à 450 °C.

Avant l'adsorption de la pyridine (**figure III-4**), plusieurs bandes dans la région des OH sont distinguées pour tous les matériaux. Elles correspondent aux OH pontés (Al-OH-Si) à 3610 cm^{-1} , aux OH liés uniquement à aux aluminiums de la structure -AlOH à 3660 cm^{-1} , aux silanols internes et externes à 3740 et 3745 cm^{-1} respectivement et aux OH liés aux aluminiums extra-réseaux (Al-ER) à 3785 cm^{-1} [173], [174].

Après adsorption de la pyridine à 150 °C, les bandes caractéristiques des OH diminuent donnant naissance à des pics à plus bas nombres d'ondes. Ils correspondent à la pyridine

coordonnée aux sites de Brönsted (bande des ions pyridium, PyH^+) et de Lewis (bande pyridine-Lewis, PyL) à 1545 et 1450 cm^{-1} respectivement [175].

Les intensités des bandes caractéristiques des OH pontés (3610 cm^{-1}) sont généralement attribuées à l'acidité de Brönsted. Dans le cas de la série des microcristaux, cette bande diminue en fonction des rétroéchanges et du cokage pour disparaître totalement dans le cas de la zéolithe purement silicique MC(Si).

En comparant tous les matériaux, la bande à 3610 cm^{-1} diminue généralement en diminuant la taille des cristaux (**figure III-4**). Ce résultat est globalement en accord avec les mesures des acidités représentées dans le **tableau III-5** sauf dans le cas des PC1. En effet, la bande à 3610 cm^{-1} est deux fois moins intense comparée à celle des MC et cela malgré leurs acidités de Brönsted similaires de 798 et $758\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$ respectivement. Cela signifie qu'une partie de l'acidité de Brönsted des PC1 provient probablement des OH lié uniquement aux aluminiums de réseau. En effet, la bande des -AlOH à 3660 cm^{-1} est dix fois plus intense sur ce matériau comparée à tous les autres étudiés.

Les intensités des pics caractéristiques aux silanols internes (3740 cm^{-1}) sont comparables dans le cas des cristaux de grande taille, à l'image des MC, PC1 et PC2. Ils deviennent plus intenses et apparaissent à des nombres d'onde plus élevés (3745 cm^{-1}) en diminuant la taille des cristaux (CP811, NC et NE). Dans le cas des NC un léger épaulement est observé à 3740 cm^{-1} indiquant la présence des silanols internes à l'inverse des échantillons NE et CP811 où les silanols présents sont pratiquement à l'extérieur. Cela peut être dû aux surfaces externes importantes et aux teneurs élevées en silicium (rapports Si/Al élevés) comparés aux autres matériaux étudiés.

Les pics Al-ER (3785 cm^{-1}) de faibles intensités sont quant à eux principalement visibles sur les matériaux de grande taille (**figure III-4**). Les concentrations de Brönsted et de Lewis ainsi que les acidités théoriques sont représentées dans le **tableau III-5**.

L'acidité de Brönsted est directement relative à la présence d'aluminium dans la charpente zéolithique. Toutefois, les acidités représentées dans le **tableau III-5** sont différentes malgré les rapports Si/Al de charpente similaires pour certains matériaux (MC et PC2 ou NC et NE par exemple). Ceci n'est pas probablement pas lié à des problèmes d'accessibilité des sites acides à la pyridine mais à leurs natures et leurs forces intrinsèques.

Tableau III-5 : acidités protoniques calculées théoriquement et mesurées expérimentalement (Brønsted et Lewis) par adsorption de la pyridine à 150°C

Catalyseurs		$[H^+]_{\text{théorique}}^*$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$[PyH^+]$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$[PyL]$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Microcristaux	MC	925	758	172
	MC(NaH1)	n.d.	492	216
	MC(NaH2)	n.d.	398	210
	MC(coké)	n.d.	10	11
	MC(Si)	n.d.	n.d.	n.d.
Petits cristaux	PC1	1115	798	149
	PC2	926	470	392
Nanocristaux	NC	650	346	269
	NC(Na1)	n.d.	198	150
	NC(Na2)	n.d.	162	130
	CP811	936	487	363
Nanoéponges	NE	977	104	141

* Acidité théorique calculé selon la procédure décrite dans le **chapitre I**.

Pour faciliter la discussion des rapports Si/Al, les ratios des acidités de Brønsted mesurés expérimentalement sur les acidités théoriques (calculées à partir des rapports Si/Al de charpente) en fonction de la taille des cristaux sont représentés dans la **figure III-5**.

Pour la zéolithe MC, ce rapport se rapproche de 1 (0,8). Cela indique que la majorité des atomes l'aluminium de réseau sont en position d'échange et génèrent des sites protoniques. Ce ratio diminue progressivement avec la taille des cristaux indiquant une augmentation de l'écart entre l'acidité protonique attendue théoriquement et celle mesurée par adsorption de la pyridine à 150 °C. Par exemple, les zéolithes PC2 et CP811 possèdent des rapports Si/Al très proches de celui de MC (Si/Al = 17) mais les acidités de Brønsted presque deux fois plus faibles (470 et 480 $\mu\text{mol g}^{-1}$ respectivement).

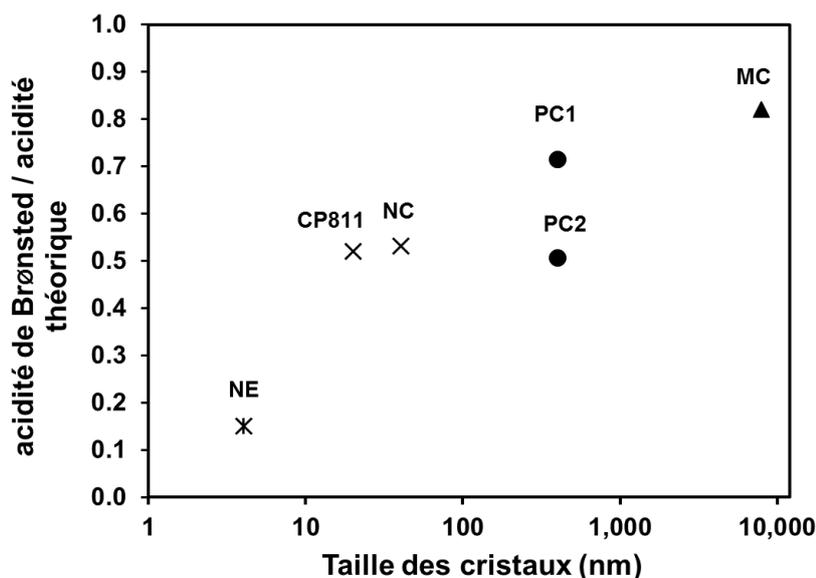


Figure III-5 : ratio de l'acidité protonique (expérimentale et théorique) en fonction de la taille des cristaux des zéolithes beta.

De plus, les deux autres zéolithes hiérarchisées (NC et NE) possèdent un rapport Si/Al similaire d'environ 23, mais des acidités de Brønsted différentes. Elles représentent $346 \mu\text{mol g}^{-1}$ pour NC et $104 \mu\text{mol g}^{-1}$ dans le cas de NE. Ces acidités sont beaucoup plus basses que leurs acidités théoriques, similaires à environ $650 \mu\text{mol g}^{-1}$. Pour expliquer cela, deux hypothèses sont possibles, soit une partie des atomes d'aluminium de charpente génèrent des espèces autres que protoniques ou bien une partie des sites de Brønsted présents dans ces zéolithes hiérarchisées ne sont probablement pas assez forts pour retenir la pyridine à 150°C notamment dans le cas des $-\text{AlOH}$. En effet, la localisation des sites et leurs environnements texturaux peuvent affecter leurs forces. Les sites présents à la surface ou en bouche de pores sont libérés de toutes interactions avec d'autres sites voisins (Brønsted ou Lewis) ou même des effets de confinements stériques (qui favorisent l'adsorption). Ils deviennent difficilement visibles même à faible température (150°C) après adsorption de molécule sonde fortement basique telle que la pyridine.

Les acidités de Lewis ne varient pas dans le même sens que celles de Brønsted. Elles dépendent principalement de la présence de défauts internes ou externes. Dans le cas de la zéolithe parfaitement cristallisée (MC), l'acidité de Lewis est de $176 \mu\text{mol g}^{-1}$. Elle provient principalement des défauts de structure interne. Ceci est justifié par la faible teneur en Al-ER (0,5 atome/maille). Cette valeur augmente dans le cas des zéolithes hiérarchisées provoquant une modification de l'acidité de Lewis. Dans le cas de PC2 et CP811 par exemple, l'augmentation du taux des Al-ER (3,2 et 1,7 atome/maille, respectivement) est accompagnée

d'une augmentation logique de l'acidité de Lewis. Il est possible que certains de ces composés extra-réseaux jouent le rôle de cations compensateurs des charges négatives présentes dans le réseau. Cela peut expliquer la diminution des sites de Brønsted au profit des sites de Lewis [176]. Ces échantillons possèdent visiblement des défauts internes et externes à la fois.

Les zéolithes PC1 et NC sont caractérisées par une teneur d'Al-ER similaire (1,4 atom/maille). Cependant, leurs acidités de Lewis sont différentes (154 et 276 $\mu\text{mol g}^{-1}$ respectivement). Ceci est visiblement dû à l'extrême diminution de la taille des cristaux dans le cas des NC et par conséquent une augmentation de défauts sur la surface externe [177], [178]. Cet effet est moins observé dans le cas des NE (Al-ER : 0,8 atome/maille) comparés aux autres matériaux hiérarchisés (PC1, PC2, CP811 et NC). Leur morphologie particulière sous forme de murs zéolithiques bien structurés inhibe visiblement la formation des Al-ER. L'acidité de Lewis sur ce type de matériaux (141 $\mu\text{mol g}^{-1}$) provient principalement des défauts dans la charpente zéolithique.

Dans les chapitres suivants, tous ces matériaux seront caractérisés de manière plus détaillée et testés dans des conditions réactionnelles. L'impact de la porosité et de l'acidité sur la diffusion et les interactions mises en jeu entre les sites actifs et diverses molécules sondes seront abordés.

III.2.3- Caractérisation des zéolithes par réactions modèles

III.2.3.a) Réaction du craquage du n-hexane

La réaction du craquage du n-hexane est réalisée à 540 °C sous pression atmosphérique. Une étude cinétique a été réalisée au préalable pour déterminer les régimes réactionnels. Pour ceci, une zéolithe commerciale de type ZSM5 (CBV8014) a été utilisée. Cette étude est détaillée dans l'**annexe A2**.

Dans le but de sonder les sites actifs, les conversions initiales (après 1 min de réaction) des zéolithes beta (pour un temps de contact de 1,3 g h mol⁻¹) sont représentées en fonction des acidités de Brønsted mesurées par adsorption de la pyridine à 150 °C dans la **figure III-6**.

Une augmentation linéaire de la conversion (activité), proportionnelle à l'acidité de Brønsted est observée pour la majorité des zéolithes, quelle que soit la morphologie. Toutefois, une augmentation remarquable de la conversion est visible dans le cas de la zéolithe CP811 et PC2 qui ne font pas partie de la droite de corrélation. Elle est probablement due aux taux d'aluminium extra-réseau (Al-ER) importants mesurés sur ces deux matériaux (1,7 et 3,5

atomes/maille, respectivement). Ces espèces sont principalement responsables de la concentration élevée en site Lewis mesurée par spectroscopie infrarouge. Toutefois, les pics correspondants aux Al-ER visibles dans la région des groupements OH ($3780-3785\text{ cm}^{-1}$) ne sont pas forcément intenses (**figure III-4**). Cela signifie que leur nature est principalement cationique. Elle peut exalter la force acide des sites de Brönsted. En effet, cette hypothèse a été confirmée dans la littérature pour plusieurs réactions impliquant des zéolithes [179]–[181]. Plusieurs explications ont été proposées : l'exaltation peut être due à un effet inductif exercé par les Al-ER (à travers l'acidité de Lewis) sur les groupements hydroxyles [182], la polarisation des molécules d'alcanes [183] ou leur déshydrogénation par les sites de Lewis [184]. De plus la force acide remarquable de la zéolithe PC2 a été mise en évidence lors de la mesure de l'acidité par thermodésorption d'ammoniac et l'adsorption de CO suivie par spectroscopie infrarouge.

Cette analyse montre que les silanols externes présents principalement dans NC et NE sont inactifs dans des réactions nécessitant une forte acidité telle que le craquage des alcanes.

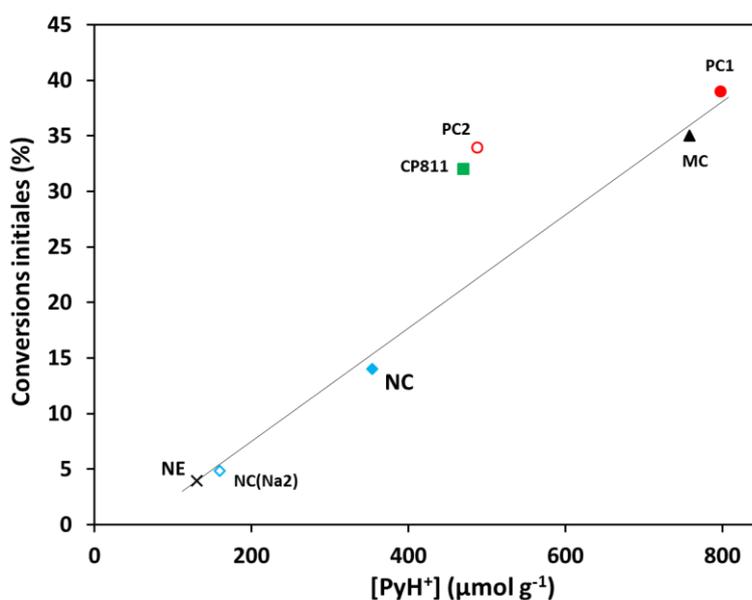


Figure III-6 : conversion initiales du n-hexane en fonction de l'acidité de Brönsted des zéolithes beta.

La conclusion principale est que les conversions initiales lors du craquage du n-hexane dépendent exclusivement de l'acidité de Brönsted (visible en infrarouge à 150°C lors de la désorption de la pyridine) et de la force acide, où les sites de Lewis peuvent avoir un rôle important. Les propriétés texturales ne semblent avoir aucun impact important sur l'activité initiale des catalyseurs. Pour confirmer, les conversions initiales du n-hexane sur plusieurs

zéolithes de type beta, MFI et FAU, ont été représentées en fonction de leurs acidités de Brönsted dans l'annexe A2). La même corrélation observée dans la figure III-6 est valable quel que soit le type de la zéolithe.

Pour comprendre le mécanisme réactionnel, les rendements initiaux en produits de craquage : C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, correspondants à chaque zéolithe beta sont présentées en fonction leurs conversions initiales dans la figure III-7.

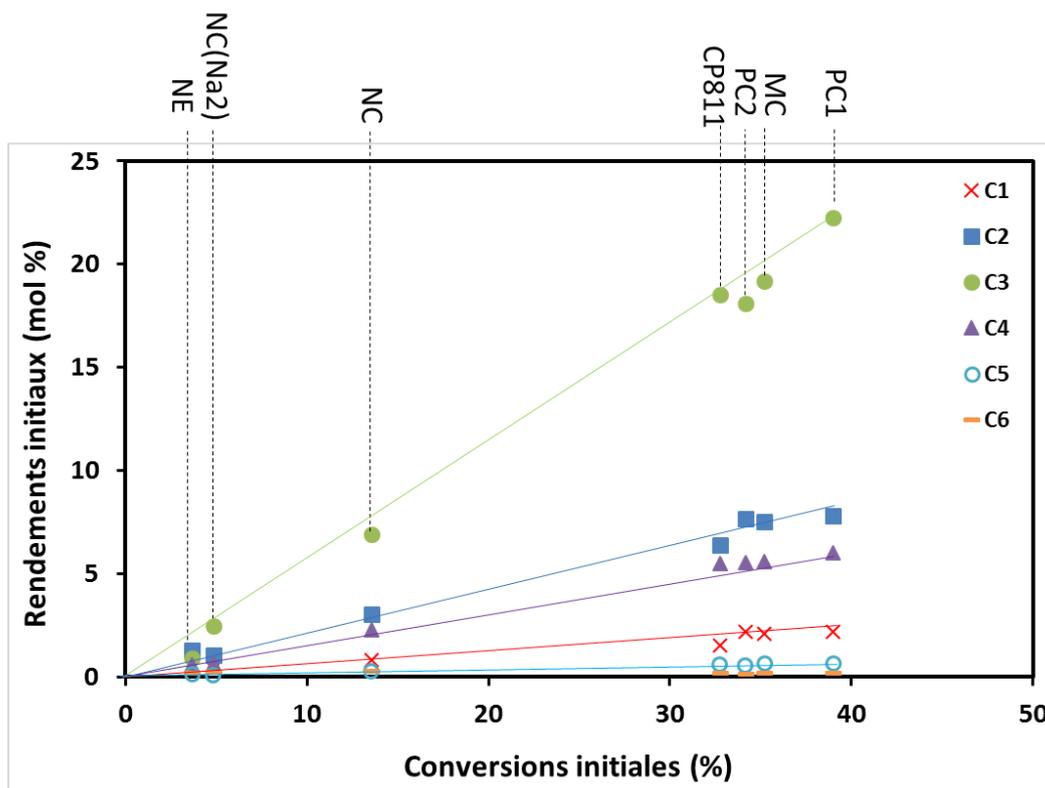


Figure III-7 : rendements initiaux en fonction des conversions initiales du craquage du n-hexane sur les zéolithes beta.

La distribution molaire des produits augmente linéairement avec les conversions initiales. Cela signifie que tous les produits de réaction sont primaires. Le mécanisme le plus adapté est le monomoléculaire (schéma III-1) qui a été proposé par Haag et Dessau [88]. Il consiste à former un carbocation à cinq chaînons (ion carbonium) (figure I-12). En effet, ce mécanisme est favorisé aux faibles conversions et à haute température (chapitre I). Dans ce cas la protonation du n-hexane par le site de Brönsted peut se faire au niveau du carbone 2 (A) ou 3 (B). Cette étape est déterminante pour le rendement des produits de réaction. La formation du composé (A) est défavorisée en raison de l'existence d'un carbocation primaire très instable. Ceci est confirmé par les faibles teneurs en méthane (C₁) quel que soit le catalyseur. La majorité des produits est donc formée à partir du composé (B). Les teneurs très élevées en C₃ confirment cette hypothèse.

En fait, le mécanisme biomoléculaire n'est pas totalement exclu. La preuve peut être apportée par la formation des isomères C₆. Leurs rendements restent cependant, extrêmement faibles (> 1 %) quel que soit la conversion.

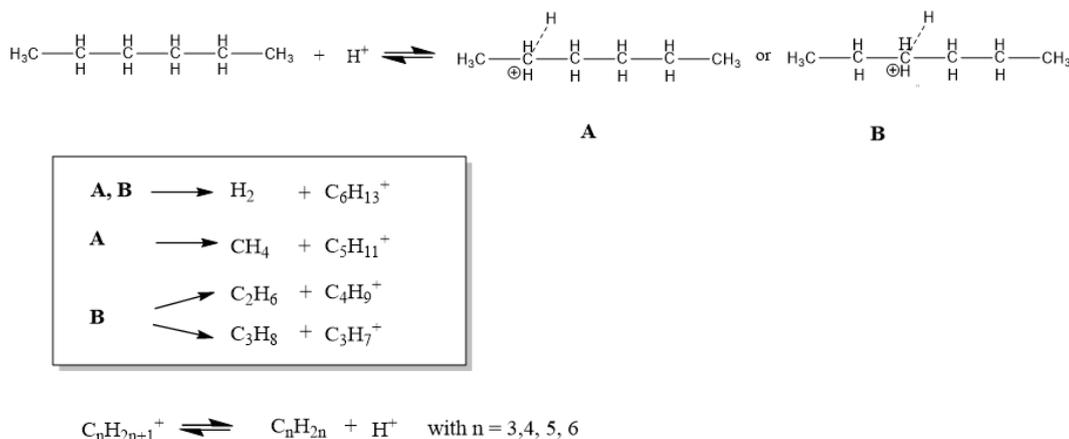


Schéma III-1 : mécanisme monomoléculaire du craquage du n-hexane sur un site protonique.

Pour comprendre les phénomènes impactant ce mécanisme réactionnel, les rapports des rendements initiaux en oléfines sur paraffines (O/P) sont représentés en fonction des conversions initiales dans la **figure III-8**.

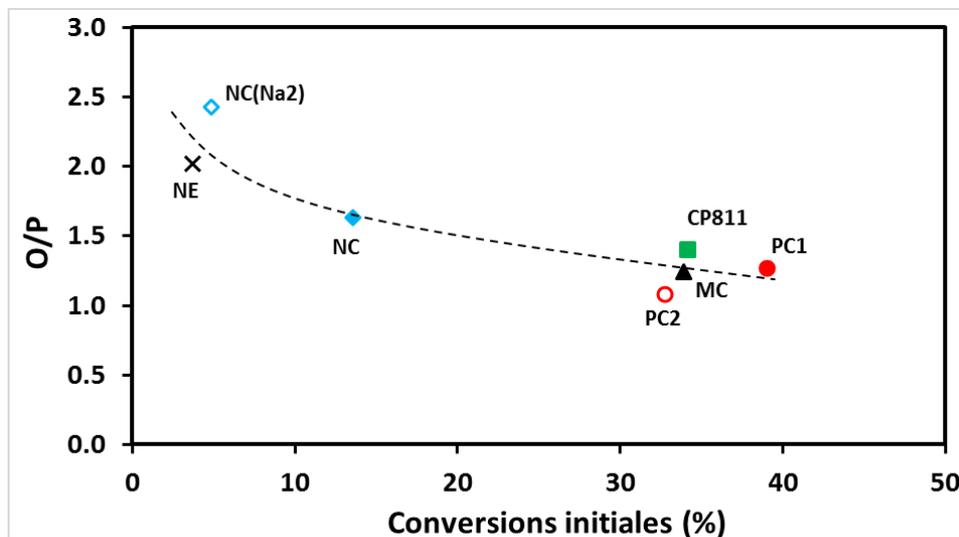


Figure III-8 : rapport des rendements en oléfine sur paraffine en fonction des conversions initiales.

Bien que la tendance ne soit pas linéaire, une diminution du rapport des rendements O/P en fonction des conversions initiales est observée. A des conversions élevées, les composés oléfiniques (plus réactifs), sont rapidement « consommés » sur les sites de Brønsted pour former des produits secondaires ou des molécules de coke responsables de la désactivation catalytique. Cette dernière est principalement due à l'empoisonnement des sites acides en

faisant abstraction de la croissance moléculaire lors des réactions de craquages des alcanes. En effet, les produits de réaction sont généralement de faibles masses molaires (de C₁ à C₆), ce qui exclut visiblement l'hypothèse d'une désactivation par blocage des pores. La confirmation du mode de désactivation nécessite dans un premier temps l'étude de l'évolution de la conversion (ou activité) en fonction du temps. Elle est représentée dans la **figure III-9** pour toutes les zéolithes beta.

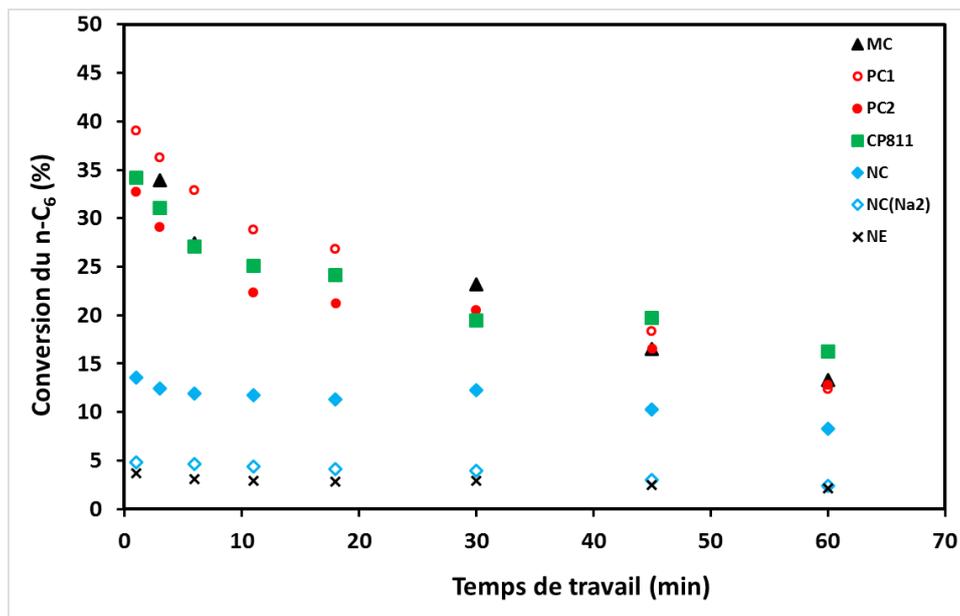


Figure III-9 : conversions du n-hexane en fonction du temps de travail pour les zéolithes beta.

Globalement, il est évident que les conversions dépendent de l'acidité des zéolithes. Toutefois, en fonction du temps, les vitesses de désactivation semblent varier d'un catalyseur à un autre. Pour savoir si cela est dû aux propriétés texturales ou acides, les activités résiduelles ($A_{60\text{min}}/A_{1\text{min}}$) sont calculées en fonction de l'acidité de Brönsted et des volumes poreux (**figures III-10** et **III-11** respectivement).

Les activités résiduelles dépendent visiblement des propriétés texturales et acides à la fois, ce qui explique le non alignement des points (en plus des erreurs de mesures) dans les deux **figures III-10** et **III.11**. Cependant, une tendance est tout de même observée indiquant une meilleure stabilité en augmentant la porosité et en diminuant l'acidité.

Plus en détail, par comparaison des extrêmes dans la **figure III-10**, l'augmentation de la porosité totale permet un gain d'activité résiduelle d'environ 20 % (entre MC, NC et NE). Ce gain est d'environ 30 % (entre NE et PC1) en traçant les activités résiduelles en fonction de l'acidité (**figure III-11**).

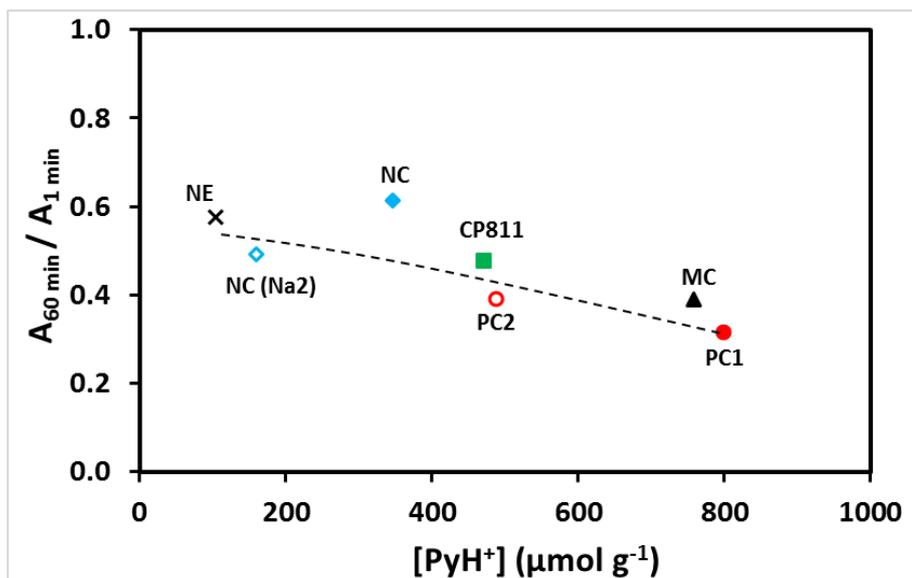


Figure III-11 : activités résiduelles en fonction de l'acidité de Brønsted des zéolithes beta.

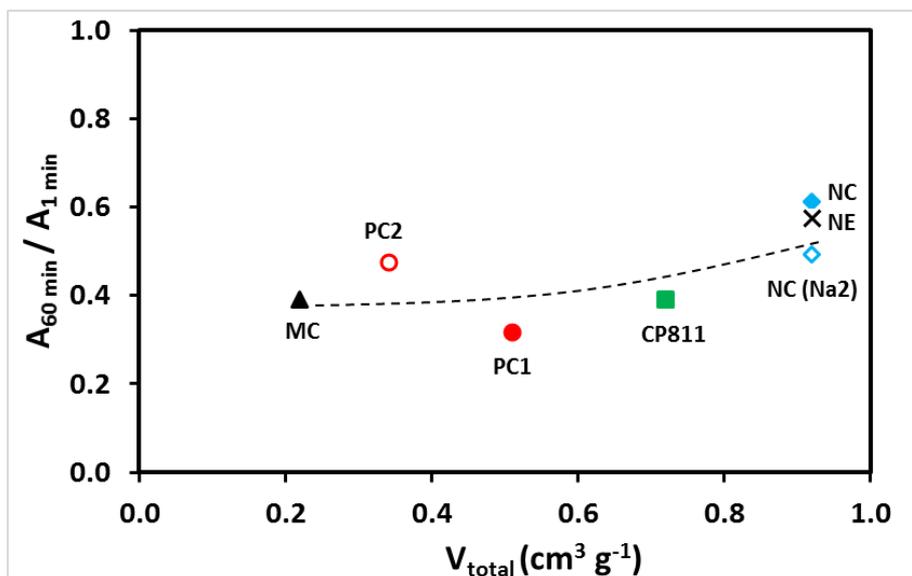


Figure III-10 : activités résiduelles en fonction du volume poreux total des zéolithes beta.

La stabilité des zéolithes lors de la réaction du craquage du n-hexane dépend donc de la porosité et de l'acidité. Visiblement, ce dernier paramètre est le plus déterminant. L'empoisonnement des sites est donc le mode de désactivation le plus probable.

L'optimisation des performances catalytiques pour cette réaction nécessite de trouver un compromis entre la force et la concentration des sites de Brønsted pour permettre le craquage du n-hexane tout en évitant l'empoisonnement des sites.

III.2.3.b) Transformation de l'éthanol

La réaction de transformation des alcools est initiée par une étape de déshydratation suivie d'une croissance des molécules carbonées, entraînant la désactivation catalytique. Cette réaction est à la fois sensible aux propriétés texturales et acides. Pour ces raisons, la transformation de l'éthanol est souvent utilisée comme réaction modèle pour tester la stabilité des zéolithes.

La transformation de l'éthanol a été réalisée à 350 °C sous 30 bars. L'activité et la stabilité des zéolithes beta de tailles, morphologies et acidités différentes sont comparées dans un premier temps en traçant les conversions en fonction des temps de travail (**figure III-12**).

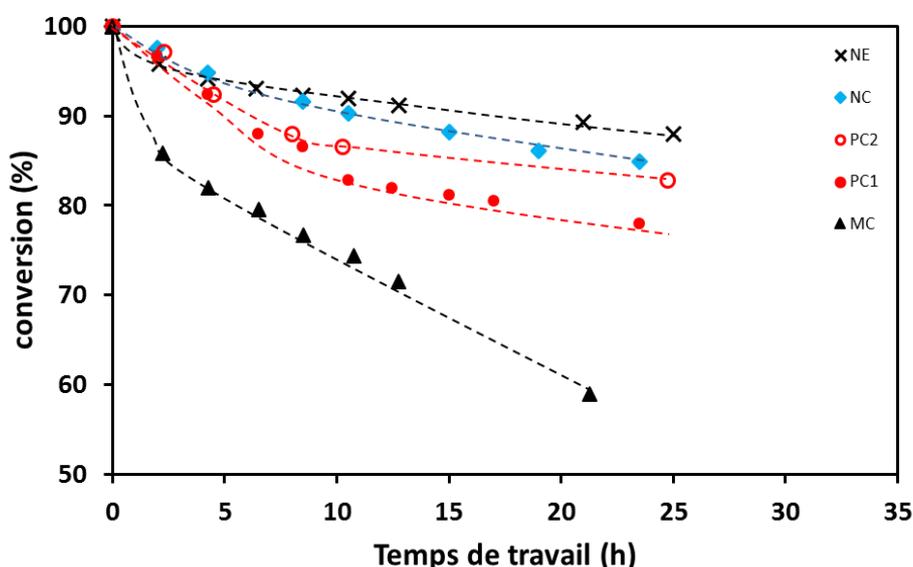


Figure III-12 : conversion de l'éthanol sur les zéolithes beta en fonction du temps de travail.

Dans des conditions opératoires considérées comme sévères, la déshydratation de l'éthanol est assez rapide. Cela explique les conversions initiales très élevées ($\approx 100\%$) observées sur tous les catalyseurs malgré les faibles acidités protoniques (mesurées par adsorption de pyridine à 150 °C) des zéolithes de taille nanométrique (NC et NE). Les groupements silanols fortement présents dans ces matériaux peuvent en effet être suffisamment acides pour participer à la transformation de l'éthanol. De plus la stabilité de ces zéolithes est nettement supérieure à celle des matériaux de grande taille et de forte acidité (MC et PC). Pour en comprendre les raisons, l'étude de l'évolution du chemin diffusionnel en fonction de la désactivation est nécessaire.

La transformation de l'éthanol sur des zéolithes beta conduit principalement à la formation de trois produits principaux ; l'éthylène, le diéthyléther (DEE) et des hydrocarbures C_{3+} . En fonction des conditions opératoires, deux mécanismes ont été proposés pour l'étape de déshydratation. À basse température et aux faibles conversions, le mécanisme bimoléculaire

(formation de DEE) est favorisé. Il consiste en une déshydratation exothermique de l'éthanol en diéthyléther [185]. A l'inverse, aux températures et conversions élevées, la déshydratation endothermique de l'éthanol en éthylène via un mécanisme monomoléculaire est favorisée [185], [186]. Ce dernier correspond aux conditions opératoires utilisées dans ce chapitre. Les rendements molaires en éthylène, DEE et C_{3+} sont représentés en fonction des conversions dans la **figure III-13**.

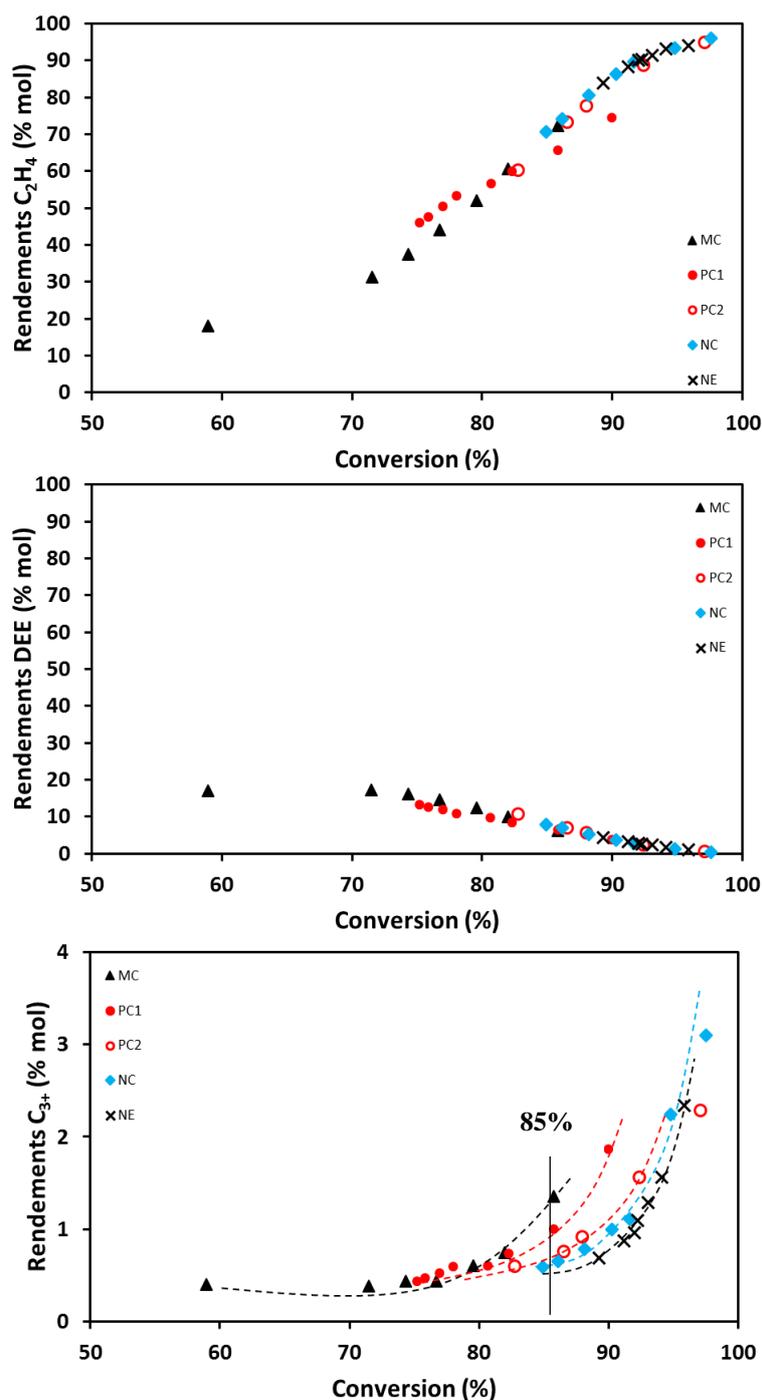


Figure III-13 : rendements molaires de C_2H_4 (a), DEE (b) et C_{3+} (c) en fonction de la conversion de l'éthanol sur les zéolithes beta.

D'une manière générale, l'allure des courbes montre que l'éthylène et le DEE sont les produits primaires de réaction. Ils résultent de la déshydratation directe de l'éthanol. Les C₃₊ sont formés par oligomérisation, alkylation, cyclisation... à partir des produits primaires. Toutes les réactions susceptibles d'avoir lieu lors de la déshydratation de l'éthanol sur des zéolithes acides sont proposées dans le schéma III-2 [187].

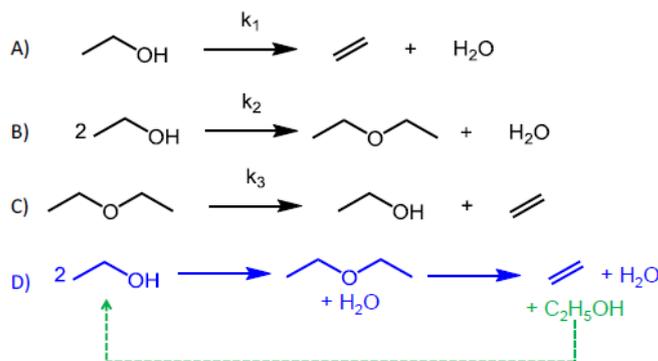


Schéma III-2 : réactions susceptibles d'avoir lieu lors de la déshydratation de l'éthanol [187].

Aux conversions élevées ($\simeq 100\%$) (catalyseurs frais), le produit majoritaire est l'éthylène. Il est principalement formé par la déshydratation directe de l'éthanol (k_1) ou par un éventuel passage par un intermédiaire DEE (k_3). L'éthylène est ensuite rapidement « consommé » par oligomérisation sur les sites protoniques pour former des molécules carbonées de poids moléculaire plus important C₃₊ (schéma III-3).

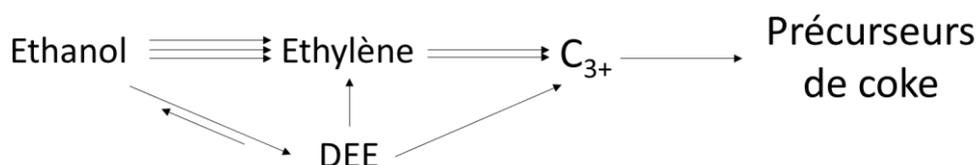


Schéma III-3 : transformations favorisées aux conversions élevées (avant désactivation).

Les teneurs restent cependant très faibles en utilisant des zéolithes beta (< 4% mol). En fonction de l'acidité et de la porosité, la vitesse de formation des molécules C₃₊ est différente. Par exemple, en comparant les rendements molaires à environ 85 % de conversion (figure III-13 (c)), les zéolithes de grande taille et d'acidité élevée présentent des rendements plus importants que ceux observés sur les zéolithes de taille nanométrique (NC, NE). La densité de site protonique est visiblement responsable de cette différence. En effet, le rendement le plus élevé en C₃₊ (à 85% de conversion) est observé sur la zéolithe MC présentant une forte densité de site (acidité protonique élevée et une faible porosité). Toutefois, les réactions successives sur ces matériaux conduisent à un excès de croissance des molécules carbonées et entraîne une

désactivation rapide (**figure III-12**) due à l’empoisonnement des sites et/ou au blocage des pores par les molécules de coke. En effet, les teneurs en carbone piégé dans les structures zéolithiques après réaction, présentées dans le **tableau III-6** sont deux fois plus élevées dans le cas de MC comparée à celle de NE, par exemple. La croissance des molécules de coke est limitée sur ces zéolithes, ce qui explique en partie leur stabilité [54].

Tableau III-6 : pourcentage massique du carbone piégé dans la structure zéolithique après 30h de réaction.

Catalyseurs	MC	PC1	PC2	NC	NE
C (%)	18,3	18,2	16,4	15,6	8,2

En fonction de la désactivation, la production des C_{3+} devient quasi nulle malgré la présence de l’éthylène. Ces produits sont soit piégés dans la porosité des zéolithes, soit non formés à cause de l’indisponibilité des sites capables de réaliser les réactions d’oligomérisation et de cyclisation... Dans ce cas, les sites « forts » sont visiblement empoisonnés ou simplement inaccessibles à cause de la formation du coke.

Malgré la désactivation des catalyseurs, la déshydratation de l’éthanol a toujours lieu. Cependant, la production de DEE (k_2) augmente au profit de l’éthylène (k_1) (**schéma III-4**). La modification de la topologie de la surface zéolithique après cokage peut en être à l’origine. Les sites forts étant empoisonnés ou inaccessibles, la déshydratation est réalisée sur les sites faibles (SiOH externes par exemple) ou même sur les précurseurs de coke actif [188].

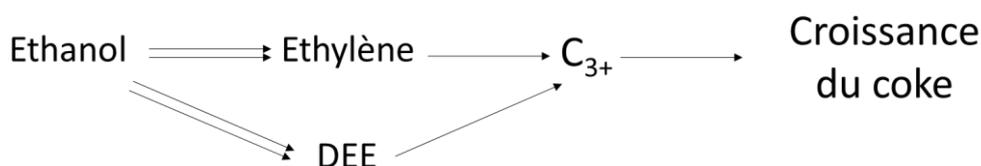


Schéma III-4 : transformations favorisées aux faibles conversions (lors de la désactivation).

En résumé, la transformation de l’éthanol en hydrocarbures nécessite une densité importante de sites protoniques capables de réaliser les réactions successives de déshydratation, d’oligomérisation etc. Toutefois, un chemin diffusionnel très long entraîne la croissance des molécules carbonées causant la désactivation rapide des catalyseurs. La création de porosité supplémentaire (désordonnée en diminuant la taille des cristaux (NC) ou ordonnée en utilisant des agents structurants bifonctionnels (NE)) permet de réduire le chemin diffusionnel. La faible

densité de sites forts joue à son tour un rôle important en favorisant la désorption des précurseurs de coke mais au détriment du rendement en C_{3+} .

L'étude du chemin diffusionnel, l'impact de la porosité et de l'acidité sur les interactions (adsorbat/adsorbant) mises jeu est donc nécessaire. La chromatographie en phase gaz à flux inversés (RF-IGC) est utilisée pour apporter des éléments de réponses à ces problématiques.

Chapitre IV : Coefficients de diffusion

IV.1- Coefficients de diffusion binaires (gaz/gaz)

Dans le but de vérifier l'exactitude des résultats donnés par la chromatographie en phase gaz à flux inversés et de mesurer expérimentalement la longueur de la colonne de diffusion, les coefficients de diffusion binaires de l'éthylène dans deux gaz inertes (diazote et hélium) sont mesurés expérimentalement à différentes températures, puis comparés à ceux calculés théoriquement en utilisant l'équation de Fuller–Schettler–Giddings. Dans ce cas, calcul expérimental est basé sur le traitement du profil de concentration (**figure I-22**) à l'aide d'une seule exponentielle (**équation I.6**). Les valeurs des coefficients de diffusion binaires sont représentées dans les **figures IV-1** et **IV-2** respectivement.

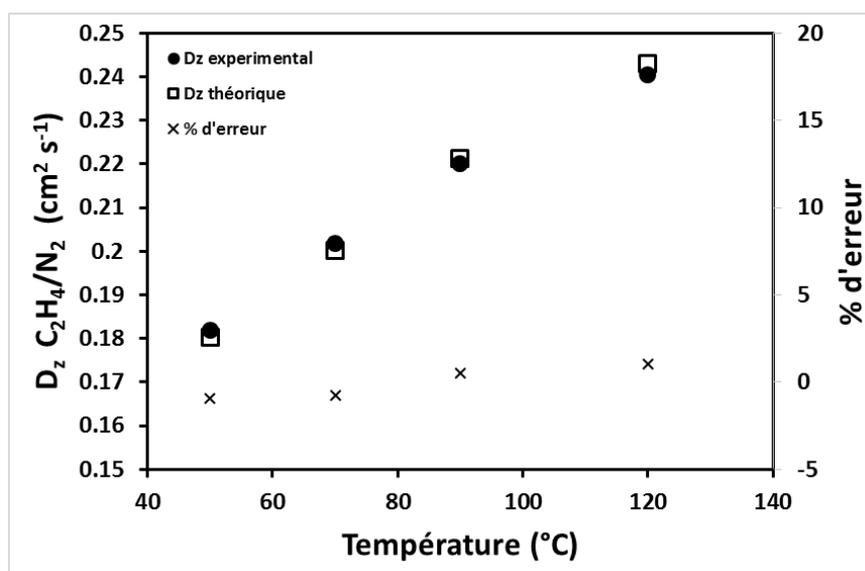


Figure IV-1 : coefficients de diffusion théoriques et expérimentaux de l'éthylène dans le diazote en fonction de la température.

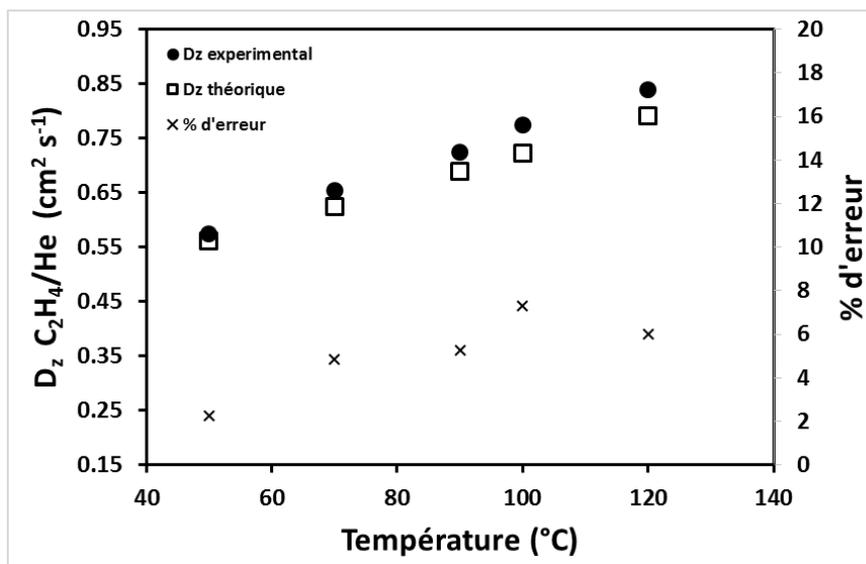


Figure IV-2 : coefficients de diffusion théoriques et expérimentaux de l'éthylène dans l'hélium en fonction de la température.

Quel que soit le gaz vecteur, une augmentation linéaire du coefficient de diffusion binaire en fonction de la température est observée. Les pourcentages d'erreurs sont relativement faibles. Ils augmentent cependant légèrement aux températures plus élevées (de 2,5 à 7 % pour He et de 0,5 à 1 % pour N₂). Ces valeurs de coefficients de diffusion binaires montrent bien l'adéquation des valeurs obtenues par rapport aux relations théoriques. Pour des raisons de coûts et de précision, le diazote sera le seul gaz vecteur utilisé.

La longueur de la colonne de diffusion est recalculée en utilisant les coefficients de diffusion binaires théoriques (maintenant vérifiés expérimentalement) à différentes températures. Ils sont représentés en fonction des valeurs exponentielles B_i décrivant les profils de concentration. Pour rappel, B_i est la pente de la représentation linéaire des hauteurs des pics en fonction du temps : $H = A_i \exp(B_i t)$.

En prenant la représentation linéaire : $\ln H = \ln A_i + B_i t$ avec $B_i = \frac{\pi^2 D_z}{4 L_z^2}$, la valeur de L est donc déduite.

La pente de la régression linéaire (figure IV-3) est incluse dans l'équation suivante pour le calcul de la longueur de la colonne : $L = \sqrt{\frac{\pi^2}{4 \times B}}$. Après calcul, $L = 36,88$ cm. Cette valeur est proche de la valeur mesurée expérimentalement (37 cm).

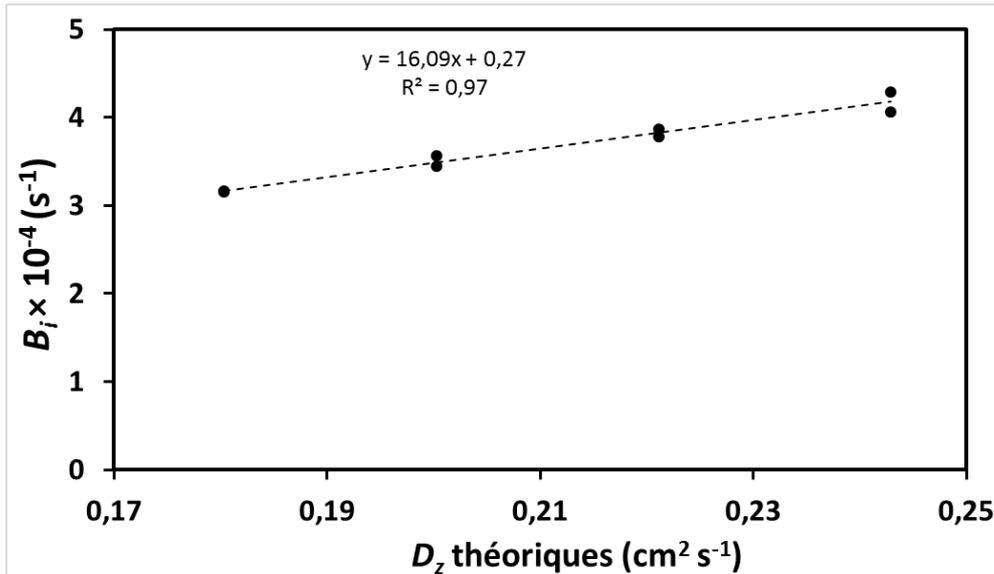


Figure IV-3 : pentes de la représentation linéaire du profil de concentration B_i en fonction des coefficients de diffusion effectifs théoriques (équation de Fuller-Shettler-Giddings).

IV.2- Coefficients de diffusions effectifs

Les coefficients de diffusion effectifs D_y ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) sont directement calculés à partir des profils de concentration (figure I-22) selon l'équation I.22). Bien que la taille des grains constituant le lit soit uniformisée par un tamisage préalable ($0,2 < \phi < 0,4$ mm), la taille des cristaux zéolithiques reste un facteur très important influant sur la diffusion effective. Pour cette raison, les matériaux sont comparés dans un premier temps par catégorie de taille en variant uniquement la porosité et l'acidité. La figure IV-4 représente les résultats obtenus sur les matériaux de taille micrométrique : une zéolithe poreuse et acide MC, une poreuse purement silicique MC(Si) (non acide) et une totalement cokée MC(coké).

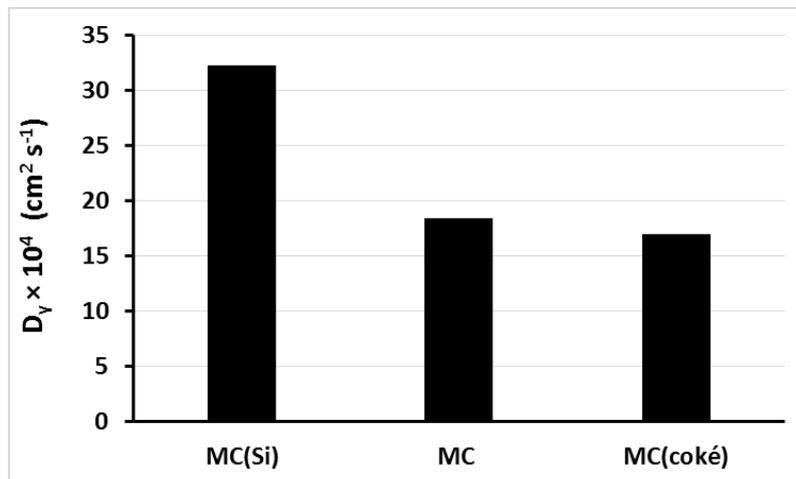


Figure IV-4 : coefficients de diffusion effectifs des microcristaux.

L'impact de l'acidité est clairement visible en comparant les deux matériaux à isoporosité MC et MC(Si). La diffusion est nettement plus rapide en l'absence de sites protoniques. Cela est tout à fait logique en raison de l'absence d'adsorption ou de transformation de l'éthylène sur ces sites. Quant à l'échantillon coké, l'absence totale de porosité diminue légèrement la vitesse de diffusion dans le lit. Dans ce cas la porosité ne semble pas être le seul paramètre en jeu (**figure IV-5**).

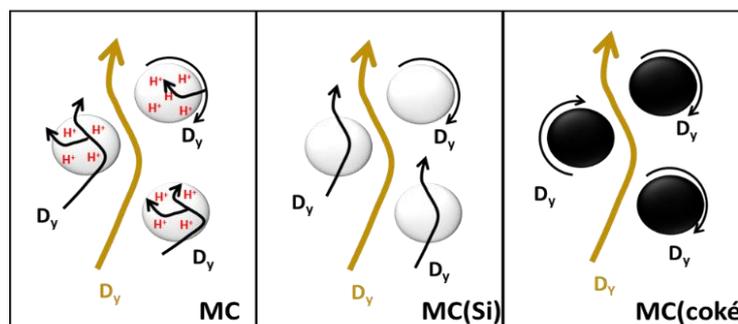


Figure IV-5 : représentation schématique de la diffusion effective dans les zéolithes en changeant un paramètre à la fois.

Afin de confirmer cet effet de l'acidité et de la porosité sur la diffusion effective et de montrer que la taille n'est pas primordiale, la diffusion de l'éthylène dans une série de zéolithe de taille nanométrique (environ 40 nm) a été réalisée. La **figure IV-6** représente les coefficients de diffusion effectifs de nanocristaux de même porosité mais d'acidité différente ($NC > NC(Na1) > NC(Na2)$) comparés à un échantillon totalement coké (NC coké).

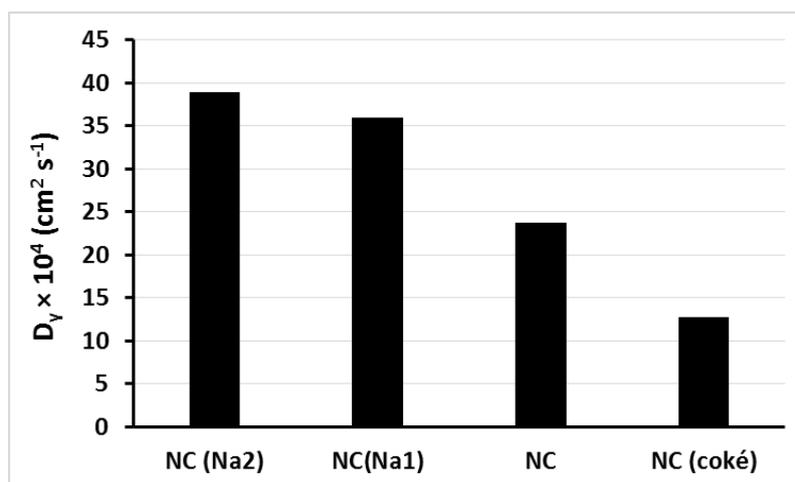


Figure IV-6 : coefficients de diffusion effectifs des nanocristaux

L'impact de l'acidité est toujours confirmé. La diminution de l'acidité de Brønsted (mesurée par infrarouge dans le **chapitre III**) favorise la diffusion de l'éthylène dans le lit catalytique, comme observé dans le cas des microcristaux. En ce qui concerne la porosité, la même observation est également constatée : une diminution de la diffusion en l'absence de porosité sur la zéolithe cokée nanométrique. Toutefois, Il est évident que la variation de la taille des cristaux entraîne simultanément des modifications de la porosité et de la force des sites. Cela rend la comparaison de ces matériaux plus ou moins compliquée. Dans la **figure IV-7** les coefficients de diffusion effectifs de l'éthylène dans des matériaux de taille allant d'une dizaine de micromètre jusqu'à quelques nanomètres sont présentés. Les propriétés physicochimiques de ces matériaux ont été présentées dans le **chapitre III**.

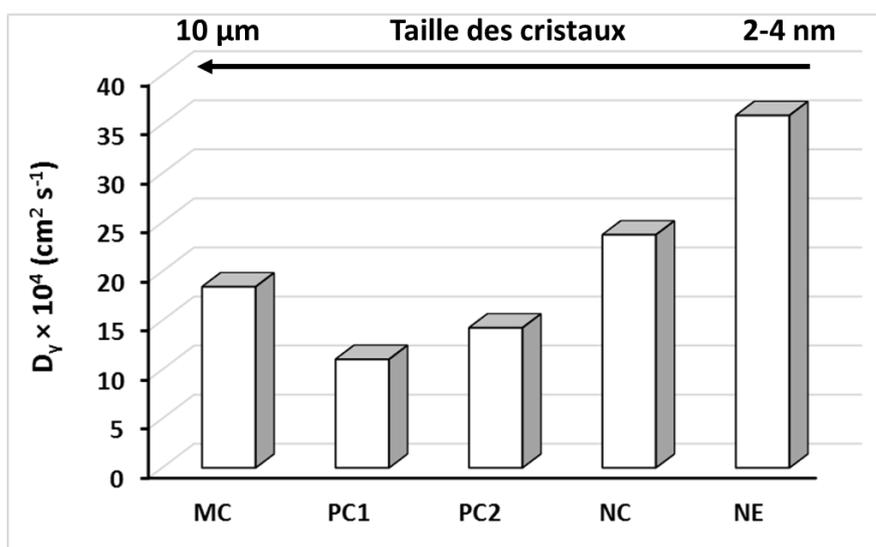


Figure IV-7 : coefficients de diffusion effectifs de zéolithes de taille différentes.

A première vue, le coefficient de diffusion effectif augmente en diminuant la taille des cristaux. Toutefois, cette variation n'est pas linéaire car la diffusion de l'éthylène dans le lit peut être également limitée par les effets de confinement et par les interactions avec des sites d'adsorption autres que les sites de Brønsted.

L'observation principale reste alors l'effet positif de l'extrême diminution de la taille des cristaux sur la diffusion notamment dans le cas des nanoéponges. Les très faibles diffusions observées dans le cas de PC1 et PC2 peuvent être dues à une contribution de leur forte agglomération. En comparant les matériaux de taille nanométrique NC et NE. La diffusion de l'éthylène au sein des nanoéponges est considérablement plus élevée que celle des nanocristaux faiblement agglomérés (NC). Pour expliquer cela, deux hypothèses sont possibles : (i) l'organisation de la porosité : dans le cas des nanocristaux, la mésoporosité est inter-particulaire

et désordonnée, elle résulte de la faible agglomération des cristaux à l'inverse des nanoéponges où la mésoporosité est intra-particulaire et bien ordonnée. Ceci peut conduire à une réduction du chemin diffusionnel de l'éthylène et donc faciliter sa diffusion. (ii) la quantité et la force acide : bien que ces matériaux soient connus pour leur faible acidité, les nanoéponges contiennent trois fois moins de sites acides forts capables de retenir la pyridine (acidité de Brønsted mesurée par IR-TF à 150°C) comparées aux nanocristaux. Cela peut donc être à l'origine de cette différence de diffusion.

IV.3- Coefficients de diffusion de surface

Le coefficient de diffusion de surface D_s représente la diffusion d'un adsorbat sur la surface d'un solide. Ce paramètre est très sensible aux interactions ayant lieu entre le gaz adsorbé et les différents sites présents dans la porosité et/ou à la surface externe d'un matériau. Contrairement au coefficient de diffusion effectif qui représente une diffusion globale dans le lit, la diffusion de surface peut être calculée à chaque instant t , et varie en fonction du taux de recouvrement et des énergies d'adsorption. Elle est calculée à partir de **l'équation I.34 (chapitre I)**.

Pour faciliter la comparaison, les coefficients de diffusion de surface sont calculés à deux valeurs spécifiques : (i) à faibles taux de recouvrement qui correspondent à un maximum d'énergie E_{\max} et (ii) à des taux de recouvrement élevés correspondants à un minimum d'énergie E_{\min} . Les matériaux seront présentés avec la même logique que précédemment, dans le but d'essayer de comprendre l'effet de l'acidité et de la porosité sur la diffusion de surface. Toutes les valeurs représentées dans ce chapitre avec des barres d'erreur sont des valeurs moyennes obtenues suite aux études de répétabilités.

Les coefficients de diffusion surfaciques des microcristaux sont représentés en fonction des énergies maximum d'adsorption (E_{\max}) dans la **figure IV-8**. Les trois zéolithes MC, MC(Si) et MC(coké) sont comparées.

Aux énergies d'adsorption élevées E_{\max} (faible taux de recouvrement), les coefficients de diffusion de surface sont fortement affectés par les propriétés chimiques. Les énergies d'adsorption augmentent en présence de porosité et atteignent leurs valeurs maximales dans le cas de la zéolithe poreuse et acide avec des barres d'erreur assez conséquentes comparée aux deux zéolithes non acides.

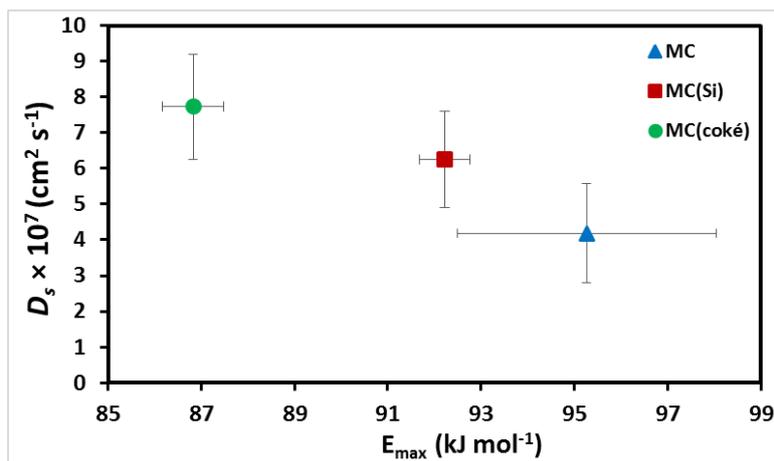


Figure IV-8 : coefficient de diffusion de surface en fonction des énergies d'adsorption à faible taux de recouvrement (E_{max}) pour les zéolithes beta de taille micrométriques.

Concernant les coefficients de diffusion de surface, la valeur minimale est observée en présence d'acidité et de porosité (MC), augmente en l'absence de l'acidité (MC(Si)) et atteint son maximum dans le cas des cristaux totalement cokés (MC(coké)) à l'inverse de la diffusion effective. La surface BET de cette zéolithe étant nulle (porosité totalement bouchée), la diffusion de surface dépend uniquement de la surface externe qui est aussi très faible dans le cas des cristaux de grande taille. Dans le but d'observer l'impact de la variation de l'acidité de Brönsted sur la diffusion surfacique, les résultats obtenus sur les microcristaux d'acidités différentes (mêmes propriétés texturales) sont présentés dans la **figure IV-9**. Il s'agit des matériaux dérivés de la zéolithe acide MC (**chapitre 2**) en diminuant son acidité soit par un

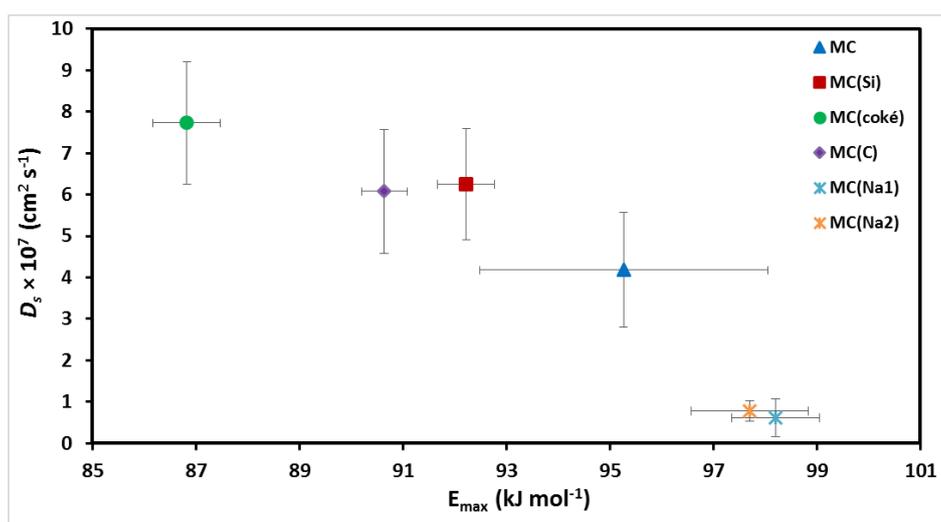


Figure IV-9 : coefficient de diffusion de surface en fonction des énergies d'adsorption à faible taux de recouvrement (E_{max}) pour les zéolithes beta de taille micrométrique et de différentes acidités.

empoisonnement partiel des sites de Brönsted MC(C) ou par des rétroéchanges au sodium MC(Na1) et MC(Na2).

Dans le cas de la zéolithe partiellement cokée MC(C), une augmentation de la diffusion et une diminution de l'énergie d'adsorption sont logiquement observées. Toutefois, les deux zéolithes obtenues par rétroéchange au sodium présentent étrangement des coefficients de diffusion très faibles et une augmentation de l'énergie d'adsorption.

Pour confirmer cela, la même procédure de rétroéchange a été réalisée sur la zéolithe beta de taille nanométrique NC. Les trois matériaux représentés dans la **figure IV-10** possèdent les mêmes propriétés texturales et des acidités de Brönsted différentes. Une légère diminution du coefficient de diffusion surfacique est aussi observée, accompagnée d'une augmentation de l'énergie d'adsorption maximum dans le cas des zéolithes rétroéchangées au sodium.

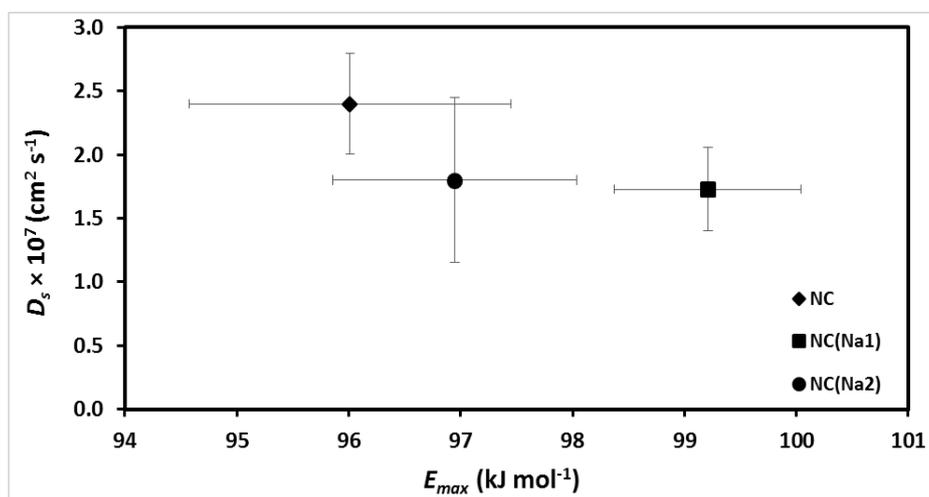


Figure IV-10 : coefficient de diffusion de surface en fonction des énergies d'adsorption à faible taux de recouvrement (E_{max}) pour les zéolithes beta de taille nanométrique et de différentes acidités.

Une interprétation possible repose sur la présence d'interactions entre l'éthylène et d'autres sites d'adsorption ou un changement de surface suite aux traitements par rétroéchange. Leur influence ne reste évidemment visible qu'à de très faibles taux de recouvrement. D'après ces résultats préliminaires, nous pouvons nous rendre compte de la haute sensibilité des coefficients de diffusion de surface. Qu'en est-il de l'impact de la taille et de la morphologie des cristaux ?

Les coefficients de diffusion surfaciques des matériaux de taille différente sont représentés en fonction des énergies minimales dans la **figure IV-11** et en fonction des énergies maximales dans la **figure IV-12**.

Aux faibles énergies (E_{\min}) donc à fort taux de recouvrement, une diffusion plus rapide est observée dans le cas des matériaux nanométriques faiblement acides (NC et NE) comparée à ceux de plus grandes tailles et de plus fortes acidités (MC, PC1 et PC2). La tendance est donc similaire à celle observée avec les coefficients de diffusion effectifs. En effet, à des taux de recouvrement élevés, les sites d'adsorption ne sont pas directement impliqués dans la diffusion puisqu'ils sont majoritairement occupés.

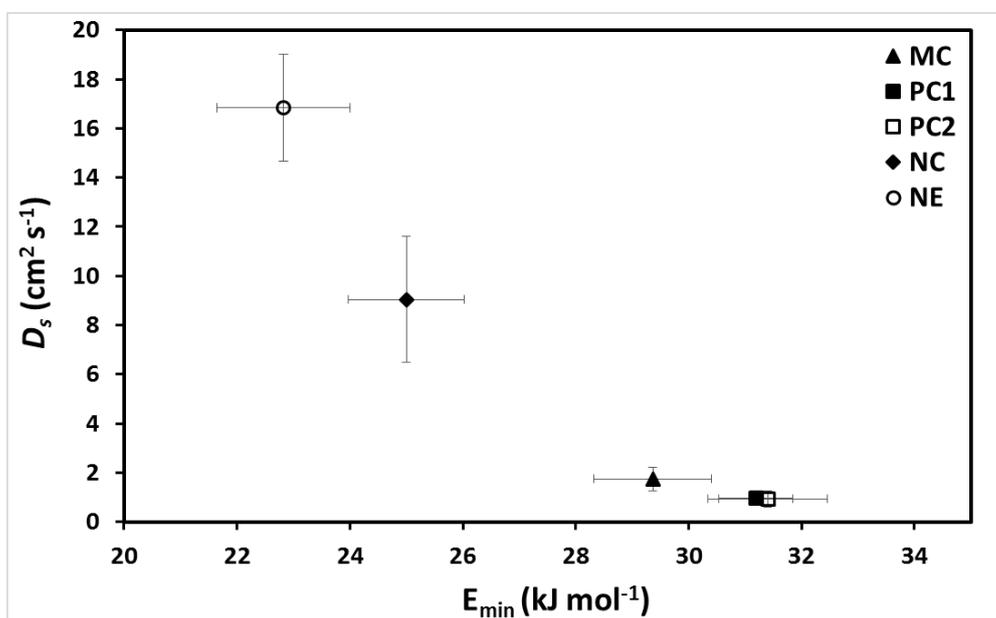


Figure IV-11 : coefficient de diffusion de surface en fonction des énergies d'adsorption à taux de recouvrement élevé (E_{\min}) pour les zéolithes beta de taille, morphologie et acidité différentes.

Aux faibles taux de recouvrement (E_{\max}), les interactions sont nettement plus fortes. Cela se traduit par des énergies d'adsorption environ trois à quatre fois plus élevées et une augmentation des coefficients de diffusion de surface ($0,94$ à $16,84$ cm² s⁻¹ à E_{\min} et $0,26 \times 10^{-7}$ à $4,18 \times 10^{-7}$ cm² s⁻¹ à E_{\max}).

En observant la **figure IV-12**, aucune interprétation directe ne peut être donnée. Il n'y a pas de tendance définie en raison de la forte réactivité des surfaces de ces matériaux à des taux de recouvrement très faibles. La diffusion de surface est extrêmement perturbée par les fortes interactions de l'éthylène avec la surface zéolithique.

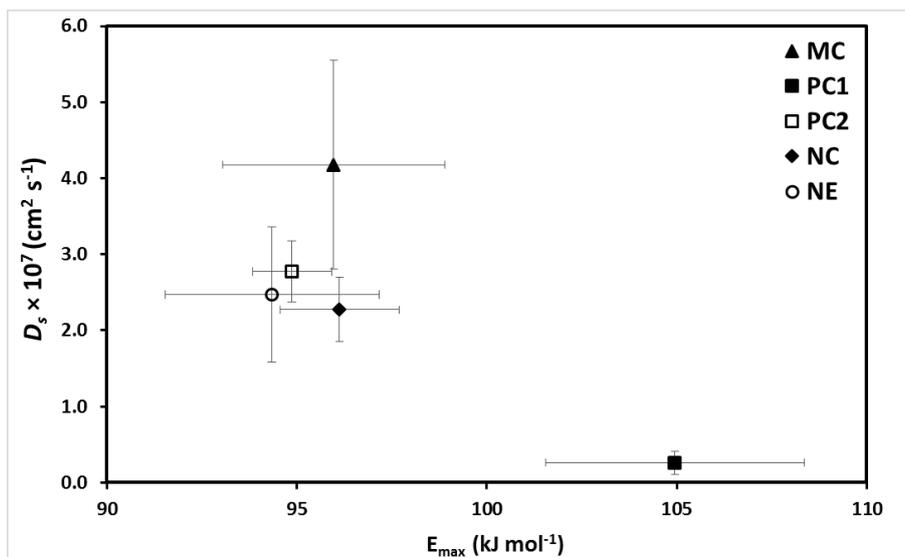


Figure IV-12 : coefficient de diffusion de surface en fonction des énergies d'adsorption à faible taux de recouvrement (E_{max}) pour les zéolithes beta de taille, morphologie et acidité différentes.

Théoriquement, la comparaison de la diffusion surfacique des matériaux à des hautes énergies est sensée donner plus d'informations relatives aux propriétés chimiques que texturales. Cependant, il est important de rappeler que cette comparaison à des quantités extrêmement faibles d'adsorbat reste très compliquée, notamment sur des matériaux avec des surfaces à forte hétérogénéité tels que les zéolithes.

En fait, il est difficile de distinguer le facteur limitant lors la diffusion, les propriétés texturales, l'acidité de Brønsted, les effets de confinement... tous ces paramètres peuvent avoir un impact sur la diffusion des oléfines dans la structure zéolithique. Il est indispensable d'étudier les interactions mises en jeux et identifier les différents sites d'adsorption. L'étude approfondie des propriétés chimiques des matériaux nécessite l'utilisation d'autres paramètres qui seront présentés dans les chapitres suivants.

Dans le cinquième chapitre, le cas simple des zéolithes non-hiérarchisées de taille de cristaux micrométrique sera abordé. Ces dernières sont caractérisées par un seul type de porosité (purent microporeux), des surfaces externes extrêmement faibles et aucun effet d'agglomération ce qui réduit la présence de défauts.

Chapitre V : Caractérisation des zéolithes non hiérarchisées par RF-IGC

La première partie de ce chapitre portera sur la comparaison de trois zéolithes de taille de cristaux micrométriques. Seul l'impact de la présence de la porosité et de l'acidité sur le recouvrement de surface et les interactions impliquées sera étudié. L'adsorption/diffusion de l'éthylène à 70°C suivie par chromatographie en phase gaz à flux inversés sera l'outil principal de caractérisation.

Un seul paramètre est modifié à chaque fois, ce qui conduit à une zéolithe classique poreuse et acide MC, une zéolithe poreuse non acide (purement silicique) MC(Si) et enfin une zéolithe totalement cokée dépourvue de la totalité de sa porosité et de son acidité MC(coké). Les clichés MEB ainsi que les propriétés texturales et chimiques sont présentées au **chapitre III** dans les **tableaux III.2, III.3 et III.5**, respectivement.

V.1- Impact de la présence de la porosité et de l'acidité étudié par RF-IGC

V.1.1- Recouvrement de surface locale

La couverture de surface locale θ représente le taux de surface occupée par rapport à la surface totale explorée à un instant t . Les valeurs de θ sont calculées à partir de **l'équation I.24** et sont données en fonction du temps dans la **figure V-1**.

En présence d'acidité sur l'échantillon MC, deux phases de recouvrement sont distinguées : (i) la première est caractéristique de la monocouche et se fait en deux étapes par recouvrement des sites les plus forts locale ($\theta \leq 1$) puis des sites de forces moyennes ($1 \geq \theta \geq 0$). (ii) la deuxième phase de recouvrement correspond aux multicouches [171].

En l'absence d'acidité, seule la première phase est retenue avec les deux étapes de recouvrement précédemment citées. La phase des multicouches n'est pas distinguée. Les profils de recouvrement des deux matériaux non-acides sont similaires. L'évolution temporelle observée dépend de la façon dont l'adsorbat réagit avec les différents sites d'adsorption des zéolithes et de leur quantité. La présence de la porosité dans le cas de MC(Si) se traduit par un

simple décalage dans le temps par rapport à MC(coké). Cela signifie que la différence du mode de couverture de la surface est principalement due à la nature et aux forces de sites d'adsorption.

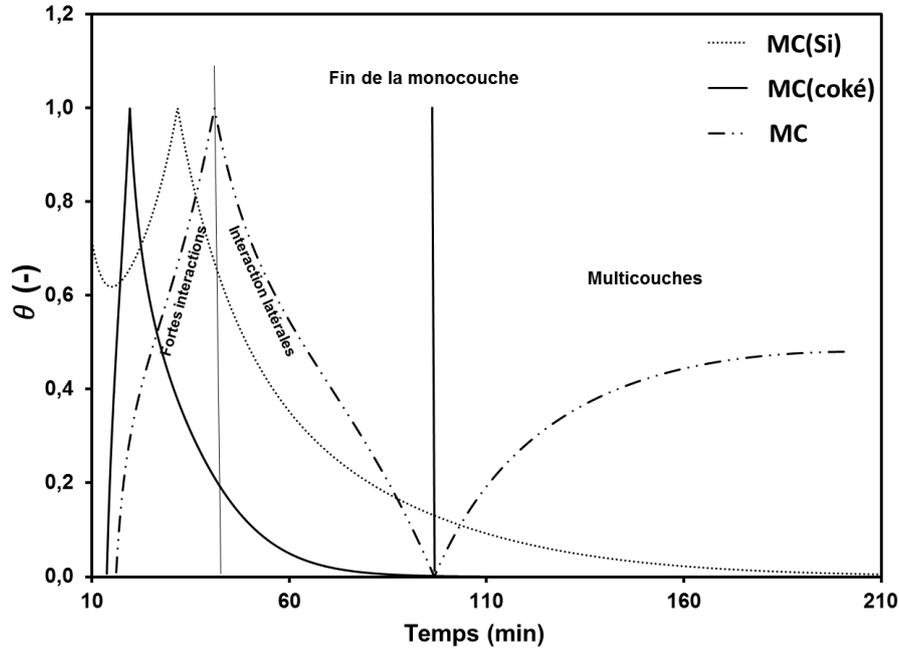


Figure V-1 : couverture de surface locale en fonction du temps pour les zéolithes MC, MC(Si) et MC(coké).

V.1.2- Distribution des sites d'adsorption

La fonction de densité de probabilité normalisée $\varphi(E, t)$ est un paramètre définie comme la variation du nombre de sites (C_{smax}) en fonction de l'énergie d'adsorption (E). Ce paramètre est calculé selon l'équation I.37 et est représenté en fonction du temps dans la figure V-2. Le calcul est normalisé sur la durée de chaque réaction. Cette durée correspond au temps que met l'éthylène à diffuser totalement dans le lit catalytique jusqu'à la limite de sensibilité de l'expérience.

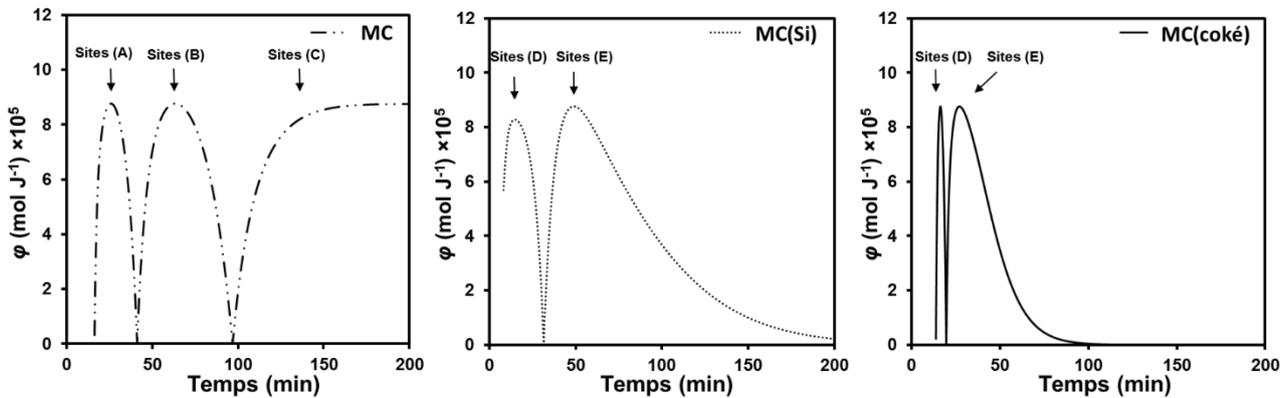


Figure V-2 : fonction de densité de probabilité normalisée en fonction du temps. Trois niveaux d'interaction de C_2H_4 avec la zéolithe MC ("A", "B", "C") et deux ("D", "E") avec les deux zéolithes non-acides MC(Si) et MC(coké) sont identifiés.

Pour l'échantillon MC, trois régions sont observées avec des intensités similaires : sites "A" correspondant aux sites forts. La fin de cette région correspond à celle de la première étape de recouvrement de surface locale ($\theta \leq 1$). La seconde région "B" correspond aux sites de forces moyennes (couverture de surface locale $1 \geq \theta \geq 0$). La dernière région "C" correspond à des sites faibles en raison des multicouches.

Pour les zéolithes non-acides (MC(Si) et MC(coké), seules deux régions nommées "D" et "E" sont observées. La première correspond aux sites forts ($\theta \leq 1$) déjà décrits dans le cas de l'échantillon MC. La deuxième région "E" couvre l'ensemble des sites modérés et faibles.

Les distributions relatives des sites d'adsorption ont été calculées par intégration des régions "A", "B", "C", "D" et "E". Les résultats sont présentés dans le **tableau V-1**.

Tableau V-1 : proportions relatives (et pourcentages d'erreurs) des sites d'adsorption observés lors de l'adsorption de l'éthylène sur MC, MC(Si) et MC(coke).

Catalyseurs	Proportions relatives (%)		
	Sites (A)	Sites (B)	Sites (C)
MC	12,41 ($\pm 0,01$)	39,34 ($\pm 0,01$)	48,24 ($\pm 0,02$)
	Sites (D)	Sites (E)	
MC(Si)	21,09 ($\pm 0,02$)	78,90 ($\pm 0,02$)	
MC(coke)	12,89 ($\pm 0,01$)	87,11 ($\pm 0,01$)	

Pour les échantillons non-acides, la proportion relative des sites "D" impliqués dans les fortes interactions ($\theta \leq 1$) est d'environ 21,09 % pour la zéolithe purement silicique et 12,89 % pour la zéolithe totalement cokée. Cette différence est évidemment due aux propriétés texturales, en particulier l'absence de micropores dans MC(coké). Les interactions de l'éthylène avec les parois des micropores sont alors impossibles. Ces deux zéolithes contiennent principalement des sites "E" (78,90 et 87,11%, respectivement) qui couvrent l'ensemble des interactions de force moyennes et faibles de type van Der Waals.

L'échantillon acide MC contient environ 12,41 % de sites forts "A" ($\theta \leq 1$) qui pourraient être associés aux interactions directes d'éthylène avec les sites acides les plus forts que sont généralement les sites de Brønsted dans le cas des zéolithes. La deuxième région

correspondante aux sites "B" représente 39,34% et correspond aux sites de forces moyennes probablement impliqués dans des interactions plus hétérogènes. La troisième région "C" (48,24 %) quant à elle correspond principalement aux interactions de type van der Waals.

V.1.3- Interactions latérales attractives β_{Lat} :

La **figure V-3** représente les énergies d'adsorption en fonction des interactions latérales attractives ($\beta_{Lat} > 0$) pour les trois matériaux MC, MC(Si) et MC(coké). Comme présenté dans le premier chapitre, le paramètre β_{Lat} représente l'excédent d'énergie produit lors des fortes interactions. Il donne des informations sur la nature des sites disponibles et leurs topographies. Nous allons nous intéresser aux valeurs positives de β_{Lat} correspondantes aux interactions latérales attractives où les sites "B", "C" et "E" sont impliqués.

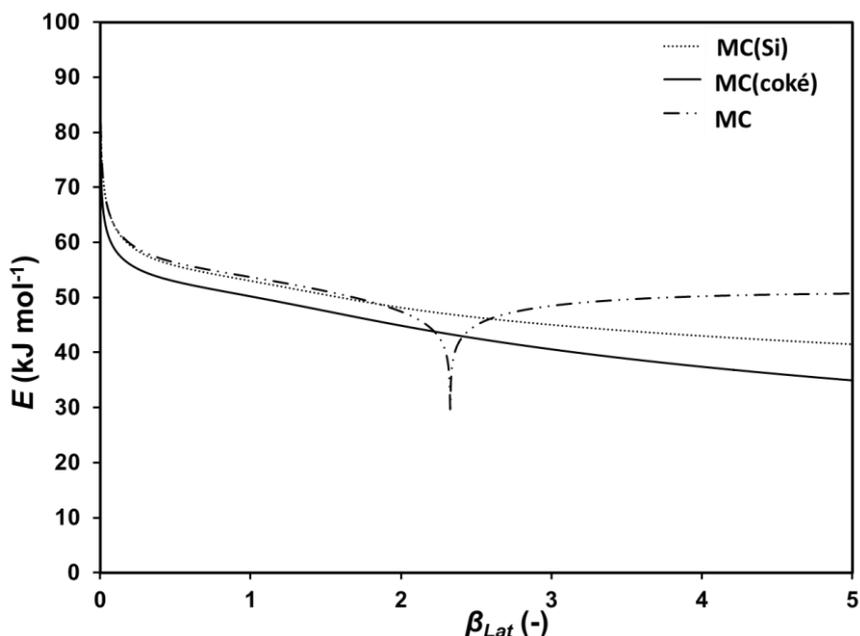


Figure V-3 : énergie d'adsorption en fonction des interactions latérales attractives $\beta_{Lat} > 0$ pour les zéolithes MC, MC(Si) et MC(coké).

L'énergie d'adsorption diminue en fonction des interactions latérales pour les trois zéolithes, avec des énergies légèrement plus fortes dans le cas des zéolithes poreuses MC(Si) et MC. Une discontinuité est observée dans le cas de la zéolithe acide MC à $\beta_{Lat} = 2,31$ ce qui est liée à la présence de sites acides. La première étape des interactions latérales attractives ($0 \leq \beta_{Lat} \leq 2,31$) pour cet échantillon correspond à la région des sites "B", et donc à la fin de la monocouche tandis que la seconde ($\beta_{Lat} > 2,31$) est lié à la région "C".

Quatre types d'interactions sont envisageables avec le système éthylène/zéolithe (éthylène – sites acides, éthylène – parois des micropores, éthylène – surface des grains et éthylène – éthylène).

En l'absence d'acidité MC(Si), seuls trois types d'interactions latérales sont possibles et le passage par une valeur d'énergie minimum n'est pas observé. Cela confirme que la quantité de sites acides peut être directement liée au minimum énergétique ($\beta_{Lat}(E_{min})$) (**figure V-3**) puisque les propriétés texturales (taille de cristaux et porosité) sont identiques à celles de la zéolithe acide MC. Concernant l'échantillon totalement coké MC(coké), seules les interactions de l'éthylène avec la surface des grains et l'interaction éthylène-éthylène sont possibles. La forme de la courbe est similaire à celle de MC(Si) mais avec des énergies inférieures. Les sites d'adsorption ne sont pas distingués par le passage par un minimum d'énergie pour ces deux échantillons non-acides (MC(Si) et MC(coké)). Toutes les interactions latérales attractives se font sur le même type de site.

V.2- Influence de l'acidité de Brönsted sur les interactions latérales de l'éthylène

L'acidité de Brönsted est particulièrement impliquée dans la majorité des réactions mettant en jeu des zéolithes et des hydrocarbures [73], [189]. L'éthylène est converti en plusieurs composés carbonés à travers les sites acides de la zéolithe [190]. Il est admis que l'activation des oléfines sur les sites protoniques se fait par la formation d'un carbocation (**chapitre I**). Toutefois, il a été démontré que l'étape initiale lors de l'adsorption de la première molécule est le passage par un π -complexe (a) entre la double liaison de l'oléfine et le groupement OH de la zéolithe **figure V-4** [191].

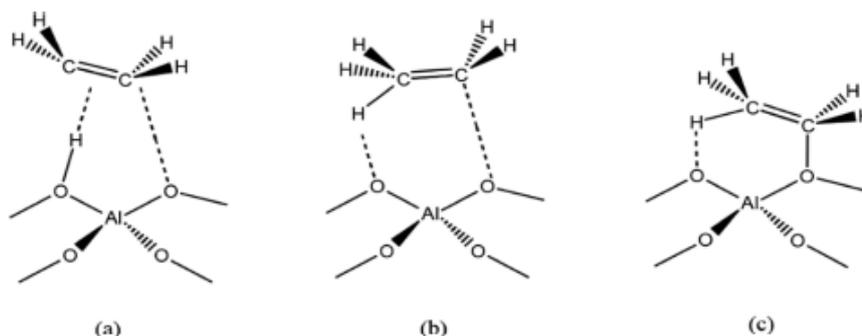


Figure V-4 : structure calculée pour l'éthylène adsorbé (a), l'état de transition et l'éthoxyde final (c). (adapté de la réf [191]).

La stabilité de ce complexe dépend de la distance H- π qui varie avec la force acide du site de Brönsted, plus il est fort moins la distance H- π est importante. Dans ce cas, l'état de transition (b) est facilement atteint (la formation d'un carbocation n'est pas exclue (**chapitre I**), cette étape est la moins stable énergétiquement est nécessaire pour la troisième étape de formation

d'éthoxyde (c) (σ -complexe) [191], [192]. Plusieurs réactions peuvent suivre comme le craquage de la liaison C=C (formation d'un carbène et d'une liaison covalente C-O_{surface} entre le deuxième carbone et le site voisin), l'oligomérisation ou la désorption de l'éthylène. La stabilité des complexes (π et σ) et des intermédiaires réactionnels dépend de la force acide et de la température [191], [193].

Tous ces états peuvent décrire le mode d'interaction des molécules d'éthylène avec les sites d'adsorption des zéolithes. En assimilant ces hypothèses aux sites d'adsorption observés en RF-IGC : sur les sites forts "A", l'éthylène est fortement adsorbé et conduit à la formation d'alkoxyde ou à un carbocation très instable favorisant l'oligomérisation. Comme les molécules d'éthylène sont difficilement désorbables, cet état peut donner lieu à une deuxième étape d'interaction où les molécules libres d'éthylène interagissent avec celles préalablement adsorbées [194]. Elles représentent les fortes interactions latérales attractives où les sites "B" sont probablement impliqués. Les sites zéolithiques sont alors dans ce cas indirectement impliqués dans les interactions latérales. Les sites de forces moyennes "B" peuvent également inclure l'interaction de l'éthylène avec les groupements OH de plus faible acidité où seule l'étape de la formation du complexe π est possible. Quant aux sites faibles "C" (très majoritaires sur les zéolithes non-acides MC(Si) et MC(coké)), ils représentent principalement les interactions entre molécules d'éthylène et de l'éthylène avec la surface ou les parois des pores. Ils décrivent les faibles interactions latérales de types van der Waals lors de la formation des multicouches.

Corrélation entre la concentration en site de Brönsted et le passage des interactions latérales par un minimum d'énergie

Pour cette étude, l'acidité de Brönsted de la zéolithe MC a été modifiée par cokage partiel (MC(C)) et des rétroéchanges au sodium (MC(Na1) et (MC(Na2))). Une série de zéolithe purement microporeuse de différentes acidités (MC > MC(C) > MC(Na1) > MC(Na2) > MC(Si)) est alors obtenue. La **figure V-5** représente les énergies d'adsorption tracées en fonction des interactions latérales attractives β_{Lat} .

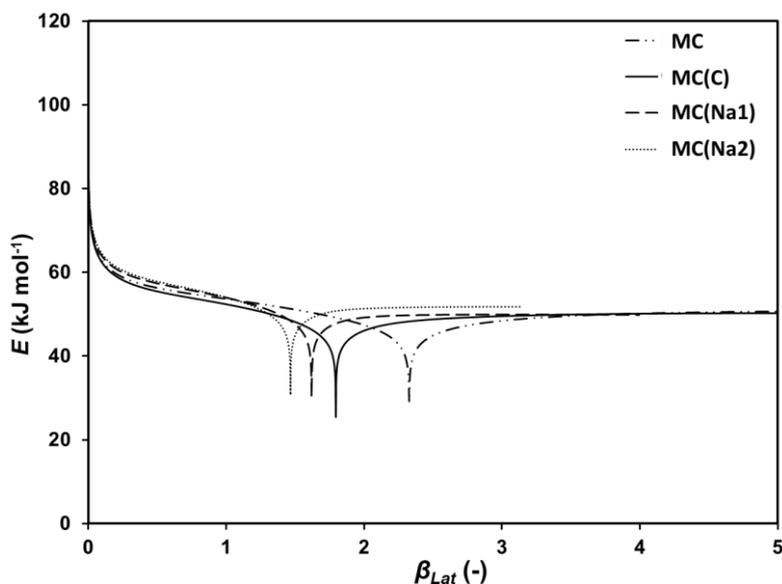


Figure V-5 : énergie d'adsorption en fonction des interactions latérales attractives $\beta_{Lat} > 0$ pour les zéolithes beta de mêmes propriétés texturales et d'acidités différentes.

Les énergies d'adsorption de l'éthylène sur les quatre échantillons sont similaires. Cependant le minimum énergétique observé sur la zéolithe de référence MC (**figure V.3**) ($\beta_{Lat} = 2,31$) diminue pour les zéolithes de plus faible acidité. Il correspond à la fin des interactions où les sites "B" sont impliqués et le début des faibles interactions "C". Nous nous sommes donc intéressés à ce β_{Lat} au minimum d'énergie ($\beta_{Lat}(E_{min})$), il est tracé en fonction de l'acidité de Brönsted dans la **figure V-6**.

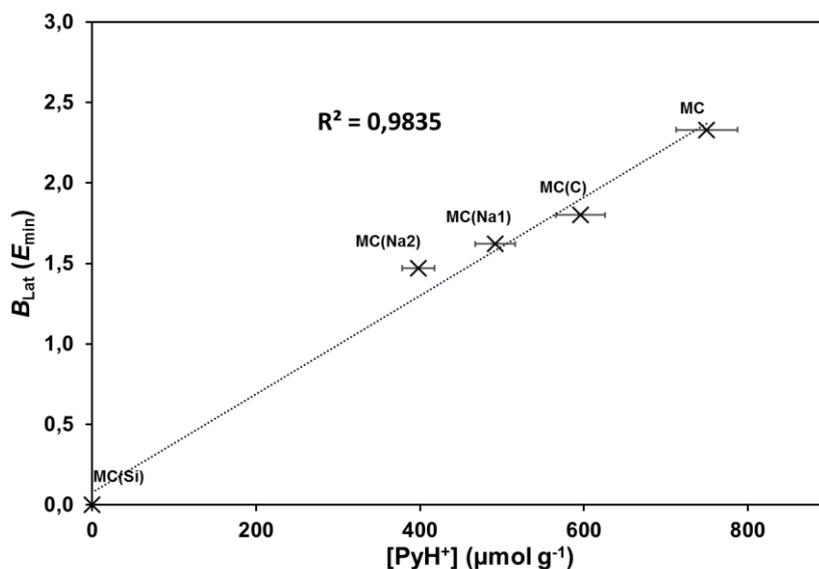


Figure V-6 : coefficient des interactions latérales attractives correspondant au minimum d'énergie $\beta_{Lat}(E_{min})$ en fonction de l'acidité de Brönsted pour les zéolithes de mêmes propriétés texturales mais d'acidité différente.

Une corrélation entre la concentration des sites de Brönsted de la zéolithe et la fin de la première phase des interactions latérales est observée et relie la diminution du $\beta_{Lat}(E_{min})$ avec la diminution de l'acidité de Brönsted.

Les sites de Brönsted sont responsables de la formation du π -complexe et sa stabilité dépend de la quantité, de la force et du voisinage des sites acides. L'éthylène adsorbé attire les molécules libres. Les sites de Brönsted préalablement occupés peuvent donc représenter des sites secondaires de forces inférieures (sites "B"). Leur couverture totale implique un changement du mode d'adsorption, d'où le passage par un minimum d'énergie. Les énergies d'adsorption lors de la formation des multicouches sont pratiquement similaires. Cela représente les interactions éthylène-éthylène et éthylène-parois des pores.

Chapitre VI : Etude approfondie de l’impact de la taille et la morphologie des cristaux sur l’acidité des zéolithes

Contrairement au chapitre précédent où les tailles et les morphologies des cristaux zéolithiques étaient similaires, ce chapitre abordera l’impact de la variation de la taille et de la morphologie des cristaux sur l’acidité, la porosité et les interactions impliquées lors de l’adsorption de différentes molécules sondes. En plus des techniques de caractérisation conventionnelles telles que la spectroscopie infrarouge, la thermodésorption d’ammoniac ou les réactions modèles, la chromatographie en phase gaz à flux inversés (RF-IGC) sera également utilisée dans le but de corréliser les différents résultats en phase statique et dynamique.

Cinq zéolithes de tailles différentes seront principalement utilisées : MC > PC1, PC2 > NC > NE. Les tailles de cristaux ainsi que leurs propriétés texturales, les acidités de Brönsted et de Lewis sont présentées dans le **chapitre III** dans les **tableaux III.1, III.3 et III.5** respectivement.

VI.1- Mesure de l’acidité globale et de la distribution des sites par thermodésorption d’ammoniac

La thermodésorption d’ammoniac a été utilisée pour comparer les acidités globales ainsi que la force des sites d’adsorption. Les profils du signal TCD en fonction de la température sont représentés sur la **figure VI-1**.

Deux bandes principales peuvent être clairement distinguées. La première (LT) de 100 à 300 °C, elle correspond majoritairement à l’ammoniac faiblement adsorbé sur les sites hétérogènes de Brönsted (probablement les silanols). La deuxième (HT) entre 300 à 500 °C, correspond aux sites forts de Brönsted (homogène) et de Lewis.

Il est difficile de fixer avec certitude une température à partir de laquelle nous pouvons estimer qu’il s’agit d’une désorption d’ammoniac occupant un site acide. Pour cette raison, la thermodésorption d’ammoniac a été critiquée par la communauté scientifique [195]. De plus, cette technique ne permet pas de discriminer les sites de Brönsted et de Lewis. Toutefois, elle

Chapitre VI – Etude approfondie de l’impact de la taille et la morphologie des cristaux sur l’acidité des zéolithes

permet d’avoir une estimation sur l’acidité globale des échantillons ainsi qu’une idée de la force des sites.

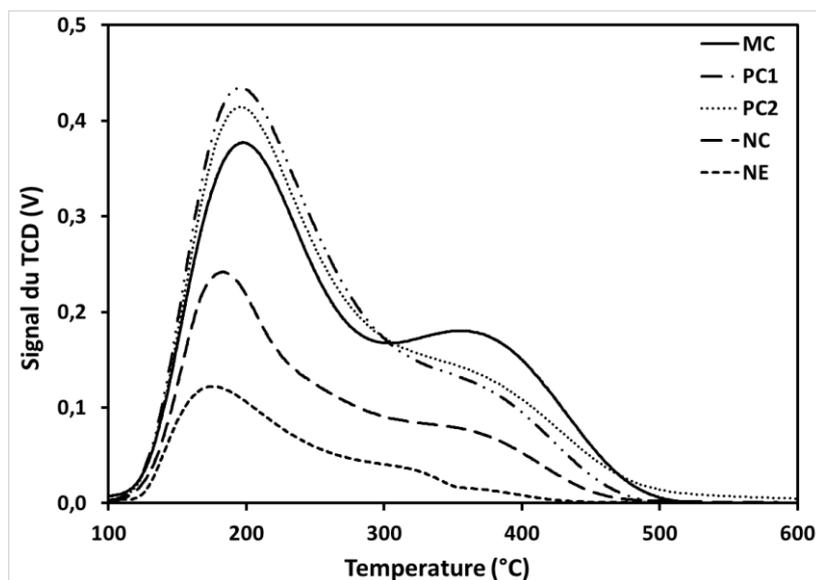


Figure VI-1 : profil des concentrations de la thermodesorption d’ammoniac pour les zéolithes beta de morphologies différentes.

L’acidité globale mesurée par l’intégration des aires sous les signaux TCD ainsi que les distributions des sites calculées par déconvolution des deux bandes (LT et HT) sont données dans le **tableau VI-1**.

Tableau VI-1 : distributions des sites calculées à partir de la thermodesorption de l’ammoniac.

Catalyseurs	MC	PC1	PC2	NC	NE
Acidité totale ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	1427	1436	1402	828	355
LT ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	728 (51 %)	1034 (72 %)	1051 (75 %)	629 (76 %)	330 (93 %)
HT ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	699 (49 %)	402 (28 %)	350 (25 %)	199 (24 %)	25 (7 %)

LB and HB sont calculés par déconvolution des signaux de la TPD (**Figure VI.1**) de 100 à 300 et de 300 à 600 °C respectivement

Les matériaux caractérisés par leurs grandes tailles de cristaux (MC, PC1, PC2) présentent des acidités globales similaires de 1427, 1436 et 1402 $\mu\text{mol g}^{-1}$ respectivement. L’acidité diminue clairement à 828 $\mu\text{mol g}^{-1}$ dans le cas des NC, pour atteindre sa valeur minimale de 355 $\mu\text{mol g}^{-1}$ dans le cas des NE. Les distributions des sites montrent que les MC possèdent 49 % de sites forts. Ce taux est très élevé en comparaison des zéolithes hiérarchisées et peut être lié à la rigidité de la structure et aux effets de confinement qui peuvent favoriser l’adsorption sur les matériaux purement microporeux. Les échantillons PC1, PC2 et NC possèdent des taux similaires de sites forts d’environ 25%. Ce taux est deux fois plus faible que celui des MC. Les NE quant à eux possèdent majoritairement des sites faibles à 93%. En effet,

ces matériaux sont connus dans la littérature pour leurs très faibles acidités [196], [197]. En conclusion, la diminution de la taille des cristaux favorise la création de porosité secondaire et l’augmentation de surface externe. Cela impacte l’environnement des sites acides en diminuant leurs forces.

VI.2- Caractérisation des groupements hydroxyles par adsorption de CO et C₂H₄ suivie par spectroscopie infrarouge

Le monoxyde de carbone et l’éthylène sont des molécules légèrement basiques de structures électroniques et chimiques extrêmement sensibles, non seulement aux propriétés chimiques des sites d’adsorption mais aussi à leurs configurations géométriques. Ces molécules sont utilisées pour étudier la force des sites acides des zéolithes. Ils forment une liaison hydrogène avec les groupes OH acides à travers la paire d’électrons située sur l’atome de carbone du CO et la double liaison C=C de l’éthylène. L’adsorption de ces molécules sondes à basse température (-196 °C) suivie par infrarouge permet d’observer l’évolution des bandes caractéristiques de l’acidité des matériaux [77], [102], [104], [169]. Les spectres correspondants à l’adsorption de l’éthylène et du CO sur les zéolithes étudiées sont représentés dans les **figures VI-2** et **VI-3** respectivement.

VI.2.1- Adsorption de l’éthylène

Après l’adsorption de l’éthylène à -196 °C, les bandes caractéristiques de l’acidité de Brönsted à 3610 cm⁻¹ et 3660 cm⁻¹ disparaissent progressivement en fonction des doses injectées. En réalité, ces bandes réapparaissent à plus bas nombres d’ondes sous forme de très larges bandes à ± 3200 et 3350 cm⁻¹. Elles correspondent aux groupements OH acides excités par les molécules d’éthylène et la création d’une liaison hydrogène. Les petits cristaux (PC1 et PC2) présentent particulièrement une forte réactivité caractérisée par la disparition quasi totale des OH pontés et des –AlOH dès les faibles teneurs d’éthylène adsorbées (environ 100 mbar). Cela peut être dû à l’accessibilité de ces sites forts comparés à la zéolithe MC.

Les décalages des bandes OH sont reportés dans le **tableau VI-2**. Plus le déplacement est important plus la force des sites est élevée. En effet, les décalages observés sur les bandes OH responsables des sites forts de Brönsted (Si-OH-Al et –AlOH) sont plus importants que ceux des bandes SiOH.

Un décalage plus élevé des bandes Si-OH-Al ($\Delta\nu_3 = 420 - 430 \text{ cm}^{-1}$) est observé dans le cas des matériaux de grande taille de cristaux (MC) et fortement agglomérés (PC1, PC2)

Chapitre VI – Etude approfondie de l’impact de la taille et la morphologie des cristaux sur l’acidité des zéolithes

comparé aux zéolithes de taille nanométrique (NC et NE, $\Delta\nu_3 = 410 \text{ cm}^{-1}$). Bien que cette différence ne soit pas relativement élevée, elle est amplifiée par la concentration en site qui est deux à trois fois plus élevée sur les micro- et petits cristaux comparé aux nanomatériaux. Cela explique la faible réactivité de ces dernières vis-à-vis de l'éthylène (faibles intensités des pics à 3610 cm^{-1} et 3660 cm^{-1}). Seule une légère diminution des pics des silanols externes (3745 cm^{-1}) est observée aux faibles quantités injectées. A plus hautes pression d'éthylène, un décalage d'environ 145 cm^{-1} vers les plus bas nombre d'ondes indique une adsorption de l'éthylène sur les silanols externes. Le même phénomène est observé dans les cas PC1 et PC2 où les interactions avec l'éthylène sont légèrement plus fortes ($\Delta\nu_1$ d'environ 150 cm^{-1}). Concernant l'échantillon MC, les interactions de l'éthylène avec les silanols internes sont plus faibles ($\Delta\nu_1 = 125 \text{ cm}^{-1}$). Ceci est probablement dû à la présence de silanols moins accessibles à l'image des nids hydroxyles.

Quant aux aluminiums extra-réseau, le décalage des pics est observé qu'à hautes teneurs d'éthylène sauf dans le cas des PC2. Cet échantillon est caractérisé par des teneurs élevées en Al-ER. Le déplacement des bandes à 3780 cm^{-1} est observé dès les faibles teneurs d'éthylène injectées et démontre une réactivité plus élevée sur ce type de matériau.

Tableau VI-2 : décalage des bandes infrarouges après adsorption de l'éthylène à $-196 \text{ }^\circ\text{C}$.

Catalyseurs	Si-OH			-Al-OH			Si-OH-Al		
	$\nu_0 \text{ C}_2\text{H}_4$ (cm^{-1})	$\nu_1 \text{ C}_2\text{H}_4$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_1$ (cm^{-1})	$\nu_0 \text{ C}_2\text{H}_4$ (cm^{-1})	$\nu_2 \text{ C}_2\text{H}_4$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_2$ (cm^{-1})	$\nu_0 \text{ C}_2\text{H}_4$ (cm^{-1})	$\nu_3 \text{ C}_2\text{H}_4$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_3$ (cm^{-1})
MC	3735	3610	125	3660	3330	330	3610	3190	420
PC1	3737	3587	150	3660	3350	310	3607	3187	420
PC2	3742	3589	153	3665	3350	322	3610	3180	430
NC	3745	3602	143	3665	3343	322	3610	3200	410
NE	3745	3600	145	— ^a	—	—	3610	3200	410

^a Pics ou bandes trop faibles pour être considérées.

L'éthylène en phase gaz et adsorbé est visible à différents nombres d'ondes. L'intensité des pics augmente avec la concentration d'éthylène. Les vibrations d'élongations $\nu(\text{CH})$ de l'éthylène adsorbé (méthylène) sont visibles aux nombres d'ondes les plus élevés 2975 et 3091 cm^{-1} [104]. A plus bas nombres d'ondes, un pic correspondant aux déformations d'angles $\delta(\text{CH})$ apparaît à 1440 cm^{-1} . Ces pics sont plus intenses dans le cas des petits (PC1 et PC2) et

Chapitre VI – Etude approfondie de l’impact de la taille et la morphologie des cristaux sur l’acidité des zéolithes

microcristaux (MC). Cela est dû à leurs fortes acidités (Brønsted et Lewis). Quant à l'éthylène non adsorbé, un très léger pic apparaît à $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1616 cm^{-1} [198], [199]. Il est donc peu visible avec cette technique de caractérisation. Il est important de noter qu'à basse température (-196°C) seule l'adsorption est favorisée. En outre, nous estimons que l'oligomérisation de l'éthylène est thermodynamiquement limitée.

Pour résumer, l'éthylène est une molécule réactive qui interagit avec les différents groupements OH présents dans les zéolithes. A plus haute température, il est possible qu'une acidité (-AlOH, SiOH, AL-ER), autre que celle générée par les OH pontés (Al-OH-Si) puisse être capable de réagir, constituant alors un site catalytique permettant l'adsorption et/ou la transformation de l'éthylène.

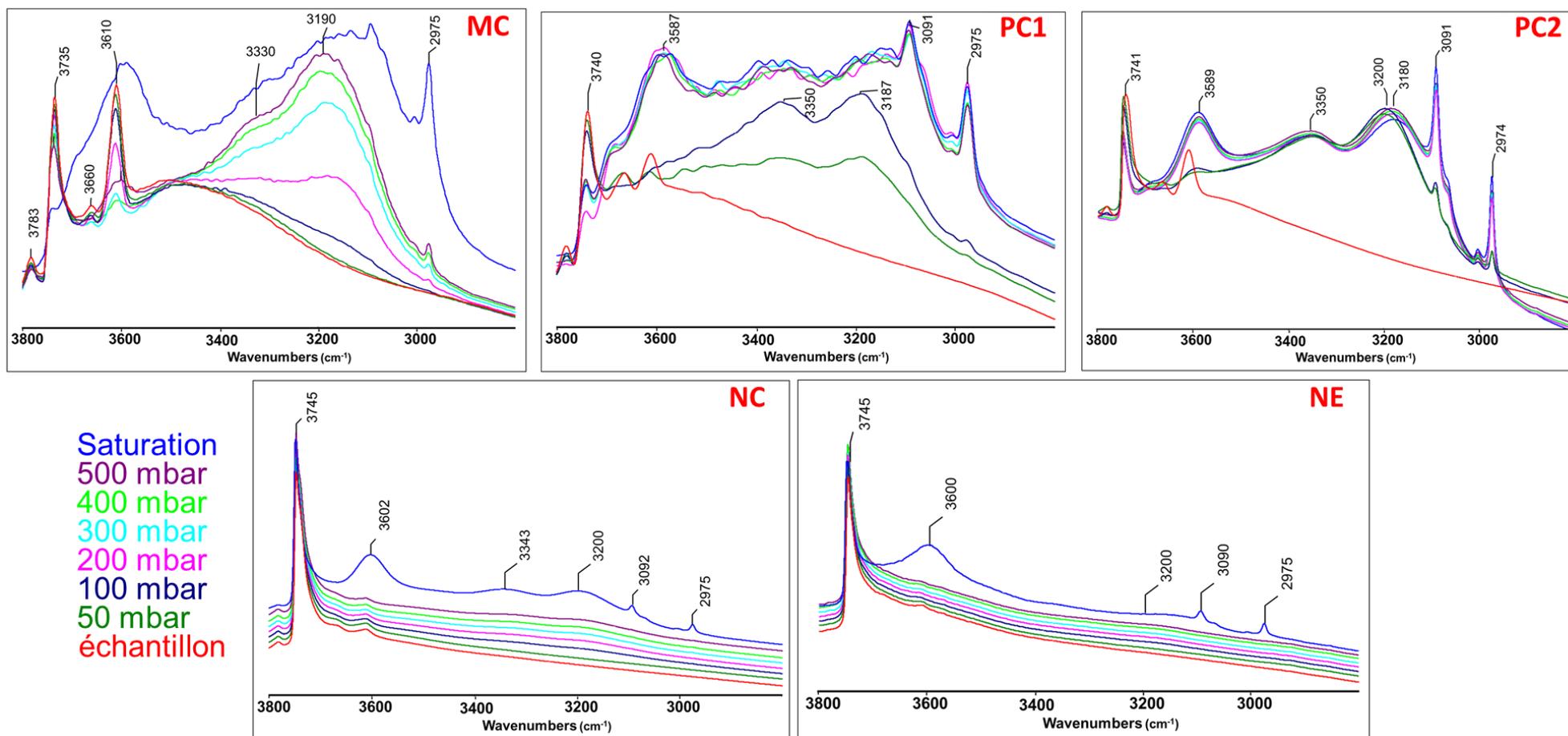


Figure VI-2 : spectres infrarouges des zéolites beta avant (traits rouges) et après adsorption de l'éthylène à -196 °C.

VI.2.2- Adsorption du monoxyde de carbone

Après adsorption de CO, la totalité des bandes OH se déplacent vers les plus bas nombres d’onde. Ce décalage reste moins important que celui observé après adsorption de l’éthylène. Cependant, les valeurs du décalage des bandes peuvent servir de mesure qualitative directe de la force des sites acides. Paukistis et Yarchenkou ont établi une équation permettant de calculer l’affinité protonique des sites vis-à-vis du CO en fonction du déplacement des bandes OH : $PA = 2254,8 - 442,5 \log (\Delta\nu)$ [169]. Plus cette valeur est élevée, moins les sites sont faibles. Cette équation a été utilisée pour les calculs représentés dans **tableau VI-3**. Les distributions des sites (entre parenthèses) sont calculées par déconvolution des bandes.

Tableau VI-3 : décalage des bandes infrarouges après adsorption du CO à -196 °C.

Catalyseurs	Si-OH			-Al-OH			Si-OH-Al		
	ν_0 CO (cm^{-1})	ν_1 CO (cm^{-1})	(PA) ₁ kJ mol ⁻¹	ν_0 CO (cm^{-1})	ν_2 CO (cm^{-1})	(PA) ₁ kJ mol ⁻¹	ν_0 CO (cm^{-1})	ν_3 CO (cm^{-1})	(PA) ₂ kJ mol ⁻¹
MC	3735	3655	1413	3660	3450	1227 (11%)	3610	3298	1151 (89%)
PC1	3737	3654	1406	3660	3449	1226 (36%)	3607	3351	1189 (64%)
PC2	3742	3656	1399	3665	3447	1220 (21%)	3610	3313	1160 (79%)
NC	3745	3655	1390	3665	3450	1223 (40%)	3610	3310	1159 (60%)
NE	3745	3660	1397	– ^a	–	–	3610	3280	1142 (-)

^a non déterminé (trop faible intensité).

La **figure VI-3** compare les fréquences de vibrations des groupements hydroxyles avant et après adsorption du monoxyde de carbone. Comparable à l’adsorption de l’éthylène, l’interaction du CO avec les bandes à 3610 cm^{-1} et 3660 cm^{-1} coïncide avec l’apparence de deux bandes difficilement séparables à environ 3270 ($\Delta\nu_1 = 340 \text{ cm}^{-1}$) et 3400 cm^{-1} ($\Delta\nu_2 = 210 \text{ cm}^{-1}$) respectivement. L’intensité de ces bandes reste très faible dans le cas des cristaux nanométriques (NC et NE). Le déplacement plus ou moins important de ces bandes indique la force d’interactions du CO avec ces groupements OH. En effet, une plus forte interaction du CO avec les OH pontés (Si-OH-Al) est observée en comparaison de celle avec les groupements –AlOH. Ces derniers peuvent réagir comme des sites de forces moyennes de Brönsted. L’interaction du monoxyde de carbone avec les silanols n’a lieu qu’à partir des teneurs élevées de CO. Le déplacement varie légèrement selon les échantillons et la nature du site (externe ou

Chapitre VI – Etude approfondie de l'impact de la taille et la morphologie des cristaux sur l'acidité des zéolithes

interne) mais reste tout de même assez faible : $\Delta\nu_3 = 80 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas des PC1, PC2 et MC et $\Delta\nu_3 = 85 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas des NC et NE. De ce fait, Les silanols externes sont probablement légèrement plus acides que les silanols internes. Les interactions du CO avec les Al-ER restent difficilement visibles.

Les microcristaux possèdent le taux le plus élevé en sites forts (89 %). La diminution de la taille des cristaux provoque une baisse de ce taux à 64 et 79 % dans le cas des PC1 et PC2 respectivement. Dans le cas des PC1, ceci est due à la création importante des groupements -AlOH de forces moyennes. Ces derniers sont moins présents dans le cas des zéolithes de taille nanométrique NC et NE. L'acidité de ces matériaux est due aux faibles taux des groupements OH pontés (Al-OH-Si) et aux teneurs élevées des silanols, majoritairement externes. Cependant, ces derniers (considérés comme sites faibles) ne sont pas pris en compte dans le calcul des distributions. Il est donc difficile d'estimer avec certitude le taux de sites forts, faibles et moyens.

En conclusion, l'éthylène et le monoxyde de carbone s'adsorbent sur les mêmes sites des zéolithes. Cependant, les déplacements des bandes OH sont plus élevés dans le cas de l'éthylène. Cela indique une plus forte réactivité de ce dernier dans la structure zéolithique, due à la double liaison C=C. Il est évident que les plus fortes adsorptions dépendent principalement des sites acides de Brønsted. Cependant, l'éthylène peut réagir avec d'autres espèces présentes dans la structure zéolithique. Ces interactions peuvent être chimiques, électrostatiques, ou purement physiques [172].

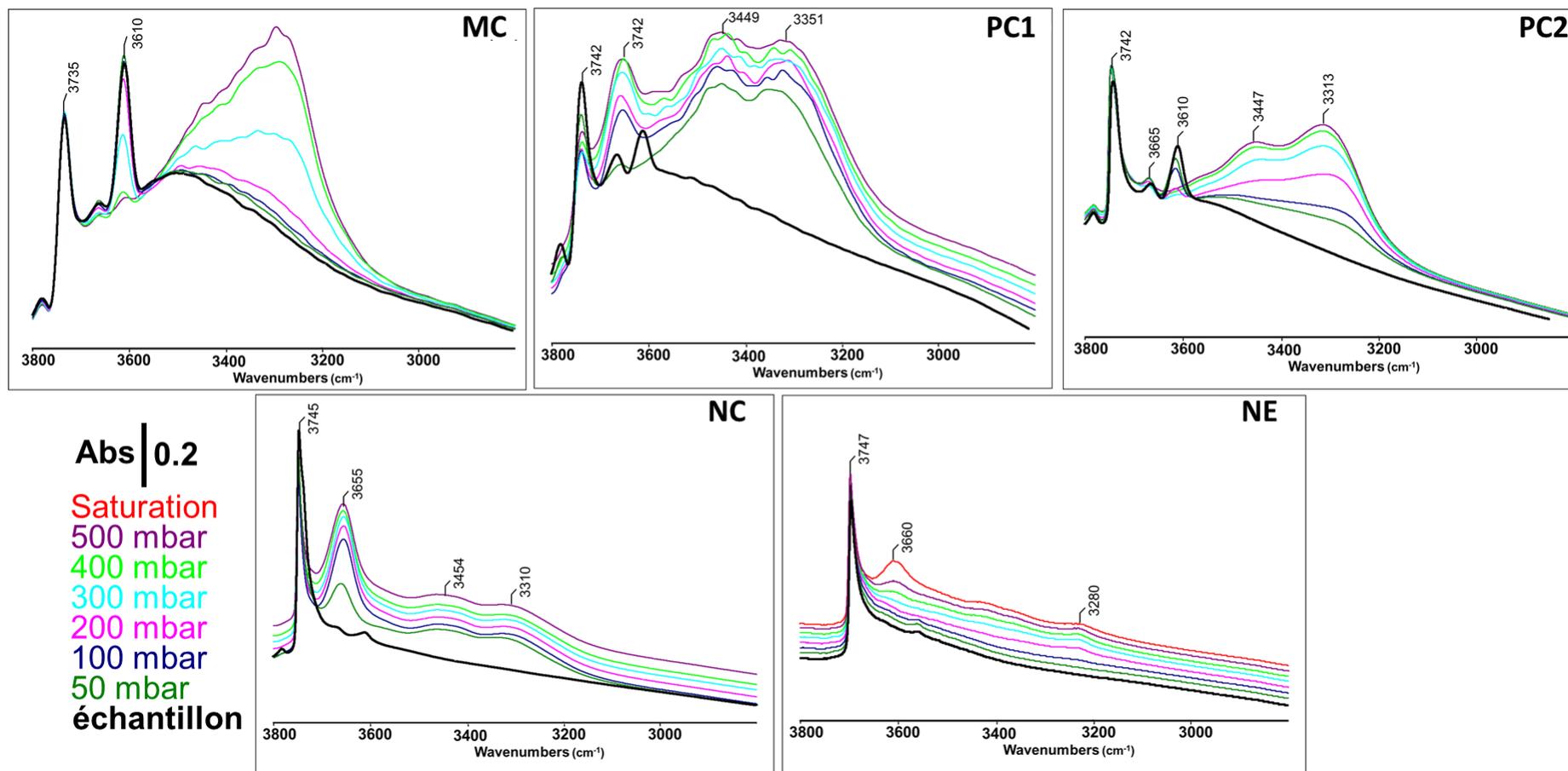


Figure VI-3 : spectres infrarouges des zéolithes beta avant (traits rouges) et après adsorption du CO à -196 °C.

VI.3- Caractérisation des matériaux par adsorption de C₂H₄ suivie par RF-IGC

La caractérisation seule des sites acides forts (Brönsted et Lewis) ne permet pas la compréhension du comportement catalytique des matériaux. En effet, la structure zéolithique est assez complexe, elle est composée de canaux, intersections, micro et mésoporosité, défauts internes et externes, sites de Brönsted et de Lewis, Al-ER, SiOH etc. Leurs teneurs dépendent de la composition, de la taille et de la morphologie des cristaux. Lors de la mise en contact avec des espèces organiques très réactives, notamment des oléfines, plusieurs interactions sont susceptibles d’avoir lieu. Il est donc nécessaire de suivre le recouvrement de la totalité de la surface zéolithique en phase dynamique. Cela a été réalisé en RF-IGC par l’adsorption de l’éthylène à 70°C. La fonction de densité de probabilité (φ) d’un d’échantillon (MC) a été tracée en fonction du temps dans la **figure VI-4**.

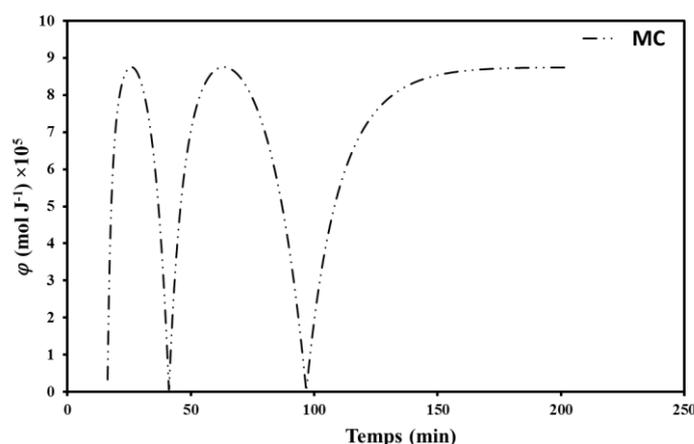


Figure VI-4 : exemple d’une courbe de fonction de densité de probabilité en fonction du temps pour la zéolithe MC.

Pour tous les matériaux acides, les trois mêmes régions A, B et C observées en étudiant la zéolithe MC (**chapitre V**) sont distinguées. L’intégration de l’aire de chacune de ces zones permet d’avoir une estimation sur la distribution des sites d’adsorption. Ils sont représentés en fonction de l’acidité de Brönsted sur la **figure VI-5**.

Les sites “A” sont impliqués dans les fortes interactions. Ils correspondent logiquement aux sites acides les plus forts de la zéolithe [172]. En effet, leur augmentation est proportionnelle à celle de l’acidité de Brönsted quelle que soit la taille des cristaux (**figure VI-5 (a)**).

Chapitre VI – Etude approfondie de l'impact de la taille et la morphologie des cristaux sur l'acidité des zéolithes

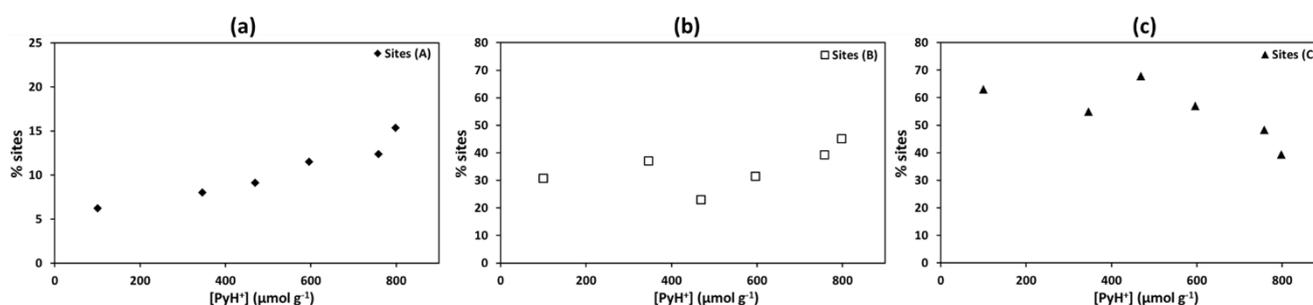


Figure VI-5 : proportions relatives des sites "A", "B" et "C" en fonction de l'acidité de Brønsted.

Les sites "B" quant à eux sont responsables des interactions modérées. Il s'agit des sites de forces moyennes où des sites forts préalablement occupés par une molécule d'éthylène ou autres [172]. Ils sont principalement impliqués dans les fortes interactions latérales, Une allure montante de la courbe montre une augmentation globale des sites "B" en fonction de l'acidité de Brønsted (**figure VI-5 (b)**). Cependant, contrairement aux sites "A", cette augmentation est très mitigée. Des teneurs élevées de sites "B" sont observées dans le cas des cristaux nanométriques (NC et NE) ce qui indique l'implication d'autres sites d'adsorption que les sites "forts" de Brønsted préalablement occupés. En effet ces deux matériaux sont caractérisés par des teneurs élevées en silanols externes. Ces sites ne sont pas inactifs, en plus d'être très accessibles, leurs interactions avec l'éthylène a été discuté dans la littérature [200] et mise en évidence en lors de l'adsorption de l'éthylène suivie par infrarouge (**figure VI-2**). Cela peut expliquer les taux élevés de sites de force moyenne "B" dans le cas des NC et NE.

En ce qui concerne les sites "C", ils sont impliqués dans les plus faibles interactions latérales notamment celles de van der Waals et concernent donc principalement interactions éthylène-éthylène ou l'éthylène avec les parois des pores et les surfaces externes. Leurs teneurs peuvent donc être influencées par les effets de confinement largement discutés dans la littérature [101], [201] et au développement des multicouches. Les proportions restent toutefois difficilement discutables car elles sont déduites de la normalisation suite à l'intégration des sites "A" et "B".

Une proposition du mode d'adsorption de l'éthylène sur chaque site est représentée sur la **figure VI-6** [202].

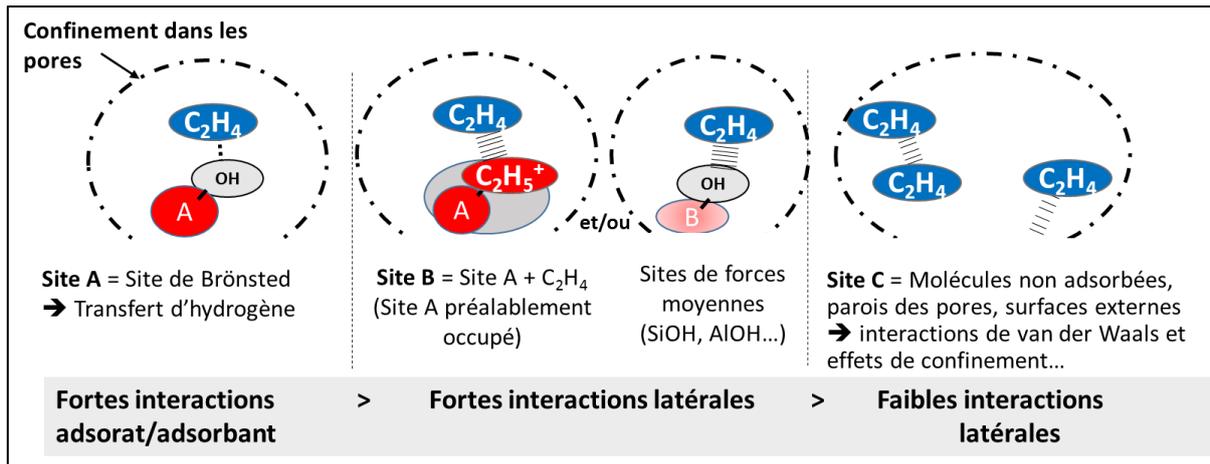


Figure VI-6 : proposition d’un schéma des interactions de l’éthylène avec les sites “A”, “B” et “C” identifiés en RF-IGC avec les zéolithes beta.

VI.3.1- Caractérisation des interactions latérales

Pour rappel, le minimum d’énergie observé correspond à la fin de la monocouche et au début de la physisorption [172]. Il est uniquement observé sur des zéolithes acides. L’influence de la variation de l’acidité de Brønsted sur les interactions latérales ($\beta_{Lat}(E_{min})$) a été révélée dans le **chapitre V**. En effet, le coefficient ($\beta_{Lat}(E_{min})$) augmentait linéairement avec l’acidité de Brønsted. Toutefois, cette étude concernait des microcristaux purement microporeux, parfaitement cristallisés (avec peu de défauts). La variation de la taille et de la morphologie des cristaux et par conséquent les propriétés physico-chimiques modifient les tendances observées précédemment. En effet, les coefficients $\beta_{Lat}(E_{min})$ représentés dans **figure VI-7** ne dépendent plus uniquement la diminution de l’acidité de Brønsted (mesurée à 150°C par adsorption de la pyridine). Cela pourrait être expliqué par la présence de plusieurs sites d’adsorption sur les zéolithes hiérarchisées. Ces sites ont été observés en infrarouge. Ils représentent les –AlOH, les silanols externes et internes et les Al-ER. De plus, la présence de surface externe et de la mésoporosité sur ces matériaux modifie l’environnement des sites acides et par conséquent le type et la force des interactions mises en jeu.

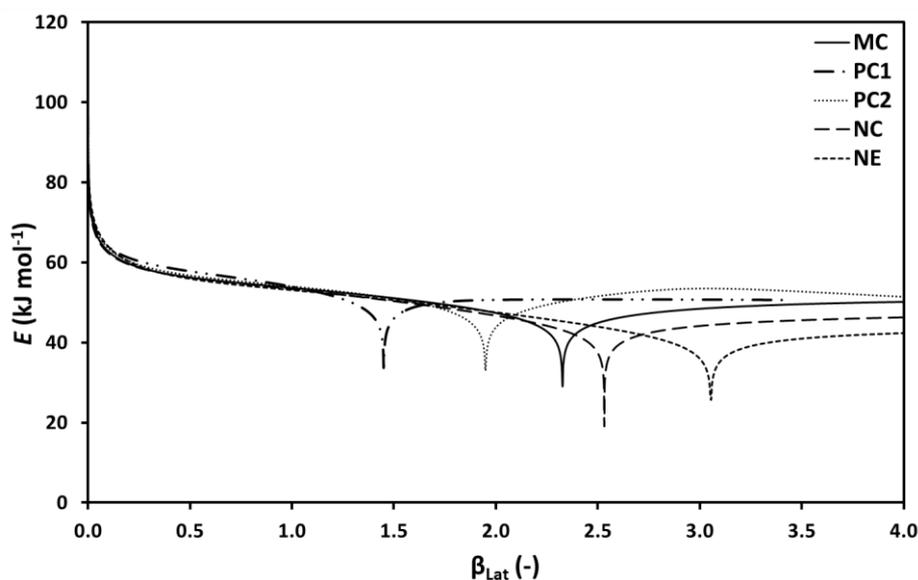


Figure VI-7 : énergie d'adsorption en fonction du coefficient des interactions latérales attractives $\beta_{Lat} > 0$ pour les zéolithes beta de tailles, morphologies et acidités différentes.

VI.3.2- Corrélation des interactions latérales aux propriétés physico-chimiques

Afin de tenir compte de ces modifications structurales et chimiques en diminuant la taille des cristaux, le $\beta_{Lat}(E_{min})$ est cette fois exprimé en fonction d'une densité linéaire de sites DL (mmol m^{-1}) (**figure VI-8**). Ce paramètre permet de mettre en évidence le rapport entre les propriétés acides et texturale. Il tient compte à la fois les sites de Brönsted et de Lewis, les volumes poreux totaux et les surfaces spécifiques (**équation VI.1**). Il représente en outre, le nombre de sites rencontrés le long du chemin diffusionnel.

$$DL = \frac{[PyH^+] + [PyL]}{V_t/S_{BET}} \quad (\text{mmol m}^{-1} \text{ g}^{-1}) \quad (\text{Eq VI. 1})$$

Dans la **figure VI-8**, les matériaux de différentes tailles et acidités sont représentés. Il est important de rappeler que ces coefficients $\beta_{Lat}(E_{min})$ correspondent à la fin des interactions latérales moyennes où les sites “B” sont majoritairement impliqués.

Concernant les matériaux parfaitement cristallisés (MC), la corrélation observée dans le chapitre précédent en fonction de l’acidité de Brönsted est toujours valable. Les interactions latérales augmentent avec la densité linéaire de sites. Les interactions latérales dépendent donc

uniquement des sites de Brönsted et de Lewis préalablement occupés. Ces sites se trouvent dans des environnements physico-chimiques similaires.

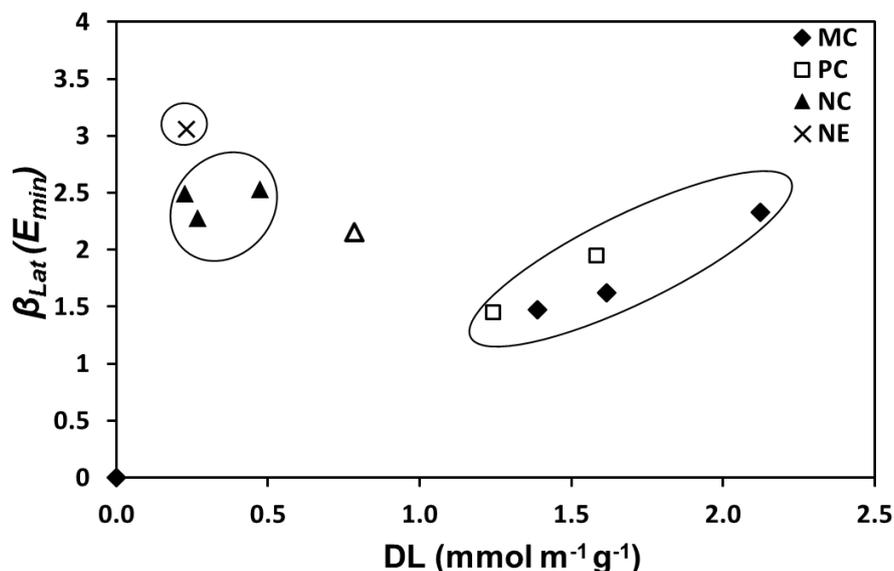


Figure VI-8 : coefficient des interactions latérales attractives correspondant aux minimums d'énergie en fonction du nombre de sites (Brönsted + Lewis) rencontrés le long du chemin diffusionnel (DL) pour les zéolithes beta de tailles, morphologies et acidités différentes

La diminution de la taille des cristaux augmente les surfaces spécifiques et diminue par conséquent la densité linéaire des sites (**figure VI-8**). Les matériaux hiérarchisés se distinguent donc en fonction de leurs tailles montrant paradoxalement une augmentation des interactions latérales malgré la densité linéaire des sites de Brönsted et de Lewis. Ceci est observé dans le cas des NC et NE. Cela pourrait être dû aux taux très élevés de silanols externes. En effet, ces teneurs ne sont pas considérées dans le calcul de la densité linéaire qui tient compte uniquement de l'acidité de Brönsted et de Lewis mesurées à 150 °C. La force des silanols externes a été estimée par adsorption de C_2H_4 et de CO suivie par infrarouge (**figure VI-2** et **VI.3**). Il est possible que ces sites soient fortement impliqués dans les interactions latérales. En effet, la formation d'un π -complexe est tout à fait possible lors de l'interaction de l'éthylène avec les groupements silanols des zéolithes. Ces derniers sont plus réactifs que ceux présents dans les silices amorphes [200].

En conclusion, les sites de force moyenne "B" peuvent avoir un rôle majeur dans des réactions catalytiques nécessitant de faibles énergies d'activations. Ce résultat explique le succès des matériaux zéolithiques à faibles acidités apparentes (Nanoéponges, nanofeuillets etc) largement abordés dans la littérature. En effet, les nanoéponges (NE) ont montré une activité comparable à celle des MC et NC avec une meilleure stabilité lors de la transformation de

Chapitre VI – Etude approfondie de l’impact de la taille et la morphologie des cristaux sur l’acidité des zéolithes

l’éthanol en hydrocarbures (**chapitre III**) [54]. Malgré l’empoisonnement de la majorité des sites de Brønsted, la déshydratation de l’éthanol avait toujours lieu. La faible acidité de ces matériaux est juste suffisante pour catalyser certain type de réactions [203], [204] sans pour autant provoquer de fortes adsorptions qui peuvent être responsables de la désactivation catalytique. En effet, dans étude récente, les groupements silanols pseudo-pontants ont montré une activité intéressante lors de la déshydratation de l’isopropanol. Ceci a été expliqué par l’existence d’une synergie entre les sites de Brønsted et de Lewis sur les silanols dans une silice alumine amorphe [205]. Cela peut ouvrir une perspective à une étude similaire sur les zéolithes.

Références bibliographiques

- [1] C. Baerlocher and Olson DH, *Atlas of zeolite framework Type Elsevier*. 2001.
- [2] W. Loewenstein, "The distribution of aluminum in the tetra-hedra of silicates and aluminates."
- [3] T. F. Degnan, "Applications of zeolites in petroleum refining," *Top. Catal.*, vol. 13, no. 4, pp. 349–356, Sep. 2000.
- [4] W. Vermeiren and J.-P. Gilson, "Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 9, pp. 1131–1161, Aug. 2009.
- [5] "Hydrocracking catalyst and process using small crystal size zeolite Y."
- [6] C. R. Marcilly, "Where and how shape selectivity of molecular sieves operates in refining and petrochemistry catalytic processes," *Top. Catal.*, vol. 13, no. 4, pp. 357–366, Sep. 2000.
- [7] P. R. Pujadó, J. A. Rabó, G. J. Antos, and S. A. Gembicki, "Industrial catalytic applications of molecular sieves," *Catal. Today*, vol. 13, no. 1, pp. 113–141, Mar. 1992.
- [8] M. Guisnet and P. Magnoux, "Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration," *Interact. Ind. Fundam. Res. Catal.*, vol. 36, no. 4, pp. 477–483, Jun. 1997.
- [9] M. Guisnet, L. Costa, and F. R. Ribeiro, "Prevention of zeolite deactivation by coking," *Mem. Eric Derouane*, vol. 305, no. 1, pp. 69–83, Jun. 2009.
- [10] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, 6th rev. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [11] R. M. Barrer, 1948.
- [12] R. . Milton, "Molecular sieve adsorbents," US Patent 2882243, 1953.
- [13] R. M. Barrer and P. J. Denny, "R.M. Barrer, P.J. Denny," 1961.
- [14] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, and E. J. Rosinski, "R.L. Wadlinger US patent Application 3308069, 1967.," 1967.
- [15] R. J. Argauer and G. R. Landolt, "Crystalline zeolite zsm-5 and method of preparing the same," US3702886 A, 1969.
- [16] E. M. Flanigen *et al.*, "Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve," *Nature*, vol. 271, no. 5645, pp. 512–516, Feb. 1978.
- [17] M. A. Cambor, A. Corma, and S. Valencia, "Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite-? free of connectivity defects," *Chem. Commun.*, no. 20, p. 2365, 1996.
- [18] K. Momma, "Clathrate compounds of silica," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 10, p. 103203, Mar. 2014.
- [19] A. Alberti *et al.*, "Crystal structure of tetragonal and monoclinic polytypes of tschernichite, the natural counterpart of synthetic zeolite beta," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 39, pp. 10277–10284, 2002.
- [20] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, and C. B. D. Gruyter, "Structural Characterization of Zeolite Beta," *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 420, no. 1859, pp. 375–405, Dec. 1988.
- [21] J. B. Higgins *et al.*, "The framework topology of zeolite beta," *Zeolites*, vol. 8, no. 6, pp. 446–452, Nov. 1988.
- [22] A. Corma, M. T. Navarro, F. Rey, J. Rius, and S. Valencia, "Pure Polymorph C of Zeolite Beta Synthesized by Using Framework Isomorphous Substitution as a Structure-Directing Mechanism," *Angew. Chem.*, vol. 113, no. 12, pp. 2337–2340, Jun. 2001.
- [23] M. Guisnet and S. Mignard, *L'Actualite chimique*. Avril, 1998.

- [24] R. Thakur, S. Barman, R. K. Gupta, R. Thakur, S. Barman, and R. K. Gupta, "Synthesis of cumene by transalkylation over modified beta zeolite: a kinetic study," *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 33, no. 4, pp. 957–967, Dec. 2016.
- [25] R. A. Sheldon, "Catalysis: The Key to Waste Minimization," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 68, no. 4, pp. 381–388, Apr. 1997.
- [26] P. Marion, R. Jacquot, S. Ratton, M. Guisnet, M. Guisnet, and J. P. Gilson, "Zeolites for cleaner technologies," *Guisnet M.*, p. 281, 2002.
- [27] P. A. Jacobs, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, and H. van Bekkum, *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier, 2001.
- [28] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, and W. M. Meier, "Structure of synthetic zeolite ZSM-5," *Nature*, vol. 272, no. 5652, pp. 437–438, Mar. 1978.
- [29] Chang CD, Silvestri AJ., "The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysis," *Journal of Catalysis*, pp. 249–59, 1977.
- [30] M. Stöcker, "Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 3–48, 1999.
- [31] N. Rahimi and R. Karimzadeh, "Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 398, no. 1–2, pp. 1–17, May 2011.
- [32] G. D. Mohr *et al.*, "Zeolite bound catalyst containing at least three different zeolites; use for hydrocarbon conversion," WO2000066263 A1, 09-Nov-2000.
- [33] A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Otterstedt, "The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1," *Zeolites*, vol. 14, no. 7, pp. 557–567, Sep. 1994.
- [34] O. Regev, Y. Cohen, E. Kehat, and Y. Talmon, "Precursors of the zeolite ZSM-5 imaged by Cryo-TEM and analyzed by SAXS," *Zeolites*, vol. 14, no. 5, pp. 314–319, Jun. 1994.
- [35] S. Mintova and V. Valtchev, "Molecular sieves: investigation of crystal growth," *Zeolites*, vol. 3, p. 136, 1993.
- [36] B. A. Holmberg, H. Wang, J. M. Norbeck, and Y. Yan, "Controlling size and yield of zeolite Y nanocrystals using tetramethylammonium bromide," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 59, no. 1, pp. 13–28, Apr. 2003.
- [37] S. Yang, A. Navrotsky, D. J. Wesolowski, and J. A. Pople, "Study on synthesis of TPA-silicalite-1 from initially clear solutions of various base concentrations by in situ calorimetry, potentiometry, and SAXS," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 2, pp. 210–219, 2004.
- [38] B. J. Schoeman, E. Babouchkina, S. Mintova, V. P. Valtchev, and J. Sterte, "The synthesis of discrete colloidal crystals of zeolite beta and their application in the preparation of thin microporous films," *J. Porous Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 13–22, 2001.
- [39] L. Gora and R. W. Thompson, "Investigations of secondary nucleation by initial breeding in clear solution zeolite NaA systems," *Zeolites*, vol. 15, no. 6, pp. 526–534, Aug. 1995.
- [40] D. M. Ginter, A. T. Bell, and C. J. Radke, "The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica," *Zeolites*, vol. 12, no. 6, pp. 742–749, Jul. 1992.
- [41] H. Lechert, "New Routes in Zeolite Synthesis," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 18, Supplement C vols., P. A. Jacobs, N. I. Jaeger, P. Jirů, V. B. Kazansky, and G. Schulz-Ekloff, Eds. Elsevier, 1984, pp. 107–123.
- [42] J. D. Rimer, M. Kumar, R. Li, A. I. Lupulescu, and M. D. Oleksiak, "Tailoring the physicochemical properties of zeolite catalysts," *Catal Sci Technol*, vol. 4, no. 11, pp. 3762–3771, 2014.
- [43] W. Park *et al.*, "Hierarchically Structure-Directing Effect of Multi-Ammonium Surfactants for the Generation of MFI Zeolite Nanosheets," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 23, pp. 5131–5137, Dec. 2011.
- [44] R. Ryoo, "Directing Zeolite Structures into Hierarchically Nanoporous Architectures."

- [45] M. Choi, K. Na, and R. Ryoo, “The synthesis of a hierarchically porous BEA zeolite via pseudomorphic crystallization,” *Chem. Commun.*, vol. 0, no. 20, pp. 2845–2847, 2009.
- [46] C. Coutanceau, J. M. Da Silva, M. F. Alvarez, F. R. Ribeiro, and M. Guisnet, “Dealumination of zeolites. Part VII. Influence of the acid treatment of a HBEA zeolite on the framework composition and on the porosity,” *J. Chim. Phys.*, vol. 94, p. 765, 1997.
- [47] M. R. Apelian, A. S. Fung, G. J. Kennedy, and T. F. Degnan, “Dealumination of Zeolite β via Dicarboxylic Acid Treatment,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 41, pp. 16577–16583, Jan. 1996.
- [48] A. H. Janssen, A. J. Koster, and K. P. de Jong, “Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y,” *Angew. Chem.*, vol. 113, no. 6, pp. 1136–1138, Mar. 2001.
- [49] J. P. Marques *et al.*, “Dealumination of HBEA zeolite by steaming and acid leaching: distribution of the various aluminic species and identification of the hydroxyl groups,” *Cryst. Organ. Porous Solids*, vol. 8, no. 3, pp. 399–410, Mar. 2005.
- [50] M. D. González, Y. Cesteros, and P. Salagre, “Comparison of dealumination of zeolites beta, mordenite and ZSM-5 by treatment with acid under microwave irradiation,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 144, no. 1, pp. 162–170, Oct. 2011.
- [51] M. D. González, Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, and J. E. Sueiras, “Effect of microwaves in the dealumination of mordenite on its surface and acidic properties,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 118, no. 1, pp. 341–347, Feb. 2009.
- [52] S. Abelló, A. Bonilla, and J. Pérez-Ramírez, “Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 364, no. 1, pp. 191–198, Jul. 2009.
- [53] K. Sadowska, A. Wach, Z. Olejniczak, P. Kuśtrowski, and J. Datka, “Hierarchic zeolites: Zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 167, no. Supplement C, pp. 82–88, Feb. 2013.
- [54] A. Astafan *et al.*, “Particular properties of the coke formed on nano-sponge *BEA zeolite during ethanol-to-hydrocarbons transformation,” *J. Catal.*, vol. 336, pp. 1–10, Apr. 2016.
- [55] M. Bjørgen, F. Joensen, M. Spangsberg Holm, U. Olsbye, K.-P. Lillerud, and S. Svelle, “Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 345, no. 1, pp. 43–50, Jul. 2008.
- [56] W. Souverijns, J. A. Martens, G. F. Froment, and P. A. Jacobs, “Hydrocracking of Isoheptadecanes on Pt/H-ZSM-22: An Example of Pore Mouth Catalysis,” *J. Catal.*, vol. 174, no. 2, pp. 177–184, Mar. 1998.
- [57] J. A. Martens *et al.*, “Evidences for pore mouth and key-lock catalysis in hydroisomerization of long n-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites,” *Catal. Today*, vol. 65, no. 2, pp. 111–116, Feb. 2001.
- [58] G. A. Olah and G. K. S. Prakash, *Hydrocarbon Chemistry*. John Wiley & Sons, 2017.
- [59] J. N. Bronsted, “Acid and Basic Catalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 5, no. 3, pp. 231–338, Oct. 1928.
- [60] G. N. Lewis and M. Randall, “THE ACTIVITY COEFFICIENT OF STRONG ELECTROLYTES.1,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 43, no. 5, pp. 1112–1154, May 1921.
- [61] “Fluorosulfuric acid and related superacid media - Accounts of Chemical Research (ACS Publications).” [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar50007a002>. [Accessed: 11-Oct-2017].
- [62] R. J. Gillespie, T. E. Peel, and E. A. Robinson, “Hammett acidity function for some super acid systems. I. Systems H₂SO₄-SO₃, H₂SO₄-HSO₃F, H₂SO₄-HSO₃Cl, and H₂SO₄-HB(HSO₄)₄,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, no. 20, pp. 5083–5087, Oct. 1971.
- [63] R. J. Gillespie and T. E. Peel, “Hammett acidity function for some superacid systems. II. Systems sulfuric acid-[fsa], potassium fluorosulfate-[fsa], [fsa]-sulfur trioxide, [fsa]-

- arsenic pentafluoride, [sfa]-antimony pentafluoride and [fsa]-antimony pentafluoride-sulfur trioxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 16, pp. 5173–5178, Aug. 1973.
- [64] L. P. Hammett, “THE THEORY OF ACIDITY,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 50, no. 10, pp. 2666–2673, Oct. 1928.
- [65] L. P. Hammett and A. J. Deyrup, “A series of simple basic indicators. i. the acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water¹,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 7, pp. 2721–2739, Jul. 1932.
- [66] “Superacid Chemistry by Olah, George A., Prakash, G. K. Surya, Sommer, Jean: Wiley-Interscience 9780471884699 1st Edition. - Better World Books.” [Online]. Available: <https://www.abebooks.com/first-edition/Superacid-Chemistry-Olah-George-Prakash-Surya/13306040963/bd>. [Accessed: 11-Oct-2017].
- [67] D. Touiti, R. Jost, and J. Sommer, “Protonation of p-methoxybenzhydryl cations; a new series of indicators for superacid acidity measurements by nuclear magnetic resonance spectroscopy,” *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, vol. 0, no. 11, pp. 1793–1797, Jan. 1986.
- [68] B. S. Umansky and W. K. Hall, “A spectrophotometric study of the acidity of some solid acids,” *J. Catal.*, vol. 124, no. 1, pp. 97–108, Jul. 1990.
- [69] P. A. Jacobs and R. Von Ballmoos, “Framework hydroxyl groups of H-ZSM-5 zeolites,” *J. Phys. Chem.*, vol. 86, no. 15, pp. 3050–3052, Jul. 1982.
- [70] N.-Y. Topsøe, K. Pedersen, and E. G. Derouane, “Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of ZSM-5-type zeolites,” *J. Catal.*, vol. 70, no. 1, pp. 41–52, Jul. 1981.
- [71] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, M. Tarmak, and G. Engelhardt, “Investigation of the structure of zeolites by solid-state high-resolution silicon-29 NMR spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, no. 17, pp. 4992–4996, Aug. 1981.
- [72] I. Kiricsi *et al.*, “Progress toward Understanding Zeolite .beta. Acidity: An IR and ²⁷Al NMR Spectroscopic Study,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 17, pp. 4627–4634, Apr. 1994.
- [73] M. Guisnet and F. R. Ribeiro, *Les Zéolithes: Un Nanomonde Au Service De La Catalyse*. EDP Sciences, 2006.
- [74] P. . Maher, F. . Hunter, and J. Scherzer, in *Molecular Sieves Zeolite - 1*, vol. 101, ACS, 1970, p. 266.
- [75] G. T. Kerr, “Intracrystalline rearrangement of constitutive water in hydrogen zeolite Y,” *J. Phys. Chem.*, vol. 71, no. 12, pp. 4155–4156, Nov. 1967.
- [76] R. M. Barrer and J. Klinowski, “Hydrogen mordenite and hydronium mordenite. Ion exchange and thermal stability,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 71, pp. 690–698, 1975.
- [77] P. A. Jacobs and J. B. Uytterhoeven, “Assignment of the hydroxyl bands in the infrared spectra of zeolites X and Y,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 69, p. 373, 1973.
- [78] R. D. Shannon, K. H. Gardner, R. H. Staley, G. Bergeret, P. Gallezot, and A. Auroux, “The nature of the nonframework aluminum species formed during the dehydroxylation of H-Y,” *J. Phys. Chem.*, vol. 89, no. 22, pp. 4778–4788, Oct. 1985.
- [79] D. Freude, T. Fröhlich, H. Pfeifer, and G. Scheler, “N.m.r. studies of aluminium in zeolites,” *Zeolites*, vol. 3, no. 2, pp. 171–177, Apr. 1983.
- [80] “Catalyst for multistage etherification with high conversion of T-butanol.”
- [81] M. W. Roberts and J. M. Thomas, *Surface and Defect Properties of Solids*. Royal Society of Chemistry, 1977.
- [82] S. J. Gregg and K. S. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity, 2nd*. London: Academic Press, 1982.
- [83] V. Bernardet, “Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d’adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI,” phdthesis, Université de Bourgogne, 2005.

- [84] R. Barrer, *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. 1978.
- [85] A. Corma, "Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 559–614, 1995.
- [86] M. Boronat and A. Corma, "Are carbenium and carbonium ions reaction intermediates in zeolite-catalyzed reactions?," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 336, no. 1–2, pp. 2–10, Mar. 2008.
- [87] D. M. Brouwer and J. M. Oelderik, "HF-SbF₅ catalysed isomerization of 2-methylpentane: Kinetics and mechanism of rearrangement and hydride-ion transfer steps in alkylcarbonium ion reactions," *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, vol. 87, no. 6, pp. 721–736, Jan. 1968.
- [88] W. O. Haag and R. M. Dessau, "Duality of mechanism for acid-catalyzed paraffin cracking," in *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis*, 1984, vol. 2, p. 305.
- [89] A. Sani Souna Sido, J. Barbiche, and J. Sommer, "Carbocation chemistry at room temperature on solid acids," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 17, p. 2913, 2010.
- [90] V. B. Kazansky and I. N. Senchenya, "Quantum chemical study of the electronic structure and geometry of surface alkoxy groups as probable active intermediates of heterogeneous acidic catalysts: What are the adsorbed carbenium ions?," *J. Catal.*, vol. 119, no. 1, pp. 108–120, 1989.
- [91] A. M. Rigby, G. J. Kramer, and R. A. van Santen, "Mechanisms of Hydrocarbon Conversion in Zeolites: A Quantum Mechanical Study," *J. Catal.*, vol. 170, no. 1, pp. 1–10, Aug. 1997.
- [92] J. F. Haw, J. B. Nicholas, T. Xu, L. W. Beck, and D. B. Ferguson, "Physical Organic Chemistry of Solid Acids: Lessons from in Situ NMR and Theoretical Chemistry," *Acc. Chem. Res.*, vol. 29, no. 6, pp. 259–267, Jan. 1996.
- [93] A. V. Kiselev, "Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 40, no. 0, pp. 205–218, Jan. 1965.
- [94] F. London, "Über einige eigenschaften und anwendungen der molekularkräfte," *Z. phys. Chem*, vol. 11, pp. 222–251, 1930.
- [95] A. V. Kiselev, A. A. Lopatkin, and A. A. Shulga, "Molecular statistical calculation of gas adsorption by silicalite," *Zeolites*, vol. 5, no. 4, pp. 261–267, Jul. 1985.
- [96] A. G. BEZUS, E. S. DOBROVA, V. M. KATS, A. V. KISELEV, A. A. LOPATKIN, and P. Q. DU, "THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF ADSORPTION OF NOBLE-GASES BY NAX ZEOLITE," *COLLOID JOURNAL OF THE USSR*, vol. 37, no. 6, pp. 944–950, 1975.
- [97] J. E. Lennard-Jones, "The equation of state of gases and critical phenomena," *Physica*, vol. 4, pp. 941–956, 1937.
- [98] L. E. Drain and J. A. Morrison, "Thermodynamic properties of nitrogen and oxygen adsorbed on rutile," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 49, no. 0, pp. 654–673, Jan. 1953.
- [99] E. G. Derouane, J. B. Nagy, C. Fernandez, Z. Gabelica, E. Laurent, and P. Maljean, "Diffusion of alkanes in molecular sieves evidence for confinement effects," *Appl. Catal.*, vol. 40, no. Supplement C, pp. L1–L10, Jun. 1988.
- [100] E. G. Derouane, "Confinement Effects in Sorption and Catalysis by Zeolites," in *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*, Springer, Boston, MA, 1990, pp. 225–239.
- [101] E. G. Derouane and C. D. Chang, "Confinement effects in the adsorption of simple bases by zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 35, pp. 425–433, 2000.

- [102] E. M. FLANIGEN, H. KHATAMI, and H. A. SZYMANSKI, "Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks," in *Molecular Sieve Zeolites-I*, vol. 101, 0 vols., AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1974, pp. 201–229.
- [103] K. S. Smirnov and D. Bougeard, "Computer modeling of the infrared spectra of zeolite catalysts," *Catal. Today*, vol. 70, no. 1, pp. 243–253, Oct. 2001.
- [104] S. Bordiga, C. Lamberti, F. Bonino, A. Travert, and F. Thibault-Starzyk, "Probing zeolites by vibrational spectroscopies," *Chem Soc Rev*, vol. 44, no. 20, pp. 7262–7341, 2015.
- [105] W. C. Cheng and K. Rajagopalan, "Conversion of cyclohexene over Y-zeolites: A model reaction for hydrogen transfer," *J. Catal.*, vol. 119, no. 2, pp. 354–358, 1989.
- [106] W. O. Haag, R. M. Lago, and P. B. Weisz, "The active site of acidic aluminosilicates catalysts," *Nature*, vol. 309, p. 589, 1984.
- [107] M. Guisnet, C. Thomazeau, J. L. Lemberon, and S. Mignard, "Model Reaction for the in-Situ Characterization of the Hydrogenating and Acid Properties of Industrial Hydrocracking Catalysts," *J. Catal.*, vol. 151, no. 1, pp. 102–110, Jan. 1995.
- [108] M. R. Guisnet, "Model reactions for characterizing the acidity of solid catalysts," *Acc. Chem. Res.*, vol. 23, no. 11, pp. 392–398, Nov. 1990.
- [109] M. Guisnet, "Characterization Of Acid Catalysts By Use Of Model Reactions," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 20, Supplement C vols., B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. B. Taarit, and J. C. Vedrine, Eds. Elsevier, 1985, pp. 283–297.
- [110] H. Lauron-Pernot, "Evaluation of Surface Acido-Basic Properties of Inorganic-Based Solids by Model Catalytic Alcohol Reaction Networks," *Catal. Rev.*, vol. 48, no. 3, pp. 315–361, Sep. 2006.
- [111] K. K. Ramasamy, H. Zhang, J. Sun, and Y. Wang, "Conversion of ethanol to hydrocarbons on hierarchical HZSM-5 zeolites," *Catal. Today*, vol. 238, pp. 103–110, Dec. 2014.
- [112] J. Jae *et al.*, "Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion," *J. Catal.*, vol. 279, no. 2, pp. 257–268, Apr. 2011.
- [113] R. Le Van Mao, V. Ragaini, G. Leofanti, and R. Fois, "Xylene isomer diffusivity and shape selectivity in ZSM zeolites," *J. Catal.*, vol. 81, no. 2, pp. 418–428, 1983.
- [114] H. Pines, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*. Elsevier, 2012.
- [115] B. C. Gates, J. R. Katzer, and G. C. Schuit, *Chemistry of catalytic processes*. McGraw-Hill College, 1979.
- [116] W. F. Pansing, "The Catalytic Cracking of Hexadecane—Effects of Impurities, Olefins, and Steam," *J. Phys. Chem.*, vol. 69, no. 2, pp. 392–399, Feb. 1965.
- [117] P. B. Weisz, "Zeolites-new horizons in catalysis," *Chemtech*, no. AUG, pp. 498–505, 1973.
- [118] D. M. Anufriev, P. N. Kuznetsov, and K. G. Ione, "Transformation of hydrocarbons on zeolites of type Y: I. Promoting effect of olefins on the rate of catalytic cracking of paraffins," *J. Catal.*, vol. 65, no. 1, pp. 221–226, Sep. 1980.
- [119] W. O. Haag, R. M. Dessau, and R. M. Lago, "Kinetics and Mechanism of Paraffin Cracking with Zeolite Catalysts," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 60, Supplement C vols., T. Inui, S. Namba, and T. Tatsumi, Eds. Elsevier, 1991, pp. 255–265.
- [120] P. B. Weisz and J. N. Miale, "Superactive crystalline aluminosilicate hydrocarbon catalysts," *J. Catal.*, vol. 4, no. 4, pp. 527–529, 1965.
- [121] D. H. Olson, W. O. Haag, and R. M. Lago, "Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series," *J. Catal.*, vol. 61, no. 2, pp. 390–396, 1980.

- [122] T.-C. Huang, F. J. Yang, C.-J. Huang, and C.-H. Kuo, "Measurements of diffusion coefficients by the method of gas chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 70, no. 1, pp. 13–24, 1972.
- [123] L. M. Naphtali and L. M. Polinski, "A NOVEL TECHNIQUE FOR CHARACTERIZATION OF ADSORPTION RATES ON HETEROGENEOUS SURFACES," *J. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 2, pp. 369–375, Feb. 1963.
- [124] Y. Yasuda, "Frequency response method for study of the kinetic behavior of a gas-surface system. 1. Theoretical treatment," *J. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 17, pp. 1867–1869, Aug. 1976.
- [125] V. Bourdin, L. M. Sun, P. Grenier, and F. Meunier, "Analysis of the temperature frequency response for diffusion in crystals and biporous pellets," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, no. 2, pp. 269–280, Jan. 1996.
- [126] P. Grenier, A. Malka-Edery, and V. Bourdin, "A Temperature Frequency Response Method for Adsorption Kinetics Measurements," *Adsorption*, vol. 5, no. 2, pp. 135–143, Mar. 1999.
- [127] E. O. Stejskal and J. E. Tanner, "Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient," *J. Chem. Phys.*, vol. 42, no. 1, pp. 288–292, Jan. 1965.
- [128] J. R. Hufton, S. Brandani, and D. M. Ruthven, "Measurement of Intracrystalline Diffusion by Zero Length Column Tracer Exchange," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 84, Supplement C vols., J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, and W. Hölderich, Eds. Elsevier, 1994, pp. 1323–1330.
- [129] A. Galarneau *et al.*, "Probing Interconnectivity in Hierarchical Microporous/Mesoporous Materials Using Adsorption and Nuclear Magnetic Resonance Diffusion," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 3, pp. 1562–1569, Jan. 2016.
- [130] J.-B. W. P. Loos, P. J. T. Verheijen, and J. A. Moulijn, "Improved estimation of zeolite diffusion coefficients from zero-length column experiments," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 55, no. 1, pp. 51–65, Jan. 2000.
- [131] A. P. Guimarães, A. Möller, R. Staudt, D. C. S. de Azevedo, S. M. P. Lucena, and C. L. Cavalcante, "Diffusion of linear paraffins in silicalite studied by the ZLC method in the presence of CO₂," *Adsorption*, vol. 16, no. 1–2, pp. 29–36, Jun. 2010.
- [132] M. Eic and D. M. Ruthven, "A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity," *Zeolites*, vol. 8, no. 1, pp. 40–45, Jan. 1988.
- [133] J. A. C. Silva and A. E. Rodrigues, "Limitations of the Zero-Length Column Technique to Measure Diffusional Time Constants in Microporous Adsorbents," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 38, no. 12, pp. 2335–2339, Dec. 2015.
- [134] J. C. Giddings and S. L. Seager, "Rapid Determination of Gaseous Diffusion Coefficients by Means of Gas Chromatography Apparatus," *J. Chem. Phys.*, vol. 33, no. 5, pp. 1579–1580, Nov. 1960.
- [135] N. A. Katsanos, D. Gavril, and G. Karaiskakis, "Time-resolved determination of surface diffusion coefficients for physically adsorbed or chemisorbed species on heterogeneous surfaces, by inverse gas chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 983, no. 1–2, pp. 177–193, Jan. 2003.
- [136] G. Karaiskakis and D. Gavril, "Determination of diffusion coefficients by gas chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 1037, no. 1–2, pp. 147–189, May 2004.
- [137] T. R. Marrero and E. A. Mason, "Gaseous Diffusion Coefficients," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 1, no. 1, pp. 3–118, Jan. 1972.
- [138] V. R. Maynard and E. Grushka, "Measurement of diffusion coefficients by gas chromatography broadening techniques: a review," *Adv Chromatogr*, vol. 12, pp. 99–140, 1975.

- [139] C. S. G. Phillips, A. J. Hart-Davis, R. G. L. Saul, and J. Wormald, "The Direct Study of Heterogeneous Catalysis by Gas-Solid Chromatography," *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 5, no. 8, pp. 424–428, Aug. 1967.
- [140] N. A. Katsanos and I. Georgiadou, "Reversed flow gas chromatography for studying heterogeneous catalysis," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 0, no. 5, pp. 242–243, Jan. 1980.
- [141] G. H. Golub and V. Pereyra, "The differentiation of pseudo-inverses and nonlinear least squares problems whose variables separate," *SIAM J. Numer. Anal.*, vol. 10, no. 2, pp. 413–432, 1973.
- [142] N. A. Katsanos, R. Thede, and F. Roubani-Kalantzopoulou, "Diffusion, adsorption and catalytic studies by gas chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 795, no. 2, pp. 133–184, février 1998.
- [143] C. Abatzoglou, E. Iliopoulou, N. A. Katsanos, F. Roubani-Kalantzopoulou, and A. Kalantzopoulos, "Deposition parameters of air pollutants on solid surfaces, measured in the presence of surface and gaseous reactions, with a simultaneous determination of the experimental isotherms," *J. Chromatogr. A*, vol. 775, no. 1–2, pp. 211–224, juillet 1997.
- [144] E. N. Fuller, P. D. Schettler, and C. J. Giddings, "A New Method for Prediction Coefficients of Binary Gas - Phase Diffusion," *Ind Eng Chem*, vol. 58, p. 19, 1966.
- [145] E. N. Fuller, K. Ensley, and J. C. Giddings, "Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections," *J. Phys. Chem.*, vol. 73, no. 11, pp. 3679–3685, 1969.
- [146] A. Fick, "Ueber Diffusion," *Ann. Phys.*, vol. 170, no. 1, pp. 59–86, Jan. 1855.
- [147] N. A. Katsanos and G. Karaiskakis, "Measurement of diffusion coefficients by reversed-flow gas chromatography instrumentation," *J. Chromatogr. A*, vol. 237, no. 1, pp. 1–14, Mar. 1982.
- [148] R. . Reid, J. . Prausnitz, and T. . Sherwood, *The properties of gases and liquids*, vol. 3rd ed. New-York: McGraw-Hill. 1977.
- [149] S. Sircar, "Effect of local isotherm on adsorbent heterogeneity," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 101, no. 2, pp. 452–461, Oct. 1984.
- [150] R. H. Perry, D. W. Green, and J. Maloney, "0., 1984, Perry's chemical engineers 'handbook,'" *Perrys Chem. Eng. Handbook* McGraw-Hill Book.
- [151] J. S. Mackie and P. Meares, "The diffusion of electrolytes in a cation-exchange resin membrane I. Theoretical," *Proc R Soc Lond A*, vol. 232, no. 1191, pp. 498–509, Nov. 1955.
- [152] N. Wakao and J. M. Smith, "Diffusion in catalyst pellets," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 17, no. 11, pp. 825–834, Nov. 1962.
- [153] M. Suzuki and J. M. Smith, "Axial dispersion in beds of small particles," *Chem. Eng. J.*, vol. 3, no. Supplement C, pp. 256–264, Jan. 1972.
- [154] N. A. Katsanos, E. Arvanitopoulou, F. Roubani-Kalantzopoulou, and A. Kalantzopoulos, "Time Distribution of Adsorption Energies, Local Monolayer Capacities, and Local Isotherms on Heterogeneous Surfaces by Inverse Gas Chromatography," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 7, pp. 1152–1157, Feb. 1999.
- [155] S. Margariti, V. Siokos, and F. Roubani-Kalantzopoulou, "Experimental determination of adsorption energies, adsorption isotherms, probability density functions, and lateral molecular interactions on CXHY/CaO systems," *J. Chromatogr. A*, vol. 1018, no. 2, pp. 213–223, Nov. 2003.
- [156] N. A. Katsanos, D. Gavril, J. Kapolos, and G. Karaiskakis, "Surface energy of solid catalysts measured by inverse gas chromatography," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 270, no. 2, pp. 455–461, février 2004.

- [157] N. A. Katsanos *et al.*, “Lateral molecular interaction on heterogeneous surfaces experimentally measured,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 201, no. 1–3, pp. 173–180, Mar. 2002.
- [158] “Activation des petits alcanes par les acides solides et quelques exemples d’application des superacides et des acides solides en synthèse organique.” [Online]. Available: <http://www.theses.fr/113644906>. [Accessed: 13-Oct-2017].
- [159] H. Koller, G. Engelhardt, and R. A. Van Santen, “The dynamics of hydrogen bonds and proton transfer in zeolites—joint vistas from solid-state NMR and quantum chemistry,” *Top. Catal.*, vol. 9, no. 3, pp. 163–180, 1999.
- [160] M. A. Cambor, A. Corma, and S. Valencia, “Synthesis in fluoride media and characterisation of aluminosilicate zeolite beta,” *J. Mater. Chem.*, vol. 8, no. 9, pp. 2137–2145, 1998.
- [161] N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, and D. Faye, “Zeolite hybrid films for space decontamination,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 172, no. Supplement C, pp. 36–43, May 2013.
- [162] K. Na *et al.*, “Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures,” *Science*, vol. 333, no. 6040, pp. 328–332, 2011.
- [163] K. S. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [164] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, and E. Teller, “On a theory of the van der Waals adsorption of gases,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, no. 7, pp. 1723–1732, 1940.
- [165] B. C. Lippens, B. G. Linsen, and J. H. de Boer, “Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation,” *J. Catal.*, vol. 3, no. 1, pp. 32–37, Feb. 1964.
- [166] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, février 1938.
- [167] I. Langmuir, “THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, Sep. 1918.
- [168] M. Guisnet, P. Ayrault, and J. Datka, “ACID PROPERTIES OF DEALUMINATED MORDENITES STUDIED BY IR SPECTROSCOPY. 2. CONCENTRATION, ACID STRENGTH AND HETEROGENEITY OF OH GROUPS,” *Pol. J. Chem.*, vol. 71, no. 10, pp. 1455–1461, 1997.
- [169] E. A. Paukshtis and E. N. Yurchenko, “Study of the acid–base properties of heterogeneous catalysts by infrared spectroscopy,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 52, no. 3, pp. 242–258, 1983.
- [170] H. Zhang *et al.*, “Rational synthesis of Beta zeolite with improved quality by decreasing crystallization temperature in organotemplate-free route,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 180, no. Supplement C, pp. 123–129, Nov. 2013.
- [171] N. Batalha, A. Soualah, L. Pinard, Y. Pouilloux, F. Lemos, and T. Belin, “Impact of the BEA zeolite morphology on isobutane adsorption followed by Reversed-Flow Inverse Gas Chromatography,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1260, pp. 206–214, Oct. 2012.
- [172] M. A. Benghalem, A. Astafan, L. Pinard, T. J. Daou, and T. Belin, “New Approach to the Acidity Characterization of Pristine Zeolite Crystals by Ethylene Using Reversed-Flow Inverse Gas Chromatography (RF-IGC),” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 5, pp. 2738–2747, Feb. 2017.
- [173] A. Zecchina *et al.*, “Low-temperature Fourier-transform infrared investigation of the interaction of CO with nanosized ZSM5 and silicalite,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 88, no. 19, pp. 2959–2969, 1992.

- [174] C. Jia, P. Massiani, and D. Barthomeuf, "Characterization by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopies of calcined beta zeolite," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 89, no. 19, pp. 3659–3665, 1993.
- [175] S. Khabtou, T. Chevreau, and J. C. Lavalley, "Quantitative infrared study of the distinct acidic hydroxyl groups contained in modified Y zeolites," *Microporous Mater.*, vol. 3, no. 1–2, pp. 133–148, 1994.
- [176] E. Bourgeat-Lami, P. Massiani, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula, and T. Des Courières, "Study of the state of aluminium in zeolite- β ," *Appl. Catal.*, vol. 72, no. 1, pp. 139–152, 1991.
- [177] A. Simon-Masseron, J. P. Marques, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, I. Gener, and M. Guisnet, "Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 316, no. 1, pp. 75–82, Jan. 2007.
- [178] E. G. Derouane *et al.*, "The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity," *Catal. Rev.*, vol. 55, no. 4, pp. 454–515, Oct. 2013.
- [179] P. O. Fritz and J. H. Lunsford, "The effect of sodium poisoning on dealuminated Y-type zeolites," *J. Catal.*, vol. 118, no. 1, pp. 85–98, Jul. 1989.
- [180] Y. Wang, R. Otomo, T. Tatsumi, and T. Yokoi, "Dealumination of organic structure-directing agent (OSDA) free beta zeolite for enhancing its catalytic performance in n-hexane cracking," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 220, pp. 275–281, Jan. 2016.
- [181] Y. Hong, V. Gruver, and J. J. Fripiat, "Role of Lewis Acidity in the Isomerization of n-Pentane and o-Xylene on Dealuminated H-Mordenites," *J. Catal.*, vol. 150, no. 2, pp. 421–429, Dec. 1994.
- [182] J. H. Lunsford, "Surface interactions of NaY and dicationated Y zeolites with nitric oxide as determined by electron paramagnetic resonance spectroscopy," *J. Chim. Phys.*, vol. 101, pp. 132–141, 1986.
- [183] V. L. Zholobenko, L. M. Kustov, V. B. Kazansky, E. Loeffler, U. Lohse, and G. Oehlmann, "On the nature of the sites responsible for the enhancement of the cracking activity of HZSM-5 zeolites dealuminated under mild steaming conditions," *Zeolites*, vol. 11, no. 2, pp. 132–134, 1991.
- [184] G. Bourdillon, C. Gueguen, and M. Guisnet, "Characterization of acid catalysts by means of model reactions: I. Acid strength necessary for the catalysis of various hydrocarbon reactions," *Appl. Catal.*, vol. 61, no. 1, pp. 123–139, 1990.
- [185] A. Ciftci, D. Varisli, K. Cem Tokay, N. Aslı Sezgi, and T. Dogu, "Dimethyl ether, diethyl ether & ethylene from alcohols over tungstophosphoric acid based mesoporous catalysts," *Chem. Eng. J.*, vol. 207–208, pp. 85–93, Oct. 2012.
- [186] M. Zhang and Y. Yu, "Dehydration of Ethanol to Ethylene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 28, pp. 9505–9514, Jul. 2013.
- [187] M. E. Potter *et al.*, "Role of Isolated Acid Sites and Influence of Pore Diameter in the Low-Temperature Dehydration of Ethanol," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 11, pp. 4161–4169, Nov. 2014.
- [188] S. HAMIEH, "Transformation des alcools sur zéolithes protoniques : 'effet paradoxal du coke,'" Poitiers, France, 2013.
- [189] J. A. Martens and P. A. Jacobs, "Chapter 14 Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. Volume 137, H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, and J. C. Jansen, Eds. Elsevier, 2001, pp. 633–671.
- [190] B. Lin, Q. Zhang, and Y. Wang, "Catalytic Conversion of Ethylene to Propylene and Butenes over H-ZSM-5," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 24, pp. 10788–10795, Dec. 2009.

- [191] I. N. Senchenya and V. B. Kazansky, "Quantum chemical studies of ethylene interaction with zeolite OH-groups," *Catal. Lett.*, vol. 8, no. 5–6, pp. 317–325, 1991.
- [192] S. Beran, "Quantum chemical study of the interaction of ethylene with hydroxyl groups of HZSM-5 zeolites," *J. Mol. Catal.*, vol. 30, no. 1, pp. 95–99, mai 1985.
- [193] F. Leydier, C. Chizallet, D. Costa, and P. Raybaud, "Revisiting carbenium chemistry on amorphous silica-alumina: Unraveling their milder acidity as compared to zeolites," *J. Catal.*, vol. 325, pp. 35–47, May 2015.
- [194] P. M. Allotta and P. C. Stair, "Time-Resolved Studies of Ethylene and Propylene Reactions in Zeolite H-MFI by In-Situ Fast IR Heating and UV Raman Spectroscopy," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 11, pp. 2424–2432, Nov. 2012.
- [195] E. G. Derouane, "Zeolites as solid solvents," *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 134, pp. 29–45, 1998.
- [196] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, and R. Ryoo, "A change in synthesis boosts an important catalyst's activity," *Nature*, vol. 461, p. 246, 2009.
- [197] B.-T. Lønstad Bleken *et al.*, "Probing the surface of nanosheet H-ZSM-5 with FTIR spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 32, p. 13363, 2013.
- [198] I. R. Subbotina and V. B. Kazanskii, "IR spectroscopic study of ethylene adsorption and oligomerization on the hydrogen form of mordenite," *Kinet. Catal.*, vol. 43, no. 1, pp. 115–121, 2002.
- [199] I. R. Subbotina and V. B. Kazanskii, "Use of the IR spectra of adsorbed ethane and propane molecules to characterize the strength of active sites in zeolites and to analyze the activation of C-H bonds in these paraffins," *Kinet. Catal.*, vol. 49, no. 1, pp. 138–148, Jan. 2008.
- [200] J. N. Kondo, E. Yoda, H. Ishikawa, F. Wakabayashi, and K. Domen, "Acid Property of Silanol Groups on Zeolites Assessed by Reaction Probe IR Study," *J. Catal.*, vol. 191, no. 2, pp. 275–281, Apr. 2000.
- [201] G. Sastre and A. Corma, "The confinement effect in zeolites," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 305, pp. 3–7, Jun. 2009.
- [202] M. A. Benghalem, L. Pinard, J.-D. Comparot, A. Astafan, T. J. Daou, and T. Belin, "Impact of Crystal Size on the Acidity and the Involved Interactions Studied by Conventional and Innovative Techniques," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 34, pp. 18725–18737, Aug. 2017.
- [203] R. Mat, N. A. S. Amin, Z. Ramli, and W. A. W. A. Bakar, "Ethylene conversion to higher hydrocarbon over copper loaded BZSM-5 in the presence of oxygen," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 15, no. 4, pp. 259–265, 2006.
- [204] N. V. Vlasenko, Y. N. Kochkin, A. M. Puziy, and P. E. Strizhak, "Crucial Role of Weak Acid Sites for Catalytic Performance of Zeolites in Ethyl tert-butyl Ether Synthesis," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 204, no. 8, pp. 937–941, Aug. 2017.
- [205] K. Larmier *et al.*, "Isopropanol Dehydration on Amorphous Silica-Alumina: Synergy of Brønsted and Lewis Acidities at Pseudo-Bridging Silanols," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, no. 1, pp. 230–234, Jan. 2017.

Conclusions générales et perspectives :

L'étude des matériaux zéolithiques fait appel à un vaste panel de connaissances. Des notions de synthèse, d'acido-basicité, d'adsorption et de diffusion... sont particulièrement nécessaires pour comprendre le comportement catalytique de ces matériaux et permettre ainsi une meilleure utilisation.

Dans le but d'étudier chaque paramètre physico-chimique majeur des zéolithes, à savoir la porosité, l'acidité et la taille des cristaux, les conditions de synthèses et de post-synthèse ont été adaptées pour obtenir les propriétés désirées.

Par voie hydrothermale, des zéolithes beta de référence ont été obtenues. En variant la concentration des mélanges, les températures et les temps de vieillissement, des cristaux de taille allant d'une dizaine de micromètres jusqu'à quelques nanomètres ont été obtenus. L'utilisation d'agents structurants bifonctionnels a permis d'obtenir des murs zéolithiques fins qui organise la zéolithe beta sous forme de nanoéponges.

L'analyse structurale de ces matériaux a permis de distinguer deux principales familles :

(i) la première concerne les microcristaux (MC) non hiérarchisés. Ces matériaux sont purement microporeux et contiennent peu de défauts de structure. Ces paramètres ont fait d'eux de bons candidats pour l'étude préliminaire de l'impact de l'acidité et de la porosité sur la diffusion et les interactions mises en jeu lors de l'adsorption/diffusion de l'éthylène. Dans un premier temps, trois zéolithes ont été utilisées, une microporeuse acide MC, une version purement silicique de celle-ci (non acide) MC(Si) et une troisième dépourvue de porosité et d'acidité par cokage MC(coké).

Le rôle important de l'acidité protonique lors de la diffusion a été montré. La porosité n'est pas donc pas le seul paramètre impactant les coefficients de diffusion effectifs. Ils augmentent en présence de la porosité et diminuent nettement en présence des sites acides. En observant les interactions de l'éthylène avec les surfaces des trois échantillons, une étape de recouvrement supplémentaire a été observée dans le cas seul de la zéolithe acide MC. Elle correspond aux interactions impliquant les sites les plus forts. Cette étape donne ensuite lieu à une deuxième phase de recouvrement où ces sites sont indirectement impliqués. Pour confirmer que les sites protoniques soient à l'origine de cette observation, l'acidité de Brønsted de la zéolithe de références MC a été modifiée. Ceci a révélé une corrélation "linéaire" entre la

concentration en sites protoniques et la fin de la première étape des interactions latérales. Ceci permet de conclure que les sites de Brönsted sont à la fois impliqués dans les fortes interactions (adsorption des premières molécules) et dans les fortes interactions latérales les plus fortes. Les sites de Brönsted préalablement occupés forment des sites secondaires de forces inférieures (sites "B"). La dernière phase de recouvrement latérale concerne les faibles interactions dues aux multicouches.

(ii) la deuxième famille de matériaux concerne des zéolithes de taille et de morphologie différentes : l'échantillon MC (5 – 10 μm), des petits cristaux fortement agglomérés PC1-PC2 (200 – 600 nm), des nanocristaux faiblement agglomérés NC (40 nm) et des nanoéponges bien structurés NE (2 – 4 nm). Avec ces échantillons, le premier constat est une augmentation logique des volumes poreux (due à la création de mésopores) et des surfaces spécifiques en diminuant la taille des cristaux. Cela n'est pas sans conséquence sur l'hétérogénéité des surfaces. Différents groupements hydroxyles plus ou moins forts ont été créés, accompagnés d'une augmentation du taux d'aluminium extra-réseau dans certains échantillons. Dans le cas des matériaux fortement agglomérés, une augmentation de l'intensité des pics correspondant à l'aluminium partiellement liés à la structure (-AlOH) et du taux d'aluminium extra réseaux (Al-ER) ont été observées sur PC1 et PC2 respectivement. Les matériaux taille nanométrique (NC et NE), sont caractérisées par des taux de silanols externes relativement élevés.

En terme d'acidité, l'adsorption de différentes molécules sondes a permis de constater la diminution de l'acidité globale avec la taille des cristaux. En fait, la force acide est fortement impliquée dans cette baisse. Ceci a été confirmé par le calcul des distributions de site à partir de la thermodesorption et la spectroscopie infrarouge (par adsorption de CO). Cette baisse est non seulement liée à la nature des sites (Al-OH-Si > -Al-O > Si-OH) mais aussi à leur localisation (en bouche de pores), leur voisinage atomique (synergie entre les sites de Lewis et de Brönsted) et aux effets de confinement.

Le comportement catalytique de ces matériaux a été étudié par deux réactions modèles. Lors du craquage du n-hexane, les activités initiales dépendent principalement de l'acidité protonique mesurée par adsorption de la pyridine suivie par infrarouge. En présence de sites de Lewis (Al-ER cationiques), les activités sont exaltées ce qui confirme la sensibilité de cette réaction à la force acide. A l'inverse, lors de la transformation de l'éthanol, une forte implication des sites faibles (groupements silanols), présents majoritairement sur les zéolithes NC et NE a été observée. Toutefois, cette contribution se restreint à l'étape de déshydratation. Ceci a permis d'éviter les réactions successives entraînant la désactivation catalytique. En effet, la stabilité de

ces matériaux nanométriques était clairement remarquable, le taux de carbone après réaction était deux fois plus faible dans le cas des NE comparé à celui de MC.

Concernant la diffusion, des éléments de réponse ont été apportés par l'étude suivie par chromatographie en phase gaz à flux inversés. Les coefficients de diffusion effectifs augmentent en diminuant la taille des cristaux. Une baisse relativement importante a également été observée dans le cas de matériaux fortement agglomérés. En se basant sur ce résultat et celui observé lors de l'étude de l'impact de la porosité et de l'acidité sur la diffusion, nous pouvons lier la stabilité des matériaux nanométrique à leur porosité importante et principalement à leur faible force acide.

En étudiant la distribution des sites par RF-GC, une corrélation entre l'acidité de Brönsted et celle des sites forts A (première phase de recouvrement) a été établie. Le taux de sites de force moyenne B impliqués dans la deuxième phase d'adsorption (entre molécules) semble cependant impacté par la présence importante des groupements silanols dans les matériaux de taille nanométrique.

Enfin, en utilisant divers techniques de caractérisation, il a été mis en évidence que la variation de la taille des cristaux entraîne des modifications importantes des propriétés structurales et acides des zéolithes. Pour essayer de corréliser au mieux les interactions latérales avec ces propriétés, une densité linéaire de sites a été calculée. Elle tient compte de l'acidité de Brönsted et de Lewis, des volumes poreux et des surfaces spécifiques. En traçant les interactions latérales attractives en fonction de cette densité, la corrélation observée dans le cas des zéolithes de taille micrométrique MC et les petits cristaux fortement agglomérés, a été retrouvée. Dans le cas des zéolithes de taille nanométrique NC et NE, une augmentation des interactions latérales a été constatée. Le taux élevé de silanols externes peut en être à l'origine. Toutefois, ces groupements hydroxyles sont difficilement quantifiés lors de la mesure de l'acidité de Brönsted. Il serait donc intéressant de pouvoir établir une estimation exacte des taux de silanols dans les zéolithes de taille nanométrique et d'étudier leur réactivité par des techniques de calcul théorique (DFT). Ceci permettra de corriger le paramètre de densité de site pour confirmer l'implication de ces sites.

A court terme, l'élaboration d'autres matériaux à porosité et acidité contrôlées permettra de faciliter l'étude des paramètres physicochimiques par RF-GC. Cette technique n'est pas exempte de défauts. En effet, parmi les principales limites, citons son modèle mathématique basé sur la définition de coefficients de diffusion apparents. La prise en compte des échelles de porosité n'est pas effective. De plus, une bonne connaissance préalable des

propriétés des matériaux et de l'adsorbat sont nécessaires pour établir des corrélations avec les résultats obtenus. Plusieurs améliorations peuvent être apportées en établissant un modèle finement adapté aux matériaux hiérarchisés (micro-mésoporeux). D'un point de vue expérimental, l'étude de la réactivité à différentes températures et en utilisant divers molécules sondes peut également apporter un réel intérêt à cette technique. Ceci peut être réalisé en combinant la RF-GC avec des méthodes de séparations classiques telles que la GC-MS.

Annexes

Annexe A1

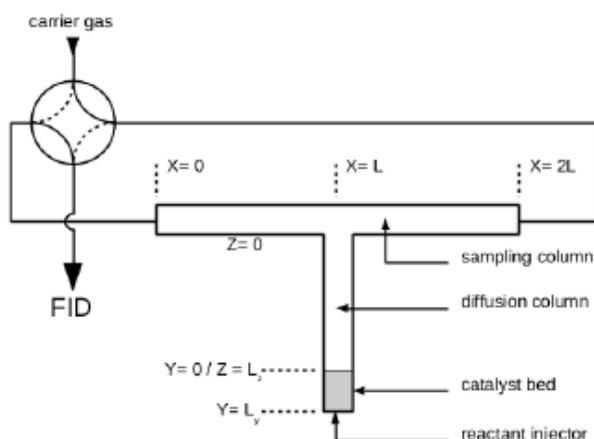
Le développement du modèle mathématique utilisé pour calculer les paramètres physico-chimiques est joint dans le fichier suivant :

Chromatographie Inverse en phase Gaz à Flux Inversés (RF-IGC)

1 Analyse théorique

L'analyse est basée sur l'article de *Ch. Abatzoglou, E. Iliopoulou, N.A. Katsanos, F. Roubani-Kalantzopoulou, A. Kalantzopoulos, J. Chromatogr. A 775 (1997) 211-224.*

La colonne de diffusion est artificiellement divisée en deux parties notées respectivement z et y afin de faciliter la description mathématique.



Une quantité m (mol) du polluant peut être injectée instantanément sous la forme d'un pulse (fonction delta) à $y = L_y$:

$$c_y(0, y) = \frac{m}{a_y} \delta(y - L_y)$$

où $c_y(0, y)$ est la concentration initiale gazeuse (mol cm⁻³) du polluant à la coordonnée y (cm) du lit et a_y (cm²) est la section vide dans la région y . La section vide a_y est obtenue par le produit de la section de la colonne a_b (cm²) par la porosité du lit catalytique ε (-) :

$$a_y = a_b \varepsilon$$

1.1 Région y

Les bilans matières dans la région y sont approximés en une dimension puisque le rayon de la colonne est beaucoup moins important que la longueur de celle-ci.

Le bilan matière pour le polluant en fonction du temps ($c_y = c_y(t, y)$) est donnée par:

$$\frac{\partial c_y}{\partial t} = D_y \frac{\partial^2 c_y}{\partial y^2} - k_r \frac{a_s}{a_y} (c_s^* - c_s)$$

où D_y est le coefficient de diffusion (cm² s⁻¹) effectif du polluant dans le solide à la section y ; a_s est la quantité d'adsorbant par unité de longueur du lit (g cm⁻¹); c_s est la concentration de polluant adsorbée sur le solide à l'instant t (mol g⁻¹); c_s^* est la concentration du polluant adsorbée à l'équilibre à l'instant t (mol g⁻¹) et k_r est la constante de vitesse pour l'adsorption / désorption sur le solide (s⁻¹).

La variation de la concentration en polluant adsorbé c_s à l'instant t est décrite par la relation :

$$\boxed{\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_r (c_s^* - c_s) - k_2 c_s}$$

où k_2 (s^{-1}) est la constante de vitesse d'une possible réaction du (pseudo-)premier ordre du polluant à la surface du solide.

En utilisant la transformée de Laplace en fonction du temps t et en posant les fonctions transformées $C_s = \mathcal{L}(c_s)$; $C_s^* = \mathcal{L}(c_s^*)$ et p le paramètre de la transformée, on peut écrire pour la relation précédente :

$$pC_s = k_r (C_s^* - C_s) - k_2 C_s$$

soit encore :

$$C_s = \frac{k_r}{p + k_r + k_2} C_s^*$$

La condition initiale pour c_s est définie par $c_s(0, y) = 0$.

Pour le bilan matière et en utilisant $C_y = \mathcal{L}(c_y)$, on obtient :

$$pC_y + c_y(0, y) = D_y \frac{d^2 C_y}{dy^2} - k_r \frac{a_s}{a_y} (C_s^* - C_s)$$

en remplaçant C_s :

$$pC_y + c_y(0, y) = D_y \frac{d^2 C_y}{dy^2} - k_r \frac{a_s}{a_y} \left(C_s^* - \frac{k_r}{p + k_r + k_2} C_s^* \right) = D_y \frac{d^2 C_y}{dy^2} - k_r \frac{a_s}{a_y} \left(\frac{p + k_2}{p + k_r + k_2} C_s^* \right)$$

En réorganisant pour extraire la dérivée seconde et en introduisant la condition initiale (définition du pulse), on a enfin :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 C_y}{dy^2} &= -\frac{1}{D_y} c_y(0, y) + \frac{p}{D_y} C_y + \frac{k_r a_s}{D_y a_y} \left(\frac{p + k_2}{p + k_r + k_2} C_s^* \right) \\ \frac{d^2 C_y}{dy^2} &= -\frac{m}{D_y a_y} \delta(y - L_y) + \frac{p}{D_y} C_y + \frac{k_r a_s}{D_y a_y} \left(\frac{p + k_2}{p + k_r + k_2} C_s^* \right) \end{aligned}$$

La relation entre c_y et c_s^* est décrite par l'isotherme d'adsorption locale :

$$\boxed{c_s^* = \frac{a_y k_1}{a_s} \int_0^t c_y(\tau, y) d\tau}$$

où m_s est la quantité du polluant (mol) qui est adsorbée initialement à l'équilibre; τ est une variable pour le temps et k_1 est le paramètre local d'adsorption dynamique (s^{-1}) transformant l'aire sous la courbe $c_y = f(t)$ en c_s^* . Cette relation décrit l'isotherme expérimentale sans poser l'hypothèse d'une équation d'isotherme décrivant le système (Langmuir, BET, ...). La non-linéarité est généralement automatiquement prise en compte.

La transformée de Laplace en fonction du temps ($C_s^* = \mathcal{L}(c_s^*)$) conduit à :

$$C_s^* = \frac{k_1 a_y}{a_s} \frac{C_y}{p}$$

en remarquant que la transformée de Laplace de l'intégrale conduit à : $\mathcal{L}\left(\int_0^t c_y(\tau, y) d\tau\right) = \frac{1}{p} \mathcal{L}(c_y) = \frac{1}{p} C_y$.

L'utilisation de cette dernière relation permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 C_y}{dy^2} &= -\frac{m}{D_y a_y} \delta(y - L_y) + \frac{p}{D_y} C_y + \frac{k_r a_s}{D_y a_y} \left[\frac{p + k_2}{p + k_r + k_2} \left(\frac{k_1 a_y}{a_s} \frac{C_y}{p} \right) \right] \\ \frac{d^2 C_y}{dy^2} &= -\frac{m}{D_y a_y} \delta(y - L_y) + \left[p + \frac{(p + k_2) k_r k_1}{p(p + k_r + k_2)} \right] \frac{C_y}{D_y} \end{aligned}$$

En définissant :

$$P = \frac{m}{D_y a_y} \quad q_2^2 = \frac{1}{D_y} \left[p + \frac{(p + k_2) k_r k_1}{p(p + k_r + k_2)} \right]$$

on obtient finalement :

$$\frac{d^2 C_y}{dy^2} - q_2^2 C_y = -P \delta(y - L_y)$$

Cette dernière relation peut être résolue en prenant la transformée de Laplace appliquée à la coordonnée y telle que $\overline{C}_y = \mathcal{L}(C_y)$:

$$\begin{aligned} p^2 \overline{C}_y - p C_y(0) - \left. \frac{dC_y}{dy} \right|_{y=0} - q_2^2 \overline{C}_y &= -P \exp(-L_y p) \\ (p^2 - q_2^2) \overline{C}_y &= p C_y(0) + \left. \frac{dC_y}{dy} \right|_{y=0} - P \exp(-L_y p) \\ \overline{C}_y &= \frac{p}{p^2 - q_2^2} C_y(0) + \frac{1}{p^2 - q_2^2} \left. \frac{dC_y}{dy} \right|_{y=0} - \frac{P}{p^2 - q_2^2} \exp(-L_y p) \end{aligned}$$

En inversant la transformée sur y à l'aide des fonctions données dans le tableau suivant :

Fonction	Transformée de Laplace
$C_y(0) \cosh(qy)$	$\frac{p}{p^2 - q^2} C_y(0)$
$\frac{1}{q} f(y) \sinh(qy)$	$\frac{1}{p^2 - q^2} F(p)$
$f(y-z) \times u(y-z)$	$F(p) \times \exp(-xp)$

la solution prend la forme :

$$\begin{aligned} C_y &= C_y(0) \cosh(q_2 y) + \frac{1}{q_2} \left. \frac{dC_y}{dy} \right|_{y=0} \sinh(q_2 y) - \frac{P}{q_2} \sinh(q_2 (y - L_y)) \times u(y - L_y) \\ C_y &= C_y(0) \cosh(q_2 y) + \frac{1}{q_2} C'_y(0) \sinh(q_2 y) - \frac{P}{q_2} \sinh(q_2 (y - L_y)) \times u(y - L_y) \end{aligned}$$

où $C_y(0)$ est la transformée sur t de c_y à $y = 0$; $C'_y(0) = \left. \frac{dC_y}{dy} \right|_{y=0}$ et $u(y - L_y)$ est la fonction échelon unité. Les valeurs frontières $C_y(0)$ et $C'_y(0)$ ne sont pas connues. Toutefois, à la limite $y = L_y$, il n'y a pas de flux traversant cette frontière. On a alors :

$$\boxed{\left. \frac{\partial c_y}{\partial y} \right|_{y=L_y} = 0}$$

En utilisant la transformée de Laplace sur le temps t , on a :

$$\left. \frac{dC_y}{dy} \right|_{y=L_y} = 0$$

En combinant avec l'inversion de Laplace C_y , on a à la borne $y = L_y$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dC_y}{dy} \right|_{y=L_y} &= C_y(0) \sinh(q_2 L_y) + \frac{1}{q_2} C'_y(0) \cosh(q_2 L_y) - \frac{P}{q_2} = 0 \\ C'_y(0) \cosh(q_2 L_y) &= P - q_2 C_y(0) \sinh(q_2 L_y) \end{aligned}$$

soit finalement:

$$C'_y(0) = \frac{P}{\cosh(q_2 L_y)} - q_2 C_y(0) \tanh(q_2 L_y)$$

1.2 Région z

Sur la région z , la colonne ne contient pas d'adsorbant et le bilan matière est donc uniquement lié à la diffusion du polluant dans la colonne :

$$\boxed{\frac{\partial c_z}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c_z}{\partial z^2}}$$

La condition initiale pour cette région est donnée par :

$$\boxed{c_z(0, z) = 0}$$

Le transformée de Laplace selon t et en posant que $C_z = \mathcal{L}(c_z)$ conduit à la relation :

$$\frac{d^2 C_z}{dz^2} - \frac{p}{D_z} C_z = 0$$

On pose :

$$q_1^2 = \frac{p}{D_z}$$

$$\frac{d^2 C_z}{dz^2} - q_1^2 C_z = 0$$

En résolvant cette équation en prenant la transformée de Laplace selon z , on obtient :

$$p^2 \overline{C}_z - p C_z(0) - \left. \frac{dC_z}{dz} \right|_{z=0} - q_1^2 \overline{C}_z = 0$$

$$(p^2 - q_1^2) \overline{C}_z = p C_z(0) + \left. \frac{dC_z}{dz} \right|_{z=0}$$

$$\overline{C}_z = \frac{p}{p^2 - q_1^2} C_z(0) + \frac{1}{p^2 - q_1^2} \left. \frac{dC_z}{dz} \right|_{z=0}$$

$$\overline{C}_z = \frac{p}{p^2 - q_1^2} C_z(0) + \frac{1}{p^2 - q_1^2} C'_z(0)$$

où $C_z(0)$ est la transformée sur t de c_z à $z = 0$, $C'_z(0) = \left. \frac{dC_z}{dz} \right|_{z=0}$.

L'inversion de la transformée selon z fournit enfin :

$$C_z = C_z(0) \cosh(q_1 z) + \frac{1}{q_1} C'_z(0) \sinh(q_1 z)$$

En définissant la concentration $c(L, t)$ en polluant dans la colonne à la position $x = L$ à l'instant t , la transformée de Laplace selon t s'écrit alors: $C(L, p)$ et les conditions en $z = 0$ prennent la forme :

$$c_z(0) = c(L, t) \quad D_z \left. \frac{\partial c_z}{\partial t} \right|_{z=0} = v c(L, t)$$

où v est la vitesse moyenne (cm s^{-1}) du gaz porteur dans la colonne.

Les transformées selon t de ces expressions sont incluses dans la solution pour conduire à :

$$C_z(0) = C(L, p) \quad D_z C'_z(0) = v C(L, p)$$

$$C_z = C(L, p) \cosh(q_1 z) + \frac{1}{q_1} \frac{v}{D_z} C(L, p) \sinh(q_1 z)$$

$$C_z = C(L, p) \left[\cosh(q_1 z) + \frac{v}{q_1 D_z} \sinh(q_1 z) \right]$$

en constatant que le terme en $\cosh(q_1 z)$ est négligeable devant $\frac{v}{q_1 D_z} \sinh(q_1 z)$ si v est suffisamment élevé (dans ce cas $\frac{v}{q_1 D_z} \gg 1$), on obtient :

$$C_z = C(L, p) \frac{v}{q_1 D_z} \sinh(q_1 z)$$

1.3 Liaison entre les régions y et z

Ceci peut être obtenu en considérant les frontières en $z = L_z$ et $y = 0$:

$$C_y(0) = C_z(L_z)$$

De plus, les flux doivent être équivalents :

$$a_y D_y \left. \frac{dC_y}{dy} \right|_{y=0} = a_z D_z \left. \frac{dC_z}{dz} \right|_{z=L_z}$$

En reprenant la solution sur la région z à la position $z = L_z$, on a :

$$C_z(L_z) = C(L, p) \frac{v}{q_1 D_z} \sinh(q_1 L_z)$$

De même, en écrivant :

$$\left. \frac{dC_z}{dz} \right|_{z=L_z} = C(L, p) \frac{v}{D_z} \cosh(q_1 L_z)$$

on a finalement pour C_y et C'_y :

$$C_y(0) = C(L, p) \frac{v}{q_1 D_z} \sinh(q_1 L_z)$$

$$C'_y(0) = \frac{a_z D_z}{a_y D_y} C(L, p) \frac{v}{D_z} \cosh(q_1 L_z)$$

Ces termes sont insérés dans la solution de la région y :

$$\frac{a_z D_z}{a_y D_y} C(L, p) \frac{v}{D_z} \cosh(q_1 L_z) = \frac{P}{\cosh(q_2 L_y)} - q_2 C(L, p) \frac{v}{q_1 D_z} \sinh(q_1 L_z) \tanh(q_2 L_y)$$

$$\frac{a_z v}{a_y D_y} C(L, p) \cosh(q_1 L_z) = \frac{P}{\cosh(q_2 L_y)} - C(L, p) \frac{q_2 v}{q_1 D_z} \sinh(q_1 L_z) \tanh(q_2 L_y)$$

$$\left[\frac{a_z v}{a_y D_y} \cosh(q_1 L_z) + \frac{q_2 v}{q_1 D_z} \sinh(q_1 L_z) \tanh(q_2 L_y) \right] C(L, p) = \frac{P}{\cosh(q_2 L_y)}$$

$$C(L, p) = \frac{P}{\cosh(q_2 L_y) \left[\frac{a_z v}{a_y D_y} \cosh(q_1 L_z) + \frac{q_2 v}{q_1 D_z} \sinh(q_1 L_z) \tanh(q_2 L_y) \right]}$$

comme $\cosh \times \tanh = \sinh$, on a :

$$C(L, p) = \frac{P}{\left[\frac{a_z v}{a_y D_y} \cosh(q_1 L_z) \cosh(q_2 L_y) + \frac{q_2 v}{q_1 D_z} \sinh(q_1 L_z) \sinh(q_2 L_y) \right]}$$

En remplaçant P :

$$C(L, p) = \frac{m}{D_y a_y \left[\frac{a_z v}{a_y D_y} \cosh(q_1 L_z) \cosh(q_2 L_y) + \frac{q_2 v}{q_1 D_z} \sinh(q_1 L_z) \sinh(q_2 L_y) \right]}$$

$$C(L, p) = \frac{m}{\left[a_z v \cosh(q_1 L_z) \cosh(q_2 L_y) + \frac{q_2 v D_y a_y}{q_1 D_z} \sinh(q_1 L_z) \sinh(q_2 L_y) \right]}$$

On pose :

$$J = \frac{q_2 D_y}{q_1 D_z} \quad A = \frac{a_z}{a_y}$$

$$C(L, p) = \frac{m}{[v a_y A \cosh(q_1 L_z) \cosh(q_2 L_y) + v a_y J \sinh(q_1 L_z) \sinh(q_2 L_y)]}$$

On pose aussi :

$$V = a_z v$$

$$C(L, p) = \frac{A}{V} \frac{m}{[A \cosh(q_1 L_z) \cosh(q_2 L_y) + J \sinh(q_1 L_z) \sinh(q_2 L_y)]}$$

En remarquant que :

$$\cosh(q_1 L_z) \cosh(q_2 L_y) = \frac{1}{2} [\cosh(q_1 L_z + q_2 L_y) + \cosh(q_1 L_z - q_2 L_y)]$$

$$\sinh(q_1 L_z) \sinh(q_2 L_y) = \frac{1}{2} [\cosh(q_1 L_z + q_2 L_y) - \cosh(q_1 L_z - q_2 L_y)]$$

On peut alors écrire :

$$C(L, p) = \frac{A}{V} \frac{m}{\frac{1}{2} [A \{\cosh(q_1 L_z + q_2 L_y) + \cosh(q_1 L_z - q_2 L_y)\} + J \{\cosh(q_1 L_z + q_2 L_y) - \cosh(q_1 L_z - q_2 L_y)\}]}$$

$$C(L, p) = \frac{2A}{V} \frac{m}{\{(A + J) \cosh(q_1 L_z + q_2 L_y) + (A - J) \cosh(q_1 L_z - q_2 L_y)\}}$$

L'utilisation des séries de McLaurin aux seconds termes conduit à :

$$\cosh(q_1 L_z + q_2 L_y) = 1 + \frac{(q_1 L_z + q_2 L_y)^2}{2} = 1 + \frac{1}{2} (q_1^2 L_z^2 + 2q_1 q_2 L_z L_y + q_2^2 L_y^2)$$

$$C(L, p) = \frac{2A}{V} \frac{m}{\left\{ (A + J) \left[1 + \frac{(q_1 L_z + q_2 L_y)^2}{2} \right] + (A - J) \left[1 + \frac{(q_1 L_z - q_2 L_y)^2}{2} \right] \right\}}$$

$$C(L, p) = \frac{2A}{V} \frac{m}{\left\{ (A + J) \left[1 + \frac{1}{2} (q_1^2 L_z^2 + 2q_1 q_2 L_z L_y + q_2^2 L_y^2) \right] + (A - J) \left[1 + \frac{1}{2} (q_1^2 L_z^2 - 2q_1 q_2 L_z L_y + q_2^2 L_y^2) \right] \right\}}$$

$$C(L, p) = \frac{2A}{V} \frac{m}{\left\{ 2A + \frac{1}{2} (A + J) (q_1^2 L_z^2 + 2q_1 q_2 L_z L_y + q_2^2 L_y^2) + \frac{1}{2} (A - J) (q_1^2 L_z^2 - 2q_1 q_2 L_z L_y + q_2^2 L_y^2) \right\}}$$

$$C(L, p) = \frac{2A}{V} \frac{m}{\left\{ 2A + \left(\frac{1}{2} A q_1^2 L_z^2 + A q_1 q_2 L_z L_y + \frac{1}{2} A q_2^2 L_y^2 + \frac{1}{2} J q_1^2 L_z^2 + J q_1 q_2 L_z L_y + \frac{1}{2} J q_2^2 L_y^2 \right) + \dots \right\}}$$

$$C(L, p) = \frac{2A}{V} \frac{m}{\left\{ 2A + A q_1^2 L_z^2 + A q_2^2 L_y^2 + 2J q_1 q_2 L_z L_y \right\}}$$

En utilisant les définitions des termes q_2^2 , q_1^2 , A et J :

$$q_2^2 = \frac{1}{D_y} \left[p + \frac{(p + k_2) k_r k_1}{p(p + k_r + k_2)} \right] \quad q_1^2 = \frac{p}{D_z}$$

$$J = \frac{q_2 D_y}{q_1 D_z} \quad A = \frac{a_z}{a_y}$$

$$C(L, p) = \frac{2A}{V} \frac{m}{\left\{ 2A + A q_1^2 L_z^2 + A q_2^2 L_y^2 + 2 \frac{D_y L_z L_y}{D_z} q_2^2 \right\}}$$

$$C(L, p) = \frac{2A}{V} \frac{m}{\left\{ \frac{2AD_z D_y}{D_z D_y} + \frac{AD_y L_z^2}{D_z D_y} p + \left[\frac{AD_z L_y^2 + 2D_y L_z L_y}{D_z D_y} \right] \left[\frac{p^2 (p + k_r + k_2) + (p + k_2) k_r k_1}{p(p + k_r + k_2)} \right] \right\}}$$

$$C(L, p) = \frac{2A}{V} \frac{m}{\left\{ \frac{4AD_z D_y p(p + k_r + k_2)}{2D_z D_y p(p + k_r + k_2)} + \frac{2AD_y L_z^2 p^3 (p + k_r + k_2)}{2D_z D_y p(p + k_r + k_2)} + \dots \right\}}$$

$$C(L, p) = \frac{2A}{V} \frac{m [2D_z D_y p (p + k_r + k_2)]}{\left\{ \begin{array}{l} 4AD_z D_y p (p + k_r + k_2) + 2AD_y L_y^2 p^2 (p + k_r + k_2) + \dots \\ \dots + [2AD_z L_y^2 + 4D_y L_z L_y] [p^2 (p + k_r + k_2) + (p + k_2) k_r k_1] \end{array} \right\}}$$

On pose :

$$\begin{aligned} W_1 &= 2AD_y L_y^2 + 2AD_z L_y^2 + 4D_y L_z L_y \\ X_1 &= 4AD_z D_y + 2AD_y L_y^2 (k_r + k_2) + 2AD_z L_y^2 (k_r + k_2) + 4D_y L_z L_y (k_r + k_2) \\ Y_1 &= 4AD_z D_y (k_r + k_2) + 2AD_z L_y^2 k_r k_1 + 4D_y L_z L_y k_r k_1 \\ Z_1 &= 2AD_z L_y^2 k_2 k_r k_1 + 4D_y L_z L_y k_2 k_r k_1 \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} C(L, p) &= \frac{2A}{V} \frac{m [2D_z D_y p (p + k_r + k_2)]}{\{W_1 p^3 + X_1 p^2 + Y_1 p + Z_1\}} \\ C(L, p) &= \frac{4AD_z D_y}{V} \frac{mp (p + k_r + k_2)}{\{W_1 p^3 + X_1 p^2 + Y_1 p + Z_1\}} \\ C(L, p) &= \frac{4AD_z D_y}{V} \frac{m [p^2 + (k_r + k_2) p]}{\{W_1 p^3 + X_1 p^2 + Y_1 p + Z_1\}} \\ X_2 &= \frac{X_1}{W_1} = \frac{4AD_z D_y}{2AD_y L_y^2 + 2AD_z L_y^2 + 4D_y L_z L_y} + (k_r + k_2) \\ Y_2 &= \frac{Y_1}{W_1} = \frac{4AD_z D_y (k_r + k_2) + (2AD_z L_y^2 + 4D_y L_z L_y) k_r k_1}{2AD_y L_y^2 + 2AD_z L_y^2 + 4D_y L_z L_y} \\ Z_2 &= \frac{Z_1}{W_1} = \frac{(2AD_z L_y^2 + 4D_y L_z L_y) k_2 k_r k_1}{2AD_y L_y^2 + 2AD_z L_y^2 + 4D_y L_z L_y} \\ C(l', p) &= \frac{4AD_z D_y}{V W_1} \frac{m [p^2 + (k_r + k_2) p]}{\{p^3 + X_2 p^2 + Y_2 p + Z_2\}} \end{aligned}$$

L'utilisation des définitions de α_1 , α_2 , V_1 , V_2 et k :

$$\alpha_1 = \frac{2D_z}{L_y^2} \quad \alpha_2 = \frac{2D_y}{L_y^2} \quad V_2 = a_y L_y \quad V_1 = a_z L_z \quad k = k_r + k_2$$

On pose aussi :

$$Q = \frac{2V_2}{V_1} = \frac{2a_y L_y}{a_z L_z}$$

$$\begin{aligned} X_2 &= \frac{4AD_z D_y}{AL_y^2 L_y^2 \left(\frac{2D_y}{L_y^2} + \frac{2D_z}{L_z^2} + \frac{4D_y}{AL_z L_y} \right)} + (k_r + k_2) = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_2 Q)} + k \\ Y_2 &= \frac{4AD_z D_y (k_r + k_2) + (2AD_z L_y^2 + 4D_y L_z L_y) k_r k_1}{AL_y^2 L_y^2 \left(\frac{2D_y}{L_y^2} + \frac{2D_z}{L_z^2} + \frac{4D_y}{AL_z L_y} \right)} = \frac{\alpha_1 \alpha_2 k + (\alpha_1 + \alpha_2 Q) k_r k_1}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_2 Q)} \\ Z_2 &= \frac{(2AD_z L_y^2 + 4D_y L_z L_y) k_2 k_r k_1}{AL_y^2 L_y^2 \left(\frac{2D_y}{L_y^2} + \frac{2D_z}{L_z^2} + \frac{4D_y}{AL_z L_y} \right)} = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 Q) k_2 k_r k_1}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_2 Q)} \\ C(L, p) &= \frac{\alpha_1 \alpha_2}{V (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_2 Q)} \frac{m [p^2 + (k_r + k_2) p]}{\{p^3 + X_2 p^2 + Y_2 p + Z_2\}} \end{aligned}$$

d'où :

$$\boxed{\begin{aligned} X_2 &= \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_2 Q)} + k \\ Y_2 &= \frac{\alpha_1 \alpha_2 k + (\alpha_1 + \alpha_2 Q) k_r k_1}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_2 Q)} \\ Z_2 &= \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 Q) k_2 k_r k_1}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_2 Q)} \end{aligned}}$$

Le polynôme au dénominateur donné par: $p^3 + X_2p^2 + Y_2p + Z_2$ possède 3 racines notées B_1 , B_2 et B_3 . Ceci permet d'écrire que :

$$p^3 + X_2p^2 + Y_2p + Z_2 = (p - B_1)(p - B_2)(p - B_3)$$

Selon le théorème de Viète, les racines sont reliées aux coefficients X_2 , Y_2 et Z_2 par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} B_1 + B_2 + B_3 &= -X_2 \\ B_1B_2 + B_1B_3 + B_2B_3 &= Y_2 \\ B_1B_2B_3 &= -Z_2 \end{aligned}$$

On a donc finalement la relation :

$$C(L, p) = G \frac{p^2 + kp}{(p - B_1)(p - B_2)(p - B_3)}$$

en posant :

$$G = \frac{\alpha_1 \alpha_2 m}{V(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_2 Q)}$$

Si on considère que la hauteur H des pics formés par l'inversion du flux est proportionnelle à la concentration $c(L, t)$ suivant la relation :

$$H^{1/M} = gc(L, t) = \sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t)$$

où M est le coefficient de réponse du détecteur (=1 pour un FID) et g une constante de proportionnalité. L'inverse de la transformée de Laplace selon p conduit à la relation :

$$c(L, t) = G [A_1^0 \exp(B_1 t) + A_2^0 \exp(B_2 t) + A_3^0 \exp(B_3 t)] = G \sum_{i=1}^3 A_i^0 \exp(B_i t)$$

$$c(L, t) = G \sum_{i=1}^3 A_i^0 \exp(B_i t)$$

selon le tableau suivant :

Fonction	Transformée de Laplace
$\exp(Bt)$	$\frac{1}{p - B}$

On peut donc écrire la relation suivante :

$$H^{1/M} = \sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t) = gG \sum_{i=1}^3 A_i^0 \exp(B_i t)$$

Pour obtenir les valeurs de A_1^0 , A_2^0 et A_3^0 , il faut utiliser la décomposition en pôles simples :

$$C(L, p) = G \frac{p^2 + kp}{(p - B_1)(p - B_2)(p - B_3)} = G \left[\frac{A_1^0}{p - B_1} + \frac{A_2^0}{p - B_2} + \frac{A_3^0}{p - B_3} \right]$$

en multipliant par $p - B_1$, on a :

$$\frac{p^2 + kp}{(p - B_2)(p - B_3)} = A_1^0 + \frac{A_2^0(p - B_1)}{p - B_2} + \frac{A_3^0(p - B_1)}{p - B_3}$$

on attribue à p la valeur B_1 et on effectue les mêmes opérations pour A_2^0 et A_3^0 d'où :

$$\begin{aligned} A_1^0 &= \frac{B_1^2 + kB_1}{(B_1 - B_2)(B_1 - B_3)} \\ A_2^0 &= \frac{B_2^2 + kB_2}{(B_2 - B_1)(B_2 - B_3)} \\ A_3^0 &= \frac{B_3^2 + kB_3}{(B_3 - B_1)(B_3 - B_2)} \end{aligned}$$

2 Détermination des paramètres

2.1 Constantes de vitesse k_r , k_1 , k_2 et coefficient de diffusion effectif D_y

En utilisant la relation principale donnant la hauteur des pics en fonction du temps :

$$H^{1/M} = \sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t) = gG \sum_{i=1}^3 A_i^0 \exp(B_i t)$$

On remarque que le ratio de deux A_i^0 est équivalent au ratio de deux A_i déterminés par régression de la courbe. On peut donc écrire que :

$$\frac{A_2^0 (B_2 - B_1) (B_2 - B_3)}{A_1^0 (B_1 - B_2) (B_1 - B_3)} = \frac{B_2^2 + kB_2}{B_1^2 + kB_1} = A_{21}$$

et

$$\frac{A_3^0 (B_3 - B_1) (B_3 - B_2)}{A_1^0 (B_1 - B_2) (B_1 - B_3)} = \frac{B_3^2 + kB_3}{B_1^2 + kB_1} = A_{31}$$

Ces relations permettent d'obtenir k de deux façons différentes avec :

$$B_2^2 + kB_2 = A_{21}B_1^2 + A_{21}kB_1$$

$$kB_2 - A_{21}kB_1 = A_{21}B_1^2 - B_2^2$$

$$\boxed{\begin{aligned} k_{21} &= \frac{A_{21}B_1^2 - B_2^2}{B_2 - A_{21}B_1} \\ k_{31} &= \frac{A_{31}B_1^2 - B_3^2}{B_3 - A_{31}B_1} \\ k &= \frac{1}{2}(k_{21} + k_{31}) \end{aligned}}$$

La valeur de α_1 est connue à partir de D_2 obtenue précédemment :

$$\boxed{\alpha_1 = \frac{2D_2}{L_z^2}}$$

De même pour :

$$\boxed{Q = \frac{2V_2}{V_1} = \frac{2a_y L_y}{a_z L_z}}$$

On peut donc obtenir la valeur α_2 à partir de :

$$X_2 = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_2 Q)} + k$$

$$\frac{\alpha_1 \alpha_2}{X_2 - k} = \alpha_1 + (1 + Q) \alpha_2$$

$$\left[\frac{\alpha_1}{X_2 - k} - (1 + Q) \right] \alpha_2 = \alpha_1$$

$$\boxed{\frac{1}{\alpha_2} = \frac{1}{X_2 - k} - \frac{1 + Q}{\alpha_1}}$$

ce qui permet d'accéder à la valeur du coefficient de diffusion effectif D_y avec :

$$\boxed{D_y = \frac{\alpha_2 L_y^2}{2}}$$

La valeur de $k_2 k_r k_1$ est calculée à partir de Z_2 avec :

$$Z_2 = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 Q)}{[\alpha_1 + (1 + Q) \alpha_2]} k_2 k_r k_1$$

$$k_2 k_r k_1 = \frac{Z_2 [\alpha_1 + (1+Q) \alpha_2]}{\alpha_1 + \alpha_2 Q}$$

La valeur de $k_r k_1$ est le résultat du calcul avec Y_2 :

$$Y_2 = \frac{\alpha_1 \alpha_2 r + (\alpha_1 + \alpha_2 Q) k_r k_1}{\alpha_1 + (1+Q) \alpha_2}$$

$$k_r k_1 = \frac{[\alpha_1 + (1+Q) \alpha_2] Y_2 - \alpha_1 \alpha_2 k}{\alpha_1 + \alpha_2 Q}$$

d'où la valeur de k_2 :

$$k_2 = \frac{k_2 k_r k_1}{k_r k_1}$$

et k_r :

$$k_r = k - k_2$$

quant à la valeur de k_1 :

$$k_1 = \frac{k_r k_1}{k_r}$$

3 Isotherme expérimentale

3.1 Définitions

La détermination de l'isotherme expérimentale repose sur les définitions des pics formés par l'inversion du flux et de l'isotherme d'adsorption locale. On peut adopter la définition suivante de l'isotherme généralisée :

$$\Theta(p, T) = \int_0^{\infty} \theta(p, T, \epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

où p est la pression, T la température. $\theta(p, T, \epsilon)$ est l'isotherme locale et $f(\epsilon)$ la fonction densité de probabilité pour les énergies d'adsorption.

L'isotherme locale homogène peut être décrite par le modèle empirique de Jovanovic telle que :

$$\theta(p, T, \epsilon) = 1 - \exp(-K p_a)$$

$$K = K_0(T) \exp\left(\frac{\epsilon}{RT}\right)$$

Cette isotherme suit l'évolution de l'isotherme de Langmuir pour la gamme moyenne de pression et l'évolution de la loi de Henry à basse pression. Toutefois, contrairement à l'isotherme de Langmuir, les calculs sont simplifiés par l'utilisation de cette relation. La constante $K_0(T)$ est décrite par la mécanique statistique comme le quotient de la longueur d'onde de de Broglie Λ par l'énergie réduite $k_b T$ telle que :

$$K_0(T) = \frac{\Lambda^3}{k_b T} \cdot \frac{v_s(T)}{b_g(T)}$$

$v_s(T)$ est la fonction de partition des molécules adsorbées sur tous les micro-états. $b_g(T)$ est la fonction de partition pour les rotations et vibrations de la molécule en phase gaz. Si les températures considérées sont faibles, on peut approximer le ratio v_s/b_g à l'unité.

Afin d'obtenir une valeur de K_0 en $\text{cm}^3 \text{J}^{-1}$ et en fonction d'une masse molaire M en g.mol^{-1} et d'une température T en K, la relation précédente est réécrite en introduisant le nombre d'Avogadro N_a ($6,022141.10^{23} \text{ mol}^{-1}$) :

$$\Lambda^3 = \frac{h^3}{(2\pi m k_b T)^{3/2}} = \frac{h^3 N_a^{3/2}}{(2\pi \times 10^{-3} k_b M T)^{3/2}}$$

où h est la constante de Planck ($6,626068.10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$), m la masse du composé (kg), k_b la constante de Boltzmann ($1,3806503.10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$).

$$K_0(T) = \frac{\Lambda^3}{k_b T} = \frac{10^6 N_a^{3/2} h^3}{(2\pi \times 10^{-3})^{3/2} k_b^{5/2}} \cdot \frac{1}{M^{3/2} T^{5/2}} = 379,2288 \cdot \frac{1}{M^{3/2} T^{5/2}}$$

3.2 Couverture de surface θ et variation en fonction du temps $\partial\theta/\partial t$

En utilisant ces définitions, on peut écrire :

$$\theta(p, T, \epsilon) = 1 - \exp(-K p_a)$$

Si on considère le polluant comme un gaz parfait, la pression partielle p_a peut être reliée à la concentration c_y en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$p_a = RT c_y$$

d'où la couverture de surface θ_t (fonction du temps t):

$$\theta = 1 - \exp(-K RT c_y)$$

Par définition, la valeur de θ peut être aussi obtenue par :

$$\theta = \frac{c_s^*}{c_{smaz}^*}$$

En dérivant en fonction du temps, on obtient :

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{1}{c_{smaz}^{*2}} \left[c_{smaz}^* \frac{\partial c_s^*}{\partial t} - c_s^* \frac{\partial c_{smaz}^*}{\partial t} \right]$$

3.3 Capacité à la monocouche c_{smaz}^* et variation en fonction du temps $\partial c_{smaz}^*/\partial t$

L'isotherme locale s'écrit aussi comme :

$$\theta = \frac{c_s^*}{c_{smaz}^*}$$

où c_{smaz}^* est la capacité à la monocouche et c_s^* la quantité adsorbée.

$$\theta = \frac{c_s^*}{c_{smaz}^*} = 1 - \exp(-K RT c_y)$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial c_y} = \frac{1}{c_{smaz}^*} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} = K RT \exp(-K RT c_y) = K RT \frac{c_{smaz}^* - c_s^*}{c_{smaz}^*}$$

d'où :

$$c_{smaz}^* = c_s^* + \frac{1}{K RT} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}$$

c_{smaz}^* a pour unité : mol g^{-1} .

La dérivée temporelle prend la forme :

$$\frac{\partial c_{smaz}^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[c_s^* + \frac{1}{K RT} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} \right]$$

soit :

$$\frac{\partial c_{smaz}^*}{\partial t} = \frac{\partial c_s^*}{\partial t} + \frac{1}{(K RT)^2} \left[K RT \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y \partial t} - \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} \frac{\partial (K RT)}{\partial t} \right]$$

L'unité de cette dérivée est : mol $g^{-1} s^{-1}$.

3.4 Energie d'adsorption locale ϵ et variation en fonction du temps $\partial\epsilon/\partial t$

La valeur de l'énergie d'adsorption ϵ peut être obtenue à partir :

$$K = K_0(T) \exp\left(\frac{\epsilon}{RT}\right)$$

$$\ln(K) = \ln(K_0) + \frac{\epsilon}{RT}$$

$$\boxed{\epsilon = RT \ln\left(\frac{K}{K_0}\right)}$$

K_0 ayant pour unité $\text{cm}^3 \text{J}^{-1}$, le rapport K/K_0 est donc sans dimension. L'unité de ϵ est alors celle de RT c'est-à-dire J mol^{-1} .

La variation en fonction du temps est alors donnée par :

$$\frac{\partial\epsilon}{\partial t} = RT \frac{K_0}{K} \left(\frac{1}{K_0} \frac{\partial K}{\partial t} \right)$$

$$\boxed{\frac{\partial\epsilon}{\partial t} = \frac{RT}{K} \frac{\partial K}{\partial t}}$$

et a pour unité : $\text{J mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

3.5 Fonction densité de probabilité pour l'énergie d'adsorption $f(\epsilon, t)$ et fonction modifiée $\phi(\epsilon, t)$

La fonction densité de probabilité de l'isotherme globale $f(\epsilon, t)$ (unité: $\text{mol}^2 \text{J}^{-1} \text{g}^{-1}$) décrit la distribution de l'énergie d'adsorption. Cette fonction est définie comme la dérivée du nombre de sites d'adsorption par rapport à l'énergie d'adsorption : comme le nombre de site et l'énergie sont liés au temps, on peut alors poser :

$$\boxed{f(\epsilon, t) = \frac{\partial c_{smax}^*}{\partial \epsilon} = \frac{\frac{\partial c_{smax}^*}{\partial t}}{\frac{\partial \epsilon}{\partial t}}}$$

Pour chaque dérivée, on peut utiliser les définitions suivantes :

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = RT \frac{1}{K RT} \frac{\partial (K RT)}{\partial t}$$

$$\frac{\partial c_{smax}^*}{\partial t} = \frac{\partial c_s^*}{\partial t} + \frac{1}{K RT} \frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y \partial t} - \frac{1}{(K RT)^2} \frac{\partial (K RT)}{\partial t} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}$$

d'où :

$$f(\epsilon) = \frac{\frac{\partial c_s^*}{\partial t} + \frac{1}{K RT} \frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y \partial t} - \frac{1}{(K RT)^2} \frac{\partial (K RT)}{\partial t} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}}{RT \frac{1}{K RT} \frac{\partial (K RT)}{\partial t}}$$

$$f(\epsilon) = \frac{K RT \left[\frac{\partial c_s^*}{\partial t} + \frac{1}{K RT} \frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y \partial t} - \frac{1}{(K RT)^2} \frac{\partial (K RT)}{\partial t} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} \right]}{RT \frac{\partial (K RT)}{\partial t}}$$

$$\boxed{f(\epsilon) = \frac{1}{RT} \left[\frac{K RT \frac{\partial c_s^*}{\partial t} + \frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y \partial t}}{\frac{\partial (K RT)}{\partial t}} - \frac{1}{K RT} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} \right]}$$

Cette expression est fonction de deux paramètres indépendants ϵ et t . t est seulement un paramètre structural. Toutefois, la combinaison de $f(\epsilon, t)$ avec θ_t et c_{smax}^* permet une meilleure approximation de la véritable distribution énergétique :

$$\phi(\epsilon, t) = \frac{\theta}{c_{smax}^*} f(\epsilon, t)$$

$\phi(\epsilon, t)$ a pour unité : mol J⁻¹.

Cette relation vérifie en effet la normalisation à l'unité telle que :

$$\int_{t_1}^{t_2} \phi(\epsilon, t) dt = 1$$

où t_1 et t_2 sont les limites temporelles inférieures et supérieures de l'expérience.

3.6 Calcul des paramètres nécessaires

Afin d'obtenir les grandeurs physicochimiques caractéristiques, un certain nombre de paramètre sont nécessaires et doivent être obtenus à partir de la relation suivante :

$$H^{1/M} = \sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t)$$

Ces paramètres sont : c_y et $\frac{\partial c_y}{\partial t}$; KRT et $\frac{\partial(KRT)}{\partial t}$; c_s^* et $\frac{\partial c_s^*}{\partial t}$; $\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}$ et $\frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y \partial t}$.

3.6.1 Calcul de c_y et $\partial c_y / \partial t$

Si l'isotherme locale est définie à la position $x = L$, la concentration mesurée à cette position dépend de la concentration en polluant à $y = 0$ par la transformée de Laplace:

$$C_y(0) = C(L, p) \frac{v}{q_1 D_z} \sinh(q_1 L_z)$$

En utilisant la série de McLaurin au second terme, on a :

$$C_y(0) = C(L, p) \frac{v}{q_1 D_z} q_1 L_z = C(L, p) \frac{v L_z}{D_z}$$

La transformée de Laplace inverse conduit à:

$$c_y(0, t) = \frac{v L_z}{D_z} c(L, t)$$

ou encore, en remplaçant $c(L, t)$:

$$c_y(0, t) = \frac{v L_z}{g D_z} \sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t)$$

Compte tenu des unités des divers paramètres l'unité de c_y est mol cm⁻³. La dérivée prend alors la forme :

$$\frac{\partial c_y}{\partial t} = \frac{v L_z}{g D_z} \sum_{i=1}^3 A_i B_i \exp(B_i t)$$

et a pour unité mol cm⁻³ s⁻¹.

3.6.2 Calcul de c_s^* et $\partial c_s^* / \partial t$

L'utilisation de la définition de l'isotherme locale conduit, après intégration, la concentration adsorbée c_s^* :

$$c_s^* = \frac{a_y}{a_x} k_1 \int_0^t c_y(\tau, y) d\tau$$

conduit, avec la définition précédente de c_y , à :

$$c_s^* = \frac{a_y k_1}{a_s} \frac{vL_z}{gD_z} \int_0^t \left[\sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i \tau) \right] d\tau$$

$$c_s^* = \frac{a_y k_1}{a_s} \frac{vL_z}{gD_z} \left[\sum_{i=1}^3 \frac{A_i}{B_i} \exp(B_i \tau) \right]_0^t$$

$$c_s^* = \frac{a_y k_1}{a_s} \frac{vL_z}{gD_z} \sum_{i=1}^3 \frac{A_i}{B_i} [\exp(B_i t) - 1]$$

L'unité de c_s est mol g^{-1} .
La dérivée prend alors la forme :

$$\frac{\partial c_s^*}{\partial t} = \frac{a_y k_1}{a_s} \frac{vL_z}{gD_z} \sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t)$$

et a pour unité $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$.

3.6.3 Calcul de KRT et $\theta(KRT)/\theta t$

En utilisant la définition de l'isotherme et de la couverture θ , on a :

$$\theta = \frac{c_s^*}{c_{smax}^*} = 1 - \exp(-KRT c_y)$$

La dérivée première (sur c_y) de cette expression, en considérant c_{smax}^* et KRT comme constant sur l'ensemble des sites, conduit à :

$$\frac{\partial \theta}{\partial c_y} = \frac{1}{c_{smax}^*} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} = KRT \exp(-KRT c_y)$$

or

$$\exp(-KRT c_y) = \frac{c_{smax}^* - c_s^*}{c_{smax}^*}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial c_y} = \frac{1}{c_{smax}^*} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} = KRT \frac{c_{smax}^* - c_s^*}{c_{smax}^*}$$

De même, pour la dérivée seconde :

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial c_y^2} = \frac{1}{c_{smax}^*} \frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y^2} = -(KRT)^2 \frac{c_{smax}^* - c_s^*}{c_{smax}^*}$$

En réunissant ces dérivées, on peut obtenir :

$$KRT = \frac{-\frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y^2}}{\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}}$$

Or les expressions analytiques des deux dérivées sont connues.
Pour la dérivée seconde, on écrit :

$$\frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y^2} = \frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y \partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} \right)$$

soit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c_x^*}{\partial c_y} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{a_y k_1 \sum_{t=1}^3 A_t \exp(B_t t)}{\sum_{t=1}^3 A_t B_t \exp(B_t t)} \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c_x^*}{\partial c_y} \right) = \frac{a_y k_1}{a_s} \left\{ 1 - \frac{\left[\sum_{t=1}^3 A_t \exp(B_t t) \right] \left[\sum_{t=1}^3 A_t B_t^2 \exp(B_t t) \right]}{\left[\sum_{t=1}^3 A_t B_t \exp(B_t t) \right]^2} \right\}$$

et finalement :

$$\frac{\partial^2 c_x^*}{\partial c_y^2} = \frac{a_y k_1}{a_s} \frac{gD_z}{vL_z} \left\{ \frac{1}{\sum_{t=1}^3 A_t B_t \exp(B_t t)} - \frac{\left[\sum_{t=1}^3 A_t \exp(B_t t) \right] \left[\sum_{t=1}^3 A_t B_t^2 \exp(B_t t) \right]}{\left[\sum_{t=1}^3 A_t B_t \exp(B_t t) \right]^3} \right\}$$

Ces expressions permettent de remonter à la valeur de KRT selon :

$$KRT = \frac{-\frac{\partial^2 c_x^*}{\partial c_y^2}}{\frac{\partial c_x^*}{\partial c_y}} = \frac{-\frac{a_y k_1}{a_s} \frac{gD_z}{vL_z} \left\{ \frac{1}{\sum_{t=1}^3 A_t B_t \exp(B_t t)} - \frac{\left[\sum_{t=1}^3 A_t \exp(B_t t) \right] \left[\sum_{t=1}^3 A_t B_t^2 \exp(B_t t) \right]}{\left[\sum_{t=1}^3 A_t B_t \exp(B_t t) \right]^3} \right\}}{\frac{a_y k_1}{a_s} \frac{\sum_{t=1}^3 A_t \exp(B_t t)}{\sum_{t=1}^3 A_t B_t \exp(B_t t)}}$$

$$KRT = -\frac{gD_z}{vL_z} \left\{ \frac{\sum_{t=1}^3 A_t B_t \exp(B_t t)}{\left[\sum_{t=1}^3 A_t \exp(B_t t) \right] \left[\sum_{t=1}^3 A_t B_t \exp(B_t t) \right]} - \dots \right.$$

$$\left. \dots - \frac{\left[\sum_{t=1}^3 A_t B_t \exp(B_t t) \right] \left[\sum_{t=1}^3 A_t \exp(B_t t) \right] \left[\sum_{t=1}^3 A_t B_t^2 \exp(B_t t) \right]}{\left[\sum_{t=1}^3 A_t \exp(B_t t) \right] \left[\sum_{t=1}^3 A_t B_t \exp(B_t t) \right]^3} \right\}$$

$$KRT = \frac{gD_z}{vL_z} \left\{ \frac{\sum_{t=1}^3 A_t B_t^2 \exp(B_t t)}{\left[\sum_{t=1}^3 A_t B_t \exp(B_t t) \right]^2} - \frac{1}{\sum_{t=1}^3 A_t \exp(B_t t)} \right\}$$

L'unité de KRT équivaut à $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ étant donnée les unités de c_x et c_y .

La valeur de la dérivée de KRT par rapport au temps ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) est exprimée à partir de :

$$\frac{\partial (KRT)}{\partial t} = \frac{gD_z}{vL_z} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\sum_{t=1}^3 A_t B_t^2 \exp(B_t t)}{\left[\sum_{t=1}^3 A_t B_t \exp(B_t t) \right]^2} - \frac{1}{\sum_{t=1}^3 A_t \exp(B_t t)} \right\}$$

$$\frac{\partial(KRT)}{\partial t} = \frac{gD_z}{vL_z} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^3 A_i B_i^2 \exp(B_i t)}{\left[\sum_{i=1}^3 A_i B_i \exp(B_i t) \right]^2} \right\} - \frac{gD_z}{vL_z} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{\sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t)} \right]$$

$$\frac{\partial(KRT)}{\partial t} = \frac{gD_z}{vL_z} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^3 A_i B_i^3 \exp(B_i t)}{\left[\sum_{i=1}^3 A_i B_i \exp(B_i t) \right]^2} + \frac{\sum_{i=1}^3 A_i B_i \exp(B_i t)}{\left[\sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t) \right]^2} - \frac{2 \left[\sum_{i=1}^3 A_i B_i^2 \exp(B_i t) \right]^2}{\left[\sum_{i=1}^3 A_i B_i \exp(B_i t) \right]^3} \right\}$$

La valeur de la constante de Langmuir K (en $\text{cm}^3 \text{J}^{-1}$) est seule requise dans les paramètres physicochimiques, il faut donc convertir la valeur de KRT . Il en va de même pour la dérivée :

$$K = \frac{KRT}{RT} \quad \frac{\partial K}{\partial t} = \frac{1}{RT} \frac{\partial(KRT)}{\partial t}$$

La valeur de RT est donnée en J mol^{-1} à partir de $R = 8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

La dérivée a pour unité : $\text{cm}^3 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1}$.

3.6.4 Calcul de $\partial c_s^*/\partial c_y$ et $\partial^2 c_s^*/\partial c_y \partial t$

$$\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} = \frac{\frac{\partial c_s^*}{\partial t}}{\frac{\partial c_y}{\partial t}} = \frac{\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{a_y k_1 vL_z}{a_s gD_z} \sum_{i=1}^3 \frac{A_i}{B_i} [\exp(B_i t) - 1] \right\}}{\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{vL_z}{gD_z} \sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t) \right\}}$$

$$\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} = \frac{a_y k_1}{a_s} \frac{\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \sum_{i=1}^3 \frac{A_i}{B_i} [\exp(B_i t) - 1] \right\}}{\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t) \right\}} = \frac{a_y k_1}{a_s} \frac{\sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t)}{\sum_{i=1}^3 A_i B_i \exp(B_i t)}$$

$$\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} = \frac{a_y k_1}{a_s} \frac{\sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t)}{\sum_{i=1}^3 A_i B_i \exp(B_i t)}$$

Cette dérivée a pour unité : $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

La calcul de la dérivée par rapport au temps conduit à :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{a_y k_1 \sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t)}{\sum_{i=1}^3 A_i B_i \exp(B_i t)} \right]$$

$$\frac{\partial^2 c_s^*}{\partial c_y \partial t} = \frac{a_y k_1}{a_s} \left\{ 1 - \frac{\left[\sum_{i=1}^3 A_i \exp(B_i t) \right] \left[\sum_{i=1}^3 A_i B_i^2 \exp(B_i t) \right]}{\left[\sum_{i=1}^3 A_i B_i \exp(B_i t) \right]^2} \right\}$$

et a pour unité : $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$.

4 Valeurs de la constante de proportionnalité g

La valeur de la constante de proportionnalité g entre la hauteur des pics H (en volts) et la concentration $c(L, t)$ peut être déterminée pour un adsorbé donné par l'expérience avec un tube vide. Si m est la quantité (mol) de polluant introduit dans le tube vide alors les coefficients obtenus sont de la forme A'_i et B'_i :

$$g'm = g' \int_0^m dm = g' \int_0^\infty cdV = g'V \int_0^\infty cdt = V \int_0^\infty H^{1/M} dt$$

On peut aussi écrire :

$$\int_0^\infty H^{1/M} dt = - \sum_{i=1}^4 \frac{A'_i}{B'_i}$$

d'où finalement :

$$g' = \left| \frac{V}{m} \sum_{i=1}^4 \frac{A'_i}{B'_i} \right|$$

g' a alors pour unité : $V \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$ avec V en $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$, A'_i en V et B'_i en s^{-1} .

La fraction de polluant irréversiblement adsorbée peut être calculée en faisant le ratio g'/g . Généralement, l'isotherme est réversible, il vaut mieux alors utiliser la valeur de g déterminée avec les coefficient A_i et B_i .

5 Calcul du coefficient de diffusion surfacique D_{surf}

Le coefficient de diffusion peut être divisé en deux parties: (i) description de la diffusion en volume dans le grain et (ii) la diffusion en surface. L'expression prend alors la forme suivante:

$$D = D_{bulk} + D_{surf} \frac{\partial \theta}{\partial p_a}$$

La pression p_a représente la concentration en adsorbé dans la phase gaz et la couverture θ représente la concentration en adsorbé en surface.

Le coefficient de diffusion total D doit être égal au coefficient de diffusion dans la phase gaz sans le solide D_z corrigé de la porosité ε selon le modèle des pores aléatoires ce qui conduit à :

$$D = D_z \varepsilon^2$$

Le coefficient de diffusion en volume D_{bulk} correspond, quant à lui, au coefficient de diffusion de l'adsorbé au sein du lit catalytique D_y .

En reprenant la définition de l'isotherme de Jovanovic, la dérivée partielle peut s'exprimer selon :

$$\theta = 1 - \exp(-K p_a)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial p_a} = K \exp(-K p_a) = K (1 - \theta)$$

avec la définition de la constante de Langmuir K , on obtient :

$$\frac{\partial \theta}{\partial p_a} = K_0 (1 - \theta) \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right)$$

Finalement, la valeur du coefficient de diffusion surfacique D_{surf} ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) est donnée par :

$$D = D_{bulk} + D_{surf} \frac{\partial \theta}{\partial p_a}$$

$$D_z \varepsilon^2 = D_y + D_{surf} K_0 (1 - \theta) \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right)$$

$$D_{surf} = \frac{D_z \varepsilon^2 - D_y}{K (1 - \theta)} = \frac{D_z \varepsilon^2 - D_y}{K_0 (1 - \theta)} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right)$$

6 Calcul des interactions moléculaires latérales β

La constante de Langmuir K contenant déjà l'énergie d'interaction adsorbat / adsorbant peut être modifiée pour tenir compte des interactions latérales. On peut écrire :

$$K' = K_0 \exp\left(\frac{\epsilon}{RT} + \beta\theta\right) = K \exp(\beta\theta)$$

où β est une variable adimensionnelle donnée par :

$$\beta = \frac{z\omega}{RT}$$

z est le nombre de voisins pour chaque site d'adsorption et ω l'énergie d'interaction latérale. La valeur de $z\omega\theta$ peut donc être vue comme l'excès d'énergie associée à la présence d'interactions latérales.

En reportant ces valeurs dans l'équation de l'isotherme de Jovanović, on obtient :

$$\theta = 1 - \exp(-K'p_a)$$

$$\theta = 1 - \exp[-K p_a \exp(\beta\theta)]$$

En considérant le gaz comme parfait et de la même façon que précédemment, on peut modifier la relation pour faire apparaître la concentration en phase gaz c_y :

$$\theta = 1 - \exp[-K RT c_y \exp(\beta\theta)]$$

Le calcul de la dérivée partielle se développe suivant :

$$\frac{\partial\theta}{\partial c_y} = \frac{\partial}{\partial c_y} \{1 - \exp[-K RT c_y \exp(\beta\theta)]\}$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial c_y} = \frac{\partial}{\partial c_y} [K RT c_y \exp(\beta\theta)] \exp[-K RT c_y \exp(\beta\theta)]$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial c_y} = \left[K RT \exp(\beta\theta) + K RT c_y \beta \frac{\partial\theta}{\partial c_y} \exp(\beta\theta) \right] \exp[-K RT c_y \exp(\beta\theta)]$$

En regroupant les dérivées partielles :

$$\{1 - K RT c_y \beta \exp(\beta\theta) \exp[-K RT c_y \exp(\beta\theta)]\} \frac{\partial\theta}{\partial c_y} = K RT \exp(\beta\theta) \exp[-K RT c_y \exp(\beta\theta)]$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial c_y} = \frac{K RT \exp(\beta\theta) \exp[-K RT c_y \exp(\beta\theta)]}{1 - K RT c_y \beta \exp(\beta\theta) \exp[-K RT c_y \exp(\beta\theta)]}$$

Sur une surface nue, c'est-à-dire avec $\theta = 0$, on peut simplifier l'expression grâce à $\exp(\beta\theta) = 1$:

$$\frac{\partial\theta}{\partial c_y} = \frac{K RT \exp(-K RT c_y)}{1 - K RT c_y \beta \exp(-K RT c_y)}$$

Cette simplification permet d'obtenir une valeur approchée des interactions latérales β telle que :

$$[1 - K RT c_y \beta \exp(-K RT c_y)] \frac{\partial\theta}{\partial c_y} = K RT \exp(-K RT c_y)$$

$$\frac{1 - K RT c_y \beta \exp(-K RT c_y)}{K RT \exp(-K RT c_y)} = \frac{1}{\frac{\partial\theta}{\partial c_y}}$$

$$\frac{\exp(K RT c_y)}{K RT} - c_y \beta = \frac{1}{\frac{\partial\theta}{\partial c_y}}$$

En utilisant le fait que :

$$\frac{\partial\theta}{\partial c_y} = \frac{1}{c_{smaz}^*} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y} \quad c_{smaz}^* = c_s^* + \frac{1}{K RT} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}$$

$$\frac{1}{\frac{\partial \theta}{\partial c_y}} = \frac{c_{smax}^*}{\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}} = \frac{c_s^* + \frac{1}{KRT} \frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}}{\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}}$$

$$\frac{1}{\frac{\partial \theta}{\partial c_y}} = \frac{c_s^*}{\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}} + \frac{1}{KRT}$$

finalemt, on obtient pour β :

$$\frac{\exp(KRTc_y)}{KRT} - c_y\beta = \frac{c_s^*}{\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}} + \frac{1}{KRT}$$

$$\beta = \frac{1}{c_y} \left[\frac{\exp(KRTc_y) - 1}{KRT} - \frac{c_s^*}{\frac{\partial c_s^*}{\partial c_y}} \right]$$

Une seconde approximation de β peut être obtenue en corrigeant la valeur de KRT avec la valeur de β à $\theta = 0$. En effet, on a par définition :

$$K'RT = KRT \exp(\beta\theta)$$

Cette approximation peut être répétée jusqu'à ce que la nouvelle valeur de β ne diffère que faiblement de la précédente.

7 Nomenclature

a_0	section de la colonne du lit catalytique (cm ²)
a_s	quantité d'adsorbant par unité de longueur du lit (g cm ⁻¹)
a_y	section de l'espace vide dans la région y (cm ²)
A_t	coefficient pré-exponentiel (V)
$b_g(T)$	fonction de partition pour les vibrations-rotations de la molécule en phase gazeuse
B_t	coefficient temporel (s ⁻¹)
$c(L, t)$	concentration en phase gazeuse de l'échantillon mesurée à la position $x = L$ (mol cm ⁻³)
c_s^*	concentration adsorbée à l'équilibre à l'instant t (mol g ⁻¹)
c_{smax}^*	capacité locale à la monocouche (mol g ⁻¹)
c_y	concentration en phase gazeuse de l'échantillon mesurée sur la région y et au temps t (mol cm ⁻³)
c_z	concentration en phase gazeuse de l'échantillon mesurée sur la région z et au temps t (mol cm ⁻³)
D_{surf}	coefficient de diffusion surfacique de l'adsorbat (cm ² s ⁻¹)
D_y	coefficient de diffusion de l'adsorbat en phase gaz dans la région y (cm ² s ⁻¹)
D_z	coefficient de diffusion de l'adsorbat dans le gaz porteur (cm ² s ⁻¹)
g	facteur de calibration du détecteur (cm mol ⁻¹ cm ³)
h	constante de Planck
H	hauteur des pics résultants de l'inversion du flux (cm)
k_2	constante de vitesse de la réaction de surface (s ⁻¹)
k_1	paramètre d'adsorption local dynamique (s ⁻¹)

Annexes

k_b	constante de Boltzmann
k_r	constante de vitesse d'adsorption / désorption (s^{-1})
L_z	longueur de la région z vide dans la colonne de diffusion (cm)
L_y	longueur de la région y remplie dans la colonne de diffusion (cm)
\mathcal{L}	fonction de la transformée de Laplace
m	quantité d'adsorbat injecté (mol)
M	facteur de réponse du détecteur
p	paramètre de la transformée
p_a	pression partielle de l'adsorbat dans la colonne de diffusion (Pa)
R	constante des gaz parfaits
t	temps (min)
T	température (K)
u	fonction échelon unité
V_1	volume vide de la région L_1 (cm^3)
V_2	volume vide de la région L_2 (cm^3)
v	vitesse moyenne du gaz porteur dans la colonne de diffusion ($cm\ s^{-1}$)
$v_s(T)$	fonction de partition de la molécule adsorbée
V	débit volumique dans la colonne de diffusion ($cm^3\ s^{-1}$)
y	coordonnée sur la section L_2 du tube de diffusion (cm)
z	coordonnée sur la section L_1 du tube de diffusion (cm)
β	interactions moléculaires latérales (-)
δ	fonction de Dirac (cm)
ϵ	énergie d'adsorption locale ($kJ.mol^{-1}$)
ε	porosité du lit catalytique (-)
$\phi(\epsilon, t)$	fonction de distribution de l'énergie d'adsorption ($mol\ kJ^{-1}\ min^{-1}$)
τ	variable de temps
$\theta(p, T, \epsilon)$	isotherme d'adsorption locale
θ	isotherme d'adsorption locale en fonction du temps

Annexe A2

Lors de la réaction du craquage du n-hexane, la zéolithe CBV8014 de type MFI dont les propriétés physico-chimiques sont représentées dans le **tableau A2-1** a été utilisée pour l'étude du régime réactionnel.

Tableau A2-1 : propriétés texturales et acides de la zéolithe de référence CBV8014.

Propriétés texturales				
Catalyseur	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)
CBV8014	480	149	0,17	0,07
Propriétés chimiques				
Catalyseur	$[PyH^+]$ ($\mu mol g^{-1}$)		$[PyL]$ ($\mu mol g^{-1}$)	
CBV8014	304		44	

Les différents temps de contact sont tracés en fonction des conversions initiales corrigées ($-\ln(1-X)$) dans la **figure A2-1**.

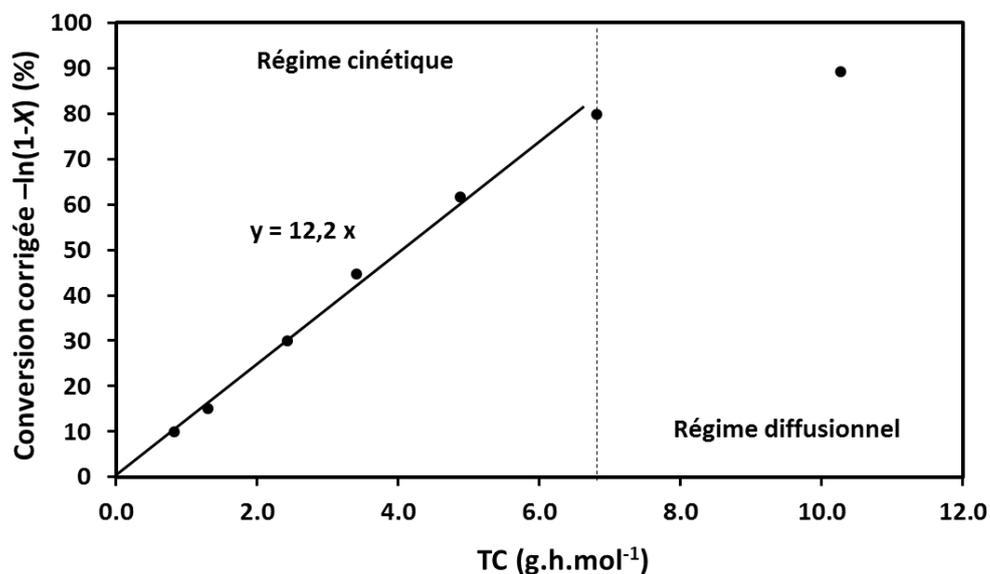


Figure A2-1 : Conversions initiales corrigées en fonction du temps de contacts (régime réactionnel) pour la zéolithe CBV8014.

Le domaine de linéarité est obtenu pour des conversions inférieures à 80 % indiquant la fin du régime cinétique. Pour confirmer cela, les activités initiales sont tracées en fonction des temps de contact dans la **figure A2-2**. Elles varient entre 0,12 et 0,13 mol h⁻¹ g⁻¹ pour les temps de contacts inférieurs à 7 g h mol⁻¹. De plus, ces valeurs sont similaires à celles de l'activité globale du catalyseur (0,12 mol h⁻¹ g⁻¹) qui représente la pente de la droite $-\ln(1-X) = f(TC)$ (**figure A2-1**).

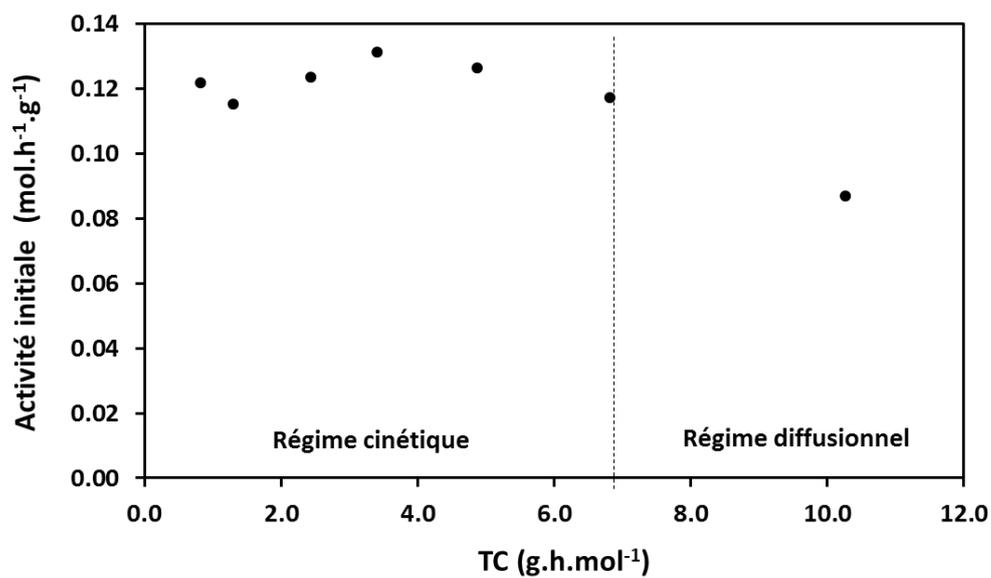


Figure A2-2 : Activités initiales en fonction du temps de contacts (régimes réactionnels) pour la zéolithe CBV8014.

Cette étude a permis de s'assurer de travailler en régime cinétique, dans le but d'étudier les mécanismes du craquage du n-hexane à faible taux de cokage. Dans ces conditions, le rôle des sites d'adsorption est mis en évidence.

La corrélation linéaire des activités initiales (à des conversions inférieures à 65%) de zéolithes de type BEA, MFI et FAU en fonction de l'acidité de Brønsted lors du craquage du n-hexane est représentée dans la **figure A2-3**. aucun impact de la morphologie n'a été observé. l'exaltation de l'acidité de Brønsted par les Al-ER est mise en évidence.

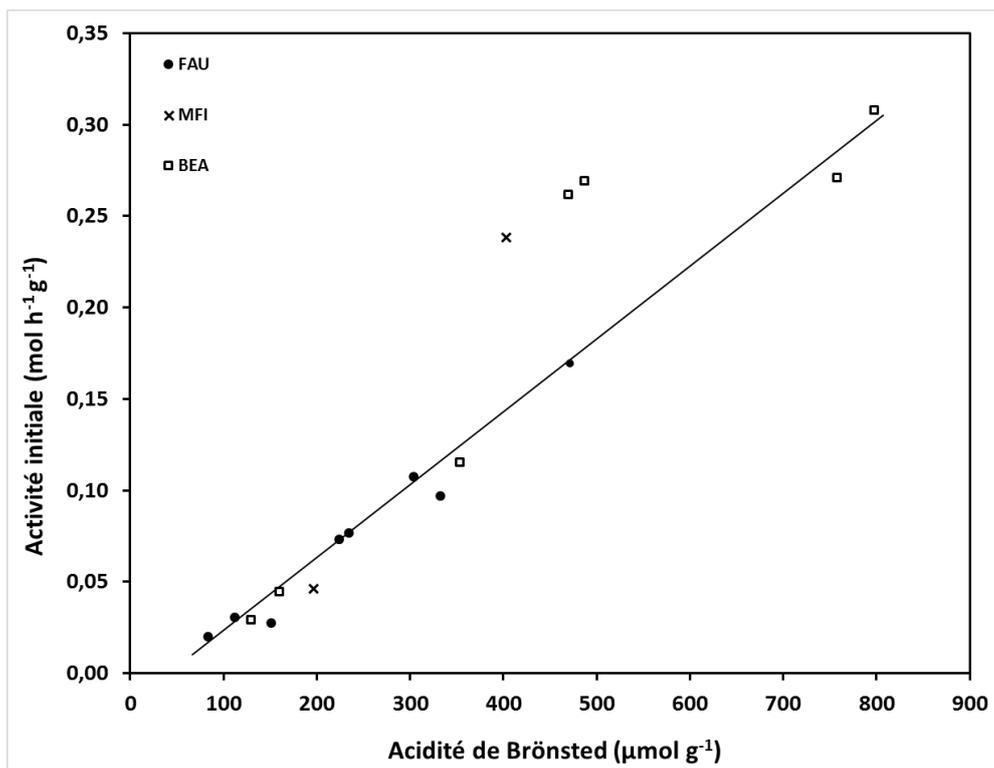


Figure A2-3 : conversion initiales du n-hexane en fonction de l'acidité de Brønsted des zéolithes.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Catalysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcat



Particular properties of the coke formed on nano-sponge ^βBEA zeolite during ethanol-to-hydrocarbons transformation

A. Astafan^{a,b}, M.A. Bengahem^a, Y. Pouilloux^a, J. Patarin^b, N. Bats^c, C. Bouchy^c, T.J. Daou^{b,*}, L. Pinard^{a,*}^aInstitut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285 CNRS, 4 Rue Michel Brunet, Bâtiment B27, 86073 Poitiers Cedex9, France^bUniversité de Strasbourg, Université de Haute Alsace, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR CNRS 7361, ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France^cIFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 June 2015

Revised 5 January 2016

Accepted 7 January 2016

Available online 27 January 2016

Keywords:

Zeolite

^βBEA nano-sponge

Deactivation

Coke

Ethanol-to-hydrocarbons

ABSTRACT

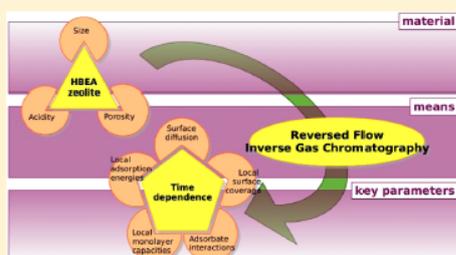
The impact of crystal size and textural properties of ^βBEA-type zeolites in the conversion of ethanol-to-hydrocarbons at 350 °C and under 3.0 MPa pressure is investigated. Three ^βBEA zeolites (molar ratio Si/Al of ca. 23) with important differences concerning their textural properties are synthesized: a material constituted of micron-sized crystals and two hierarchical porous zeolites with a mesoporous network created either by the aggregation of nanometer-sized crystals or by the use of a gemini-type quaternary ammonium surfactant given a nano-sponge zeolite. The micrometric zeolite favors the formation of polyaromatic molecules in same proportion than the concentration of Brønsted acid sites. The deactivation mode of acid sites is poisoning rather than pore blocking. The short thickness of crystal in the nano-sponge zeolite combined with its low acidity, limit the growth of coke molecules as well as their accumulation inside micropores. Coke precursors (alkylbenzenes) are adsorbed on many silanol group located in the ordered mesopores, but the extreme downsizing of the zeolite crystal leads to an unexpected pore blocking by these light molecules.

© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

New Approach to the Acidity Characterization of Pristine Zeolite Crystals by Ethylene Using Reversed-Flow Inverse Gas Chromatography (RF-IGC)

M. Amine Bengahem^{*,†}, Amir Astafan^{†,‡}, Ludovic Pinard[†], T. Jean Daou^{‡,⊕} and Thomas Belin^{*,†}[†]Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285 CNRS, 4 Rue Michel Brunet, Bâtiment B27, 86073 Poitiers Cedex 9, France[‡]Université de Strasbourg, Université de Haute Alsace, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR CNRS 7361, ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

ABSTRACT: The adsorption and diffusion are key parameters for the catalytic conversions of ethylene to hydrocarbons. Using microcrystals of beta zeolites and the reversed-flow inverse gas chromatography technique, a new approach is developed for the catalytic characterization of pristine crystals. On the basis of the monitoring of the dynamic concentration in a time-resolved way, this method allows one to follow the surface coverage and adsorption energies among other physicochemical criteria. Pristine crystals were synthesized to rule out the effect of surface defects. The impact of porosity and acidity was studied by ethylene adsorption over porous, nonporous, and acid materials. The acidity of the mother zeolite (acid and porous) was decreased by retro-exchanges and partial coking. The modification of the ethylene sorption due to the Brønsted acidity was then highlighted. The local surface coverage was not affected by the presence of porosity, while a second adsorption phase of the ethylene was induced by the modification of the acidity. Moreover, a relation between the amount of Brønsted acidity and the ethylene lateral interactions measured by RF-IGC was evidenced.



1 Impact of Crystal Size on the Acidity and the Involved Interactions 2 Studied by Conventional and Innovative Techniques

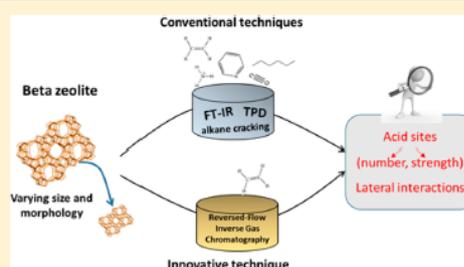
3 M. Amine Benghalem,^{*,†} Ludovic Pinard,[†] Jean-Dominique Comparot,[†] Amir Astafan,^{†,‡}
4 T. Jean Daou,[‡] and Thomas Belin^{*,†}

5 [†]Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285 CNRS, 4 Rue Michel Brunet, Bâtiment B27, 86073 Poitiers
6 Cedex 9 France

7 [‡]Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), Université de Strasbourg,
8 Université de Haute Alsace, UMR CNRS 7361, ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

9 **S** Supporting Information

10 **ABSTRACT:** A series of β -zeolites with different sizes have
11 been synthesized. Their size range from 10 μm to a few
12 nanometers. The acidity measurement (i.e number, strength
13 and location) were carried out by so-called conventional
14 techniques: adsorption followed by infrared spectroscopy of
15 various basic probe molecules (CO, C_2H_4 , pyridine) and
16 model reaction (*n*-hexane cracking). The extreme crystal
17 downsize lowers the acid strength. These results are confirmed
18 also by using an innovative technique: the reversed-flow
19 inverse chromatography (RF-IGC). The involvement of the
20 external and internal zeolitic species depend on the adsorbed
21 molecules and the operating conditions: (i) the high content
22 of extra-framework aluminum enhance the *n*-hexane cracking
23 activity owing to the exaltation of the Brønsted sites strength, and (ii) the RF-IGC technique show an important involvement of
24 the silanol groups (mainly present on the nanosized zeolite) in lateral interactions with ethylene.



Résumé

Dans le but d'étudier l'impact de la taille et de la morphologie de cristaux zéolitiques sur les propriétés texturales, chimiques et diffusionnelles, une série de zéolithe beta a été étudiée.

L'augmentation logique des surfaces et des volumes poreux avec la diminution de la taille des cristaux est constatée. En outre, cela implique également une baisse de l'acidité globale ainsi que de la force des sites. Toutefois, la compréhension de l'acidité complexe de ces matériaux nécessite des techniques poussées de caractérisation.

L'adsorption de molécules sondes (pyridine, CO, éthylène) suivie par infrarouge ainsi que la thermodesorption d'ammoniac ont été corrélées à des réactions modèles de transformation de l'éthanol et de craquage du *n*-hexane. Lors de celui-ci, la morphologie des cristaux a peu d'influence et les performances sont dictées par les sites de Brönsted. La présence d'aluminiums extra-réseaux permet d'exalter la force acide des sites protoniques. Avec la transformation de l'éthanol, de meilleures activités et stabilités sont observées dans le cas de zéolithes hiérarchisées.

L'étude de la diffusion par chromatographie en phase gaz à flux inversés (RF-IGC) a permis de montrer que, si les coefficients de diffusion augmentent à l'opposé de la taille des cristaux, la porosité secondaire réduit le chemin diffusionnel. De plus, les sites faibles majoritairement présents sur les matériaux hiérarchisés facilitent la désorption des molécules et sont impliqués dans les interactions latérales mesurées par RF-IGC.

Ce travail apporte donc des éléments de réponse à la stabilité et aux comportements catalytiques complexes observés sur la zéolithe beta.

Mots clés : zéolithes, acidité, taille des cristaux, caractérisation, réactions modèles, diffusion, Chromatographie en phase gaz à flux inversés (RF-IGC).

Abstract

In order to study the impact of the size and morphology of zeolite crystals on the textural, chemical and diffusion properties, a series of beta zeolites was studied.

The logical increase of the porous surfaces and volumes with the decrease in crystal size is observed. In addition, this also implies a decrease in the overall acidity as well as strength of the adsorption sites. However, understanding the complex acidity of these materials requires advanced characterization techniques.

The adsorption of probe molecules (pyridine, CO, ethylene) followed by infrared as well as ammonia thermodesorption were correlated to model reactions of ethanol conversion and *n*-hexane cracking. In this case, the morphology of the crystals has little influence and performance is mainly dictated by the Brönsted sites. The presence of extra-framework aluminums makes it possible to exalt the acid strength of the protonic sites. With the transformation of ethanol, better activities and stabilities are observed in the case of hierarchical zeolites.

The study of diffusion by the reversed-flow gas chromatography (RF-IGC) showed that if the diffusion coefficients increase as opposed to crystal size, the secondary porosity reduces the diffusion path. Moreover, the weak sites predominantly present on the hierarchized materials facilitate the desorption of the molecules and are involved in the lateral interactions measured by RF-IGC.

This work thus provides elements of response to the stability and the complex catalytic behaviors observed on the beta zeolite.

Keywords: zeolites, acidity, crystal size, characterization, model reactions, diffusion Reversed-Flow Inverse Gas Chromatography (RF-IGC).
