



HAL
open science

Elimination par adsorption sélective du phénol pour la purification des biocarburants de 2ème génération

Ibrahim Khalil

► **To cite this version:**

Ibrahim Khalil. Elimination par adsorption sélective du phénol pour la purification des biocarburants de 2ème génération. Chimie organique. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMC245 . tel-02334331

HAL Id: tel-02334331

<https://theses.hal.science/tel-02334331>

Submitted on 26 Oct 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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Elimination par adsorption sélective du phénol pour la purification des biocarburants de 2ème génération

**Présentée et soutenue par
Ibrahim KHALIL**

**Thèse soutenue publiquement le 25/10/2018
devant le jury composé de**

M. GREGORY LEFEVRE	Chargé de recherche au CNRS, Chimie ParisTech	Rapporteur du jury
M. YANNICK POUILLOUX	Professeur des universités, UNIVERSITE POITIERS	Rapporteur du jury
Mme BENEDICTE PRELOT	Chargé de recherche au CNRS, Université de Montpellier	Membre du jury
Mme KARINE THOMAS	Maître de conférences, UNIVERSITE CAEN NORMANDIE	Membre du jury
M. MICHEL THOMAS	Ingénieur de recherche, IFP Energies Nouvelles	Président du jury
Mme FRANCOISE MAUGE	Directeur de recherche au CNRS, UNIVERSITE CAEN NORMANDIE	Directeur de thèse

Thèse dirigée par FRANCOISE MAUGE, Laboratoire catalyse et spectrochimie (Caen)



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Normande de Chimie



Laboratoire
Catalyse & Spectrochimie

الدنيا كلها جهل إلا مواضع العلم،
والعلم كله حجة إلا ما عمل به،
والعمل كله رياء إلا ما كان مخلصاً،
والإخلاص على خطر حتى ينظر العبد بما يُختم له.

Remerciements

Je voudrais avant tout remercier chacun des membres de Jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait de s'intéresser à ce travail et d'avoir accepté de l'évaluer.

Mes remerciements s'adressent également à mes chères directrices de thèse, Madame Françoise Maugé et Madame Karine Thomas qui ont encadré ce travail de thèse. Je leur suis très reconnaissant pour la confiance qu'elles ont eue en moi ainsi que pour leurs conseils qui ont amplement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Merci aux collègues du projet BioCar pour leur disponibilité et leurs discussions très constructives durant nos réunions d'avancement. Un grand merci à Monsieur Michael Badawi avec qui nous avons réalisé des beaux projets, merci pour sa pédagogie, sa pertinence, ces conseils ainsi que son intérêt marqué à ma future carrière.

Merci à la grande famille du LCS pour leur accueil et leur disponibilité, pour leurs discussions (surtout dans le temps de midi) assez variées et assez fructueuses. Je tiens à remercier énormément Madame Valérie Ruaux avec qui j'ai partagé des excellents moments dans un même bureau durant 2 ans. Encore merci à Monsieur Valentin Valtchev et Monsieur Jean-Pierre Gilson qui m'ont partagé de leur expérience et m'ont guidé vers les choix de ma future carrière.

Mes chaleureuses remerciements s'adressent aussi aux membres de ma famille qui ont toujours cru en moi et m'ont soutenue durant ces longues années. Merci pour leur amour, pour leur soutien et pour toutes les sacrifices qu'ils ont faits pour que je sois là maintenant : mon père, ma mère, ma sœur et mes deux frères et finalement ma fiancé à qui j'exprime ma reconnaissance et mon amour infini et qui m'a aidé à relever les moments les plus durs de cette thèse.

Table de matière

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE 1 : PARITE BIBLIOGRAPHIQUE
--

1. LES BIOCARBURANTS.....	5
1.1 Les différentes générations	5
1.1.1 Biocarburants de la première génération (1G).....	5
1.1.2 Biocarburants de la deuxième génération (2G).....	7
1.1.3 Biocarburants de la troisième génération (3G)	8
1.2 Procédés de transformation de la biomasse 2G.....	9
1.2.1 Procédés biochimiques.....	9
1.2.2 Procédés thermochimiques.....	10
1.3 La combustion des biocarburants (bio-fuels) dans le moteur	13
2. ADSORPTION DES MOLÉCULES PHÉNOLIQUES.....	15
2.1 Généralités sur l'adsorption	15
2.2 Caractéristiques des adsorbants	16
2.2.1 Les zéolithes faujasites.....	16
2.2.2 Les oxydes métalliques	19
2.2.3 Les silices mésoporeuses	19
2.2.4 Le charbon actif	20
2.3 L'adsorbat	20
2.4 Adsorption de phénol dans des solutions organiques.....	21
2.5 Adsorption de phénol dans des solutions aqueuses.....	22
3. OBJECTIF DE LA THÈSE	23
4. RÉFÉRENCES	26

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1. ANALYSE CHIMIQUE (ICP).....	33
2. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	33
3. RMN DU SOLIDE.....	34
4. FORMULE BRUTE DES FAUJASITES	35
5. ANALYSES TEXTURALES	36
6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)	36
6.1 FT-IR <i>in situ</i>	36
6.2 IR-ATR <i>in situ</i>	38
7. TESTS D'ADSORPTION.....	39
7.1 Adsorption en réacteur batch.....	39
7.2 Adsorption en réacteur sous flux	40
8. Références	42

**CHAPITRE 3 : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE L'ADSORPTION
DU PHÉNOL DANS L'ISOOCTANE SUR DES H-FAUJASITES**

1. INTRODUCTION.....	48
2. METHODS.....	50
2.1 Characterizations of the adsorbents.....	50
2.2 Phenol adsorption experiments.....	51
2.3 Computational methods.....	52
2.3.1 Force-field-based Grand Canonical Monte Carlo	52
2.3.2 Density Functional Theory	53
2.3.3 Structural models of faujasite.....	54
3. RESULTS AND DISCUSSION.....	55
3.1 Adsorbents characteristics.....	55
3.2 Phenol adsorption capacities	57
3.2.1 Breakthrough curves.....	57
3.2.2 Determination of the amount of phenol molecules per zeolitic supercage.....	59
3.2.3 GCMC simulations.....	60
3.3 Regeneration of the adsorbents	64
3.3.1 Residual phenol species.....	64
3.3.2 Residual phenol species as a function of the acidic properties.....	65
3.3.3 Interaction energies of phenol over DAY, USY and HY	66
3.3.4 Effect of the Si/Al ratio on the regeneration capacity	68
4. CONCLUSION	69
5. ACKNOWLEDGMENTS.....	70
6. REFERENCES.....	71

**CHAPITRE 4 : LA CONCEPTION PAR DFT D'UN MATÉRIAU APPROPRIÉ
POUR L'ADSORPTION SÉLECTIVE DU PHÉNOL**

1. INTRODUCTION.....	86
2. COMPUTATIONAL DETAILS.....	88
2.1 Methods.....	88
2.2 Structural model.....	89
3. RESULTS AND DISCUSSION.....	90
3.1 Theoretical investigation of the adsorption of phenol, toluene and water in FAU zeolites using dispersion-corrected DFT schemes.....	90
3.1.1 Adsorption of phenol.....	90
3.1.1 Adsorption of toluene.....	94
3.1.2 Adsorption of water.....	96
3.2 The selective adsorption of phenol towards toluene and water.....	97
4. CONCLUSION.....	100
5. REFERENCES.....	104

**CHAPITRE 5 : ADSORPTION SÉLECTIVE DU PHÉNOL DANS L'ISOOCTANE
EN PRÉSENCE DE TOLUÈNE**

1.	INTRODUCTION	112
2.	EXPERIMENTAL PART	114
2.1	Adsorbents	114
2.2	Characterization techniques.....	114
2.3	Adsorption experiments.....	117
3.	RESULTS AND DISCUSSION	118
3.1	Adsorbents characterization	118
3.1.1	Textural properties.....	118
3.1.2	Hydroxyl groups	119
3.1.3	Acidic sites	121
3.2	Adsorption capacities	122
3.2.1	Water effect on the phenol adsorption.....	122
3.2.2	Phenol adsorption in the batch reactor	124
3.2.3	Phenol adsorption in the flow reactor.....	128
3.3	Selective phenol adsorption in presence of toluene.....	133
4.	CONCLUSION	137
5.	REFERENCES	139

CHAPITRE 6 - PARTIE 1 :
ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE IR-ATR DE L'ADSORPTION SÉLECTIVE DU
PHÉNOL

1.	INTRODUCTION.....	142
2.	LA CELLULE IR-ATR.....	142
2.1	Aspect fondamental de l'IR-ATR	143
2.2	Les différents types et propriétés des cristaux.....	144
2.3	Bibliographie des applications de l'IR-ATR	144
3.	PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DE L'ÉTUDE IR-ATR IN SITU	146
4.	ADSORPTION SÉLECTIVE DU PHÉNOL DANS L'ISOOCTANE.....	149
4.1	Solutions et adsorbants.....	149
4.2	Adsorption du phénol dans l'isooctane sur les différents dépôts de solide	149
4.2.1	Bandes de phénol en phase liquide.....	149
4.2.2	Adsorption du phénol sur un dépôt d'alumine	151
4.2.3	Adsorption phénol sur un dépôt de la zéolithe USY33	153
4.2.4	Adsorption phénol sur dépôt MCM-41	156
4.3	Adsorption sélective du phénol dans l'isooctane en présence de toluène	157
4.3.1	Co-adsorption phénol/toluène sur un dépôt d'alumine.....	158
4.3.2	Co-adsorption phénol/toluène sur un dépôt de zéolithe USY33	161
5.	CONCLUSION	162
6.	RÉFÉRENCES	164

CHAPITRE 6 - PARTIE 2 :
ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE IR-ATR DE L'ADSORPTION DE LA PYRIDINE
ET DE L'INDOLE

1. INTRODUCTION.....	171
2. EXPERIMENTAL	175
2.1 Materials.....	175
2.2 Physicochemical properties.....	176
2.2.1 Chemical composition.....	176
2.2.2 Porosity and surface area.....	176
2.3 IR study of the gas probes over the solids.....	176
2.4 IR-ATR study of the liquid probes over the materials.	177
2.5 DFT calculation of the frequencies of N-compounds on protonic sites	179
3. RESULTS AND DISCUSSION.....	180
3.1 Chemical and textural properties of the solids	180
3.2 Pyridine adsorption.....	181
3.2.1 Adsorption of gas pyridine over solids.....	181
3.2.2 IR-ATR study of liquid pyridine adsorption over the solids	183
3.2.3 Theoretical assessment of the pyridine adsorption.....	189
3.3 Indole adsorption.....	191
3.3.1 IR-ATR study of indole adsorption over the solids.....	191
3.3.2 Theoretical assessment of the indole adsorption	194
4. CONCLUSION	198
5. REFERENCES	199
 <i>Conclusion Générale.....</i>	 204

ANNEXE 1 : LES SOURCES D'ÉNERGIES

1. HISTORIQUE.....	210
2. SOURCES D'ÉNERGIES NON RENOUVELABLES	211
2.1 Charbon.....	212
2.2 Gaz	213
2.3 Pétrole	214
2.4 Énergie nucléaire.....	215
2.5 Radioactivité	216
3. SOURCES D'ÉNERGIES RENOUVELABLES	217
3.1 Éolien	217
3.2 Solaire	218
3.3 Hydraulique.....	219
3.4 Biomasse	219

ANNEXE 2 : LES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU PHÉNOL

1. ISOTHERMES D'ADSORPTION DU PHÉNOL	224
1.1 Solutions et adsorbants.....	224
1.2 Résultats et discussions.....	224
1.2.1 Les isothermes d'adsorption	224
1.2.2 Les différents modèles de traitement des isothermes	226

Introduction générale

La lutte contre le réchauffement climatique ainsi que l'épuisement des ressources pétrolières rendent nécessaire la recherche des nouvelles sources d'énergies renouvelables et propres capables de produire des carburants liquides. Les biocarburants dérivant de la transformation de la biomasse de 2eme génération (2G) devrait permettre de substituer des carburants fossiles dans le secteur de transport sans modification majeure des moteurs actuels, et sans utiliser de ressources agricoles produites pour l'alimentation. Les législations américaines et européennes imposent une incorporation en augmentation de produits d'origine végétale dans les carburants. Dans ce contexte, des filières de production de biocarburants 2G, qui utilisent de la biomasse lignocellulosique issue de déchets végétaux peu valorisables par ailleurs (paille, taillis...) se sont développées.

Toutefois, les bio-huiles obtenues après pyrolyse, une des premières étapes du traitement thermochimique, contiennent des quantités importantes d'oxygène [~ 45 pds%] qu'il convient d'éliminer pour obtenir des carburants chimiquement stables et énergétiquement efficaces. Une option développée industriellement pour raffiner les bio-huiles est de les co-traiter avec des charges d'origine fossile dans les unités existantes, e.g. craquage catalytique et hydrotraitement pour le pool essence, hydrocraquage pour le pool diesel. Ainsi, le traitement par craquage catalytique en lit fluidisé (FCC) permet de diminuer très fortement la teneur en oxygène et d'obtenir un carburant de type essence. Des études sur l'influence de la nature des composés oxygénés sur les performances en FCC montrent que les biocarburants obtenus après co-traitement contiennent encore 0.5 - 7.0 pds.% de composés oxygénés, essentiellement de type phénoliques, issus de la lignine. Des études récentes ont montré que la présence de molécules phénolique dans les biocarburants peut conduire à des conséquences néfastes : diminution des performances énergétiques du moteur, augmentation des émissions de gaz toxiques voire de dangerosité très élevée.

Pour palier aux effets néfastes liés à la présence de ces molécules oxygénées résiduelles, un procédé d'adsorption sélective des composés oxygénés de type phénoliques devrait permettre une purification

ultime des biocarburants sans changer la formulation des hydrocarbures. L'adsorption est un procédé qui peut être réalisée en conditions douces (T, P faibles) et les produits indésirables peuvent être valorisés dans d'autres applications (bioraffinerie). Une des conditions requise pour l'utilisation de l'adsorption à l'échelle industrielle est la possibilité de régénérer facilement l'adsorbat.

D'une manière générale, de nombreuses études sur l'élimination par adsorption des phénols (substitués ou non) dans l'eau ont été menées du fait de la grande toxicité des molécules phénoliques. Au contraire dans les hydrocarbures, peu d'études ont été publiées. Seuls, deux anciens brevets revendiquent l'élimination des phénols grâce à une solution d'hydroxyde d'alcalins ; ou via des billes de polyuréthane suivi d'une régénération dans l'acétone. Pour adapter ces procédés aux normes environnementales actuelles, des adsorbants solides régénérables doivent être étudiés.

À cause de sa grande capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique, le charbon actif est utilisé comme adsorbant dans les procédés d'adsorption industrielle. La remise en cause de son coût de régénération périodique a conduit à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels (argiles, silices, zéolithes ...). Dans nos jours, la maîtrise de la synthèse de zéolithes confère un matériau à une grande surface spécifique et une porosité contrôlée, ce qui a permis à ces matériaux d'occuper une place importante dans le domaine d'adsorption.

L'objectif de notre travail est d'éliminer par adsorption sélective le phénol pour la purification des biocarburants 2G en utilisant des zéolithes ainsi que d'autres adsorbants de référence : charbon actif, oxydes métalliques et silices.

CHAPITRE 1

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

1. LES BIOCARBURANTS

Un biocarburant est un carburant liquide ou gazeux créé à partir de la transformation de matériaux organiques non fossiles issus de la biomasse, par exemple des matières végétales^{1,2}.

Les biocarburants sont assimilés à une source d'énergie renouvelable. Leur développement vise à la fois à apporter une réponse à l'épuisement des réserves mondiales d'énergies fossiles et à réduire les émissions de gaz à effet de serre³. Leur combustion ne produit que du CO₂ et de la vapeur d'eau et peu ou pas de NO_x et SO_x. Ils permettent également de réduire la dépendance énergétique et offre de nouveaux débouchés aux filières agricoles³⁻⁵. L'un des points forts des biocarburants se situent dans la facilité de leur utilisation dans les véhicules actuels Contrairement aux véhicules électriques, solaires ou à hydrogène ; le biocarburant peut être ajouté à la charge pétrolière sans nécessiter des changements d'infrastructure ni de la technologie de combustion actuellement utilisée⁵. Plusieurs générations de biocarburants ont vu le jour, les différentes générations se distinguent principalement par leur technique de synthèse et le choix de la matière première.

1.1 Les différentes générations

1.1.1 Biocarburants de la première génération (1G)

Les biocarburants (1G) sont produits à partir de la transformation d'une matière première de source agricole et comestible comme la betterave, les cannes à sucre, le blé, le colza... Ils se divisent principalement en deux familles :

- Le biocarburant essence, présenté dans la Figure 1, est obtenu par la fermentation du sucre de la matière végétale en éthanol¹. Le bioéthanol obtenue est mélangé à l'essence soit d'une manière directe, soit sous une forme chimique différente (l'ETBE : éthyl-tertio-butyl-éther)^{4,5}.

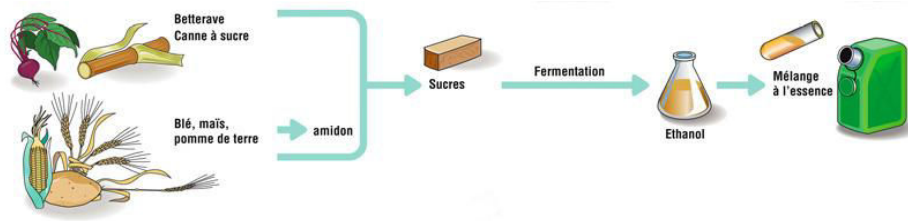


Figure 1 – La filière biocarburant essence (source IFPEN)

- Le biocarburant gazole (Figure 2) comprend le biodiesel fabriqué à partir de la trans-estérification d'un alcool et d'une huile végétale (colza, tournesol) semi-raffinée⁴. Les huiles végétales sont mélangées à froid à un alcool en présence d'un catalyseur (NaOH et KOH). La filière biocarburant gazole contient aussi les EMAG (esters méthyliques d'acides gras), qui sont fabriqués à partir d'huiles végétales, de graisses animales ou d'huiles usagées recyclées^{1,5}.

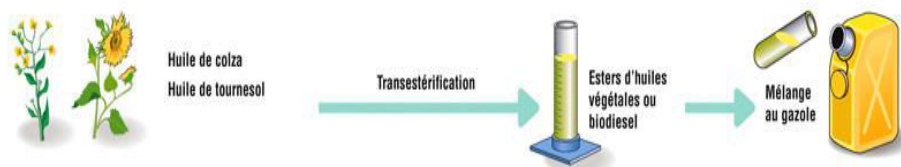


Figure 2 – La filière biocarburant gazole (source IFPEN)

Jusqu'en 2005, leur incorporation dans le transport routier ne correspondait qu'à 1.6% de la consommation d'énergie totale dans ce secteur⁶. La production des biocarburants 1G a augmenté d'une manière significative entre 2006 et 2016 (de 23 à 55 Mtep pour le bioéthanol et de 6 à 28 Mtep pour le biodiesel), pour atteindre une incorporation de 3.1%⁷. Cependant, les biocarburants 1G n'offrent pas de perspectives à long terme et devraient atteindre leurs limites de développement dans les années à venir. En effet, ces biocarburants entrent en compétition directe avec la filière alimentaire^{3,4}, demandent de grandes étendues de terre fertile et beaucoup d'eau et présentent finalement un faible rendement énergétique² (Figure 4). De nouvelles filières sont donc en cours de recherche et développement pour répondre à la demande croissante en substituts aux carburants fossiles¹.

1.1.2 Biocarburants de la deuxième génération (2G)

La 2^{ème} génération regroupe les biocarburants issus de la biomasse lignocellulosique (bois, pailles, résidus agricoles et forestiers, cultures lignocellulosiques dédiées)^{5,8,9}. La biomasse lignocellulosique est la source de carbone la plus abondante et la moins chère permettant la production d'un biocarburant renouvelable^{4,10}. Elle est composée de 3 éléments majeurs présentés dans la Figure 3:

- La cellulose (40 - 50%) qui est un polymère linéaire du glucose ayant un caractère cristallin résistant à la dégradation enzymatique et dont le degré de polymérisation dépend de la matière végétale (coton, bois)¹¹,
- L'hémicellulose (25 - 35%) qui est formée des hydrates de carbone semblables à la cellulose facilement hydrolysables du fait de leurs structures amorphes
- La lignine (15 - 20%)^{1,5,12} qui est formée de composés aromatiques de poids moléculaire élevé obtenus par polymérisation de trois monomères phénoliques: hydroxyphénol, guaiacyl et syringyl. La lignine constitue la paroi de cellules végétales, et confère à la plante la stabilité et la résistance microbienne¹³.

La transformation de ces composantes, en utilisant différents procédés, conduit à l'obtention des biocarburants 2G qui constituent, en complément des biocarburants 1G, une solution alternative et concrète pour accélérer la transition vers une offre diversifiée et plus respectueuse de l'environnement³. Cette génération de biocarburants renouvelables offre plusieurs avantages :

- Elle n'entre pas en compétition avec le secteur alimentaire et la matière première est disponible à faible coût
- Elle offre un bilan de carbone plus faible que celui de la 1G, vu que le carbone émis lors de leur combustion dans l'atmosphère a été préalablement fixé par les plantes lors de la photosynthèse^{1,8}. Cela permet de réduire de 80% à 95% les émissions de GES dans l'atmosphère, selon les filières.
- Elle présente un rendement énergétique supérieur à celui de la 1^{ère} génération et peut atteindre 2.5 à 6 tep/ha/an (Figure 4).

L'un des inconvénients de cette génération de biomasse est la présence de l'oxygène en grande quantité (45 - 50 pds%)⁹ dans la structure lignocellulosique ce qui augmente le coût de la transformation et diminue le rendement⁵.

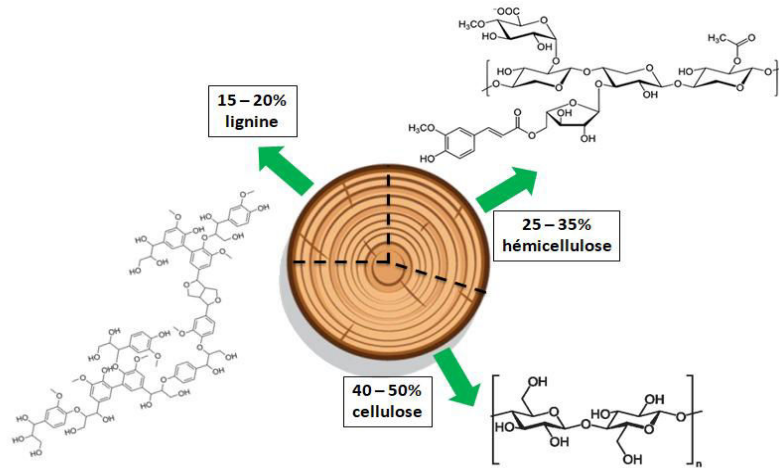


Figure 3 - Les éléments constitutifs la biomasse lignocellulosique.

1.1.3 Biocarburants de la troisième génération (3G)

Cette génération regroupe les biocarburants obtenus par les huiles issues des microorganismes et des microalgues d'eau douce ou marines⁵. Celles-ci peuvent accumuler des acides gras permettant d'envisager des rendements à l'hectare supérieurs d'un facteur 10 par rapport aux biocarburants 1G et 2G (Figure 4). A partir de la transformation des acides gras, il est possible de générer du biodiesel. Autrement, certaines espèces de microalgues peuvent contenir des sucres et ainsi être fermentées en bioéthanol. Enfin, les microalgues peuvent être méthanisées pour produire du biogaz¹⁴. Certaines d'entre elles peuvent également produire du biohydrogène. Le développement de cette génération nécessite la mise en place de milieux de cultures dédiées pour la croissance des microalgues. Jusqu'à nos jours cette troisième génération n'en est qu'au stade de la recherche et de projets pilotes⁵.

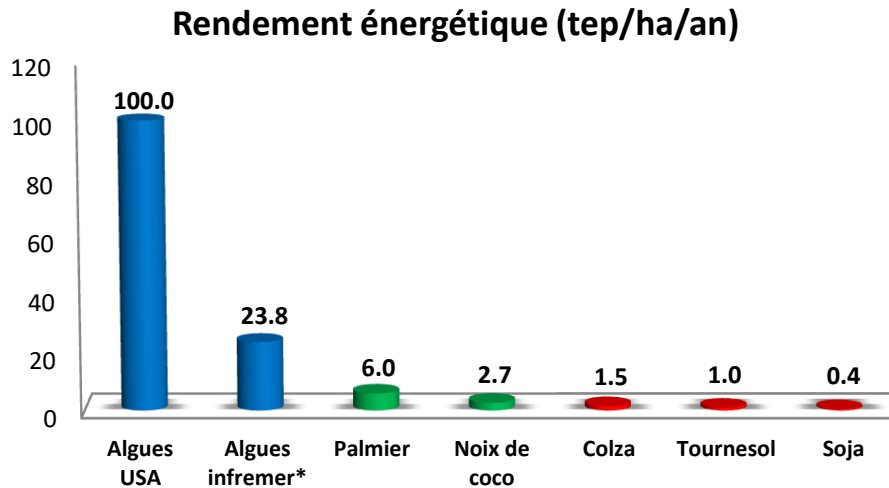


Figure 4 - Rendement énergétique des différentes filières de biocarburants
 (Source: Jean-Paul Cadoret - Laboratoire Physiologie et Biotechnologie des Algues)
 *Sur la base de 50% de lipides

1.2 Procédés de transformation de la biomasse 2G

Le procédé de conversion doit tenir compte des caractéristiques de la biomasse (comme la teneur en cellulose, hémicelluloses et lignine) qui peuvent influencer, par exemple, le processus de fermentation biochimique, ainsi que de la présence des cendres et de leurs compositions, qui peuvent impacter notamment les procédés de conversion thermochimique^{15,16}.

1.2.1 Procédés biochimiques

La transformation biochimique de la biomasse lignocellulosique implique une activité enzymatique qui aboutit à la transformation de la cellulose en glucose¹³. En effet, dans la structuration de la biomasse lignocellulosique (Figure 5), la cellulose est présente dans les microfibrilles de la plante, entourée par l'hémicellulose et protégée par les parois de la lignine. La première étape du procédé biochimique consiste donc à séparer la lignine des 2 autres composantes de la biomasse lignocellulosique (cellulose et hémicellulose) par hydroliquéfaction ou par pyrolyse. Ensuite, la cellulose libérée va être transformée en glucose via une hydrolyse enzymatique. Le glucose produit est alors fermentable en éthanol, dit éthanol de seconde génération. L'éthanol est ensuite purifié par distillation et ajouté dans diverses proportions à l'essence. Notons que les hémicelluloses et la lignine

ne sont pas fermentescibles ; les hémicelluloses peuvent être valorisées et transformées en gaz de synthèse via la filière thermo-chimique.

La complexité pour isoler le sucre de la biomasse lignocellulosique⁵ fait que la production du bioéthanol produit à partir de la biomasse 2G est 2 fois plus chères que la production du bioéthanol 1G obtenu par la transformation du maïs, ce qui limite l'utilisation de ce procédé de transformation^{4,5}.

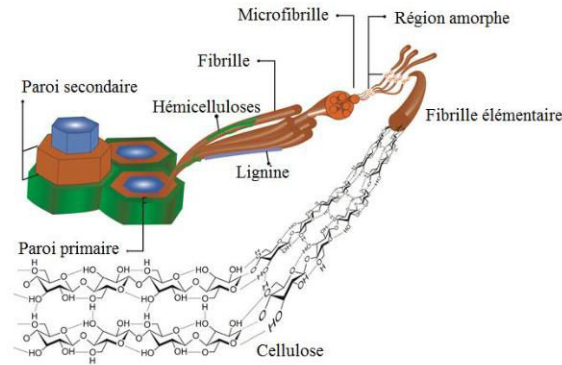


Figure 5 - Structure de la biomasse lignocellulosique¹³

1.2.2 Procédés thermo-chimiques

Les procédés thermo-chimiques comportent l'avantage de l'emploi de l'intégralité de la plante. Le point clé de la transformation de la biomasse en biocarburant est l'élimination de l'oxygène en plus du contrôle de la formation des liaisons C-C pour ajuster la masse moléculaire moyenne du produit final⁵. Ce procédé a lieu en 2 étapes : la première est la conversion de la biomasse ligneuse en produits gazeux ou liquides (en fonction du traitement utilisé) tout en éliminant une partie de l'oxygène, la seconde étape consiste à l'utilisation des procédés catalytiques pour enlever l'oxygène résiduel et créer les liaisons C-C désirées. Dans les procédés thermo-chimiques, il est possible de transformer toute chaîne carbonée en produits valorisables¹⁷. Les voies thermo-chimiques les plus connues pour le traitement de la biomasse lignocellulosique sont la gazéification et la pyrolyse.

La gazéification transforme la biomasse en un intermédiaire gazeux appelé gaz de synthèse, principalement formé de H₂ et de CO. La réaction aura lieu en présence d'une faible quantité d'oxygène, à des températures comprises entre 800 et 1000°C et sous une pression de 2 à 3 MPa¹⁷. Le

gaz de synthèse obtenu peut être ensuite transformé par la réaction de Fischer-Tropsch en différents composés (hydrocarbures, éthanol 2G...) pouvant se mélanger au gazole ou à l'essence¹⁶.

La pyrolyse est la voie la plus connue pour transformer la biomasse en liquide^{9,18-20}. Les réactions se produisent en absence d'oxygène et à des températures plus faibles que celles de la gazéification (400 - 500°C)^{9,21}. L'étape principale de la pyrolyse consiste à la dépolymérisation de la biomasse en liquides appelés bio-huiles^{17,22} avec des taux de conversion de 70 - 80 pds. %^{23,24}. D'autres produits sont formés : charbon (~5 - 10 pds. %) et produits gazeux (~20 - 30 pds. %)^{9,21}. Les bio-huiles formés présentent des quantités très importantes en oxygène (jusqu'à 45 pds. %)^{18,19,21,24} ce qui les rend instables et affectent leur pouvoir énergétique. Différents procédés peuvent être utilisés pour améliorer les propriétés des bio-oils^{9,24} : le traitement à hautes températures et pressions (HPTT High Pressure Thermal Treatment)^{9,21}, l'hydrodésoxygénation (HDO)^{25,26}, et le craquage catalytique (FCC: Fluid Catalytic Cracking)^{18,20,27-29}.

- **Le traitement à hautes températures et pressions (HPTT)** est un procédé développé dans l'université de Twente,^{21,30}. Durant ce procédé, les différentes phases des bio-huiles sont tout d'abord séparées (gaz, liquide et solide) et la phase liquide est ensuite décomposée à hautes températures et hautes pressions (340°C et 140 bar). La réduction de la quantité d'oxygène et d'eau dans les bio-huiles entraîne une augmentation du pouvoir énergétique de 14.1 MJ/Kg à 28.4 MJ/Kg. Le désavantage de ce procédé, outre le besoin de haute température et haute pression, est la formation de molécules lourdes durant le traitement, molécules probablement formées par la polymérisation des sucres présents dans les bio-huiles de départ²¹.

- **L'hydrodésoxygénation (HDO)**²⁶ consiste à enlever les groupements fonctionnels des bio-huiles, en présence d'une forte pression d'hydrogène, pour obtenir des bio-huiles plus stables²⁵. Afin d'éviter la formation de coke sur les catalyseurs liée à l'instabilité thermique des bio-huiles, les températures du traitement doivent être inférieures à 300°C³¹, ou bien le traitement HDO devrait être réalisé en 2 étapes, comme propose Elliot et al.³² : la première étape est effectuée à des températures relativement faibles (150 - 175°C), à ces températures les réactions d'hydrodésoxygénation peuvent avoir lieu sans

induire les réactions de polymérisation des produits pyrolysés. Lors d'une seconde étape, les bio-huiles seront stabilisés à une température plus élevée (~300 - 350°C). Ce traitement conduit à une de-oxygénation poussée qui peut atteindre 95%. La principale limitation de cette technique est le coût très élevé du processus dû à la très grande quantité d'hydrogène consommée (500 - 700 L_{H2} / L_{bio-huiles}).

- **Le craquage catalytique (FCC)** permet de transformer les fractions pétrochimiques les plus lourdes en molécules plus valorisables (essences, gasoil, gaz...) ³³⁻⁴⁰. Cependant, le traitement direct des bio-huiles de la pyrolyse dans les unités de craquage actuelles est infaisable car on observe la formation de cendres, de coke et d'eau parmi les produits obtenus ^{33,37,38,41}. L'incorporation des bio-huiles issues de la pyrolyse avec des charges pétrolières ⁴²⁻⁴⁶ dans l'unité de craquage améliore les résultats mais plusieurs difficultés restent présentes : (1) l'homogénéisation des deux charges (bio-huiles et charges pétrolières) n'est pas facile et empêche l'incorporation des grandes quantités de bio-huiles (2) à des hautes températures, les produits présents dans les bio-huiles ont tendance à se polymériser, (3) la présence d'eau en grande quantité et de métaux provenant des bio-huiles peut désactiver les sites actifs des catalyseurs zéolithiques utilisés ^{37,46-50}. Une autre possibilité serait un prétraitement thermique des bio-huiles de la pyrolyse avant leur introduction dans les unités de craquage ^{19,33,51}. Ce prétraitement a pour but de diminuer les concentrations des molécules les plus lourdes et des dérivés phénoliques dans les bio-huiles ¹⁹. L'inconvénient de cette méthode est le coût de l'énergie nécessaire pour réaliser le prétraitement (400 -500°C) ^{19,51}. Une alternative actuellement beaucoup étudiées consiste à stabiliser les bio-huiles de la pyrolyse par un traitement catalytique d'hydrodesoxygénation (HDO) à basse température, dans le but de diminuer la teneur en molécules oxygénées et en eau. Les produits obtenus sont ensuite mélangés avec du brut d'origine fossile (Vacuum Gas Oil : VGO) et traités dans une unité FCC ^{9,20,27-30}. Cette méthode a pour avantage de réduire la consommation globale d'hydrogène car l'étape de HDO est moins coûteuse en H₂ et s'effectue à des faibles températures. Elle conduit à l'obtention des bio-fuels liquides à partir des bio-huiles de la pyrolyse ³⁰. Différents ratios « HDO bio-huiles/VGO » ont été étudiés: 10/90 ²⁰, 20/80 ^{3,9,28,30,52} et 100/0 ⁹. La limite de miscibilité des produits HDO dans les charges VGO varie en fonction des ratios désirés ainsi qu'en fonction de la source de biomasse utilisée pour l'obtention des bio-huiles. Les mélanges ont été obtenus soit par simple

agitation jusqu'à miscibilité totale à 25°C, soit en chauffant légèrement à 75°C⁵³. La quantité de coke formé et la fraction des chaînes carbonées des molécules obtenues varient en fonction de la fraction des « HDO bio-huiles » dans le mélange ainsi que du type de catalyseur utilisé. Par exemple, pour 20% « HDO bio-huiles » et à une conversion de 60% à 340°C : 6% de coke, 2% de gaz et 45% de molécules dans la fraction essence sont produits ; en passant à 100% « HDO bio-huiles », pour les mêmes températures et conversion : 22% de coke, 6% de gaz et 36% de molécules dans la fraction essence sont produits⁹. Généralement une augmentation de la formation de coke est notée^{3,28,52,54}. Dans tous les cas, on observe, parmi les molécules oxygénées résiduelles, la présence principalement de dérivées phénoliques^{3,9,28,30,52,54}.

1.3 La combustion des biocarburants (bio-fuels) dans le moteur

La présence de molécules phénoliques dans les bio-carburants peut poser problème car ils sont connus pour leur toxicité pour la santé humaine. On peut donc se demander quel est le devenir de ces molécules lors de la combustion dans le moteur.

Dans la littérature aucune étude concernant l'effet spécifique des composés phénoliques sur la combustion des biocarburants n'a été publiée. En revanche, des études ont été menées sur des mélanges (bio-huile hydrogénée/diesel)⁵⁵ (bio-huile/diesel)⁵⁶ ou (alcoolⁱ/diesel)^{57,58}. A faible capacité motrice, la présence de composés oxygénés augmente la quantité d'hydrocarbures imbrulés^{56,55,57}, la quantité de NO_x⁵⁸ et de CO⁵⁷. Il a été montré que lors de la combustion, les groupements OH des fonctions alcooliques libèrent des radicaux O* induisant des effets sur le mécanisme de la combustion^{56,59} augmentant ainsi la température de la combustion et favorisant la production de NO_x.

L'effet de l'ajout des alcools dans les charges fossiles nous permet d'envisager un comportement néfastes des espèces phénoliques dans les biocarburants de la 2^{ème} génération. Lors de la combustion du phénol, des radicaux phénoxyles, connus par leur grande réactivité⁶⁰, peuvent se former ainsi que des radicaux benzyles stables thermiquement à plus de 750°C^{59,61,62}.

ⁱ méthanol, ethanol, butanol, cyclohexanol, pentanol, alcool benzylique.

Des expériences ont été réalisées, en collaboration, dans le laboratoire de CORIA-INSA ROUEN (Complexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermie) sur la combustion d'un biocarburant modèle représentatif d'une coupe essence (Figure 6) contenant de 2 à 10 %pds de phénol. Les gaz d'échappements (extraits à 180°C) ont été analysés par spectroscopie de masse et spectroscopie infrarouge.

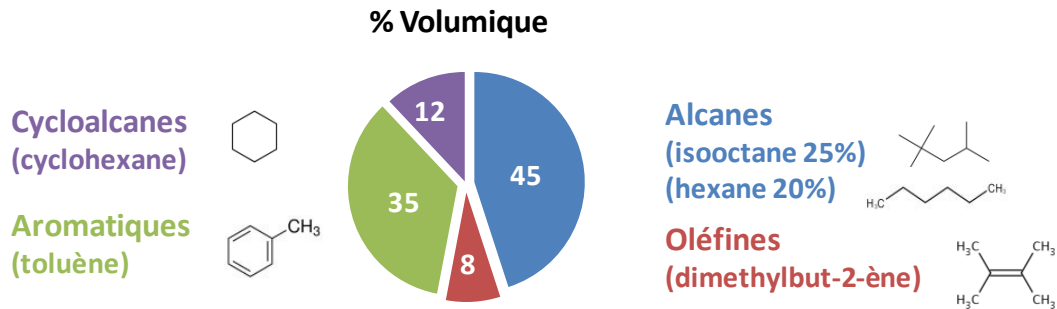


Figure 6 - Composition du biocarburant modèle représentatif d'une coupe essence.

Les résultats montrent que la présence du phénol conduit à l'obtention, dans la chambre de combustion, de phénol imbrûlé ainsi qu'à la formation du benzène (Figure 7). Les teneurs de ces 2 composés dans les gaz d'échappement augmentent avec l'augmentation de la quantité de phénol ajoutée initialement, les valeurs sont comprises entre 40 et 180 ppm de phénol imbrûlé et 10 à 50 ppm de benzène produit. En présence de phénol, 200 à 400 ppm d'éthène sont produits en plus par rapport à la référence. La teneur augmente en fonction de la richesse.

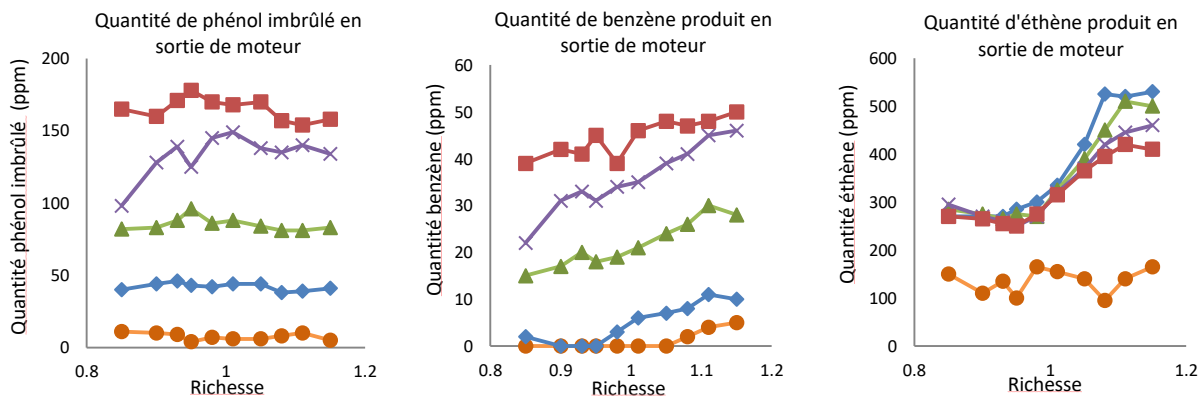


Figure 7 - Composition des gaz en sortie de moteur en présence de différentes teneurs en phénol.

● 0% phénol - ◆ 2% phénol - ▲ 5% phénol - ✕ 8% phénol - ■ 10% phénol

Ces premières analyses confirment que, si l'on souhaite dans le futur, incorporer de plus en plus de biocarburants, il convient d'effectuer une élimination poussée des impuretés phénoliques qui sont présentes dans le biocarburant 2G produit par la raffinerie. Une voie permettant de purifier les biocarburants sans modifier leur formulation et donc leur performance en combustion est à rechercher. L'étude menée dans ce travail traite la purification des biocarburants via un procédé d'adsorption sélective.

2. ADSORPTION DES MOLÉCULES PHÉNOLIQUES

2.1 Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est connue comme étant un procédé de traitement bien adapté pour éliminer, séparer et purifier une très grande diversité de composés toxiques et non-désirables en phase gazeuse ou liquide. Ce procédé est utilisé dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Au cours de l'adsorption, des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelées adsorbats sont mises en contact avec un solide, appelé adsorbant ; les adsorbats viennent donc s'accumuler à l'interface (gaz-solide ou liquide-solide)⁶³. L'adsorption présente le double avantage de ne pas former des sous produits et de permettre d'obtenir une purification des mélanges étudiés à faible coût énergétique. C'est un processus exothermique, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une diminution de la capacité d'adsorption. Ces augmentations de températures sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et constituent un des principaux facteurs de la dégradation de performances. Le calcul de la chaleur d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures ou sa mesure par des techniques calorimétriques, permettent de caractériser l'exothermicité d'un système d'adsorption⁶⁴. Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption) qui diffèrent par leurs valeurs de chaleur d'adsorption. La physisorption met en jeu des forces non spécifiques de type des forces de van der Waals, la chaleur d'adsorption est estimée à 40 kJ/mol¹. Dans le cas de la chimisorption, les interactions sont plus fortes, induisant une chaleur d'adsorption plus élevée qui peut atteindre les 200 kJ.mol⁻¹.^{64,65} Les nombreuses applications

techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation :

- La rétention des composants à très faible concentration (des impuretés)
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange
- La régénération qui permet la valorisation des produits adsorbés

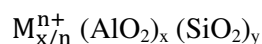
Parmi les différents choix possible d'adsorbants, le charbon actif est connue comme étant l'adsorbant le plus performant et le plus utilisé à l'échelle industrielle. Dans les dernières années, les zéolithes ont remplacé le charbon actif dans les procédés de purification grâce à leur grande surface spécifique et leur capacité de régénération et réutilisation dans des conditions douces.

2.2 Caractéristiques des adsorbants

2.2.1 Les zéolithes faujasites

Les zéolithes sont des solides découverts par le minéralogiste Crønsted en 1756 lorsqu'il observait un matériau qui bouillonne sous la flamme d'un chalumeau. Le minéral est appelé zéolithe d'après le grec « zéo » pour définir le terme bouillir et « lithos » pour dire pierre.

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés. Leur charpente est constituée de tétraèdres TO_4 où T correspond à un atome de silicium ou d'aluminium. Chaque tétraèdre met en commun un atome d'oxygène avec le tétraèdre adjacent ce qui crée des enchaînements T-O-T pour former des cavités interconnectées. La répétition des cavités zéolithiques développe un réseau microporeux régulier, donnant pour chaque type de zéolithe une distribution de taille des pores étroite. Ces solides sont présents à l'état naturel, mais à cause de leur grande utilisation dans différents domaines et applications (ex. adsorption, catalyse pour les réactions de craquage et d'isomérisation, échange d'ions ...) un développement de leur méthode de synthèse a permis leur production en grande masse^{66,67}. La présence d'un atome d'aluminium dans la structure (entité AlO_2) engendre un excédent de charge négative qui sera compensée par un cation. La formule générale de la zéolithe Y est :



Où : M est le cation compensateur de valence n

x et y sont des variables qui indiquent le rapport Si/Al (x/y) de la structure

Le rapport Si/Al doit avoir une valeur supérieure à 1, interdisant la possibilité d'avoir des enchaînements Al-O-Al dans la structure zéolithique⁶⁸, et peut avoir des valeurs très importantes comme dans le cas des zéolithes désaluminées USY. La valeur de x+y donne le nombre de tétraèdres consécutifs dans une maille élémentaire d'un type de zéolithe.

La maille élémentaire d'une zéolithe de type faujasite (FAU) est cubique, elle est conçue de 192 tétraèdres. La maille (Figure 8) est constituée de 8 cages sodalite (appelés aussi cages β) présentant un diamètre interne d'environ 7 Å et une ouverture de pores d'environ 2.5 Å. Les cages sodalite sont connectées entre elles avec des doubles cycles hexagonaux D6R, appelés aussi prismes hexagonaux ou cavités γ . Ces prismes sont au nombre de 16 par maille. L'ensemble des sodalites et de prismes D6R forment une cavité polyédrique de 26 faces d'un diamètre interne d'environ 13 Å, appelée la supercage ou cage α . Elles sont au nombre de 8 par maille. Une supercage communique avec 4 autres supercages voisines par des fenêtres délimitées par un cycle de 12 tétraèdres dont le diamètre est compris entre 7 et 8 Å.

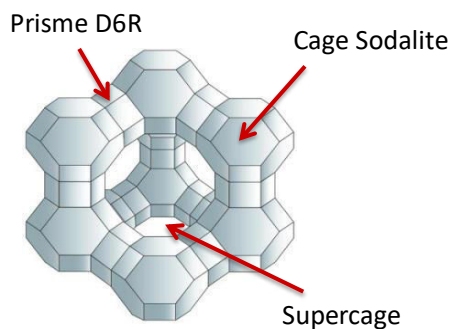


Figure 8 - Représentation de la structure faujasite (FAU)

Toutes ces cavités confèrent à la zéolithe une grande porosité qui représente 50% de son volume total⁶⁹. Classiquement, nous distinguons 2 types de zéolithes FAU par rapport à la variation du rapport Si/Al de la structure :

- Les zéolithes X, présentant un rapport Si/Al compris entre 1 et 1.5
- Les zéolithes Y, présentant un rapport Si/Al compris entre 1.5 et 3

Il existe des voies de traitement post-synthétiques qui permettent l'obtention par désaluminisation des zéolithes ultra stabilisées (USY) avec des rapports Si/Al élevés. La diminution du nombre d'aluminium (Si/Al augmente) conduit à une diminution du paramètre de maille de la zéolithe⁷⁰.

Les faujasites sont souvent synthétisées sous forme sodée ; la forme acide est obtenue en échangeant les cations Na^+ par des cations NH_4^+ qui seront ensuite décomposés en NH_3 et H^+ par traitement thermique sous flux d'air. La zéolithe ainsi protonée présente des sites de Brønsted. Les propriétés d'adsorption des zéolithes dépendent, en plus de leur structure poreuse, du nombre et du type des sites ainsi que de leur accessibilité⁷¹. Les sites de Brønsted présentent des accessibilités différentes en fonction de leur emplacement dans la structure zéolithique. Ils peuvent être situés à l'intérieur des cages sodalites, dans ce cas ils sont moins accessibles. Ils peuvent aussi être situés à l'intérieur des supercages, ce qui les rend plus accessible⁷². En plus de l'accessibilité, la force des sites acides peut jouer un rôle important dans l'adsorption. A haute teneur en aluminium, l'interaction entre sites acides fait diminuer leurs forces. A l'inverse, une désaluminisation qui entraîne une diminution du nombre de sites fait augmenter l'acidité des sites présents⁷³. La force des sites devient maximale et constante à partir d'une valeur du rapport Si/Al propre à chaque structure zéolithique. Dans le cas des faujasites, il est rapporté une valeur correspondante à un rapport Si/Al = 6⁷⁴. Lors de la désaluminisation les atomes d'aluminium extraits du réseau peuvent se retrouver en position octaédrique pour former des sites acides de Lewis dans la phase extra-réseau (EFAL : Extra-Framework Al)⁷⁵. De plus, l'extraction de l'aluminium crée des nids d'hydroxyles $(-\text{Si}-\text{OH})_4$ qui forment des défauts dans la structure. Ces sites peuvent être stabilisés par insertion de silicium provenant de la destruction partielle de la structure⁷⁶. La formation des liaisons Si-O plus courtes et plus stables que les liaisons Al-O explique la stabilité thermique des zéolithes désaluminées. Toutefois, on observe la création d'une mésoporosité dans les cristaux, ceci s'explique par l'absence d'espèces siliciques capables de remplacer les aluminiums

extraits lors de la désalumination. Cette mésoporosité favorise la diffusion des grosses molécules dans les cristaux zéolithiques.

Un autre paramètre peut influencer les capacités d'adsorption des zéolithes, c'est le caractère hydrophile-hydrophobe qui joue un rôle crucial dans l'adsorption surtout lorsque les tests d'adsorption se font en présence de l'eau. Le caractère hydrophile des zéolithes augmente avec l'augmentation du taux d'aluminium dans la charpente⁷⁷. La nature du cation peut aussi avoir une influence sur le caractère hydrophile des zéolithes. Dans la famille des alcalins par exemple, le caractère hydrophile augmente du proton H^+ au Na^+ , mais à partir du Na^+ elle décroît progressivement⁷⁸. D'autres paramètres qui peuvent influencer l'adsorption détaillés dans la thèse de M. Khalid⁷⁰.

Un des avantages de l'utilisation des zéolithes dans les procédés d'adsorption est leur capacité de régénération dans des conditions particulièrement douces, même si la régénération est souvent réalisée thermiquement sous de l'air, de l'oxygène ou d'un gaz inerte.

2.2.2 Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des matériaux composés d'anions d'oxyde et de cations métalliques. Ce sont des matériaux solides pouvant être largement utilisés dans divers domaines pratiques en particulier en catalyse hétérogène comme support de catalyseurs. Ces métaux oxydes sont caractérisés par une haute stabilité thermique et mécanique. Leur utilisation est devenue de plus en plus importante grâce à la maîtrise de leur mode de préparation qui confère un matériau avec des aires spécifiques élevées⁷⁹. La surface des oxydes est composée principalement d'atomes d'oxygène, des groupements hydroxyles, et de quelques atomes métalliques exposés. La force de ces sites acides dépend fortement de la nature de la liaison métal-oxygène. Un exemple bien utilisé des oxydes métalliques est l'oxyde d'alumine (l'alumine), qui est obtenue par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Les alumines sont hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage des gaz⁸⁰.

2.2.3 Les silices mésoporeuses

Les silices mésoporeuses, dont la MCM-41 sont des silicalites constituées d'un système de mésopores cylindriques unidimensionnel. Le diamètre de ces pores peut varier entre 2 et 30 nm en fonction de la

méthode de synthèse utilisée. Lors de la synthèse (Figure 9), des agents tensioactifs sont utilisés pour former des micelles dans la solution de synthèse, précisant ainsi le diamètre de pore à former. Les micelles s'alignent par la suite dans des matrices hexagonales. Après l'ajout de la source de silice, celle-ci couvre les micelles. La calcination conduit à l'élimination des micelles et donc la condensation des groupes silanols de sorte que les atomes de silicium soient reliés par des atomes d'oxygènes.

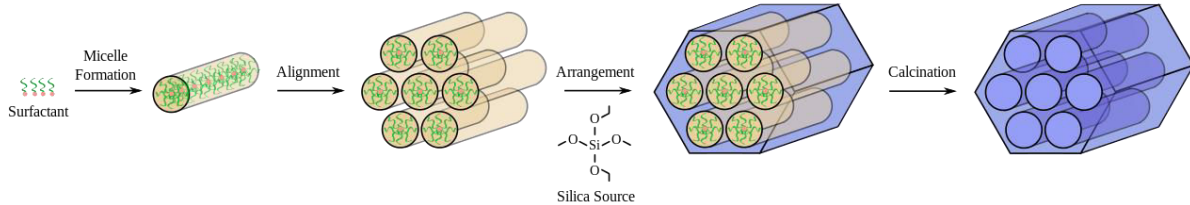


Figure 9 - Etapes de synthèse d'une silice mésoporeuse

2.2.4 Le charbon actif

Le charbon actif peut être obtenu après carbonisation et activation de toute matière végétale contenant du carbone. C'est un adsorbant hydrophobe qui présente une très grande surface spécifique (pouvant atteindre $2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ce qui lui confère un grand pouvoir adsorbant. L'adsorption dans les pores du charbon est un phénomène de surface par lequel des molécules se fixent sur la surface de l'adsorbant par des liaisons faibles ou par condensation capillaire. Une grande distribution de la taille des pores peut être obtenue dans le charbon : micropores ($< 2 \text{ nm}$), des mésopores (entre 2 et 50 nm) et des macropores ($> 50 \text{ nm}$). Le charbon est largement utilisé dans l'adsorption en vue de son abondance et de ses propriétés adsorptives importantes⁸¹. Son point faible comme adsorbant est dans sa régénération qui nécessite un traitement thermique, en absence d'oxygène, impliquant des températures élevées, comprises entre 700 et 900°C.

2.3 L'adsorbat

Le phénol est un polluant toxique qui a été le sujet d'un grand nombre de travaux de recherches concernant la purification de l'eau. Il présente un $\text{pK}_a = 9.8$ ⁸², une densité de $1.057 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, une masse molaire de $94.111 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, un diamètre cinétique d'environ 6.7 \AA ⁷⁰ et un diamètre moléculaire de 5.6 \AA . Sa taille permet son adsorption dans les supercages des faujasites mais pas dans les cages sodalites.

2.4 Adsorption de phénol dans des solutions organiques

Les papiers qui traitent de l'adsorption du phénol ou des composés phénolique d'une solution organique ne sont pas très nombreux dans la littérature. Deux brevets ont été publiés à ce sujet en 1952⁸³ et 1970⁸⁴. Le premier propose un traitement des hydrocarbures contenant le phénol par une solution d'hydroxydes alcalins tandis que le deuxième applique une adsorption des composés phénoliques sur des résines de polyuréthane. La régénération de ces résines se fait à l'acétone. Depuis cette époque les normes environnementales ont beaucoup changé et ces 2 procédés ne satisfont plus aux exigences de la chimie verte.

Une étude plus récente⁸⁵ qui traite du craquage catalytique du n-heptane sur une zéolithe USY (Si/Al = 2.9), en présence de 1.2 et 4.0 pds. % de phénol, montre que le phénol s'adsorbe sur les sites acides de Brønsted et de Lewis de la zéolithe. L'augmentation de la température (jusqu'à 450°C) diminue la quantité de phénol adsorbé.

Le même groupe de recherche a étudié l'effet de la présence de phénol sur le craquage catalytique du n-heptane dans une zéolithe MFI d'un rapport Si/Al = 11⁸⁶ (5.1x5.4 Å et 5.4x5.6 Å)⁶⁷. Les résultats de cette étude montrent qu'à faibles taux de phénol, l'effet sur la réaction de craquage et la formation du coke est moins important que celui obtenu sur la zéolithe USY. Ceci est expliqué par la difficulté d'accès des molécules de phénol (diamètre moléculaire = 5.6 Å) dans les pores de la zéolithe de type MFI. A forts taux de phénol l'effet est plus marqué. L'augmentation de la température jusqu'à 450°C n'améliore pas les résultats vu que les molécules de phénol adsorbés bloquent les pores, ce qui rend leur désorption difficile. En utilisant la DFT (Density Functional Theory) l'énergie d'interaction du phénol avec chacune des 2 zéolithes mentionnées a été calculée. Les résultats montrent une énergie de -80 kJ.mol⁻¹ avec la zéolithe USY, cette énergie est de 20 kJ.mol⁻¹ plus importante que celle du phénol sur la zéolithe de type MFI (-60 kJ.mol⁻¹)⁸⁷.

Popov et al.⁸⁸ ont étudié l'adsorption en phase gaz des composés phénoliques sur les supports des catalyseurs HDO. Ils ont montré que le phénol interagit via des liaisons hydrogènes avec les supports siliciques, tandis que des espèces chimisorbées (phénolates) sont formées sur l'oxyde d'alumine. Les

espèces phénolates formées présentent une bande caractéristique en infrarouge à 1597 cm^{-1} . Ces espèces résistent à la désorption thermique sous vide poussée et sont toujours présentes même à 350°C .

2.5 Adsorption de phénol dans des solutions aqueuses

L'élimination des impuretés phénoliques de l'eau est un sujet plus étudié du fait de la grande toxicité et l'abondance de ces composés dans l'eau de traitement des usines⁸⁹. A cause de sa grande surface spécifique qui lui confère une grande capacité d'adsorption, le charbon a été largement utilisé pour enlever le phénol de l'eau⁹⁰⁻⁹². Dans ces travaux, la concentration du phénol dans les mélanges varie de $100\text{ à }500\text{ mg.l}^{-1}$ ($0.01\text{ à }0.05\text{ pds. \%}$) et les quantités adsorbées sont importantes ($200\text{ à }300\text{ mg.g}^{-1}$) en fonction du type de charbon utilisé. Mais à cause du coût élevé du charbon actif ($0.8 - 2.4\text{ US\$/Kg}$)^{89,93} et sa régénération difficile sous conditions douces il est nécessaire de trouver des adsorbants moins chers présentant des capacités d'adsorption et de régénération plus performantes.

L'utilisation des zéolithes comme adsorbants a gagné d'intérêt dans les dernières années. Ces matériaux présentent une facilité à échanger les cations, une surface spécifique et un volume poreux relativement importants et surtout un faible coût ($0.03 - 0.12\text{ US\$/Kg}$)^{89,93} en comparaison au charbon actif. Toutes ces propriétés ont facilité l'introduction des zéolithes comme remplaçant du charbon actif dans les procédés d'adsorption. Khalid et al.⁹⁴ ont étudié l'adsorption du phénol sur des différentes familles de zéolithes à différentes teneurs en phénol. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur le charbon actif (Surface spécifique $\approx 1150\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Pour adsorber sélectivement le phénol dans de l'eau, les adsorbants doivent présenter un caractère hydrophobe (Si/Al élevé). A faible concentration en phénol dans le milieu ($< 1.6\text{ g.l}^{-1}$), la zéolithe BEA (zéolithe Beta, rapport Si/Al = ∞) montre une capacité d'adsorption supérieure au charbon actif.

La capacité d'adsorption d'une zéolithe Y ultra stabilisée USY (Si/Al = 40) a été étudiée en fonction du pH de la solution⁹⁵, pH compris entre 2 et 9. La capacité maximale d'adsorption correspond à $\sim 45\text{ mg.g}^{-1}$, cette valeur est obtenue pour une valeur de pH = 6. À des valeurs de pH acides, l'adsorption diminue en vue de la possibilité de formation des espèces de phénol protonées dans le milieu. A pH =

9, valeur proche de pKa du phénol 9.95, la diminution de la quantité de phénol adsorbé est causée par la dissociation du phénol en PhO^- .

D'autres familles d'adsorbants ont été aussi utilisées pour purifier l'eau des composés phénoliques, comme les matériaux argileux^{81,96}, les dérivés de la biomasse⁹⁷, les oxydes métalliques⁹⁸, les gels de silices⁹⁹ et les MOF (Metal Organic Framework)¹⁰⁰. Ces adsorbants sont moins performants que les zéolithes et le charbon actif, il présente soit des capacités d'adsorption moins importantes, soit une faible capacité régénérative ou bien une mauvaise stabilité thermique à des hautes températures (parfois nécessaire lors de l'adsorption et de la régénération).

3. OBJECTIF DE LA THÈSE

Pour lutter contre le dérèglement climatique et la dépendance pétrolière, on assiste à un renforcement de l'intérêt pour les sources d'énergies renouvelables et propres. La biomasse 2G est présentée comme un bon candidat capable de produire des biocarburants liquides tout en maintenant un bilan carbone faible. Les bio-huiles obtenus après pyrolyse de la biomasse 2G doivent subir un traitement d'hydrodésoxygénation pour diminuer leur teneur en oxygène. Elles sont ensuite raffinées dans une unité de craquage catalytique (FCC) en mélange avec du brut d'origine fossile. Les bio-hydrocarbures obtenus ainsi appartiennent à la coupe essence (~ 40 pds.% de composés aromatiques), et présentent des teneurs résiduelles en composés oxygénés de type phénoliques de l'ordre de 0.5 à 7.0 pds.%.

Les études réalisées au CORIA dans le cadre du projet LABEX EMC3 BIOCAR menés en collaboration entre le LCS et le CORIA, et les travaux rapportés dans la littérature montrent l'effet néfaste de la présence de ces composés oxygénés résiduelles lors de la combustion des bio-fuels dans le moteur. Les effets négatifs concernent l'efficacité énergétique de la combustion et de relargage de composés toxiques. Aussi, pour envisager une utilisation à grande échelle des biocarburants 2G, il apparaît indispensable d'éliminer de manière poussée ces impuretés tout en préservant la formulation du carburant.

L'objectif de notre étude est le développement d'un procédé d'adsorption permettant la purification de biocarburant de type essence par élimination sélective des composés phénoliques. Ce type de procédé permet de purifier le carburant sans modification de sa composition en hydrocarbures. Un autre intérêt de l'utilisation d'un procédé adsorptif est qu'il permet la valorisation ultérieure des molécules de phénol adsorbées.

La thèse porte sur l'étude d'un mélange modèle de type phénol dans l'isooctane avec ou sans toluène ajouté. Différentes familles d'adsorbants ont été étudiés des zéolithes Y présentant différents rapport Si/Al et des cations de différentes natures (H^+ , Na^+), des silices, une silice alumine amorphe (ASA), une alumine et un charbon actif de référence.

Le manuscrit est organisé en 6 chapitres. La plupart des chapitres correspondent à des publications acceptées (Chapitre 3) ou en voie d'être soumises ce qui peut expliquer la redondance de certaines parties du texte.

Le Chapitre 1 présente le contexte général et les problématiques liés à l'utilisation des biocarburants, puis introduit les procédés de purification par adsorption sélective. **Le Chapitre 2** détaille les outils expérimentaux.

Le Chapitre 3 présente l'étude de l'adsorption du phénol dans un mélange simple d'isooctane + 1 pds% phénol sur des zéolithes H-faujasites présentant différents rapports Si/Al. L'étude compare les capacités d'adsorption et de régénération des différentes zéolithes à leurs propriétés de surface déterminées par spectroscopie IR et par calculs théoriques.

L'objectif des travaux présentés dans le **Chapitre 4** est d'identifier via des calculs théoriques le contre-cation zéolithique le plus performant pour adsorber d'une manière sélective le phénol dans un mélange contenant des molécules d'eau et du toluène.

Dans le **Chapitre 5**, l'adsorption sélective du phénol en présence des différents teneurs en toluène (1 - 10 et 40 pds.%) est mesurée sur des différentes faujasites ainsi que sur d'autres solides (solides de type siliciques, alumine, charbon actif). Des corrélations sont mises en évidence entre les capacités

d'adsorption et de régénération d'une part et les propriétés texturales et chimiques des adsorbants d'autre part.

Dans le **Chapitre 6**, l'étude de l'interface solide-liquide par l'IR-ATR a été réalisée pour suivre les modes d'adsorption du phénol en phase liquide sur des films d'adsorbants. Ce travail a permis de différencier les bandes relatives aux différentes modes d'interactions du phénol et au phénol de la phase liquide, et de rendre compte directement de la sélectivité vis-à-vis du phénol de l'adsorbant en présence de toluène. Finalement, le système IR-ATR a aussi été utilisé pour suivre les modes d'adsorption de la pyridine et de l'indole en phase liquide.

Ce travail de thèse a été l'occasion de collaborer avec plusieurs groupes spécialistes de méthodes complémentaires de calculs théoriques de l'Université de Lorraine (Michael Badawi et Hicham Jabraoui), de l'Université de Montpellier (Guillaume Maurin), et de l'Université de Lille-1 (Jean Francois Paul). Il nous a permis aussi d'échanger avec l'Université Industriel de Santader (UIS, Colombie) pour qui nous avons développé les études IR-ATR d'adsorption de molécules azotées en phase liquide afin de répondre à leurs problématiques en hydrocraquage.

4. RÉFÉRENCES

- (1) Stöcker, M. Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass Using Porous Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (48), 9200–9211.
- (2) Hudebine, D. Les biocarburants en France et en Europe. **2014**, 62.
- (3) Fogassy, G.; Lorentz, C.; Toussaint, G.; Thegarid, N.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. Analytical Techniques Tailored for Biomass Transformation to Biofuels. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2013**, *32* (2), 377–383.
- (4) Serrano-Ruiz, J. C.; Dumesic, J. A. Catalytic Routes for the Conversion of Biomass into Liquid Hydrocarbon Transportation Fuels. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (1), 83–99.
- (5) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. Catalytic Conversion of Biomass to Biofuels. *Green Chemistry* **2010**, *12* (9), 1493.
- (6) BP Statistical Review of World Energy 2006. **2006**, 48.
- (7) BP Statistical Review of World Energy 2017. **2017**, 52.
- (8) Zhang, Z.; Wang, Q.; Tripathi, P.; Pittman Jr, C. U. Catalytic Upgrading of Bio-Oil Using 1-Octene and 1-Butanol over Sulfonic Acid Resin Catalysts. *Green Chemistry* **2011**, *13* (4), 940.
- (9) de Miguel Mercader, F.; Groeneveld, M. J.; Kersten, S. R. A.; Way, N. W. J.; Schaverien, C. J.; Hogendoorn, J. A. Production of Advanced Biofuels: Co-Processing of Upgraded Pyrolysis Oil in Standard Refinery Units. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *96* (1–2), 57–66.
- (10) Liu, C.; Wang, H.; Karim, A. M.; Sun, J.; Wang, Y. Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (22), 7594–7623.
- (11) Kpogbemabou, D. Procédé de Fabrication de Biocarburants à Partir de Biomasse Lignocellulosique Biologiquement Destructurée, 2006.
- (12) Klass, D. L. *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*; Elsevier, 1998.
- (13) Macedo, L. A. D. Torréfaction de biomasse lignocellulosique: effet catalytique du potassium sur les espèces condensables. 168.
- (14) Cadoret, J.-P. Séminaire Bioénergie Microalgae, 2012.
- (15) McKendry, P. Energy Production from Biomass (Part 1): Overview of Biomass. *Bioresource Technology* **2002**, *83* (1), 37–46.
- (16) Robak, K.; Balcerek, M. Review of Second-Generation Bioethanol Production from Residual Biomass. *Food Technology and Biotechnology* **2018**, *56* (2).
- (17) Foust, T. D.; Aden, A.; Dutta, A.; Phillips, S. An Economic and Environmental Comparison of a Biochemical and a Thermochemical Lignocellulosic Ethanol Conversion Processes. *Cellulose* **2009**, *16* (4), 547–565.
- (18) Bertero, M.; Sedran, U. Upgrading of Bio-Oils over Equilibrium FCC Catalysts. Contribution from Alcohols, Phenols and Aromatic Ethers. *Catalysis Today* **2013**, *212*, 10–15.
- (19) Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. Fuels from Bio-Oils: Bio-Oil Production from Different Residual Sources, Characterization and Thermal Conditioning. *Fuel* **2012**, *95*, 263–271.
- (20) Fogassy, G.; Thegarid, N.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. The Fate of Bio-Carbon in FCC Co-Processing Products. *Green Chemistry* **2012**, *14* (5), 1367.
- (21) Mercader, F. de M.; Groeneveld, M. J.; Kersten, S. R. A.; Venderbosch, R. H.; Hogendoorn, J. A. Pyrolysis Oil Upgrading by High Pressure Thermal Treatment. *Fuel* **2010**, *89* (10), 2829–2837.
- (22) Sims, R. E. H.; Mabee, W.; Saddler, J. N.; Taylor, M. An Overview of Second Generation Biofuel Technologies. *Bioresource Technology* **2010**, *101* (6), 1570–1580.
- (23) Czernik, S.; Bridgwater, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels* **2004**, *18* (2), 590–598.
- (24) Oasmaa, A.; Czernik, S. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils State of the Art for the End Users. *Energy & Fuels* **1999**, *13* (4), 914–921.
- (25) Elliott, D. C. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-Oils. *Energy & Fuels* **2007**, *21* (3), 1792–1815.

- (26) Furimsky, E. Catalytic Hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General* **2000**, 199 (2), 147–190.
- (27) Thegarid, N.; Fogassy, G.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C.; Stefanidis, S.; Iliopoulou, E. F.; Kalogiannis, K.; Lappas, A. A. Second-Generation Biofuels by Co-Processing Catalytic Pyrolysis Oil in FCC Units. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 145, 161–166.
- (28) Fogassy, G.; Thegarid, N.; Toussaint, G.; van Veen, A. C.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. Biomass Derived Feedstock Co-Processing with Vacuum Gas Oil for Second-Generation Fuel Production in FCC Units. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 96 (3–4), 476–485.
- (29) Lappas, A. A.; Bezergianni, S.; Vasalos, I. A. Production of Biofuels via Co-Processing in Conventional Refining Processes. *Catalysis Today* **2009**, 145 (1–2), 55–62.
- (30) de Miguel Mercader, F.; Groeneveld, M. J.; Kersten, S. R. A.; Geantet, C.; Toussaint, G.; Way, N. W. J.; Schaverien, C. J.; Hogendoorn, K. J. A. Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil Fractions: Process Understanding and Quality Assessment through Co-Processing in Refinery Units. *Energy & Environmental Science* **2011**, 4 (3), 985.
- (31) Elliott, D. C.; Baker, E. G.; Klass, D. L. Energy from Biomass and Waste X. *Institute of Gas Technology, Chicago* **1987**, 765–784.
- (32) Elliott, D. C.; Baker, E. G. Process for Upgrading Biomass Pyrolyzates. 54, 1989.
- (33) Gayubo, A. G.; Aguayo, A. T.; Atutxa, A.; Valle, B.; Bilbao, J. Undesired Components in the Transformation of Biomass Pyrolysis Oil into Hydrocarbons on an HZSM-5 Zeolite Catalyst. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2005**, 80 (11), 1244–1251.
- (34) Corma, A.; Huber, G.; Sauvanaud, L.; Oconnor, P. Processing Biomass-Derived Oxygenates in the Oil Refinery: Catalytic Cracking (FCC) Reaction Pathways and Role of Catalyst. *Journal of Catalysis* **2007**, 247 (2), 307–327.
- (35) Gayubo, A. G.; Aguayo, A. T.; Atutxa, A.; Aguado, R.; Bilbao, J. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. I. Alcohols and Phenols. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, 43 (11), 2610–2618.
- (36) Gayubo, A. G.; Aguayo, A. T.; Atutxa, A.; Aguado, R.; Olazar, M.; Bilbao, J. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. II. Aldehydes, Ketones, and Acids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, 43 (11), 2619–2626.
- (37) Adjaye, J. D.; Bakhshi, N. N. Production of Hydrocarbons by Catalytic Upgrading of a Fast Pyrolysis Bio-Oil. Part I: Conversion over Various Catalysts. *Fuel Processing Technology* **1995**, 45 (3), 161–183.
- (38) Adjaye, J. D.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. N. Catalytic Conversion of a Biofuel to Hydrocarbons: Effect of Mixtures of HZSM-5 and Silica-Alumina Catalysts on Product Distribution. *Fuel Processing Technology* **1996**, 48 (2), 115–143.
- (39) Davidian, T.; Guilhaume, N.; Iojoiu, E.; Provendier, H.; Mirodatos, C. Hydrogen Production from Crude Pyrolysis Oil by a Sequential Catalytic Process. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 73 (1–2), 116–127.
- (40) Huber, G. W.; O'Connor, P.; Corma, A. Processing Biomass in Conventional Oil Refineries: Production of High Quality Diesel by Hydrotreating Vegetable Oils in Heavy Vacuum Oil Mixtures. *Applied Catalysis A: General* **2007**, 329, 120–129.
- (41) Vitolo, S.; Bresci, B.; Seggiani, M.; Gallo, M. G. Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils over HZSM-5 Zeolite: Behaviour of the Catalyst When Used in Repeated Upgrading-Regenerating Cycles. **2001**, 10.
- (42) Bielansky, P.; Weinert, A.; Schönberger, C.; Reichhold, A. Catalytic Conversion of Vegetable Oils in a Continuous FCC Pilot Plant. *Fuel Processing Technology* **2011**, 92 (12), 2305–2311.
- (43) Tian, H.; Li, C.; Yang, C.; Shan, H. Alternative Processing Technology for Converting Vegetable Oils and Animal Fats to Clean Fuels and Light Olefins. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2008**, 16 (3), 394–400.
- (44) Melero, J. A.; Clavero, M. M.; Calleja, G.; García, A.; Miravalles, R.; Galindo, T. Production of Biofuels via the Catalytic Cracking of Mixtures of Crude Vegetable Oils and Nonedible Animal Fats with Vacuum Gas Oil. *Energy & Fuels* **2010**, 24 (1), 707–717.
- (45) Bezergianni, S.; Dimitriadis, A.; Kikhtyanin, O.; Kubička, D. Refinery Co-Processing of Renewable Feeds. *Progress in Energy and Combustion Science* **2018**, 68, 29–64.

- (46) Pinho, A. de R.; de Almeida, M. B. B.; Mendes, F. L.; Ximenes, V. L.; Casavechia, L. C. Co-Processing Raw Bio-Oil and Gasoil in an FCC Unit. *Fuel Processing Technology* **2015**, *131*, 159–166.
- (47) Gayubo, A. G.; Valle, B.; Aguayo, A. T.; Olazar, M.; Bilbao, J. Attenuation of Catalyst Deactivation by Cofeeding Methanol for Enhancing the Valorisation of Crude Bio-Oil. *Energy & Fuels* **2009**, *23* (8), 4129–4136.
- (48) Williams, P. T.; Horne, P. A. The Influence of Catalyst Type on the Composition of Upgraded Biomass Pyrolysis Oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1995**, *31*, 39–61.
- (49) Vitolo, S.; Seggiani, M.; Frediani, P.; Ambrosini, G.; Politi, L. Catalytic Upgrading of Pyrolytic Oils to Fuel over Different Zeolites. **1999**, 13.
- (50) Srinivas, S. T.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N. Thermal and Catalytic Upgrading of a Biomass-Derived Oil in a Dual Reaction System. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2000**, *78* (2), 343–354.
- (51) Gayubo, A. G.; Valle, B.; Aguayo, A. T.; Olazar, M.; Bilbao, J. Olefin Production by Catalytic Transformation of Crude Bio-Oil in a Two-Step Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49* (1), 123–131.
- (52) Fogassy, G.; Thegarid, N.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. From Biomass to Bio-Gasoline by FCC Co-Processing: Effect of Feed Composition and Catalyst Structure on Product Quality. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (12), 5068.
- (53) Manara, P.; Bezergianni, S.; Pfisterer, U. Study on Phase Behavior and Properties of Binary Blends of Bio-Oil/Fossil-Based Refinery Intermediates: A Step toward Bio-Oil Refinery Integration. *Energy Conversion and Management* **2018**, *165*, 304–315.
- (54) Gueudré, L.; Chapon, F.; Mirodatos, C.; Schuurman, Y.; Venderbosch, R.; Jordan, E.; Wellach, S.; Gutierrez, R. M. Optimizing the Bio-Gasoline Quantity and Quality in Fluid Catalytic Cracking Co-Refining. *Fuel* **2017**, *192*, 60–70.
- (55) Nabi, M. N.; Rahman, M. M.; Islam, M. A.; Hossain, F. M.; Brooks, P.; Rowlands, W. N.; Tulloch, J.; Ristovski, Z. D.; Brown, R. J. Fuel Characterisation, Engine Performance, Combustion and Exhaust Emissions with a New Renewable Licella Biofuel. *Energy Conversion and Management* **2015**, *96*, 588–598.
- (56) Mathan Raj, V.; Ganapathy Subramanian, L. R.; Thiagarajan, S.; Edwin Geo, V. Effects of Minor Addition of Aliphatic (1-Pentanol) and Aromatic (Benzyl Alcohol) Alcohols in Simarouba Glauca-Diesel Blend Fuelled CI Engine. *Fuel* **2018**, *234*, 934–943.
- (57) Rajesh Kumar, B.; Saravanan, S.; Niranjana Kumar, R.; Nishanth, B.; Rana, D.; Nagendran, A. Effect of Lignin-Derived Cyclohexanol on Combustion, Performance and Emissions of a Direct-Injection Agricultural Diesel Engine under Naturally Aspirated and Exhaust Gas Recirculation (EGR) Modes. *Fuel* **2016**, *181*, 630–642.
- (58) Peng, D.-X. Effects of Biofuels (Methanol, Ethanol, and Butanol) on Internal Combustion Engine Performance and Exhaust Emissions. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* **2018**, *54* (1), 29–36.
- (59) Hellier, P.; Talibi, M.; Eveleigh, A.; Ladommatos, N. An Overview of the Effects of Fuel Molecular Structure on the Combustion and Emissions Characteristics of Compression Ignition Engines. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* **2018**, *232* (1), 90–105.
- (60) Foti, M.; Ingold, K. U.; Lusztyk, J. The Surprisingly High Reactivity of Phenoxy Radicals. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (21), 9440–9447.
- (61) Andrae, J.; Johansson, D.; Björnbom, P.; Risberg, P.; Kalghatgi, G. Co-Oxidation in the Auto-Ignition of Primary Reference Fuels and n-Heptane/Toluene Blends. *Combustion and Flame* **2005**, *140* (4), 267–286.
- (62) Vanhove, G.; Petit, G.; Minetti, R. Experimental Study of the Kinetic Interactions in the Low-Temperature Autoignition of Hydrocarbon Binary Mixtures and a Surrogate Fuel. *Combustion and Flame* **2006**, *145* (3), 521–532.
- (63) Trifi, I. M. Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée, 2013.
- (64) Hamouche, A. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels., 2013.

- (65) Abdelkader, H. Synthèses d'argiles Anioniques (MgFeCO₃) Par Coprécipitation et Dégradation Thermique de l'urée et Applications à l'élimination de Colorants Anioniques Dans Les Effluents Textiles., 2015.
- (66) Guisnet, M.; Gilson, J.-P. Zeolites for Cleaner Technologies. 391.
- (67) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th rev. ed.; Elsevier, page 141: Amsterdam, 2007.
- (68) Loewenstein, W. The Distribution of Aluminum in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates. *American Mineralogist* **1954**, 92–96.
- (69) Johnson, G. M.; Lee, Y.; Tripathi, A.; Parise, J. B. Structural Studies of Hydrated Germanium X-Type Zeolite via Rietveld Analysis of Synchrotron Powder X-Ray Diffraction Data. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 31 (1–2), 195–204.
- (70) Khalid, M. *Dépollution Des Eaux : Élimination Du Phénol et de Divers Composés Phénoliques Par Adsorption Sur Zéolithes*, 2005.
- (71) Arbuznikov, A.; Vasilyev, V.; Goursot, A. Relationships between the Structure of a Zeolite and Its Adsorption Properties. *Surface Science* **1998**, 397 (1–3), 395–405.
- (72) Mortier, W. J.; Schoonheydt, R. A. Surface and Solid State Chemistry of Zeolites. *Progress in Solid State Chemistry* **1985**, 16 (1–2), 1–125.
- (73) Beaumont, R. X, Y, Aluminum-Deficient and Ultrastable Faujasite-Type Zeolites I. Acidic and Structural Properties. *Journal of Catalysis* **1972**, 26 (2), 218–225.
- (74) Barthomeuf, D. Structural and Physicochemical Aspects of Acidic Catalysis in Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1980**, 5, 55–64.
- (75) Corma, A.; Fornes, V.; Rey, F. Extraction of Extra-Framework Aluminium in Ultrastable Y Zeolites by (NH₄)₂ SiF₆ Treatments. *Applied Catalysis* **1990**, 59, 267–274.
- (76) Gallezot, P.; Beaumont, R.; Barthomeuf, D. Crystal Structure of a Dealuminated Y-Type Zeolite. *J Phys Chem* **1974**, 78, 1550.
- (77) Weitkamp, J.; Kleinschmit, P.; Kiss, A.; Berke, C. H. THE HYDROPHOBICITY INDEX – A VALUABLE TEST FOR PROBING THE SURFACE PROPERTIES OF ZEOLITIC ADSORBENTS OR CATALYSTS. In *Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference*; 1993; pp 79–87.
- (78) Heinen, A. W.; Peters, J. A.; Bekkum, H. van. Competitive Adsorption of Water and Toluene on Modified Activated Carbon Supports. *Applied Catalysis A: General* **2000**, 194–195, 193–202.
- (79) Nora, O. ADSORPTION DU NICKEL SUR LES OXYDES METALLIQUES. 92.
- (80) Coulson, J. M.; Richardson, J. F. *Chemical and Biochemical Reactors and Process Control*; Elsevier, 1994.
- (81) Calace, N.; Nardi, E.; Petronio, B. M.; Pietroletti, M. Adsorption of Phenols by Papermill Sludges. *Environmental Pollution* **2002**, 118 (3), 315–319.
- (82) Tejedor-Tejedor, M. I.; Yost, E. C.; Anderson, M. A. Characterization of Benzoic and Phenolic Complexes at the Goethite/Aqueous Solution Interface Using Cylindrical Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Part 1. Methodology. *Langmuir* **1990**, 6 (5), 979–987.
- (83) Lobban, F. P. Process for Removing Phenols and Mercaptans from Light Petroleum Distillates. 2605212, July 1952.
- (84) Schlicht, R. C.; McCoy, F. C. Selective Adsorption of Phenols from Solution in Hydrocarbons, November 1971.
- (85) Graça, I.; Fernandes, A.; Lopes, J. M.; Ribeiro, M. F.; Laforge, S.; Magnoux, P.; Ramôa Ribeiro, F. Effect of Phenol Adsorption on HY Zeolite for N-Heptane Cracking: Comparison with Methylcyclohexane. *Applied Catalysis A: General* **2010**, 385 (1–2), 178–189.
- (86) Graça, I.; Fernandes, A.; Lopes, J. M.; Ribeiro, M. F.; Laforge, S.; Magnoux, P.; Ramôa Ribeiro, F. Bio-Oils and FCC Feedstocks Co-Processing: Impact of Phenolic Molecules on FCC Hydrocarbons Transformation over MFI. *Fuel* **2011**, 90 (2), 467–476.
- (87) Graça, I.; Lopes, J. M.; Ribeiro, M. F.; Badawi, M.; Laforge, S.; Magnoux, P.; Ramôa Ribeiro, F. N-Heptane Cracking over Mixtures of HY and HZSM-5 Zeolites: Influence of the Presence of Phenol. *Fuel* **2012**, 94, 571–577.

- (88) Popov, A.; Kondratieva, E.; Mariey, L.; Goupil, J. M.; El Fallah, J.; Gilson, J.-P.; Travert, A.; Maugé, F. Bio-Oil Hydrodeoxygenation: Adsorption of Phenolic Compounds on Sulfided (Co)Mo Catalysts. *Journal of Catalysis* **2013**, *297*, 176–186.
- (89) Ahmaruzzaman, M. Adsorption of Phenolic Compounds on Low-Cost Adsorbents: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, *143* (1–2), 48–67.
- (90) Ahmaruzzaman, M.; Sharma, D. K. Adsorption of Phenols from Wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *287* (1), 14–24.
- (91) Mohd Din, A. T.; Hameed, B. H.; Ahmad, A. L. Batch Adsorption of Phenol onto Physiochemical-Activated Coconut Shell. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *161* (2–3), 1522–1529.
- (92) Roostaei, N.; Tezel, F. H. Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption. *Journal of Environmental Management* **2004**, *70* (2), 157–164.
- (93) Babel, S. Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review. *Journal of Hazardous Materials* **2003**, *97* (1–3), 219–243.
- (94) Khalid, M.; Joly, G.; Renaud, A.; Magnoux, P. Removal of Phenol from Water by Adsorption Using Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43* (17), 5275–5280.
- (95) Koubaissy, B.; Toufaily, J.; El-murr, M.; Hamieh, T.; Magnoux, P.; Joly, G. Elimination of Aromatic Pollutants Present in Wastewater by Adsorption over Zeolites. *Physics Procedia* **2011**, *21*, 220–227.
- (96) Hank, D.; Azi, Z.; Ait Hocine, S.; Chaalal, O.; Hellal, A. Optimization of Phenol Adsorption onto Bentonite by Factorial Design Methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20* (4), 2256–2263.
- (97) Han, Y.; Boateng, A. A.; Qi, P. X.; Lima, I. M.; Chang, J. Heavy Metal and Phenol Adsorptive Properties of Biochars from Pyrolyzed Switchgrass and Woody Biomass in Correlation with Surface Properties. *Journal of Environmental Management* **2013**, *118*, 196–204.
- (98) Yoon, S. U.; Mahanty, B.; Ha, H. M.; Kim, C. G. Phenol Adsorption on Surface-Functionalized Iron Oxide Nanoparticles: Modeling of the Kinetics, Isotherm, and Mechanism. *Journal of Nanoparticle Research* **2016**, *18* (6).
- (99) Qin, G.; Yao, Y.; Wei, W.; Zhang, T. Preparation of Hydrophobic Granular Silica Aerogels and Adsorption of Phenol from Water. *Applied Surface Science* **2013**, *280*, 806–811.
- (100) Van de Voorde, B.; Damasceno Borges, D.; Vermoortele, F.; Wouters, R.; Bozbiyik, B.; Denayer, J.; Taulelle, F.; Martineau, C.; Serre, C.; Maurin, G.; et al. Isolation of Renewable Phenolics by Adsorption on Ultrastable Hydrophobic MIL-140 Metal–Organic Frameworks. *ChemSusChem* **2015**, *8* (18), 3159–3166.

CHAPITRE 2 :
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1. ANALYSE CHIMIQUE (ICP)

Les analyses élémentaires sont effectuées par émission atomique en utilisant un ICP-OES Varian 720-ES. La préparation de la solution pour les analyses ICP se fait en dissolvant 50 mg du solide à analyser dans 1 ml d'eau régale ($\text{HNO}_3 / \text{HCl} = 1/3 \text{ v/v}$) et 3 ml d'acide fluorhydrique. Le mélange est agité pendant 1h à 110°C puis, une fois ramené à l'ambiante, 20 ml d'eau ultra-pure contenant 3.6g d'acide borique (H_3BO_3) sont ajoutés. La solution est enfin diluée en complétant avec de l'eau ultra-pure jusqu'à obtenir un volume final de 100 ml.

2. DIFFRACTION DES RAYONS X

L'étude de la diffraction des rayons X donne une information sur la valeur des paramètres de maille et le taux de cristallinité des zéolithes étudiées. Les mesures sont effectuées sur un diffractomètre sur poudre « PANalytical X'pert Pro » (40 mA, 45 kV) équipé d'un monochromateur et d'une anticathode au cuivre ($K_{\alpha 1}$, $\lambda = 0.15443 \text{ nm}$). L'acquisition des données a été effectuée pour un angle 2θ compris entre 3° et 50° et une vitesse d'acquisition de $1.0^\circ.\text{min}^{-1}$.

L'estimation du nombre d'atomes d'aluminium (N_{Al}) par maille élémentaire du réseau zéolithique cristallin est calculée grâce à la formule (F1) donnée par Cherif et al.¹ :

$$(F1) \quad N_{\text{Al}} = 115.2 * (a - 24.191)$$

où « a » est le paramètre de maille donné par le logiciel et « N_{Al} » est le nombre d'atomes d'aluminium par maille élémentaire. A partir de cette valeur, nous pouvons calculer le rapport Si/Al du réseau cristallin pour chaque zéolithe (F2) :

$$(F2) \quad \text{Si/Al} = (192 / N_{\text{Al}}) - 1$$

Le degré de cristallinité des zéolithes est calculé en prenant comme référence la zéolithe HY2.5 considérée 100% cristalline². Les aires des 4 raies de diffraction les plus intenses dans la zone $20^\circ < 2\theta < 35^\circ$ sont intégrées pour chaque solide (Figure 1) et additionnées. Cette somme est comparée à celle obtenue pour la zéolithe HY2.5 et le degré de cristallinité est déterminé par proportionnalité.

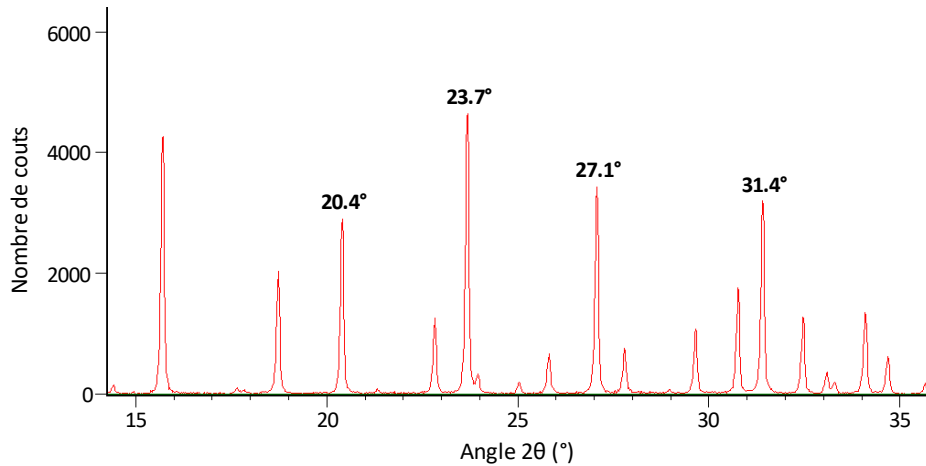


Figure 1 - Diffractogramme de la zéolithe HY2.5 montrant les 4 raies les plus intenses dans la zone $20^\circ < 2\theta < 35^\circ$.

3. RMN DU SOLIDE

Les expériences de la résonance magnétique nucléaire (RMN) sont effectuées à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance III fonctionnant à un champ magnétique principale de 11.7 T ce qui correspond à une fréquence de précision du proton égale à 500 MHz. Les analyses sont réalisées à l'angle magique (54.7°) dans un rotor de 4 mm de diamètre. Les spectres sont enregistrés à une fréquence de 12000 Hz pour l'étude du noyau ^{29}Si et 14000 Hz pour l'étude des deux noyaux ^1H et ^{27}Al . Les échantillons soumis à l'analyse du proton (^1H) sont prétraités *in situ* à 350°C sous vide poussée pendant 4h et une fois remis dans le rotor ils sont déshydratés à 120°C pendant une nuit. Inversement, les échantillons soumis à l'analyse de l'Al sont préalablement hydratés pendant 12h sous une pression de vapeur saturante $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.2 \text{ kPa}$.

La mesure du déplacement chimique du Si est effectuée en prenant comme référence le tétraméthylsilane (TMS) alors que, dans le cas de l'Al et du proton la référence utilisée est le nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

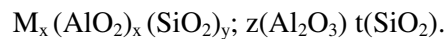
La RMN ^{29}Si a été utilisée pour déterminer le taux de cristallinité des zéolithes. La proportion de la phase cristalline correspond à la contribution des aires des signaux spécifiques aux atomes de silicium ayant aux moins un atome d'aluminium voisin (Si appartenant à la structure de la zéolithe) par rapport à l'aire obtenue en intégrant la totalité du signal de silicium (Si total).

La RMN ^{27}Al donne les proportions relatives des atomes d'aluminium en coordinence tétraédriques (appartenant à la structure de la zéolithe) et des atomes d'aluminium en coordinence octaédriques (appartenant à la phase extra-réseau).

4. FORMULE BRUTE DES FAUJASITES

La formule brute de chaque faujasite est calculée en croisant les données obtenues par les 3 techniques d'analyses précédentes (ICP, DRX et RMN).

La formule des zéolithes peut s'écrire sous la forme suivante :



$M_x (\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y$ représente la partie cristalline du réseau zéolithique et $z(\text{Al}_2\text{O}_3) t(\text{SiO}_2)$ représente la partie amorphe (non cristalline) présente dans la phase extra-réseau. L'indice M correspond aux cations de compensation de charge (H^+ , Na^+ , NH_4^+ ...), la quantité « x » des cations est identique à celle de AlO_2 représentant les atomes d'aluminium présents dans le réseau cristallin. Al_2O_3 représente les espèces aluminiques extra-réseau, leur quantité est donnée par l'indice « z ». SiO_2 représente les espèces siliciques du réseau (dont leur quantité est représentée par « y ») et de la phase extra-réseau (dont leur quantité est représentée par « t »).

$$\text{Si}_{\text{total}}/\text{Al}_{\text{total}} = \frac{y+t}{x+2z}$$

Cette valeur est obtenue grâce à l'analyse ICP.

$$\text{Si}_{\text{total}}/\text{Al}_{\text{réseau}} = \frac{y+t}{x}$$

Cette valeur est obtenue grâce à l'analyse RMN ^{27}Al .

Comme la maille élémentaire d'une faujasite comprend 192 atomes T : $x + y = 192$ et

$$t_{\text{cristallinité}} = \frac{x+59x+60y}{x+59x+60y+102z+60t}$$

Le taux de cristallinité est obtenu à partir des résultats en RMN ^{29}Si et en DRX.

5. ANALYSES TEXTURALES

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont réalisées à l'aide d'un adsorptiomètre automatique Micromeritics (ASAP 2020). Les échantillons sont d'abord traités à 350°C sous vide pendant 4h. Ensuite la température est maintenue à -196°C et les isothermes sont enregistrées pour des pressions relatives (P/P_0) comprises entre 0.05 et 1. Les méthodes de calcul de la surface spécifique sont choisies en fonction du type du solide à analyser. Les isothermes de type Langmuir sont utilisées pour l'étude des zéolithes, la méthode α -plot pour étudier les silices mésoporeuses³ et la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET)⁴ pour le reste des adsorbants. Le volume des micropores est calculé en utilisant la méthode t-plot. Le volume poreux total est obtenu en calculant le volume d'azote adsorbé entre $P/P_0 = 0.05$ et $P/P_0 = 0.98$.

6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

6.1 FT-IR *in situ*

Pour les mesures infrarouges, les solides sont utilisés sous la forme d'une pastille autosupportée (disque mince de 2 cm²) obtenue en pressant environ 10 mg du solide (sous forme de poudre) à une pression d'environ 1 tonne. Une fois placés dans la cellule IR, les échantillons sont prétraités (activés) *in situ* avant l'adsorption en suivant le protocole suivant : l'échantillon est chauffé sous vide poussé (10⁻⁵ Pa) jusqu'à 350°C pendant 6h avec une rampe de 1°C/min afin d'éviter toute détérioration de l'échantillon pendant le traitement. La température est ensuite maintenue pendant 4h, puis ramenée à l'ambiante afin d'enregistrer le spectre du solide après activation dit spectre de référence.

La cellule IR (Figure 2) comporte deux parties, une partie inférieure en quartz percée de 2 fenêtres en KBr et une partie supérieure en pyrex où se situent les vannes d'évacuation et d'ajouts dosés. Une fois introduit dans la cellule, on peut situer le porte-échantillon soit en position basse, (la pastille étant placée au niveau des fenêtres pour l'acquisition des spectres) soit en position haute (la pastille étant placée dans le four).

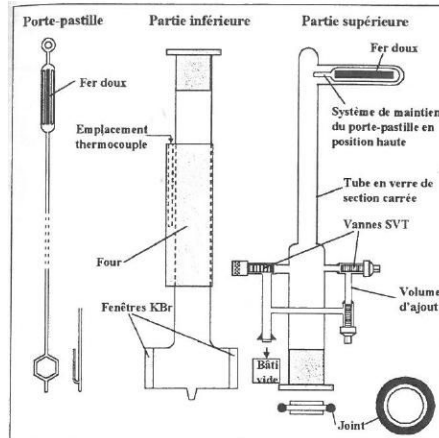


Figure 2 - Cellule infrarouge permettant d'opérer à température ambiante.

La cellule est reliée (Figure 3) à un banc à vide constitué de 2 pompes : la pompe primaire (pompe à palettes) permet d'abaisser la pression à 1Pa alors que la pompe secondaire (pompe à diffusion ou turbo) abaisse la pression à 10^{-5} Pa. Le banc permet l'introduction d'un gaz de traitement (hydrogène et oxygène) et des molécules sondes.

Les spectres infrarouges sont enregistrés entre 6000 et 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier « Thermo Fischer » équipé d'un détecteur MCT. Les spectres sont obtenus après 64 accumulations sous une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

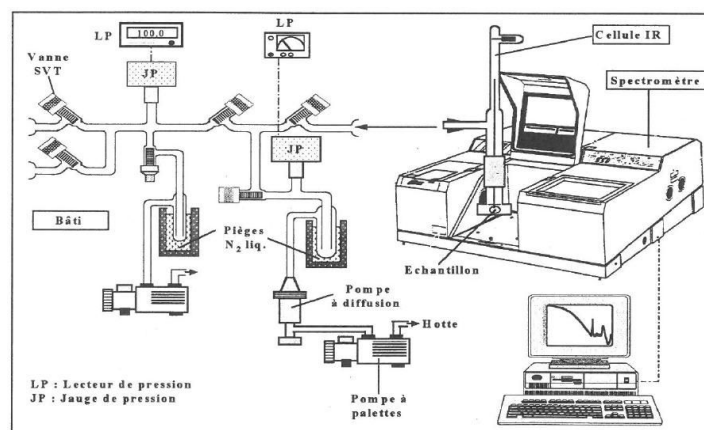


Figure 3 - Système de caractérisation par spectroscopie infrarouge.

Des petites doses des molécules sondes sont ajoutées à température ambiante en utilisant un volume calibré. Un spectre est enregistré après chaque dose introduite. Ensuite un temps d'attente de 10 minutes est établi afin d'atteindre un équilibre d'adsorption. L'étude de la désorption est faite sous vide secondaire pendant 20 minutes à des températures allant de l'ambiante à 350°C. Les spectres sont analysés après soustraction avec le spectre de référence. Les spectres de tous les solides sont normalisés à une masse constante de la pastille (5 mg.cm^{-2} du solide déshydraté).

6.2 IR-ATR *in situ*

L'étude est réalisée sur une cellule IR-ATR dont le schéma est montré dans la Figure 4. Le spectromètre utilisé est un «Thermo Fischer IS50» à transformée de Fourier équipé d'un détecteur MCT. Les spectres sont enregistrés dans la zone 4000 à 600 cm^{-1} après 32 accumulations et sous une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . La cellule IR-ATR, fournie par Specac Golden Gate, est une cellule à mono réflexion, équipée d'un cristal horizontal en diamant sur lequel le film du solide à analyser est déposé. Le dépôt du solide est effectué en se basant sur le protocole proposé par Davantès et al.⁵ dans lequel une goutte d'une suspension (éthanol + solide tamisé à $< 50 \mu\text{m}$) est déposée sur le cristal ATR. Après séchage, le dépôt du solide recouvre la totalité du cristal (Figure 5) et l'épaisseur du dépôt est suffisante pour avoir une intensité maximale du signal IR. Le chauffage du cristal ATR permet de prétraiter le dépôt avant l'étude.

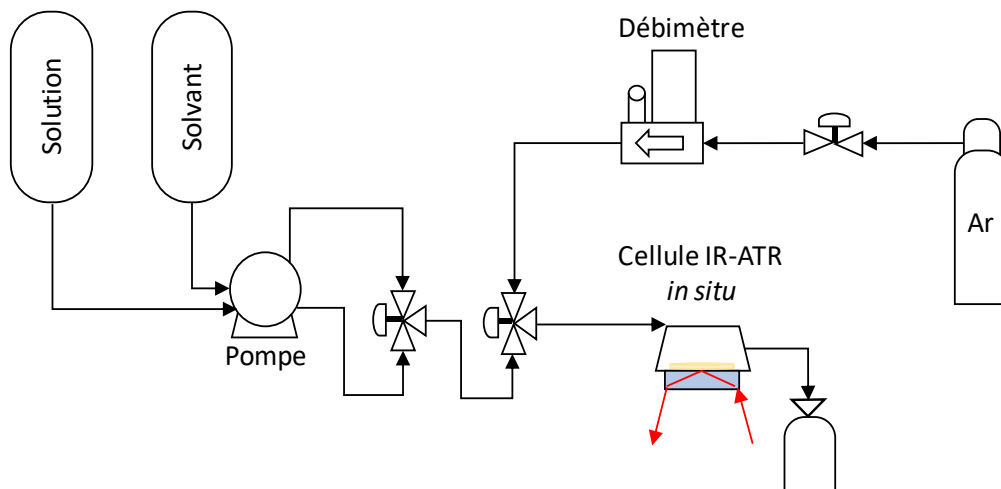


Figure 4 - Schéma du système d'étude IR-ATR *in situ*

Un dôme muni d'une entrée et d'une sortie est placé en tête de la cellule pour isoler le dépôt de l'air. A l'entrée du dôme une vanne 3 voies permet le contrôle du passage soit d'un liquide soit d'un gaz de traitement (Argon) sur le cristal. Les différents flux ressortent du dôme et sont conduits vers un béccher de récupération. Les liquides sont amenés vers la cellule grâce à une pompe péristaltique (Ismatec) et le flux de gaz grâce à un débitmètre massique (Brooks). Un système de vanne permet aussi de sélectionner deux liquides différents : par exemple un solvant (isooctane, hexane ...) et un liquide contenant la molécule à étudier (phénol, toluène, pyridine, indole) dans le même solvant. L'ensemble du dispositif est placé sous une hotte d'aspiration.

Plus de détails sur les étapes de l'expérience seront présentés dans le Chapitre 6.



Figure 5 - Dépôt du solide sur le cristal ATR.

7. TESTS D'ADSORPTION

7.1 Adsorption en réacteur batch

Les tests d'adsorption en réacteur batch sont réalisés en ajoutant 300 mg d'un adsorbant prétraité à 20 ml de la solution contenant l'adsorbat (le phénol). Des prélèvements de 0.2 ml sont effectués au cours du temps pour suivre la quantité de phénol adsorbé. La solution prélevée est filtrée à l'aide d'un microfiltre (0.5 μm) pour séparer l'adsorbant de la phase liquide. Les échantillons sont ensuite analysés à l'aide d'une chromatographie phase gaz "SHIMADZU-2010" à détection par ionisation de flamme. La colonne utilisée est une colonne capillaire apolaire "CPSil-5CB" (de 15 m de longueur et d'un diamètre interne de 0,2 μm). Lors de l'analyse, la température de la colonne est augmentée de 60°C à 120°C en suivant une rampe de 5°C.min⁻¹.

La quantité adsorbée par le solide est donnée suivant la formule suivante (F3) :

$$(F3) \quad q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m_{ads}}$$

q : Quantité de phénol adsorbée (mol.g^{-1})

C_0 : Concentration initiale en phénol (mol.l^{-1})

C_t : Concentration au temps t en phénol (mol.l^{-1})

V : Volume de la solution liquide = 0,02 l

m_{ads} : Masse corrigée de l'adsorbant (g)

Dans le but d'améliorer la qualité du prétraitement des solides, une cellule permettant un prétraitement *in situ* du solide ainsi que son transvasement sous un gaz inerte a été conçue (Figure 6). Elle est constituée de 3 parties : la partie (1) est constituée d'un tube en verre contenant une cavité (pour accueillir le solide) avec aux extrémités 2 frittés. Ce tube peut être traversé par un flux gazeux. Cette partie (1) est placée à l'intérieur de la partie (2) qui constitue le corps de la cellule. Cette seconde partie est munie d'une sortie (en forme d'entonnoir) permettant le transvasement de l'adsorbant dans le bicol sous gaz inerte après le prétraitement. La partie (3) consiste en un four permettant d'atteindre les températures nécessaires du prétraitement.

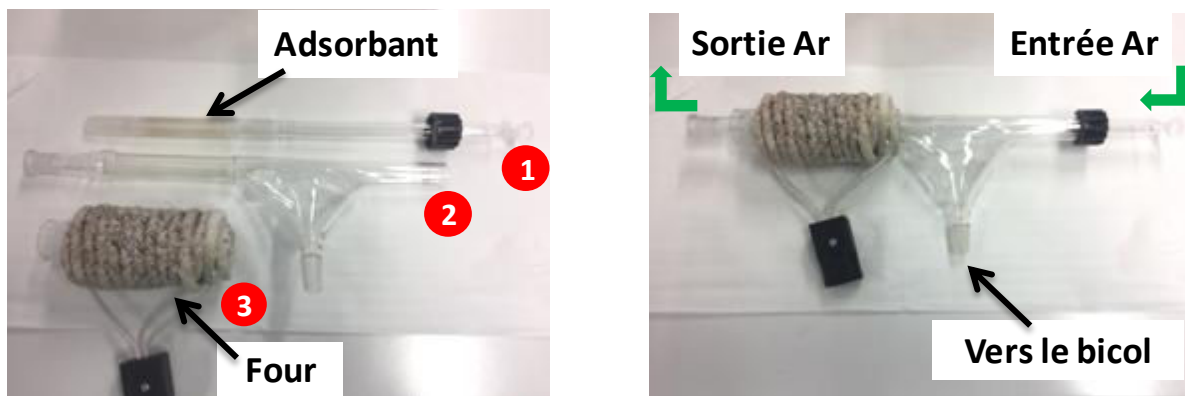


Figure 6 - La cellule développée pour l'activation *in situ* des adsorbants pour les tests d'adsorption en réacteur batch.

7.2 Adsorption en réacteur sous flux

500 mg de solide tamisé entre 200 et 400 μm est positionné dans un tube en verre de diamètre 6 mm, la hauteur du lit varie de 5 à 12 cm. Le solide est traité à 350°C sous un flux d'Argon (débit =

90ml.min⁻¹) pendant 4h puis, après retour à température ambiante, la solution contenant le phénol est introduite à l'aide d'une pompe Gilson avec un débit de 1ml/min. La transparence du tube en verre permet de vérifier s'il n'y a pas de déplacement du solide due dans certain cas à l'augmentation de pression à l'intérieur du tube.

Des prélèvements sont effectués en fonction du temps et le rapport C_i/C_0 est calculé pour chaque prélèvement. Le tracé de la variation de C_i/C_0 en fonction du temps (Figure 7) permet de tracer « une courbe de percée ». C_i/C_0 est compris entre 0 et 1 (respectivement lorsque l'adsorption est totale ou lorsqu'il n'y a plus d'adsorption).

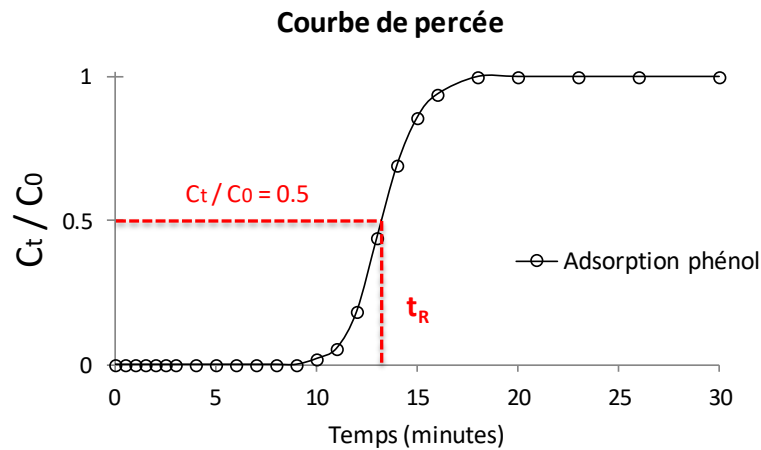


Figure 7 - Courbe de percée de l'adsorption de phénol.

La quantité de phénol adsorbé par chaque solide peut être calculée en appliquant la formule suivante :

$$q = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_R}{m_{ads}}$$

Où q représente la quantité de phénol adsorbée (mol.g⁻¹).

C_0 représente la concentration initiale en phénol dans la solution (mol.l⁻¹).

Q est le débit de la solution liquide = 10⁻³ l.min⁻¹

t_R est le temps de rétention (min) pour lequel $C_i/C_0 = 0.5$.

m_{ads} est la masse corrigée de l'adsorbant (g).

8. Références

- (1) Cherif, L.; El-Berrichi, F.-Z.; Bengueddach, A.; Tougne, P.; Fraissard, J. Structural Evolution of Calcium-Exchanged (NH₄)₂SiF₆-Dealuminated Y Zeolite after Various Chemical Treatments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, *220* (1–3), 83–89.
- (2) López-Fonseca, R.; Gutiérrez-Ortiz, J. I.; Gutiérrez-Ortiz, M. A.; González-Velasco, J. R. Dealuminated Y Zeolites for Destruction of Chlorinated Volatile Organic Compounds. *Journal of Catalysis* **2002**, *209* (1), 145–150.
- (3) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C. H.; Ryoo, R. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chemistry of Materials* **2000**, *12* (7), 1961–1968.
- (4) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60* (2), 309–319.
- (5) Davantès, A.; Costa, D.; Sallman, B.; Rakshit, S.; Lefèvre, G. Surface Polymerization of Mo(VI) and W(VI) Anions on Hematite Revealed by in Situ Infrared Spectroscopy and DFT+U Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (1), 324–332.

CHAPITRE 3 :

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE
L'ADSORPTION DU PHÉNOL DANS
L'ISOOCTANE SUR DES H-FAUJASITES

Selective Capture of Phenol from Biofuel using Protonated

Faujasite Zeolites with different Si/Al ratios

Ibrahim Khalil¹, Hicham Jabraoui², Guillaume Maurin³, Sébastien Lebègue², Michael Badawi^{2*}, Karine Thomas^{1*}, Françoise Maugé¹

¹Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Université de Caen Normandie, CNRS, 6, bd du Maréchal Juin, 14050 Caen, France

²Laboratoire Physique et Chimie Théoriques (LPCT) UMR 7019 CNRS, Université de Lorraine, F-54000 Nancy, France

³Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5253 CNRS UM ENSCM, Université Montpellier, Place E. Bataillon, 34095, Montpellier Cedex 05, France.

*Corresponding authors: karine.thomas@ensicaen.fr ; michael.badawi@univ-lorraine.fr

Nomenclature

FT-IR	Fourier Transform - Infrared Spectroscopy
DFT	Density Functional Theory
IR	Infrared Spectroscopy
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo
USY	Ultra-Stable Y Zeolite
EFAL	Extra Framework Aluminum
VASP	Vienna <i>Ab initio</i> Simulation Package
MCT	Mercury Cadmium Telluride detector
VGO	Vacuum Gas Oil
FCC	Fluid Catalytic Cracking
HDO	Hydrodeoxygenation
VLE	vapor-liquid equilibrium

RÉSUMÉ

La purification ultime des biocarburants 2G est un défi important en raison de la toxicité que peut engendrer la présence des molécules phénoliques résiduelles lors de la combustion. Dans ce contexte, une étude du potentiel des zéolithes protoniques Y avec différents rapports Si/Al pour l'élimination du phénol d'une solution d'isooctane a été menée. Une double approche expérimentale et théorique a été utilisée pour évaluer les capacités d'adsorption et de désorption de ces matériaux.

Le phénol a été éliminé sélectivement de l'isooctane sur les zéolithes HY et USY avec une capacité d'adsorption maximale de 2.2 mmol.g^{-1} , cette valeur correspond à 3-4 molécules de phénol par supercage zéolithique. Sur les zéolithes désaluminées, l'équilibre d'adsorption est atteint plus rapidement que sur la zéolithe HY cristalline, en raison de la présence de grands pores au détriment de la microporosité ainsi que d'une plus faible densité de sites acides.

Du point de vue de la capacité de régénération, nous avons montré que la présence de sites acides dans les zéolithes (Brønsted et Lewis) limite la capacité de régénération de l'adsorbant en raison des fortes interactions entre les molécules de phénol et ces sites acides ($E_{\text{ads}} = -85$ et -154 kJ.mol^{-1} , respectivement). La zéolithe USY avec le rapport Si/Al le plus élevé présente donc la meilleure capacité de régénération.

Une compréhension fondamentale de ces performances a été obtenue grâce à une approche combinant des études de l'adsorption via des courbes de percée et de désorption, une bonne connaissance des propriétés de surface des adsorbants via des études IR et des modes et énergies d'adsorption via la modélisation par des techniques complémentaires (Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonical et théorie de la Fonctionnelle de la Densité).

ABSTRACT

The purification of biofuels becomes a challenging issue because of the harmfulness of remaining phenolic molecules for human health and engines. To this end, protonic Y zeolites with different Si/Al ratios were explored as effective adsorbent materials to remove phenol from isooctane solution by using a dual experimental/computational strategy.

Phenol was selectively removed from isooctane over HY and USY zeolites with a maximal adsorption capacity of 2.2 mmol.g^{-1} , that corresponds to 3-4 phenol molecules per zeolitic supercage. The adsorption equilibrium was reached faster over dealuminated zeolites, due to the presence of large pores at the expense of microporosity as well as a low density of acidic sites.

We further evidence that the presence of acid sites limits the regeneration capacity since phenol strongly adsorbed on both Brønsted and Lewis acid sites (-85 and -154 kJ.mol^{-1} , respectively). USY zeolite with the highest Si/Al ratio presents the best regeneration capacity since it has the lower aluminum loading. A fundamental understanding of these performances was obtained by coupling characterization (Infrared Spectroscopy, breakthrough curves and desorption experiments) and modeling tools (Grand Canonical Monte Carlo and Density Functional Theory).

1. INTRODUCTION

Worldwide energy demand is expected to rise by roughly 55% from 2010 to 2040,¹ inducing a growth in the fossil fuel consumption known as the first responsible of the greenhouse gas emissions.² In such a context, there is a strong incentive to develop processes for environmentally friendly renewable fuel sources.^{3,4} Hence, the use of liquid biofuels is a way to contribute to the reduction of greenhouse gas emissions.^{5,6} Currently, a significant effort is deployed on processing second generation biofuel production i.e that is issued from non-edible biomass as lignocellulosic biomass, wood, agricultural waste, etc.^{1,7} Oils obtained from biomass pyrolysis present physicochemical and rheological properties similar to crude oils.⁸ However, their high oxygen contents (20-55 wt.%),^{9,10} limit their uses (instability, corrosiveness and low energetic power).¹¹ To remove oxygen and to obtain bio-oils with characteristics compatible with fuels issued from crude oil feedstock, pyrolytic bio-oils can be mixed to vacuum gas oil (VGO) with different VGO/HDO ratios for being co-processed in a FCC unit.^{1,2,8,12} Thanks to the hydrogen transfer that occurs during the FCC process, a large fraction of oxygen is removed leading to an oxygen amount of the refined biofuels ranging from 0.5 wt.% to 7 wt.%.¹² The residual oxygen-containing compounds are mainly substituted-phenol type molecules.^{2,12} It has been recently shown that, even in small concentration, these oxygenated impurities decrease the motor efficiency and produce toxic exhaust gas after bio-fuel combustion.¹ This critically urges for the elimination of phenol-type compounds to obtain ultra-pure bio-fuel. In this work, we propose to tackle this important issue by envisaging a physisorption-based separation process involving the use of a porous material as adsorbent.

Conversely to catalytic reactions, adsorption is a low-energy consuming process. Moreover, selective adsorption allows concentrating the undesired product that can be further valorized for other applications. The adsorbent must present high adsorption capacity as well as high selectivity.¹³ In addition, regeneration under mild conditions is an important property of the adsorbent that will allow the adsorption process to be repeated on several cycles.¹⁴⁻¹⁶ Most of the works on the selective capture of phenol have been reported on aqueous solutions and in particular from wastewater.^{14,15,17}

Khalid et al. studied the effect of Si/Al ratio of Y zeolites on the selective adsorption of phenol from wastewater.¹⁵ They show that over the zeolites with high aluminum loading the amount of adsorbed phenol species decreased. This decrease in the adsorption capacity is related to the affinity of water for the aluminum atoms. Comparison of the performances of different zeolites showed that hydrophobic zeolites with high Si/Al ratio are recommended for a selective and reversible adsorption of phenol into aqueous phase.¹⁵ For the same purpose, Roostaei et al. have tested alumina and silica gel but their results showed no significant adsorption of phenol into water over these solids. In contrast, over a Y-type zeolite, the kinetics of adsorption was fast and reversible and the phenol diffusion increased for small particle sizes.¹⁸ At the end, both studies have shown that charcoal presents the highest adsorption capacity but due to its high price and its regeneration cost it cannot be used as an adsorbent at an industrial scale^{15,18,19}.

In contrast, only a very few studies have dealt with the elimination of phenol-derivatives from hydrocarbons. Two patents published in 1952 and 1971 studied phenol removal from hydrocarbons.^{20,21} The first patent proposed a treatment of the phenol containing stocks with a strong alkali metal hydroxide solution. The second patent proposed to adsorb phenol over polyurethane foams followed by regeneration with acetone. These two processes are far from the requirement of green chemistry and alternative adsorption solutions are still required. In this context, we propose to test the promises of a series of protonated Y zeolites for the elimination of phenol from a hydrocarbon mixture by adsorption. Their performances are assessed terms of adsorption capacities and regenerability of the materials. In particular, the influence of the Si/Al ratio (from 2.5 to 47) was studied through a combination of breakthrough curves experiments, characterization of materials and molecular simulation techniques.

The paper is organized as follows: in Section 2, the experimental and computational methods are presented. In Section 3, after a complete characterization of the zeolitic solids, the experimental results regarding the adsorption capacities of HY and various USY are discussed in light of our Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations. The regeneration and recycling abilities of the investigated zeolites are further assessed by desorption experiments and completed by the evaluation

of the adsorption energies computed by Density Functional Theory (DFT) calculations. Finally, we will give our conclusions in the last section.

2. METHODS

2.1 Characterizations of the adsorbents

Y zeolite with Si/Al ratio of 2.5 was supplied by Union Carbide. Ultra stable Y (USY) zeolites with Si/Al ratios varying from 13 to 40 were supplied by Zeolyst International. The chemical composition of zeolites was checked by inductively coupled plasma (ICP) coupled with optical emission spectroscopy using a Varian ICP-OES 720-ES. Their textural properties were characterized by nitrogen adsorption isotherms at 77K using gas adsorption system ASAP 2020 (Micrometrics) for a relative pressure (P/P_0) between 0.05 and 1. Total and external surface areas were determined using the t-plot method.

X-ray powder diffraction (XRPD) patterns were obtained with a PANalytical X'Pert PRO diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418$ nm, 40 mA, 45 kV, the step size of 0.02° and a scan speed of 1° min^{-1}). By using X'Pert Highscore plus software we can determine the lattice parameter of the different zeolites. This parameter allows the estimation of the number of aluminum atoms per unit cell of the zeolite framework (N_{Al}) by applying the formula quoted in Table SI-1.²² The degree of crystallinity of the zeolite fraction can be calculated by comparing the sum of the areas of the four most intense Bragg diffraction peaks at 2θ of 20.4° , 23.7° , 27.1° and 31.4° of the considered sample with the sum of the same peak areas of the HY2.5 zeolite that is considered as a fully crystalline zeolite.²³

^{29}Si MAS NMR and ^{27}Al MAS NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III 500 MHz (11.7 T) spectrometer. 4 mm rotor and a spinning speed of 12 kHz, for silicon, and 14 kHz for aluminum, were used. For ^{29}Si MAS NMR, spectra were measured at a Larmor frequency of 79.4 MHz, with a 30° pulse and a recycle delay of 20s. For ^{27}Al MAS NMR, measurements were carried out at 130.3 MHz, with a 10° selective pulse and a recycle delay of 1s. Tetramethylsilane (TMS) and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1M)

were used as references for ^{29}Si and ^{27}Al , respectively. ^{27}Al -NMR was used to determine the ratio between framework aluminum atoms (Al(IV)) and extra-framework aluminum atoms (Al(VI) and Al(V)) while ^{29}Si -NMR served to determine the degree of crystallinity for USY13 and USY33 adsorbents. The crystallinity was calculated by comparing the sum of the areas of the signals specific of the Si atoms in close connection with 1, 2 or 3 Al atoms to the total area of the Si atom signals.

The acidic sites characterization was performed by pyridine adsorption followed by infrared (IR) spectroscopy. Each sample was pressed into a self-supported wafer (10-15mg, precisely weighted) with a surface of 2 cm^2 under a pressure of 10^7 Pa . Sample wafer was then activated by heating from 298 K to 623 K ($1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) followed by an isotherm at 623 K for 4 hours under secondary vacuum (10^{-4} Pa). The vapor of pyridine was introduced into the cell at RT with calibrated doses from 0.05 to 1.70 μmol . A final equilibrium pressure of 266 Pa was established in the IR cell. Desorption was carried under secondary vacuum from room temperature (RT) up to 423 K for 20 minutes at each temperature. The FTIR spectrometer was a Thermo Fischer 6700 equipped with an MCT detector. 64 scans were accumulated for each measurement with a resolution of 4 cm^{-1} . Spectra were analyzed by calculating the difference between spectrum after pyridine adsorption (or desorption) minus spectrum corresponding to the activated sample. All spectra were normalized to a disc constant mass ($5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ of dried catalyst).

2.2 Phenol adsorption experiments

Phenol adsorption experiments were performed under flow conditions. Phenol (Aldrich, 99.5% purity) was used as a model molecule for all the adsorption studies. The liquid solution containing phenol was obtained by dissolving 7.0 g (1 wt.%) of phenol into 1000 mL of isooctane (Aldrich, 99+% purity). The amount of phenol in the solution was chosen by taking into consideration the quantity of phenol present in biofuels after FCC treatment as well as the limit of solubility of phenol in isooctane (2.5 wt.%). Adsorption experiments were performed at room temperature and atmospheric pressure.

For all these experiments, adsorbents were activated by an *in-situ* pretreatment at 623K for 4 hours under argon flow to obtain the protonic form of the zeolites and to remove adsorbed water from the

pores. Adsorption tests were performed in a glass column with a length of 300 mm and an internal diameter of 6 mm. 0.5 g of zeolites, with a granulometry between 200 and 400 μm , is packed which gives a bed volume from 2 to 3 cm^3 . The phenol in isooctane solution was fed into the column using a Gilson pump allowing a constant flow rate of 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. The solution was collected periodically and analyzed by a Shimadzu 2010 gas chromatograph with a CP-sil 5CB capillary column (30 m), using a flame ionization detector and nitrogen as a carrier gas. The results were obtained as a breakthrough curve and the amount of phenol adsorbed per gram of solid was calculated using the following equation (1):

$$q = \frac{C_0 \cdot D \cdot t_R}{m_{ads}} \quad (1)$$

where q is the amount of adsorbed phenol by gram of solid ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), C_0 is the initial phenol concentration ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), D is the flow rate of the charge containing phenol ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), m_{ads} is the mass of zeolite (g), and t_R is the retention time (min) when the ratio of C_t/C_0 is equal to 0.5.

The adsorbent capacity to perform several adsorption cycles was also tested. After one cycle, the adsorbent was *in situ* regenerated under mild conditions i.e. by an argon flow ($90 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) at 473 K for 4 hours. Successively, a second adsorption was performed under the same condition as the first cycle.

2.3 Computational methods

2.3.1 Force-field-based Grand Canonical Monte Carlo

Force-field-based GCMC simulations were performed to explore the single component adsorption behavior of the phenol into a series of faujasites at $T=300 \text{ K}$ using the CADSS simulation code.¹⁶ The simulation box consisted of one faujasite unit cell considering crystal models for DAY, USY and HY described in Section 2.3.3. The interactions between phenol and the faujasites were described by a combination of a Lennard–Jones (LJ) potential van der Waals term and a Coulombic contribution. The LJ force field parameters for all zeolite atoms were taken from the TraPPE-Zeo force field

parameterized by Bai *et al.* which has been proved to accurately predict both adsorption and diffusion of hydrocarbons and oxygenated molecules over a wide range of pressures and temperatures in zeolites.²⁴

The partial charges for each atom of the faujasites were those derived by Jousse *et al.*²⁵ The phenol molecule was described by the TraPPE potential model,^{16,24,26} that was derived using the vapor-liquid equilibrium (VLE) data.²⁷ The whole set of potential parameters and charges is summarized in (Table SI-2). The cross-interaction LJ parameters to describe the phenol/faujasite interactions were obtained using the Lorentz-Berthelot mixing rules.^{28,29} A cutoff radius of 12.0 Å was applied to the LJ interactions, while the long-range electrostatic interactions were handled by the Ewald summation technique. For each state point, GCMC simulations consisted of 2.10^7 steps to ensure the equilibration, followed by 5.10^7 steps to sample the desired thermodynamic properties. For the simulations, a configurational-based GCMC scheme was considered with four types of trials: (i) displacement of a molecule (translation or rotation), (ii) a partial and full regrow of a molecule, (iii) creation of a new molecule and, (iv) deletion of a molecule. The adsorption enthalpies were calculated using the revised Widom's test particle method.³⁰ NVT Monte Carlo simulations were run at different loadings to calculate the radial distribution functions (RDFs) between the phenol and the faujasites and to gain insight into the adsorption mechanism.

2.3.2 Density Functional Theory

DFT calculations have been performed using the Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP).³¹⁻³⁴ These calculations employed the PBE functional and the PAW method developed by Blöchl as adapted by Kresse and Joubert,^{35,36,37} a plane-wave cutoff energy of 450 eV and a Gaussian smearing of 0.1 eV. The Kohn-Sham equations were solved self-consistently until the inter-cycles energy difference takes a value smaller than 10^{-6} eV. The structural relaxations have been carried out until all forces were smaller than 0.02 eV/Å. The Brillouin zone sampling was restricted to the Γ -point. To take into account the van der Waals interactions which are not correctly treated by the PBE functional, we have selected two correction methods: (1) the semi-empirical scheme D2 reported by Grimme where

the C_6 coefficients are tabulated,³⁸ and (2) the more sophisticated FI/MBD correction which considers many-body interactions,^{39,40,39} ionicity of the atom and C_6 coefficients which depend on the electronic density. These methods have been implemented in VASP and tested for different systems by Bučko et al.^{39,41,42} These methods have been demonstrated to describe accurately the adsorption of molecules into zeolites.⁴³⁻⁴⁵ The phenol/faujasite interaction energy (ΔE_{int}) was calculated using the following equation:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{zeolite-phenol}} - E_{\text{zeolite}} - E_{\text{phenol}} \quad (2)$$

Where $E_{\text{zeolite-phenol}}$: the energy of the zeolite with the phenol adsorbed inside; E_{zeolite} : the energy of the empty zeolite and E_{phenol} : the energy of the isolated phenol in the gas phase.

The contribution of the dispersion (ΔE_{disp}) to the interaction energy was estimated as follows:

$$\Delta E_{\text{disp}} = E_{\text{disp zeolite-phenol}} - E_{\text{disp zeolite}} - E_{\text{disp phenol}} \quad (3)$$

Where $E_{\text{disp zeolite-phenol}}$: the dispersion energy of the phenol loaded into the zeolite; $E_{\text{disp zeolite}}$: the dispersion energy of the empty zeolite; $E_{\text{disp phenol}}$: the dispersion energy of the isolated phenol in the gas phase.

2.3.3 Structural models of faujasite

Three faujasites with different Si/Al ratios have been considered to model the different investigated samples.

- A pure siliceous faujasite named as DAY was used to simulate the siliceous supercages which are presents in USY with high Si/Al ratios.^{46,47}
- The USY model (Si/Al = 47) was built by substituting a Si atom by an Al atom and adding one H atom on one neighbor O atom in the 6MR window to investigate an isolated Brønsted acid site. A Lewis acid site (LAS) can be similarly modeled just by deleting the H atom from the USY model.

- The HY (Si/Al = 2.5) was represented by the model previously reported by Sastre *et al.* which was built by confrontate periodic DFT modeling with IR spectroscopy to mimic realistic HY zeolites.⁴⁸

These structures were considered in their primitive rhombohedral and conventional cubic cells (see Table SI-2). The primitive cell that contains two supercages and eight hexagonal windows connecting the sodalite with these supercages was used for DFT calculations. The conventional cell that contains 8 supercages was employed for the GCMC simulations.

These three models of primitive cells were preliminary fully optimized (position of atoms, cell shape and cell volume relaxed) at the PBE+D2 level of theory to use these structures by GCMC simulations, we have converted the optimized unit primitive cells to the corresponding conventional unit cells (see Table SI-2 and Figure SI-1 for details).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Adsorbents characteristics

The structural and textural properties of the various adsorbents are presented in Tables SI-1 and SI-4. Table SI-4 shows that the total surface area of HY2.5 ($1063 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) is clearly larger than that of USY samples ($\sim 930 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), while the external surface area of the dealuminated zeolites (up to $112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) is larger than that of the HY2.5 zeolite ($49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Hence, the extent of dealumination tends to increase the external surface area. We observed that the total pore volume is higher for USY ($\sim 0.50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) compared to HY zeolite ($0.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). By contrast, the micropore volume is slightly smaller for USY zeolite ($\sim 0.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) than for the parent one ($0.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). These results are consistent with the fact that the dealumination usually leads to a partial destruction of the crystalline microporous network and to the formation of new large pores in the zeolite crystal.⁴⁹

Table 1 – Chemical formula of the different adsorbents

Adsorbents	Formula ^a	Si/Al ^b Framework	nAl (mmol.g ⁻¹)		
			Total	Framework	EFAL
HY2.5	M _{54.8} (AlO ₂) _{54.8} (SiO ₂) _{137.2}	2.5	4.25	4.25	0
USY13	M _{12.5} (AlO ₂) _{12.5} (SiO ₂) _{179.5} ; 2.9(Al ₂ O ₃) 59(SiO ₂)	14	1.19	0.81	0.38
USY22	M _{7.1} (AlO ₂) _{7.1} (SiO ₂) _{184.9} ; 2.1(Al ₂ O ₃) 64(SiO ₂)	26	0.72	0.46	0.26
USY33	M _{5.5} (AlO ₂) _{5.5} (SiO ₂) _{186.5} ; 2.1(Al ₂ O ₃) 130(SiO ₂)	34	0.49	0.28	0.21
USY40	M _{3.7} (AlO ₂) _{3.7} (SiO ₂) _{188.3} ; 1.8(Al ₂ O ₃) 100(SiO ₂)	51	0.41	0.21	0.20

^a Atomic ratio determined by combining data from ICP, ²⁷Al-NMR, ²⁹Si-NMR and XRD analysis.

^b Based on the values of the chemical formula in the table.

XRPD, ²⁷Al NMR and ²⁹Si NMR data (Figure SI-2) allowed the estimation of the Si/Al ratio and the crystallinity of the zeolite (Table SI-1). As shown in Table SI-5, the crystallinity values determined by the two approaches are very close. In the following calculations, Si/Al ratios issued from ²⁷Al NMR and crystallinity values issued from XRPD will be considered.

By combining the data issued from ICP, XRPD, ²⁷Al-NMR, and ²⁹Si-NMR, the complete formula of each adsorbent can be determined (SI section 4). The formula presented in Table 1 are expressed as M_x(AlO₂)_x(SiO₂)_y; z(Al₂O₃) t(SiO₂) where x and y correspond to the number of Al and Si atoms in the zeolite framework respectively, z and t correspond respectively to the number of extra-framework Al (EFAL) and Si atoms of the zeolite and finally M represents the counter cation. The counter cations of these samples are not only protons but they can be also Na⁺ (seen by the ICP analysis), NH₄⁺ (from ¹H-NMR, results obtained after the solids pretreatment) as well as Al³⁺ in the USY samples as demonstrated by Malicki *et al.* The ratio between the different cation forms varies according to the sample.⁵⁰

The acidic properties of the adsorbents were characterized directly by the quantification of the zeolitic ν(OH) bands at 3640 and 3545 cm⁻¹ (Figure SI-3 and Table 2) and indirectly by pyridine adsorption (Figure SI-4).^{51,52} Indeed, in the IR spectra recorded after the pyridine adsorption, the band at 1545 cm⁻¹ is characteristic for pyridinium ions PyH⁺, and that at 1455 cm⁻¹ reveals to coordinated pyridine (LPy). The densities of Brønsted (BAS) and Lewis (LAS) acid sites can thus be deduced from their integrated intensities (ε(PyH⁺) = 1.8 μmol⁻¹.cm; ε(LPy) = 1.5 μmol⁻¹.cm).⁵³ As shown in Table 2, all

the samples present Brønsted acid sites (BAS) and Lewis acid sites (LAS) in very different amounts and ratios.

Over HY2.5 zeolite, the amount of OH located in the supercages is consistent with the PyH^+ species. This is related to the steric hindrance of pyridine, since pyridinium ions are formed from the interactions with the OH groups present in the supercages and not the ones in the sodalite cages. By contrast and as already observed on dealuminated zeolites, pyridine is able to form pyridinium ions with the OH groups of the supercage, the OH groups of the sodalite cages (due to the mobility related to their strongly acidic character) as well as the OH groups of the extraframework amorphous silica alumina phase (ASA).^{51,54}

Table 2 – Brønsted and Lewis acidic sites concentration as determined by pyridine adsorption. Amount of Brønsted acid site versus the amount of OH groups in the zeolitic framework.

Adsorbents	Amount of OH supercage* ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Amount of OH sodalite* ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Acid sites ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)		
			BAS	LAS	Total
HY2.5	1160	2040	1263	22	1285
USY13	51	68	321	211	532
USY22	45	58	136	189	325
USY33	30	22	101	62	163
USY40	22	25	60	17	77

*molar absorption coefficients: $\epsilon(\text{v}_{\text{OH supercage}}) = 7.5 \mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}$; $\epsilon(\text{v}_{\text{OH sodalite cage}}) = 5.6 \mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}$ ⁵¹

3.2 Phenol adsorption capacities

3.2.1 Breakthrough curves

We have first noticed that isooctane is not retained by any zeolite considered in this work. The breakthrough curves obtained for the adsorption of phenol in isooctane (7g.L^{-1}) over the different adsorbents are shown in Figure 1. Overall the adsorbents, the retention time is similar varying from 13 to 15 min. The maximum amount of phenol adsorbed per gram of adsorbent at this retention time was calculated according to equation (1). For all the studied zeolites, the maximum adsorption capacity varies between 2.0 and 2.2 mmol.g^{-1} (Figure 1). Consequently it appears that the Si/Al ratio is not the factor that determines the maximum adsorption capacity of phenol in a hydrocarbon mixture. Our

results contrast with what is observed for phenol adsorption from aqueous solution, where a high Si/Al ratio was recommended to limit the water adsorption and increase the amount of adsorbed phenol species.¹⁵ We should mention that, in this work, the maximum adsorption capacity over HFAU (2.2 mmol.g⁻¹) is higher than that obtained in previous work dealing with the phenol adsorption from wastewater (~ 0.5 mmol.g⁻¹).¹⁵ This difference is related to the higher initial concentration of phenol in the solution (7 g.L⁻¹ in our study for 0.8 g.L⁻¹ in the previous work) and also to the different type of the used solvent, since that with isooctane we are less bothered by the competitive adsorption.

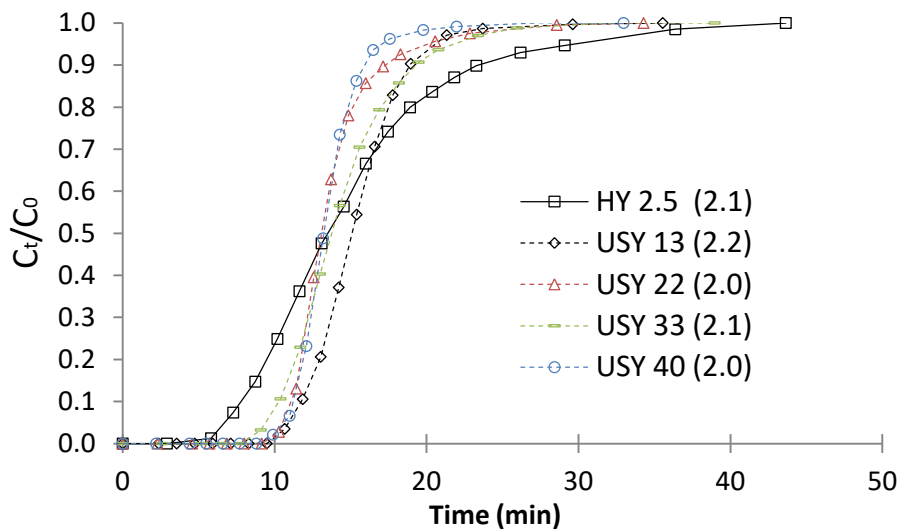


Figure 1: Breakthrough curves of phenol adsorption over the studied zeolites In parenthesis: the amount of adsorbed phenol at retention time in mmol.g⁻¹

The maximum adsorption capacity is not the only key factor to select the most efficient adsorbent. Since we are looking to obtain ultra pure biofuel, we have to avoid any release of phenol during the adsorption process. In this respect the most efficient adsorbent will be the one which present the latest breakthrough time. It can be seen in the Figure 1 that the slope of the breakthrough curve for HY2.5 (solid line) is very smooth compared to the ones obtained for the USY series (dashed lines). Indeed, on HY2.5, the breakthrough is detected after 6 min of adsorption but the solid is saturated by phenol 45 min later. For all the dealuminated zeolites, the breakthrough occurs after almost 10 min, and the adsorbents reach a total saturation in 8 to 10 min later. Hence after the breakthrough, the USY-type adsorbents are quickly saturated by phenol. On these dealuminated zeolites, the creation of large pores at the expense of microporosity as well as the low density of acidic sites facilitates the phenol

diffusion. In contrast, for the HY2.5 zeolite, the large amount of acidic sites available as well as its microporous-type of porosity makes the phenol diffusion slower than for USY zeolites. As a conclusion, USY40 appears as the best candidate to efficiently remove phenol from an isooctane solution.

3.2.2 Determination of the amount of phenol molecules per zeolitic supercage

In this section we will consider the effects of textural and structural properties of the various adsorbents on their phenol adsorption capacity.

As for textural properties, adsorption capacities of the studied samples cannot be related to the surface area. Indeed, HY and USY possess similar phenol adsorption capacities whereas their surface areas are very different (Table SI-4). The studied adsorbents present similar total pore volume but with different distributions of the pores sizes. The size of the phenol molecule (kinetic diameter = 0.56 nm) allows its easy entrance in the supercage of the HY2.5 network (supercage aperture = 0.74 nm ; supercage internal diameter = 1.30 nm) but not in the sodalite cage (aperture = 0.25 nm).⁵⁵⁻⁵⁷ Moreover for USY samples, the dealumination creates large pores in the amorphous zone (greater or equal to the size of a supercage) in which phenol molecules can be obviously adsorbed.

We further wanted to determine how much phenol molecules can be adsorbed into one faujasite supercage. The amount of phenol species adsorbed into the micropores of the zeolite crystalline form (N_{ph}) can be assessed considering the ratio between the micropore volume and the total pore volume (Table 3). Moreover, considering the crystallinity of the USY zeolite and since a fully crystalline faujasite possesses 4.2×10^{20} cages per gram,⁵⁸ it is possible to calculate, for each adsorbent, its number of supercages per gram (N_{SC}). Dividing the number of phenol molecules into the micropores per the number of present supercages in each gram of solid, the number of phenol molecules per supercage for the different adsorbents can be obtained.

Table 3 shows that the number of phenol molecules per supercage of the faujasite is almost constant and close to 3 whatever the zeolite considered. Indeed, the number of phenol molecules per supercage varies between 2.4 and 3.0 for the various studied zeolites.

**Table 3 –Phenol molecules adsorbed in the adsorbent and into the zeolite framework.
Number of phenol molecule per supercage of the zeolite (N_{ph} / N_{sc})**

Adsorbents	Adsorbed phenol (mmol.g ⁻¹)	% of micropores ^a	N_{ph} in micropores per g of solid N_{ph}^b (*10 ²⁰)	N_{sc} in the crystalline form per g of solid N_{sc}^c (*10 ²⁰)	N_{ph} / N_{sc}
HY2.5	2.1	92	11.7	4.2	2.8
USY13	2.2	69	9.1	3.2	2.9
USY22	2.0	61	7.3	3.1	2.4
USY33	2.1	60	7.5	2.5	3.0
USY40	2.0	60	7.2	2.7	2.7

^a (micropore volume) / (total pore volume)

^b $N_{ph} = (\text{adsorbed phenol molecules}) \times (\% \text{ of micropores})$

^c $N_{sc} = (4.2 \times 10^{20} \text{ supercages}) \times (\text{crystallinity})$

3.2.3 GCMC simulations

The simulated adsorption isotherms for the three faujasites are reported in Figure 2. It is shown that at saturation pressure, all the zeolites have the same phenol uptake of 32 molecules per conventional unit cell, i.e. 4 molecules per supercage. This value is slightly higher than that obtained in the experimental study. We can provide two comments to explain this difference: first, our theoretical adsorption capacity corresponds to a system saturated by phenol whereas the experimental phenol concentration in the liquid feed during the breakthrough curve experiments is below the saturation limit. The difference can be also related to the limitation of the phenol diffusion in zeolites pores due to the presence of defects or external surfaces which are not taken into account in our models.

Figure 2 shows that at low pressure, the adsorption isotherms show distinct slopes for the three faujasites. This trend reflects a different affinity for the phenol and the role of the protonated sites at the initial stage of adsorption. This result is consistent with the experimental observation reported by the breakthrough curves of Figure 1.

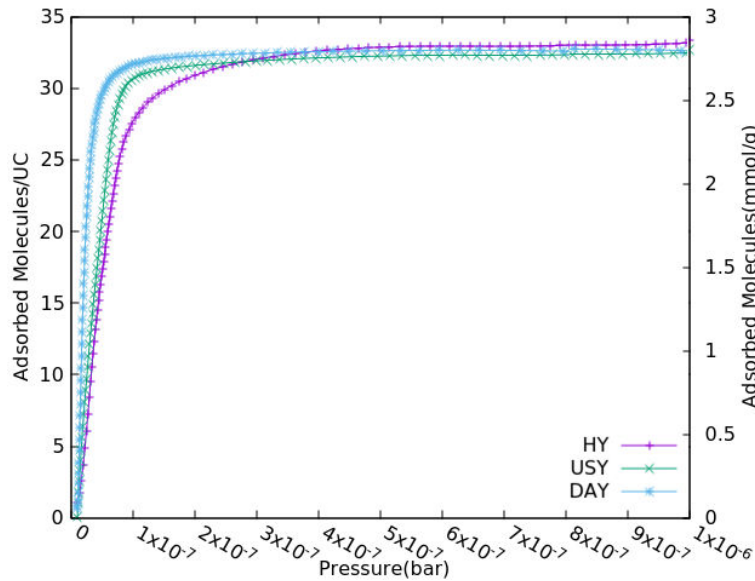


Figure 2: GCMC simulated adsorption isotherms for phenol in HY (purple dotted line), USY (green dotted line) and DAY (blue dotted line) at 300 K

Figure 3 reports the simulated adsorption enthalpy profile as a function of the amount of adsorbed phenol. At low loading, the adsorption enthalpies of phenol in DAY, USY, and HY are around -79, -81, and -83 kJ/mol respectively. So, the adsorption enthalpy increases with the amount of Brønsted acid sites present in the material, meaning that the presence of the bridging hydroxyl group Al-OH-Si enhances the strength of interactions between the zeolite and the phenol. Furthermore, we observed that the adsorption enthalpy increases with the phenol loading due to the increase of the phenol/phenol interactions.

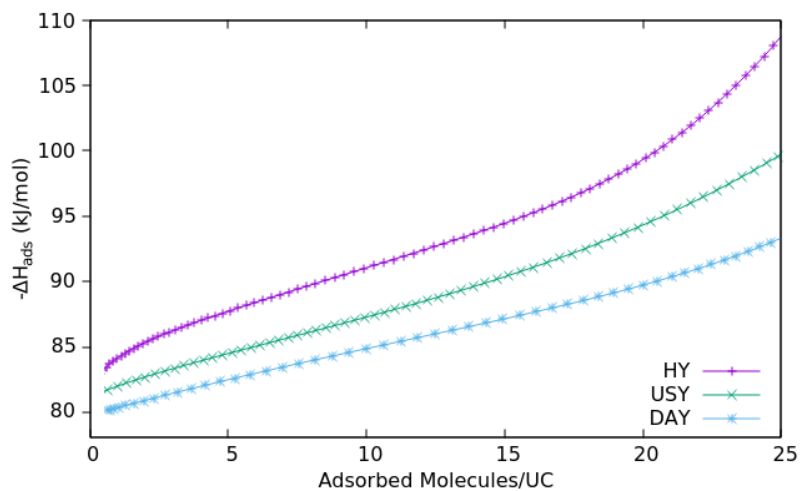


Figure 3: Adsorption enthalpy of phenol adsorbed into HY (purple dotted line), USY (green dotted lines) and DAY (blue dotted line) versus adsorbed molecules.

As a further step, the preferential adsorption sites of phenol were explored. We first observed that, at the initial stage of adsorption, the interactions between phenol and DAY occur between the hydrogen atoms of the hydroxyl function of phenol and the oxygen atoms of DAY with a characteristic distance of about 2.5 Å as shown in the corresponding radial distribution functions and snapshot on the right-hand side (Figure 4a). In the case of the protonated faujasites USY and HY, the most probable interactions take place between the oxygen atom of the hydroxyl function of the phenol and the hydrogen atom of the bridging hydroxyl group Al-OH-Si of the protonated faujasites, with a characteristic distance of about 2.5 Å (Figure 4b and c). This emphasizes the predominant role of the $O_{\text{phenol}}-H_{\text{zeolite}}$ interactions in the adsorption of phenol in USY and HY zeolites. These predominant interactions are illustrated by the snapshots reported in Figure 4(a-c).

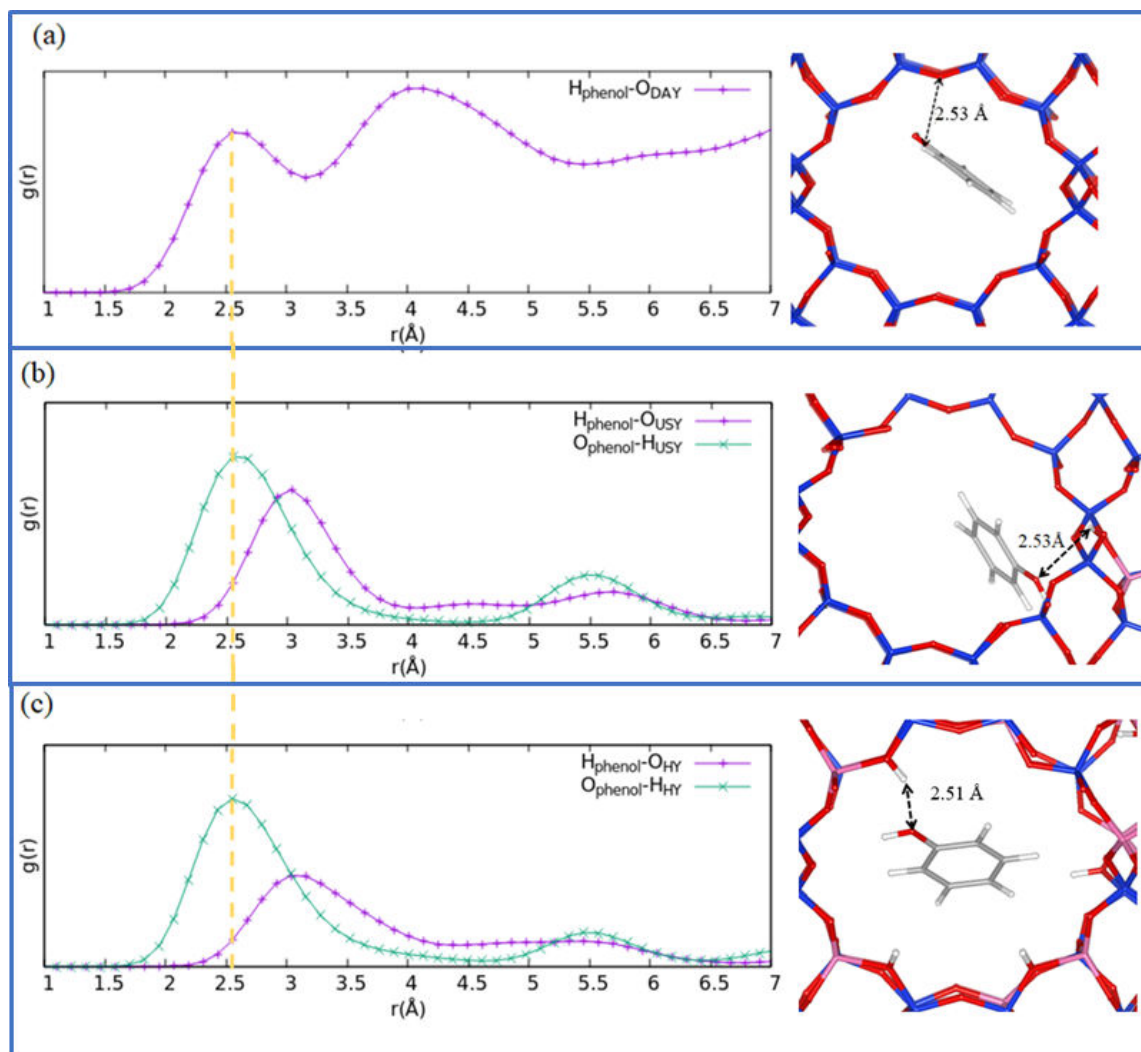


Figure 4: GCMC simulation of the phenol location at low phenol loading in (a) DAY, (b) USY, (c) HY. Purple curves represent $O_{\text{Network}}-H_{\text{phenol}}$ correlations. Green curves represent $H_{\text{Network}}-O_{\text{phenol}}$. Right-

hand side: Snapshot of the phenol adsorbed in the faujasite supercage, pink knots = Al, blue knots = Si, red knots = O, gray knots = C, whiteheads = H atoms

We further evidenced at high coverage a OH- π type interaction. This is consistent with the previous work reported by Jentys et al. who revealed that the adsorption of the aromatic molecule on the MCM-22 zeolite involved the interactions between the electrons π of the aromatic molecule and the silanol terminal group Si-OH.⁵⁹ The computed preferential distribution of phenol molecules at saturation is presented in Figure 5. We evidenced that the phenol molecules are randomly distributed in the 12MR channels of all faujasites. In the case of DAY, the phenol molecules are found to form agglomerates of four molecules per supercage (Figure 5a). We can notice that the shape of these phenol clusters is the same from one supercage to another throughout the DAY.

In the USY, the phenol molecules are also homogeneously agglomerated in the differently modeled supercages. A slight difference in the geometry is shown when comparing with DAY cages, which is due to the phenol interaction with the Brønsted acid site of the USY supercage (Figure 5b). These guest molecules mostly interact together via hydrogen bonds between the hydroxyl groups of two consecutive molecules with short characteristic distances H(OH)-O(OH) $\sim 2\text{\AA}$ (see Figure SI-5). This is even more pronounced for DAY and USY as shown by a higher intensity of the corresponding peak present in the RDFs.

In the HY, the phenol agglomerations are not perfectly spherical as observed in both DAY and USY, due to the presence of a high number of π -stacked phenols (see the 3 upper stacked-molecules in Figure 5c).

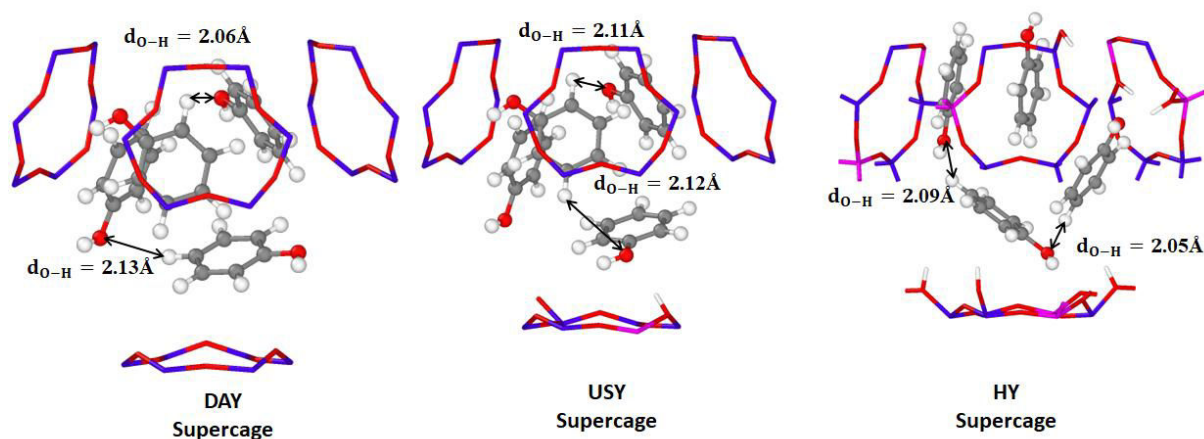


Figure 5: Simulation of the preferential arrangements of phenol confinements inside a supercage of (a) DAY, (b) USY and (c) HY. Red knots = O atoms; gray knots = C atoms, white knots = H atoms.

3.3 Regeneration of the adsorbents

3.3.1 Residual phenol species

As mentioned in the introduction, when using an adsorption process for the purification of a mixture, an important parameter that will determine the choice of the adsorbents is the regeneration and recycling properties.^{14,15} In the present study, after one cycle of phenol adsorption, the ability of the various zeolites to be regenerated under mild conditions was tested through the determination of adsorption capacities in a second cycle. To remove the adsorbed phenol molecules, a thermal treatment under Argon flow ($90\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) at 473 K for 4 hours was applied. Note that phenol crystallized at the outlet of the experimental device due to the condensation of phenol species in the line. The analysis of these crystals by IR-ATR confirmed the condensation of phenol without any chemical transformation. The performances after two adsorption-desorption cycles and the regeneration ability of each solid is shown in Table 4.

Table 4 – Capacity of the zeolites for phenol adsorption and regeneration over two cycles.

Adsorbents	Adsorbed phenol (mmol.g ⁻¹)		Residual phenol (μmol.g ⁻¹)	Regeneration capacity (%)
	Cycle 1	Cycle 2		
HY2.5	2.1	0.9	1200	43%
USY13	2.2	1.6	600	73%
USY22	2.0	1.6	350	83%
USY33	2.1	1.9	150	93%
USY40	2.0	1.9	100	95%

Analysis of these results showed that the amount of adsorbed phenol in cycle 2 increases with the Si/Al ratio of the zeolite (Table 4). Hence, dealumination clearly improves the regeneration capacity of the zeolitic adsorbent. Indeed it reaches 43% on HY2.5 whereas it increases up to 95% on USY33 and USY40.

3.3.2 Residual phenol species as a function of the acidic properties

To identify the nature of the sites responsible of the residual phenol species formation (species non-desorbed after Argon flush at 473K), a parallel between the amount of these residual phenols species and the acidic properties of the adsorbents has been made. The amount of residual phenol species were compared to the different acid sites concentration of the adsorbent. Figure SI-6 reports the residual species amount versus the concentration of LAS or BAS, while Figure 6 presents a comparison with the total amount of acid sites. The best fitting was obtained when the presence of both BAS and LAS was considered ($R^2 = 0.986$). Hence, strongly adsorbed phenol species can be formed on the zeolitic proton as well as on the extraframework LAS sites of the adsorbent. From these results, one can conclude that decreasing the acidic properties of the adsorbent is an efficient way to improve the regeneration capacity. Figure 6 points out that, for HY2.5 zeolite that presents mainly BAS, almost 1200 μmol of residual phenol molecules remain in high interaction with 1285 μmol of total acid sites, moreover the slop of the curve gives a value near to 1 which confirms that over one acid site only one residual phenol molecule can be strongly adsorbed.

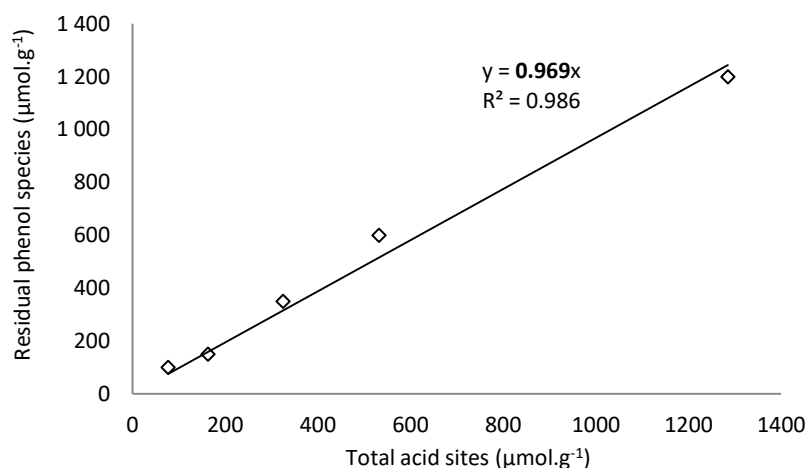


Figure 6: Amount of residual phenol as a function of acid sites in USY zeolites

3.3.3 Interaction energies of phenol over DAY, USY and HY

Using periodic DFT calculations, the interaction energies of isolated phenol molecule on the different models representative of the different zeolites were computed (Figure 7). The supercages can contain BAS, LAS or can be purely siliceous; the probability of the presence of these 3 supercage types mainly depends on the Si/Al ratio. The interaction energy of phenol with the different supercage types was calculated using two dispersive-corrective methods, D2 and FI/MBD (Table 5), which led to similar results. In the DAY supercage, phenol accommodates in a parallel plane to the 6MR window with interaction energy of -51 kJ.mol^{-1} (Figure 7 and Table 5). The adsorption of phenol in the protonated faujasites may involve a donor-electron acceptor complex without ignoring the presence of dispersion forces between the π -electrons of the phenol and the proton of the bridging hydroxyl group Al-OH-Si. In presence of an isolated Brønsted acid site in the supercage (USY model with Si/Al=47), the interaction energy of phenol increases to -85 kJ.mol^{-1} . On HY zeolites (Si/Al = 2.5) the interaction energy of the phenol with one zeolitic proton reaches -94 kJ.mol^{-1} . Note that this sample does not present any Lewis acid sites. Compared to an isolated Brønsted site (-85 kJ.mol^{-1}), phenol adsorbed in HY zeolite presents a slightly higher interaction energy by around 10 kJ.mol^{-1} .

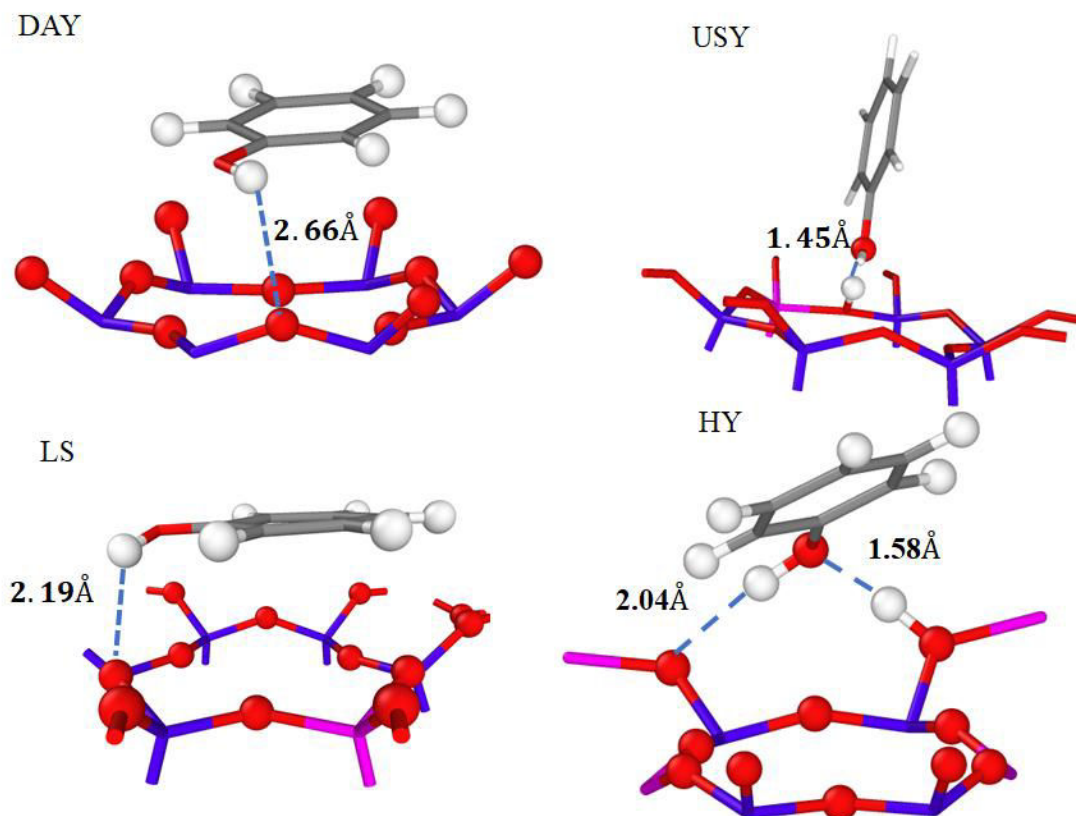


Figure 7: Configuration of one isolated phenol molecule adsorbed into DAY, USY, LS and HY supercages computed by DFT calculation at 0 K.

These DFT-interaction energies are consistent with those simulated by GCMC simulations (section 3.2.3). This observation suggests that both microscopic models used to represent the zeolites and the phenol, as well as the cross interatomic LJ contributions, are accurate enough to account well the adsorption process. Over a Lewis acid site, the interaction energy is much higher and goes up to $-154 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. We have noticed that the phenol molecule prefers the O-interaction over a Brønsted acid site and the π -interaction over a Lewis acid site. We also observed that phenol interacts with one Brønsted site in our USY and HY models, which is consistent with the slope of the curve presented in Figure 6.

Table 5 – Interaction energy (dispersion energy) calculated by two different methods for phenol into faujasites: DAY (pure siliceous), USY (1 acidic proton every two supercages and 1 LAS every two supercages) and HY (only acidic proton)

vdW correction methods	$\Delta E_{\text{int}} (\Delta E_{\text{dis}})$ in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
	D2	FI/MBD
DAY	-51 (-46)	-49 (-39)
USY/Interaction with one acidic proton	-85 (-44)	-78 (-38)
USY/ Interaction with one LAS	-154 (-63)	-153 (-29)
HY/ Interaction with one acidic proton	-94 (-52)	-84 (-40)

3.3.4 Effect of the Si/Al ratio on the regeneration capacity

The bulky pyridine molecules ($d_{\text{molecular}} = 0.56 \text{ nm}$) are assumed to not access the sodalite cage and D6R channels of HY2.5 zeolites. Indeed the quantified OH groups are related to the presence of an aluminum atom in the supercage. Knowing the number of OH groups and the number of supercages per gram of solid, we can evaluate the number of OH groups present per unit cell (8 supercages). From that, we can estimate a percentage of DAY supercages per unit cell for the different zeolites as indicated in Table 6. HY2.5 zeolite has almost 13 OH groups per unit cell where the probability to have a supercage without any proton is very low. For USY zeolites the number of quantified OH groups per unit cell varies between 0.4 and 0.8; which gives a percentage of 90% to 95% of pure siliceous supercages (DAY) in these zeolites. We have already mentioned that the adsorption energies of phenol over a Brønsted acid site for HY and USY zeolites presents similar values (-85 and -94 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Moreover, the amount of residual phenol species directly correlates with the amount of quantified acid sites. From that, we can conclude that a high regeneration capacity can be obtained by increasing the amount of pure siliceous cages (DAY cages) in the zeolite. Results in Table 6 show that for a high concentration of DAY cages in the USY zeolites (90 to 95%) the regeneration capacity increases to 73% and 95% in comparison to the HY zeolites (43%).

Table 6 – Percentage of DAY supercages per unit cell of Y and USY zeolites.

Adsorbents	Regeneration capacity (%)	Supercage OH groups per unit cell	DAY supercage (%)
HY2.5	43%	13.3	0%
USY13	73%	0.8	90%
USY22	83%	0.7	91%
USY33	93%	0.6	93%
USY40	95%	0.4	95%

4. CONCLUSION

The separation of phenol from isooctane by protonic Y zeolites adsorbent with different Si/Al ratios was experimentally and theoretically explored. The phenol adsorption capacity of the different zeolites was demonstrated to be very similar, around 2.2 mmol.g^{-1} . Experimental and GCMC approaches showed that this amount corresponds to 3 – 4 phenol molecules adsorbed per supercage. This emphasizes that the Si/Al ratio and the strength of the acid sites do not affect the solid adsorption capacity but rather their diffusion rate. A parallel between experiments and GCMC simulations confirmed that increasing the Si/Al ratio improves the separation of phenol from isooctane as it facilitates the diffusion of phenol inside the porosity.

The solid regeneration under Argon flow at 473K showed that residual phenol molecules remain in interaction with Brønsted and Lewis acid sites. DFT enables us to evaluate the interaction energy of phenol molecules within zeolites. On purely siliceous faujasite, phenol is physically adsorbed (-51 kJ.mol^{-1}). In presence of acid sites in the faujasite structure, interaction energies become stronger (around -90 kJ.mol^{-1}) which is high enough to create strongly adsorbed phenol species. Over a Lewis acid site, phenol is strongly adsorbed and the interaction energy is equal to -154 kJ.mol^{-1} . Note that on USY zeolite with the highest Si/Al ratio the amount of Lewis acid sites is very low. At a high Si/Al ratio, the amount of purely siliceous cages increases, and thus the fraction of physically adsorbed phenol species. Consequently, experiments and theoretical calculations explain why USY zeolite with the highest Si/Al ratio (USY 40) presents the highest regeneration ability. We have shown throughout

this work that the use of USY zeolite is very attractive for phenol selective adsorption from isooctane. In a near future we plan to deal with more complex hydrocarbons mixture containing aromatic compounds (40 wt.% of a model biofuel) such as toluene that can competes the phenol adsorption.

5. ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Labex EMC3 and FEDER for the PhD grant of IK and for their financial support to the BIOCAR project. We also acknowledge the PMMS (Pôle Messin de Modélisation et de Simulation) and GENCI-CCRT (Grant No. x2017-085106 and x2018-085106) for providing us computer time.

6. REFERENCES

- (1) Nabi, M. N.; Rahman, M. M.; Islam, M. A.; Hossain, F. M.; Brooks, P.; Rowlands, W. N.; Tulloch, J.; Ristovski, Z. D.; Brown, R. J. Fuel Characterisation, Engine Performance, Combustion and Exhaust Emissions with a New Renewable Licella Biofuel. *Energy Conversion and Management* **2015**, *96*, 588–598.
- (2) Fogassy, G.; Lorentz, C.; Toussaint, G.; Thegarid, N.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. Analytical Techniques Tailored for Biomass Transformation to Biofuels. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2013**, *32* (2), 377–383.
- (3) Serrano-Ruiz, J. C.; Dumesic, J. A. Catalytic Routes for the Conversion of Biomass into Liquid Hydrocarbon Transportation Fuels. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (1), 83–99.
- (4) Quadrelli, E. A. 25 Years of Energy and Green Chemistry: Saving, Storing, Distributing and Using Energy Responsibly. *Green Chemistry* **2016**, *18* (2), 328–330.
- (5) Lange, J.-P. Lignocellulose Conversion: An Introduction to Chemistry, Process and Economics. *Biofuels, bioproducts and biorefining* **2007**, *1* (1), 39–48.
- (6) Aro, E.-M. From First Generation Biofuels to Advanced Solar Biofuels. *Ambio* **2016**, *45* (S1), 24–31.
- (7) Chaudhary, R.; Dhepe, P. L. Solid Base Catalyzed Depolymerization of Lignin into Low Molecular Weight Products. *Green Chemistry* **2017**, *19* (3), 778–788.
- (8) Fogassy, G.; Thegarid, N.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. From Biomass to Bio-Gasoline by FCC Co-Processing: Effect of Feed Composition and Catalyst Structure on Product Quality. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (12), 5068.
- (9) Bouvier, C.; Romero, Y.; Richard, F.; Brunet, S. Effect of H₂S and CO on the Transformation of 2-Ethylphenol as a Model Compound of Bio-Crude over Sulfided Mo-Based Catalysts: Propositions of Promoted Active Sites for Deoxygenation Pathways Based on an Experimental Study. *Green Chemistry* **2011**, *13* (9), 2441.
- (10) Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. Fuels from Bio-Oils: Bio-Oil Production from Different Residual Sources, Characterization and Thermal Conditioning. *Fuel* **2012**, *95*, 263–271.
- (11) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (9), 4044–4098.
- (12) de Miguel Mercader, F.; Groeneveld, M. J.; Kersten, S. R. A.; Way, N. W. J.; Schaverien, C. J.; Hogendoorn, J. A. Production of Advanced Biofuels: Co-Processing of Upgraded Pyrolysis Oil in Standard Refinery Units. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *96* (1–2), 57–66.
- (13) Fornefett, I.; Rabet, D.; Buttersack, C.; Buchholz, K. Adsorption of Sucrose on Zeolites. *Green Chemistry* **2016**, *18* (11), 3378–3388.
- (14) Koubaissy, B.; Joly, G.; Batonneau-Gener, I.; Magnoux, P. Adsorptive Removal of Aromatic Compounds Present in Wastewater by Using Dealuminated Faujasite Zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50* (9), 5705–5713.
- (15) Khalid, M.; Joly, G.; Renaud, A.; Magnoux, P. Removal of Phenol from Water by Adsorption Using Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43* (17), 5275–5280.
- (16) Van de Voorde, B.; Damasceno Borges, D.; Vermoortele, F.; Wouters, R.; Bozbiyik, B.; Denayer, J.; Taulelle, F.; Martineau, C.; Serre, C.; Maurin, G.; et al. Isolation of Renewable Phenolics by Adsorption on Ultrastable Hydrophobic MIL-140 Metal–Organic Frameworks. *ChemSusChem* **2015**, *8* (18), 3159–3166.
- (17) Kujawski, W.; Warszawski, A.; Ratajczak, W.; Porebski, T.; Capala, W.; Ostrowska, I. Removal of Phenol from Wastewater by Different Separation Techniques. *Desalination* **2004**, *163* (1–3), 287–296.
- (18) Roostaei, N.; Tezel, F. H. Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption. *Journal of Environmental Management* **2004**, *70* (2), 157–164.
- (19) Hank, D.; Azi, Z.; Ait Hocine, S.; Chaalal, O.; Hellal, A. Optimization of Phenol Adsorption onto Bentonite by Factorial Design Methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20* (4), 2256–2263.

- (20) Lobban, F. P. Process for Removing Phenols and Mercaptans from Light Petroleum Distillates. 2605212, July 1952.
- (21) Schlicht, R. C.; McCoy, F. C. Selective Adsorption of Phenols from Solution in Hydrocarbons, November 1971.
- (22) Cherif, L.; El-Berrichi, F.-Z.; Bengueddach, A.; Tougne, P.; Fraissard, J. Structural Evolution of Calcium-Exchanged (NH₄)₂SiF₆-Dealuminated Y Zeolite after Various Chemical Treatments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, *220* (1–3), 83–89.
- (23) López-Fonseca, R.; Gutiérrez-Ortiz, J. I.; Gutiérrez-Ortiz, M. A.; González-Velasco, J. R. Dealuminated Y Zeolites for Destruction of Chlorinated Volatile Organic Compounds. *Journal of Catalysis* **2002**, *209* (1), 145–150.
- (24) Bai, P.; Tsapatsis, M.; Siepmann, J. I. TraPPE-Zeo: Transferable Potentials for Phase Equilibria Force Field for All-Silica Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (46), 24375–24387.
- (25) Jousse, F.; Auerbach, S. M.; Vercauteren, D. P. Adsorption Sites and Diffusion Rates of Benzene in HY Zeolite by Force Field Based Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (10), 2360–2370.
- (26) Rai, N.; Siepmann, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 10. Explicit-Hydrogen Description of Substituted Benzenes and Polycyclic Aromatic Compounds. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (1), 273–288.
- (27) Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. Vapor–Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen. *AIChE Journal* **2001**, *47* (7), 1676–1682.
- (28) Lorentz, H. A. Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase. *Annalen der Physik* **1881**, *248* (1), 127–136.
- (29) Berthelot, D. Sur les mélanges des gaz. *Comptes Rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences* **1898**, *126*, 1703.
- (30) Vlugt, T. J. H.; García-Pérez, E.; Dubbeldam, D.; Ban, S.; Calero, S. Computing the Heat of Adsorption Using Molecular Simulations: The Effect of Strong Coulombic Interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, *4* (7), 1107–1118.
- (31) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47* (1), 558–561.
- (32) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal–Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Physical Review B* **1994**, *49* (20), 14251–14269.
- (33) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B* **1996**, *54* (16), 11169–11186.
- (34) Bucko, T.; Benco, L.; Hafner, J.; Angyan, J. Proton Exchange of Small Hydrocarbons over Acidic Chabazite: Ab Initio Study of Entropic Effects. *Journal of Catalysis* **2007**, *250* (1), 171–183.
- (35) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (36) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.
- (37) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (3), 1758–1775.
- (38) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27* (15), 1787–1799.
- (39) Gould, T.; Lebègue, S.; Ángyán, J. G.; Bučko, T. A Fractionally Ionic Approach to Polarizability and van Der Waals Many-Body Dispersion Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12* (12), 5920–5930.
- (40) Tkatchenko, A.; DiStasio, R. A.; Car, R.; Scheffler, M. Accurate and Efficient Method for Many-Body van Der Waals Interactions. *Physical Review Letters* **2012**, *108* (23).
- (41) Bučko, T.; Hafner, J.; Lebègue, S.; Ángyán, J. G. Improved Description of the Structure of Molecular and Layered Crystals: Ab Initio DFT Calculations with van Der Waals Corrections. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (43), 11814–11824.

- (42) Bučko, T.; Lebègue, S.; Gould, T.; Ángyán, J. G. Many-Body Dispersion Corrections for Periodic Systems: An Efficient Reciprocal Space Implementation. *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, 28 (4), 045201.
- (43) Chebbi, M.; Chibani, S.; Paul, J.-F.; Cantrel, L.; Badawi, M. Evaluation of Volatile Iodine Trapping in Presence of Contaminants: A Periodic DFT Study on Cation Exchanged-Faujasite. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, 239, 111–122.
- (44) Van Speybroeck, V.; Hemelsoet, K.; Joos, L.; Waroquier, M.; Bell, R. G.; Catlow, C. R. A. Advances in Theory and Their Application within the Field of Zeolite Chemistry. *Chemical Society Reviews* **2015**, 44 (20), 7044–7111.
- (45) Chibani, S.; Medlej, I.; Lebègue, S.; Ángyán, J. G.; Cantrel, L.; Badawi, M. Performance of Cu^{II}-, Pb^{II}-, and Hg^{II}-Exchanged Mordenite in the Adsorption of I₂, ICH₃, H₂O, CO, ClCH₃, and Cl₂: A Density Functional Study. *ChemPhysChem* **2017**, 18 (12), 1642–1652.
- (46) Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Bell, R. G. Adsorption Mechanism of Carbon Dioxide in Faujasites: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Microcalorimetry Measurements. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (33), 16084–16091.
- (47) Maurin, G.; Bell, R.; Kuchta, B.; Poyet, T.; Llewellyn, P. Adsorption of Non Polar and Quadrupolar Gases in Siliceous Faujasite: Molecular Simulations and Experiments. *Adsorption* **2005**, 11 (S1), 331–336.
- (48) Sastre, G.; Katada, N.; Suzuki, K.; Niwa, M. Computational Study of Brønsted Acidity of Faujasite. Effect of the Al Content on the Infrared OH Stretching Frequencies. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112 (49), 19293–19301.
- (49) Janssen, A. H.; Koster, A. J.; de Jong, K. P. Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y. *Angewandte Chemie* **2001**, 113 (6), 1136–1138.
- (50) Malicki, N.; Mali, G.; Quoineaud, A.-A.; Bourges, P.; Simon, L. J.; Thibault-Starzyk, F.; Fernandez, C. Aluminium Triplets in Dealuminated Zeolites Detected by ²⁷Al NMR Correlation Spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 129 (1–2), 100–105.
- (51) Khabtou, S.; Chevreau, T.; Lavalley, J. C. Quantitative Infrared Study of the Distinct Acidic Hydroxyl Groups Contained in Modified Y Zeolites. *Microporous Materials* **1994**, 3 (1–2), 133–148.
- (52) Leyva, C.; Ancheyta, J.; Travert, A.; Maugé, F.; Mariey, L.; Ramírez, J.; Rana, M. S. Activity and Surface Properties of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ Catalysts for Hydroprocessing of Heavy Oils. *Applied Catalysis A: General* **2012**, 425–426, 1–12.
- (53) Maache, M.; Janin, A.; Lavalley, J. C.; Benazzi, E. FT Infrared Study of Brønsted Acidity of H-Mordenites: Heterogeneity and Effect of Dealumination. *butterworth-heinemann* **1995**, 507–516.
- (54) Thibault-Starzyk, F.; Gil, B.; Aiello, S.; Chevreau, T.; Gilson, J.-P. In Situ Thermogravimetry in an Infrared Spectrometer: An Answer to Quantitative Spectroscopy of Adsorbed Species on Heterogeneous Catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 67 (1), 107–112.
- (55) Moradi, F.; Ganji, M. D.; Sarrafi, Y. Tunable Phenol Remediation from Wastewater Using SWCNT-Based, Sub-Nanometer Porous Membranes: Reactive Molecular Dynamics Simulations and DFT Calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19 (12), 8388–8399.
- (56) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th rev. ed.; Elsevier, page 141: Amsterdam, 2007.
- (57) Estephane, J.; Groppo, E.; Damin, A.; Vitillo, J. G.; Gianolio, D.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Prestipino, C.; Nikitenko, S.; Quadrelli, E. A.; et al. Structure and Enhanced Reactivity of Chromocene Carbonyl Confined inside Cavities of NaY Zeolite. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113 (17), 7305–7315.
- (58) Magnoux, P.; Cartraud, P.; Mignard, S.; Guisnet, M. Coking, Aging, and Regeneration of Zeolites. *journal of catalysis* **1987**, 106, 242–250.
- (59) Jentys, A.; Pham, N. H.; Vinek, H. Nature of Hydroxy Groups in MCM-41. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, 92 (17), 3287.

Selective Capture of Phenol from Biofuel using Protonated

Faujasite Zeolites with different Si/Al ratios

Supplementary Information

Ibrahim Khalil¹, Hicham Jabraoui², Guillaume Maurin³, Sébastien Lebègue², Michaël Badawi^{2*}, Karine Thomas^{1*}, Françoise Maugé¹

¹Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Université de Caen Normandie, CNRS, 6, bd du Maréchal Juin, 14050 Caen, France

²Laboratoire Physique et Chimie Théoriques (LPCT) UMR 7019 CNRS, Université de Lorraine, F-54000 Nancy, France

³Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5253 CNRS UM ENSCM, Université Montpellier, Place E. Bataillon, 34095, Montpellier Cedex 05, France.

*Corresponding authors: karine.thomas@ensicaen.fr ; michael.badawi@univ-lorraine.fr

1. Structural characteristics of the adsorbents

Table SI-1: XRD analysis of the adsorbents.

Adsorbents	Unit cell parameter (Å)	N _{Al} per unit cell ^a	Si/Al Framework ^b	Crystallinity ^c (%)
HY2.5	24.300	nd	nd	100
USY13	24.295	12.0	15	75
USY22	24.288	9.2	20	74
USY33	24.253	6.0	31	59
USY40	24.227	4.1	45	65

^a N_{Al} = 115.2 * (a - 24.191)¹ ;

^b Si/Al = (192 / N_{Al}) - 1 ;

2. Structural parameters for computation

Table SI-2: Characteristics of unit cells considered in the present work regarding the Si/Al ratio, the chemical compositions, and the crystallographic parameters

Name Code	Si/Al	Chemical Composition		crystalline parameters		Symmetry Space group	
		Primitive	Conventional	Primitive	Conventional	Primitive	Conventional
DAY	∞	Si ₄₈ O ₉₆	Si ₁₉₂ O ₃₃₈	a=b=c= 17.343 Å $\alpha=\beta=\gamma=60^\circ$	a=b=c= 24.527 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Rhombohedral P1	Cubic Fd3m
USY	47	Si ₄₇ Al ₁ O ₉₆ H ₁	Si ₁₈₈ Al ₄ O ₃₃₈ H ₄	a=b=c= 17.430 Å $\alpha=\beta=\gamma=60^\circ$	a=b=c= 24.527 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Rhombohedral P1	Cubic Fd3m
HY	2.4	Si ₃₄ Al ₁₄ O ₉₆ H ₁₄	Si ₁₃₆ Al ₅₆ O ₃₃₈ H ₅₆	a=b=c= 17.574 Å $\alpha=\beta=\gamma=60^\circ$	a=b=c= 24.8536 Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Rhombohedral P1	Cubic Fd3m

Table SI-3 – Effective charges of the studied faujasites and phenol molecule for GCMC simulations

Pseudo-atom	ϵ (K)	σ (Å)	q (e)
C1	30.7	3.6	0.265
C2	30.7	3.6	-0.113
C3	30.7	3.6	-0.065
C4	30.7	3.6	-0.105
C5	30.7	3.6	-0.072
C6	30.7	3.6	-0.113
O	118.0	3.04	-0.700
Ho	12.0	0.5	0.435
H1	25.5	2.36	0.091
H2	25.5	2.36	0.097
H3	25.5	2.36	0.092
H4	25.5	2.36	0.096
H4	25.5	2.36	0.092
Si	22.0	2.3	1.500 ^a /1.600 ^b
Al	22.0	2.3	1.200 ^b
Oz	53.0	3.3	-0.750 ^a /-0.800 ^b
Oa	53.0	3.3	(-0.900/-0.700) ^b
Ob	53.0	3.3	(-0.300/-0.900) ^b
Hz	0.00	0.00	0.200

^a Effective charges for DAY from Bai et al.²

^b Effective charges for HY and USY from Jousse et al.³

Note: Definition of different O atoms in DAY, USY, and HY, between two Si atoms (Oz), between a Si and an Al atom (Oa), and in a hydroxyl group (Ob).

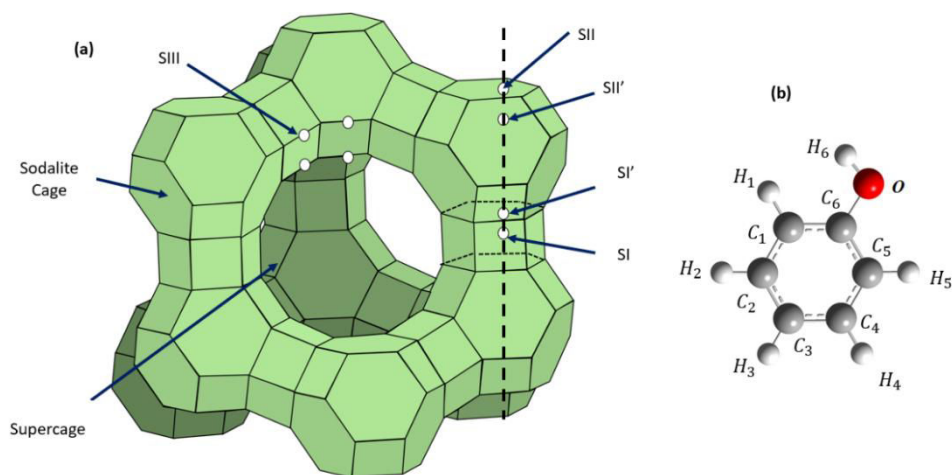


Figure SI-1: – a) Y zeolite unit cell with cationic sites, b) Phenol atomic labels with respect to TrapPE model.

3. Textural and structural features of the adsorbents

Table SI-2: Chemical and textural properties of the adsorbents

Adsorbents	Si/Al ^a	Surface area ^b (m ² .g ⁻¹)	External surface area (m ² .g ⁻¹) ^c	Pore volume (cm ³ .g ⁻¹) ^c	
	At. ratio			total	micro
HY2.5	2.5	1063	49	0.39	0.36
USY13	13	927	66	0.48	0.33
USY22	22	932	97	0.51	0.31
USY33	33	928	92	0.47	0.28
USY40	40	937	112	0.52	0.31

^a ICP ; ^b Nitrogen sorption; ^c Determined using t-plot

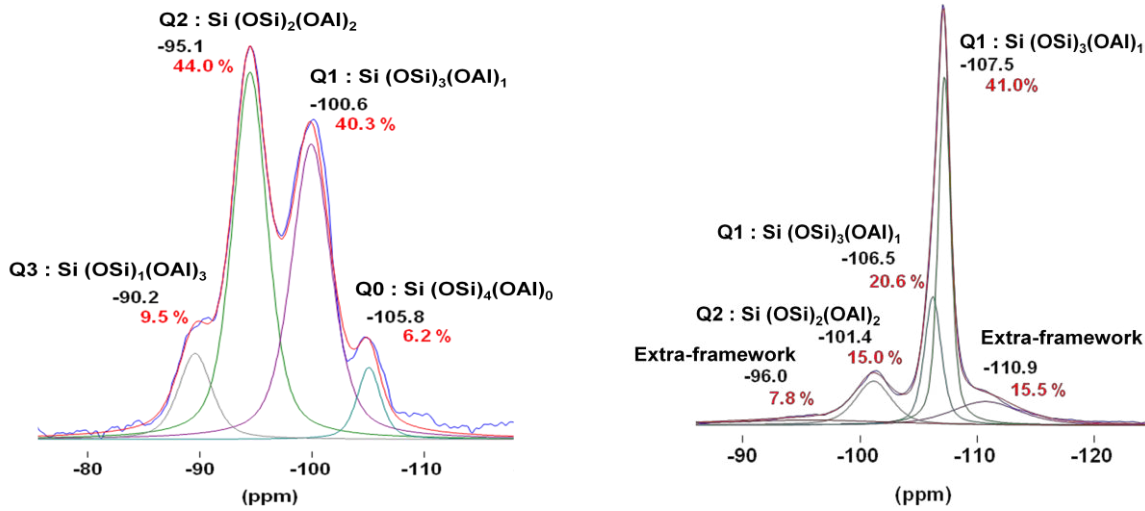


Figure SI-1 – ^{29}Si -NMR for NH4Y2.5 zeolite (on the left) and USY13 zeolite (on the right)

Table SI-3 – Comparison of XRPD and NMR results

Zeolite	Crystallinity (%)		$\text{Al}_{\text{framework}}/\text{Al}_{\text{total}}$	$\text{Si}/\text{Al}_{\text{framework}}$
	XRPD	Si-NMR	Al-NMR	Al-NMR
HY2.5	100	100	1	2.5
USY13	75	72	0.68	19.1
USY22	74	nd	0.63	34.9
USY33	59	60	0.57	68.4
USY40	65	nd	0.51	78.4

4. Calculation of the zeolite formula

We suppose to have the following initial formula: $M_x(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y; z(\text{Al}_2\text{O}_3) t(\text{SiO}_2)$.

Where $M_x(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y$ represents the crystalline part of the zeolite

And $z(\text{Al}_2\text{O}_3) t(\text{SiO}_2)$ represents the amorphous (or non crystalline) part.

Case for USY13

$$\begin{aligned} \text{Given : } \left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{total}} = 13 & \Rightarrow \frac{y+t}{x+2z} = 13 \\ \left(\frac{\text{Si}}{\text{Al framework}}\right) = 19 & \Rightarrow \frac{y+t}{x} = 19 \\ x+y &= 192 \\ \frac{M(\text{zeolite})}{M(\text{total})} = 0.75 & \Rightarrow \frac{x+59x+60y}{x+59x+60y+102z+60t} = 0.75 \end{aligned}$$

5. IR study of the adsorbents

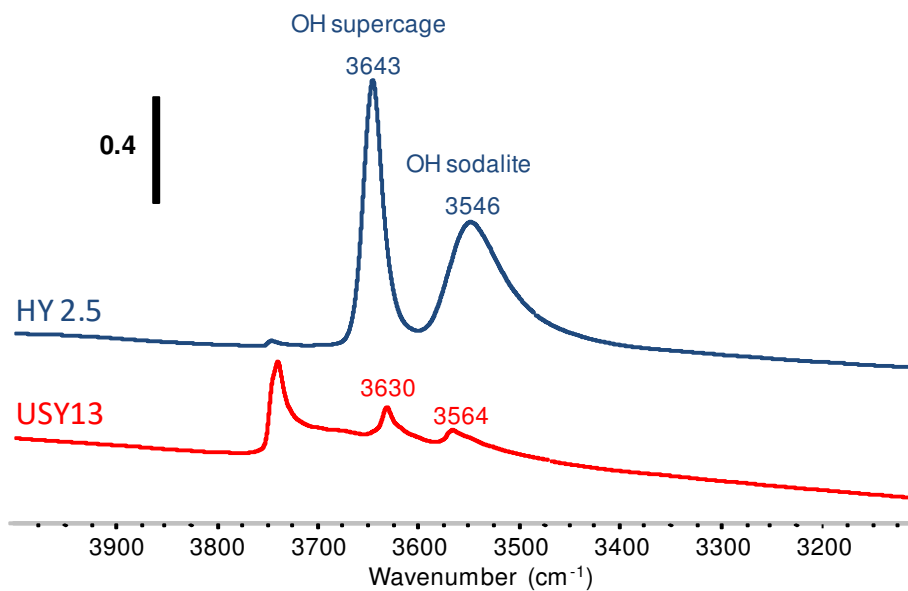


Figure SI-2 – IR region of OH groups for HY and USY zeolites.

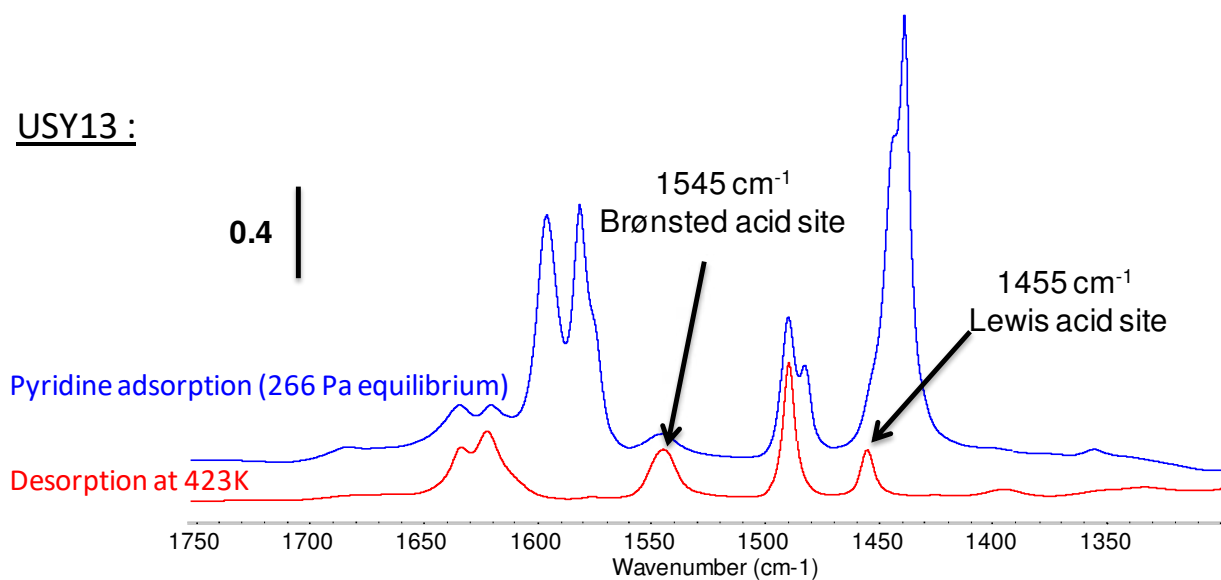


Figure SI-3 : IR spectra of pyridine adsorbed at 473K over USY13 zeolite.

6. GCMC simulations

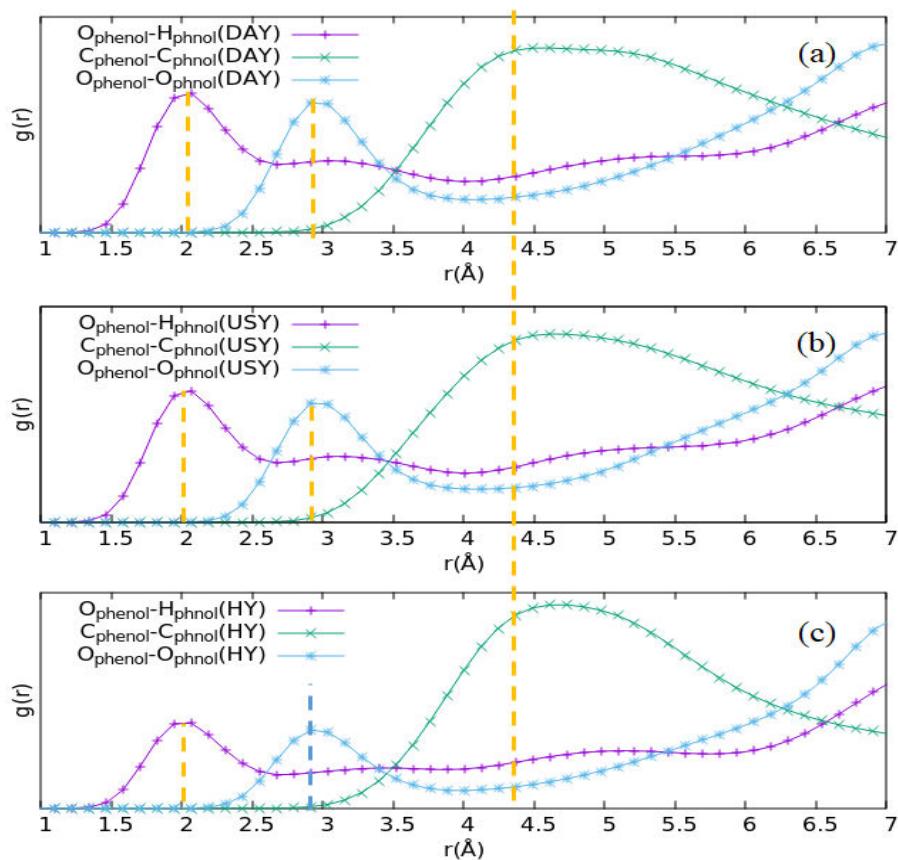
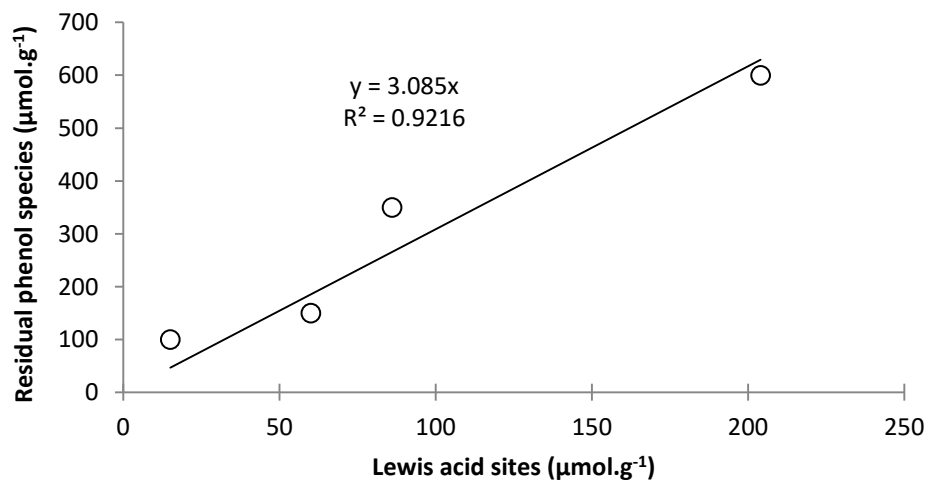


Figure SI-4 – (a-c) represent O –H2 correlations of the intermolecular of phenols adsorbed into DAY, USY, and HY, respectively. For each used faujasite, we performed a set of NVT ensemble using GCMC simulations.

7. Residual phenol species as a function of the acid sites



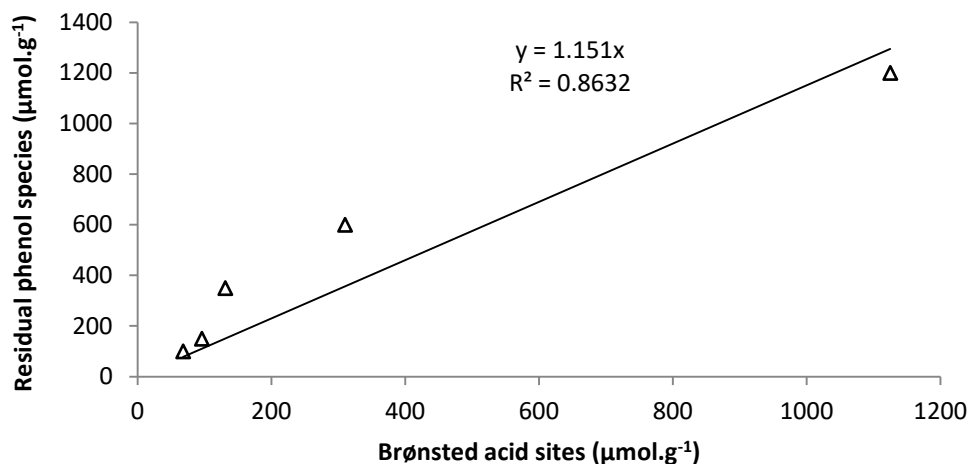


Figure SI-5 – Residual phenol species amount versus concentration of LAS or BAS amount

References

- (1) Cherif, L.; El-Berrichi, F.-Z.; Bengueddach, A.; Tougne, P.; Fraissard, J. Structural Evolution of Calcium-Exchanged $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ -Dealuminated Y Zeolite after Various Chemical Treatments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, 220 (1–3), 83–89.
- (2) Bai, P.; Tsapatsis, M.; Siepmann, J. I. TraPPE-Zeo: Transferable Potentials for Phase Equilibria Force Field for All-Silica Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117 (46), 24375–24387.
- (3) Jousse, F.; Auerbach, S. M.; Vercauteren, D. P. Adsorption Sites and Diffusion Rates of Benzene in HY Zeolite by Force Field Based Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104 (10), 2360–2370.

CHAPITRE 4 :

LA CONCEPTION PAR DFT D'UN MATÉRIAU APPROPRIÉ POUR L'ADSORPTION SÉLECTIVE DU PHÉNOL

Cation-Exchanged Faujasite to Design a Suitable Material for Biofuels Purification using DFT

Hicham Jabraoui¹, Ibrahim Khalil², Sébastien Lebègue¹, Michael Badawi¹

¹ Laboratoire Physique et Chimie Théoriques (LPCT) UMR 7019 CNRS, Université de Lorraine, F-54000 Nancy, France

² Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Université de Caen Normandie, CNRS, 6, bd du Maréchal Juin, 14050 Caen, France

Nomenclature

DFT	Density Functional Theory
PBE	Perdew, Burke et Ernzerhof
VASP	Vienna <i>Ab initio</i> Simulation Package
TS	TkatchenkoScheffler
HI	Hirshfeld
DAY	Pure Siliceous cage
LAS	Lewis Acid Site
VGO	Vacuum Gas Oil
FCC	Fluid Catalytic Cracking
HDO	Hydrodeoxygenation

RÉSUMÉ

En utilisant les calculs périodiques DFT combinés à quatre méthodes de correction de la dispersion atomique, nous avons étudié l'adsorption du phénol, du toluène et de l'eau sur des zéolithes de type faujasite échangées par différents cations. Dans le cadre de la purification des biocarburants issus du craquage catalytique (FCC) des bio-huiles lignocellulosiques, notre objectif est de trouver un matériau capable de piéger sélectivement les molécules de phénol en présence des molécules de toluène et de l'eau, présentes aussi dans la charge de biocarburant.

Afin d'identifier les matériaux zéolithiques adsorbants les plus prometteurs, nous avons effectué un criblage complet des cations monovalents (H^+ ; Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cu^+ et Ag^+) pouvant être incorporés dans une zéolite de type faujasite (FAU) ainsi que sur un modèle d'un site acide de Lewis (LAS).

Nous avons d'abord découvert que le phénol peut être adsorbé suivant deux modes: soit par une interaction via son atome d'oxygène (O-interaction) soit par une interaction via son cycle aromatique (π -interaction). Le criblage des énergies d'interaction du phénol sur les différentes zéolithes échangées montre que sur la HFAU, le phénol est préférentiellement adsorbé via l'interaction par l'O, contrairement à ce qui est observé sur les zéolithes échangées par des métaux alcalins et de transition où l'interaction π est davantage préférée. Sur le site de Lewis modélisé, une énergie d'interaction similaire est obtenue pour les deux modes d'interaction.

En termes de sélectivité, la HFAU adsorbe préférentiellement le phénol via l'interaction par l'O, même en présence de toluène et d' H_2O . Sur les LAS, les deux modes d'adsorption du phénol présentent une énergie d'interaction plus élevée que celle du toluène et de l' H_2O . Les cations alcalins et les métaux de transition présentent une grande affinité pour les molécules de toluène, ce qui exclut leur utilisation pour le procédé de purification des biocarburants.

ABSTRACT

Using periodic Density Functional Theory calculations combined with four dispersion-correction schemes, we have investigated the adsorption of phenol, toluene and water for various cation-exchanged faujasite zeolites. In the context of purifying the biofuels deriving from the catalytic cracking of lignocellulosic bio-oils in an FCC unit, our aim was to find a suitable material able to selectively trap phenol molecules towards toluene and H₂O which are also present in the biofuel charge.

In order to identify the most promising adsorbent materials, we have undertaken a full screening of monovalent cations (H⁺; Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Cu⁺ et Ag⁺) which can be incorporated into the faujasite type zeolite (FAU), as well as over a modeled Lewis acid site (LAS).

We have firstly found that phenol can be adsorbed among two modes: O-interaction and π -interaction. The screening of the interaction energies of the different exchanged zeolites show that over HFAU the phenol is selectively adsorbed via O-interaction, contrary to what is observed over alkali and transition metals exchanged zeolites where the π -interaction is more preferred.

Over the modeled Lewis acid site, similar interaction energy is shown for both interaction modes. In term of selectivity, the HFAU is the most selective to phenol adsorption towards O-interaction even in presence of toluene and H₂O molecules. Both modes of adsorption of phenol present higher interaction energy than toluene and H₂O once adsorbed over a LAS. The alkali cations and transition metals presented a high affinity to toluene molecules, which prohibit their employ for the biofuels purification process.

1. INTRODUCTION

Due to climate change as well as the exhausts of petroleum resources, recently clean renewable fuel sources are paying more attention for replacing fossil fuels¹⁻³. Alternative liquid biofuels can be derived from the lignocellulosic biomass (e.g. agriculture residues, forest and industrial waste, wood...) called second generation biomass^{1,4,5}. Bio-oils obtained after the biomass pyrolysis present high oxygen content (20-55 wt. %) ^{3,4} which are responsible of the instability and corrosiveness properties of these bio-oils^{6,7}. To obtain bio-oils with similar properties to the crude oils, an upgrade of these bio-oils must be performed by eliminating the oxygen^{6,7}. Hydrodeoxygenation (HDO) is one of the possibilities retained by the industry. Obtained HDO-oils are mixed with vacuum gas oil (VGO), with different HDO-oils/VGO ratios, before proceeding in a fluid catalytic cracking unit (FCC)^{1,4,5}. Bio-hydrocarbons are obtained at the outlet of the FCC unit, containing a small amount of oxygenated compounds remains (0.5 wt. % to 7 wt. %) mainly substituted phenol type molecules^{1,5,8,9}. It was recently shown that the presence of the oxygenated impurities in the biodiesel composition is responsible for producing toxic exhaust gas after combustion⁸. For this reason, phenol-type compounds must be removed to obtain ultrapure biofuel.

Various techniques can be used for the purification process, such as pervaporation, solvent extraction, and adsorption¹⁰. To this end, the absorption can be considered as low energy consuming process¹¹. The adsorbent must present a high adsorption capacity as well as high selectivity to allow concentrating the undesired product without causing any change in the biofuel composition¹². In addition, regeneration under mild conditions is an important property of the adsorbent that allows repeating the adsorption process over several cycles^{12,13}. In this context, the development of a selective and regenerable adsorbent to capture phenol from a hydrocarbon mixture is an important research topic. The idea is to select an adsorbent able to separate phenol from a biofuel mixture in presence of aromatic compounds (~40 wt. % of the biofuel composition)¹⁴. In particular, the adsorbent has to selectively adsorb phenol and its derivatives in presence of water (residual amount of water present in the charge) and toluene (chosen as a model aromatic compound). The adsorbent could then be regenerated before proceeding to a new adsorption cycle. One of the most interesting technologies to

address this issue is based on inorganic sorbents such as zeolites. These relatively lowcost materials have found many applications in the adsorption and catalytic processes due to their several advantages. They present a high specific surface area that increases their adsorption capacity as well as the possibility of easily exchanging extraframework cations, which permitted enhancing their selectivity¹⁵. In addition, a good thermal stability and shape selectivity (pores diameters and apertures) are among the factors that make zeolites extensively usable for this purpose¹⁵⁻¹⁹.

Zeolites are crystalline aluminosilicate porous materials whose primary structure is built by edgesharing SiO_4^{4-} and SiO_5^{5-} .¹⁹ The uniform channels and cavities of molecular size are repeated along the 3dimensional zeolite network. Due to the lower valence of aluminum over silicon, an excess negative charge (one per Al atom) is equilibrated by cations. Generally, these cations can be: alkali metal, alkaline earth or transition metal. These cations are placed inside the cavities and can readily be exchanged. From among the big number of existing zeolites^{19,20}, Beta (BEA), Mordenite (MOR), MFI and faujasite FAU were often used to treat phenol adsorption from wastewater^{12,21}. In contrast, only a few papers have dealt with the phenol adsorption from hydrocarbons. A first patent, published in 1952, proposed a treatment of the phenol containing stocks with a strong alkali metal hydroxide solution²². A second patent (1971) proposed to adsorb phenol over polyurethane foams followed by regeneration with acetone²³. In the chapter 3, we have studied the adsorption of phenol from isooctane over HFAU with different Si/Al ratios. Results have shown that the phenol molecules were strongly adsorbed over the acid sites (Brønsted and Lewis). Faujasite (FAU) is well-known for cation exchange. Many monovalent cations can be experimentally incorporated into this zeolite framework like H^+ , Cu^+ , Ag^+ or alkali metals and their distribution is widely available from several experimental studies²⁴. These properties make FAU a material of interest for molecular storage.

To the best of our knowledge, no systematic experimental or theoretical works have been devoted to the effect of the cation for selective trapping of phenol species from hydrocarbons in presence of H_2O and toluene by zeolites. Actually, DFT is widely used to understand the adsorption phenomena taking place inside zeolitic materials at the molecular level^{25,26}. Nowadays, the accuracy of this method is high enough to predict adsorption enthalpies of various molecules in zeolites. Indeed, computed adsorption enthalpies of alkanes in different zeolite structures (FAU, ZSM-5, BEA, MOR, CHA) are

in good agreement with calorimetric experiments²⁷⁻²⁹. Using DFT cluster calculations, cation screening has been carried out for Li⁺, Na⁺, K⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ and Ag⁺ to trap H₂S in the Claus process³⁰⁻³². An important effect of the nature of the cation has been highlighted using DFT periodic approaches to perform cation screening for the capture of CO₂ or iodine species from nuclear streams³³⁻³⁵.

In this paper, using density functional theory with periodic boundary conditions, we will study first the influence of the monovalent cations H⁺; Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Cu⁺ and Ag⁺ on the adsorption properties of phenol, toluene and water in the faujasite zeolite framework. In a second time, we will comment results of the cation screening over each adsorbed molecule. Finally, the choice of the most suitable cation for the selective phenol removal for biofuel purification will be discussed in term of thermodynamic selectivity.

2. COMPUTATIONAL DETAILS

2.1 Methods

The adsorption of phenol, toluene and water molecules in DAY, LAS-FAU (Lewis acid site of a Faujasite) and cation exchanged faujasites have been investigated at the periodic DFT level, using the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)³⁶. Our studies have employed the (PBE) functional³⁷, the PAW method developed by Blöchl³⁸ and later adapted for the plane-wave calculations³⁹. The plane wave cutoff energy is estimated at 450 eV. A Gaussian smearing (σ) has a value of 0.1 eV to improve the total energy convergence. The structure has been fully optimized so that all forces become smaller than 0.02 eV/Å per atom. The Brillouin-zone sampling was restricted to the Γ -point. The Kohn-Sham equations have been solved steadily until the energy difference inter-cycles take a value less than 10⁻⁶ eV. To describe with great precision the adsorption process of the investigated molecules in faujasite, the van der Waals (vdW) interactions must be taken for granted^{27,35}. To take into account the vdW interactions in DFT calculations, we used four kinds of correction namely D2, TS, TS/HI and FI/MBD. In the D2 correction of Grimme⁴⁰, the vdW interactions are described as an atom-pairwise correction, where precise C₆ (dipole-dipole) dispersion coefficients for each type of atom can be

defined independently in the system. The TkatchenkoScheffler correction (TS)⁴¹ is based on the idea that C_6 (dipole-dipole) coefficients is calculated using a London type formula from rescaled coefficients and polarizabilities of the atomic dispersion. In the Tkatchenko-Scheffler scheme with iterative Hirshfeld partitioning (TS/Hi)^{42,43}, the C_6 coefficients depend on the density of the electrons, so in this case the partitioning is performed using the iterative Hirschfeld method. Finally, the FI/MBD^{44,45} oversees a simple pairwise correction taking into account the multibody interactions used in the original MBD method, but in this version, the iconicity of the atoms is correctly included. These correction methods are implemented in VASP^{41,43,45}. To investigate the used molecules into FAU, we have performed three calculations, which allow determining these energies

- $E_{\text{zeolite-X}}$: the energy of the FAU with the adsorbed molecules.
- E_{zeolite} : the energy of the clean zeolite;
- E_X : the energy of the isolated molecule in gaseous phase;

To this end, the adsorption phenomena are evaluated using the interaction energy between one molecule and one FAU formulation, which is expressed as follows:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{zeolite}} + E_X - E_{\text{zeolite-X}} \quad (1)$$

In this notation, a positive value ΔE_{int} corresponds to an exothermic process.

The dispersion energy contribution ΔE_{disp} to ΔE_{int} is estimated as follows:

$$\Delta E_{\text{disp}} = E_{\text{disp zeolite}} + E_{\text{disp X}} - E_{\text{disp zeolite-X}} \quad (2)$$

2.2 Structural model

The framework of faujasites (FAU) consists of cuboctahedra sodalite units connected by hexagonal prisms (D6R), forming large empty cavities called supercages. These supercages are interconnected by their 12-membered ring windows, also called hexagonal windows (6MR) to thereby form the porous network.

The siliceous structure of faujasite (DAY) crystallizes within the Fd3m symmetry space group⁴⁶. The standard cell has a cubic structure with the lattice parameters $a=b=c = 25.028 \text{ \AA}$ (576 atoms, $\text{Si}_{192}\text{O}_{384}$)^{47,48}, but after relaxation of the atoms and the cell at the PBE+D2 level of theory, are: $a=b=c=$

17.34 Å, $\alpha=\beta=\gamma= 60^\circ$ and $V=3688.68 \text{ \AA}^3$. To reduce the computational effort, we restrict the use the primitive rhombohedral cell (two supercages and eight hexagonal windows connecting the sodalite cages to the supercages) containing 144 atoms. Crystallographic investigations^{24,47,49,50} have shown that among possible cationic sites, the site II is the most occupied location when the Si/Al ratio is higher than 5. To this end, first we have substitute a Si atom in the primitive cell by an Al atom to get a final Si/Al ratio of 47 and then we have investigate a cation exchange over the site II. The studied cations were: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cu^+ and Ag^+ .

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Theoretical investigation of the adsorption of phenol, toluene and water in FAU zeolites using dispersion-corrected DFT schemes

In this part, we are interested in the systematic DFT investigation of the adsorption of phenol via two modes (by its oxygen atom or by its aromatic ring), toluene and water on various formulations of faujasite zeolite: a DAY cage, different cation-exchanged faujasites (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Cu^+), and modeled Lewis acid site (LAS-FAU). Calculations were performed using four levels of theory, namely PBE+D2, PBE + TS, PBE + TS/HI, and PBE + FI/MBD and obtained results are shown in Table 1 (at the end of this chapter) and Fig.1. Moreover, the most stable configuration of each molecule over the different cations and modeled sites are shown in Fig.2.

3.1.1 Adsorption of phenol

O-interaction

In siliceous faujasite (DAY), the computed total interaction energy (ΔE_{int}) of phenol adsorbed via its oxygen atom is equal to 27, 34, 29 and 28 kJ/mol for the levels of theory PBE+D2, PBE+TS, PBE+TS/HI, PBE+FI/MBD, respectively. Obviously, these energy values range in the same order of magnitude as the difference between them do not exceed 7 kJ/mol. In the presence of any type of cationic or Lewis site in the faujasite cage, the ΔE_{int} of the phenol O-interaction is increased.

Indeed, in the protonated faujasite (HFAU), the interaction energy of the phenol ranges between 78 and 90 kJ/mol, being higher than those found in DAY by around 60 kJ/mol whatever the level of

theory. In NaFAU, the ΔE_{int} of the phenol molecule is slightly lower; ~ 74 kJ/mol. Over the other investigated alkali cations, the interaction energy of phenol reaches a maximum value over Li^+ site. This energy decreases from Li^+ (about 92 kJ/mol) to Cs^+ (about 59 kJ/mol). So, the observed behavior can be related to the chemical hardness of cations introduced by Pearson et al.⁵¹. Indeed, the chemical hardness of the cation decreases downward in the column of alkalis in the periodic table of the elements, corresponding to a decrease of the hardness of the hydroxyl group, which in turn is responsible for the diminution of ΔE_{int} of phenol adsorbed by its O atom along the series.

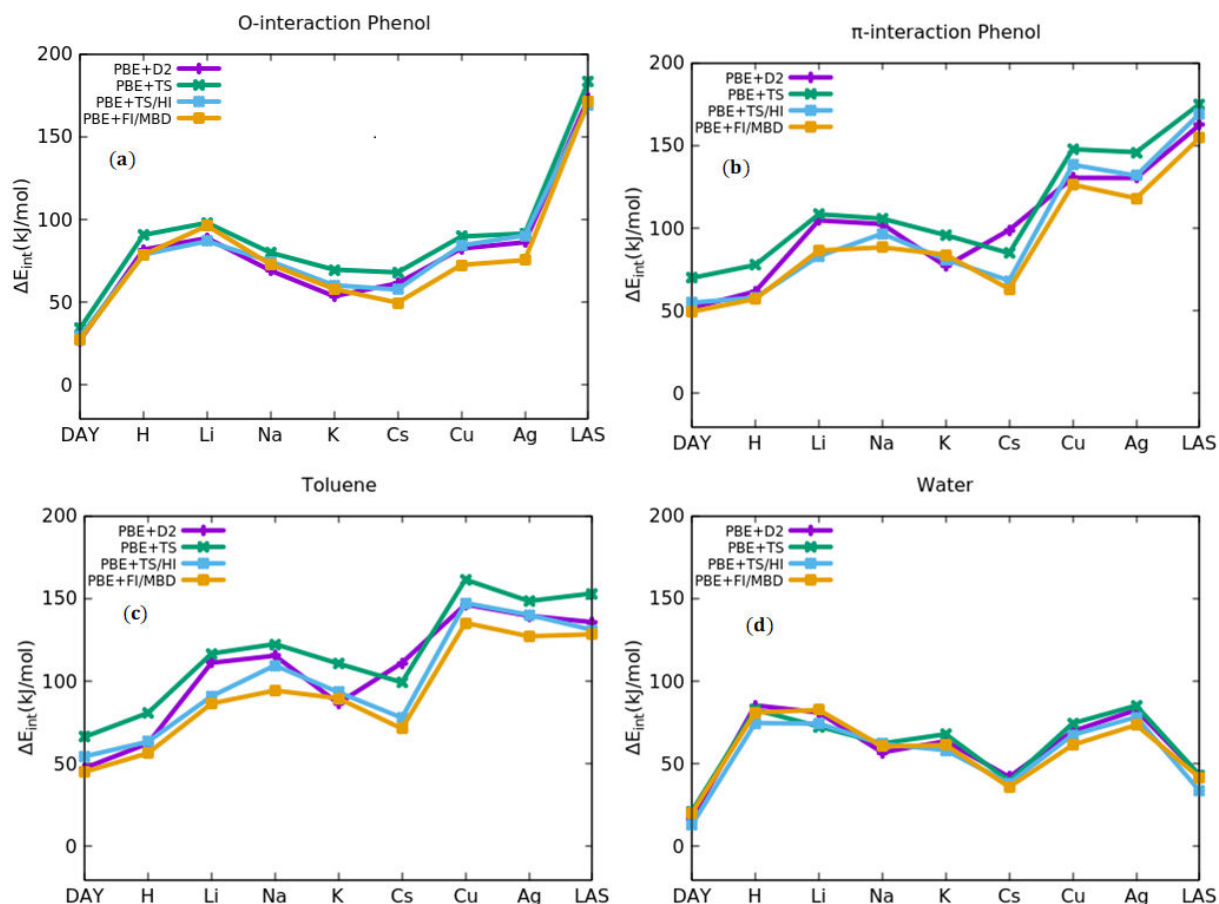


Fig.1. Total interaction energies of phenol O-interaction (a), phenol π -interaction (b), toluene (c) and water molecules (d), in DAY, H, Li, Na, K, Cs, Cu, and Ag FAU (Si/Al=47) and LAS-FAU.

On both used transition metals Cu^+ and Ag^+ , the total interaction energies of phenol by its O atom exhibits similar values (around 80 kJ/mol for PBE+D2, 90 kJ/mol for both PBE+TS and PBE+TS/HI, and 70 kJ/mol for PBE+FI/MBD), which are higher than those obtained in DAY by around 50 kJ/mol and similar to those in HFAU whatever the level of theory. Finally, we have found the strongest

interaction of phenol over our model of Lewis acid site (LAS-FAU), with ΔE_{int} ranging from 170 to 183 kJ/mol with the four levels of theory (Table 1).

Therefore, the O-interaction mode adsorption of phenol is more suitable over the following order adsorption sites: LAS-FAU > LiFAU > CuFAU = AgFAU > HFAU. Besides, the four used levels of theory exhibit a similar trend regarding the ΔE_{int} evolution as a function of the investigated faujasite (Fig.1(a)).

Let us now focus on the long-range dispersion ΔE_{disp} calculated using the four levels of theory. This energy exhibits the entirety of the ΔE_{int} during the adsorption of phenol via its O atom in the cage of DAY, as the ΔE_{disp} value ranges between 29 kJ/mol and 37 kJ/mol (Table 1). Over the protonated site, the ΔE_{disp} values are around 50 kJ/mol, which corresponds to approximately 50% of the total interaction energy. Over alkali cations, the ΔE_{disp} of phenol almost exhibits the same value using any level of theory, except for K^+ where this energy is lower. So, on any given alkali the contribution of the dispersion energy of phenol to ΔE_{int} is about 50%. Over Cu^+ , the ΔE_{disp} of phenol is between 18 kJ/mol and 57 kJ/mol, which gives a contribution to the total interaction energy of 25% and 50% depending on the type of the level of theory. However, over the AgFAU and LAS-FAU, the dispersion contributions are lower than 50 %, as the ΔE_{disp} are about 30 kJ/mol and 47 kJ/mol, respectively.

π -interaction

In DAY, the interaction energy of the adsorbed phenol via its aromatic ring is equal to 52 kJ/mol for PBE+D2, 70 kJ/mol for PBE+TS, 55 kJ/mol for PBE + TS/Hi, and 50 kJ/mol for PBE+MBD. In the presence of any type of cationic site or Lewis site in the zeolite cage, the ΔE_{int} of phenol is increased.

Over protonated site, the π -interaction of phenol presents a ΔE_{int} of ~ 64 kJ/mol. The comparison between the two adsorption modes of phenol shows that the O-interaction mode is energetically more stable on HFAU. This high stability may be due to the hydrogen bonding interaction that occurs in this adsorption mode (Fig.2)

In alkali-exchanged zeolites, the adsorption of phenol by its π -ring is more energetically favorable than that of the O-interaction mode, which can be correlated with the high interactions of cation-aromatic complex⁵². So, ΔE_{int} is around 96 kJ/mol on Na^+ , 84 kJ/mol on K^+ , and 79 kJ/mol on the Cs^+ . The transition metals Cu^+ and Ag^+ also show a high affinity for phenol, as the corresponding

interaction energies are around 135 kJ/mol for both cations. On the Lewis acid site, the ΔE_{int} of phenol adsorbed via its π -interaction is about 161 kJ/mol. In this case, the O-interaction mode is more favorable ($\Delta E_{\text{int}} \sim 174$ kJ/mol), which can be correlated with the presence of a hydrogen bond ($d_{\text{OH}} = 1.46$ Å, see Fig.2).

Therefore, the adsorption of phenol by its aromatic ring is more suitable over the following adsorption sites: LAS-FAU > CuFAU = AgFAU > LiFAU > NaFAU. The four used levels of theory give a similar trend regarding the ΔE_{int} evolution as a function of the investigated faujasites as shown in Fig. 1.

With regard to the long-range dispersion interactions of phenol adsorbed by its aromatic ring in DAY, we found that the total interaction energy is mainly represented by the dispersion energy (ΔE_{disp}) between 50 kJ/mol and 78 kJ/mol. This behavior can be also seen in HFAU with a ΔE_{disp} value between 52 kJ/mol and 73 kJ/mol. In general, the ΔE_{disp} of phenol adsorbed via its aromatic ring is higher than that of the O-interaction mode of phenol. On alkali cations, this quantity has almost the same value, whatever the level of theory it varies between 50 kJ/mol and 74 kJ/mol, which represents more than 60% of the total interaction energy. Therefore, the adsorption of the phenol by its aromatic ring on DAY, HFAU and alkaline-exchanged FAU is significantly driven by the dispersion interactions⁵³. However, over transition metal cations, the contribution of dispersion represents less than 40% of the total interaction energy, as the ΔE_{disp} value ranges between 35 kJ/mol and 77 kJ/mol. On the Lewis site, ΔE_{disp} exhibits a high value between 54 kJ/mol and 86 kJ/mol and its contribution to the total interaction energy is less than 40%.

Comparison between the π and O adsorption modes of phenol

During our theoretical investigation of the phenol adsorption in various formulations of the faujasite zeolite, we have identified two possible adsorption modes, namely O-interaction (via the hydroxyl group) and π -interaction (via the aromatic ring). As we have considered both adsorption configurations for all the zeolite formulations, we are in capacity to distinguish which adsorption mode is favored on either a cationic site, acid site (Brønsted or Lewis), or a 6MR window (case of the pure siliceous faujasite DAY).

On Brønsted site and Lewis acid site the adsorption of phenol via its oxygen is greater than that presented via its aromatic of approximately 21 and 17 kJ/mol, respectively. However, In DAY, Na-FAU, K-FAU, Cs-FAU, Cu-FAU and Ag-FAU, the adsorption of phenol via its aromatics is greater than that reported via its oxygen atom by around 15 kJ/mol, 26 kJ/mol, 13 kJ/mol, 54 kJ/mol and 43 kJ/mol, respectively. The Li-FAU presents contradicted results depending on the level of theory used in the calculations (Table 1). Using PBE+D2 level of theory phenol is preferentially adsorbed by π -interaction molecules, while when using the PBE+FI/MBD, the phenol O-interaction presents higher interaction energy. No explanation is reported for this difference, this point should be developed in further steps.

3.1.1 Adsorption of toluene

Herein, we report the investigation on the adsorption of toluene on the sites mentioned previously. In this case, the toluene molecules are preferably adsorbed by the cations through their aromatic ring (Fig.2), in line with previous experimental⁵⁴ and theoretical investigations⁵⁵ in zeolites. Consequently, the reported trends in Fig. 1 are similar to those observed in the case of the π -interaction of phenol. Using the four dispersion correction schemes, we found that the calculated ΔE_{int} of toluene in DAY ranged from 45 to 66 kJ/mol (Table 1). As reported above in the case of phenol adsorption, the formulation of the zeolite creating any site in DAY, enhances the adsorption of toluene.

In HFAU, the ΔE_{int} values of toluene calculated using the four levels of theory vary between 56 and 81 kJ/mol, which is around 16 kJ/mol higher than that presented in the DAY cage, whatever the level of theory. As observed for the π -interaction mode of phenol, the π -ring of toluene interacts more strongly with alkali cations than with proton. For the four levels of theory, ΔE_{int} are between 86 and 117 kJ/mol in LiFAU, 94 and 122 kJ/mol in NaFAU, 87 and 111 kJ/mol in KFAU and 71 and 111 kJ/mol in CsFAU. When the proton is substituted by one of the investigated transition metal cations (Cu^+ or Ag^+), the affinity of toluene with the faujasite sharply increases, as the ΔE_{int} ranges between 135 and 161 kJ/mol in CuFAU, and between 127 to 148 kJ/mol in AgFAU. These values are higher than in the DAY cage by more than 80 kJ/mol. Finally, LAS-FAU gives interaction energies of about 137 kJ/mol, almost 80 kJ/mol higher than in the DAY cage.

As shown in Table 1 and Fig. 1 for toluene adsorption, the four levels of theory give similar behavior as a function of the studied faujasite. We note that toluene has a strong affinity with CuFAU, followed by LAS-FAU, AgFAU, NaFAU, or LiFAU. Oliveira et al.⁵⁶ have confirmed stronger adsorption of toluene on the transition metal compared with alkalis. For example, they found that for a temperature range between 30 and 60°C, toluene still prefers to be adsorbed in AgY more than NaY.

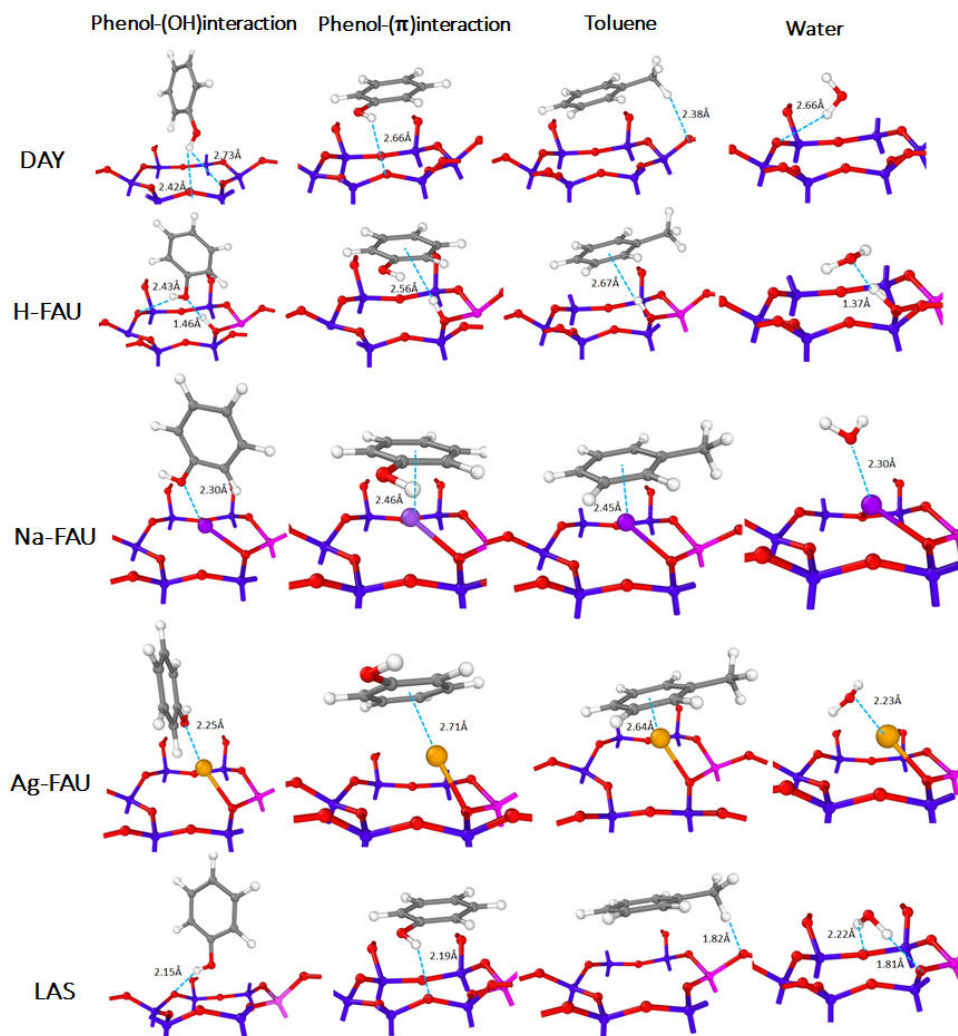


Fig.2 The adsorption modes of the most stable configurations for phenol O-interaction, phenol π -interaction, toluene and water molecules over DAY, H, Li, Na, K, Cs, Cu, and Ag FAU (Si/Al=47) and LAS-FAU. For the sake of clarity, only the 6MR window surrounding the cation and the molecule is displayed.

Regarding the long-range dispersion interactions, they represent the main part of the total interaction energy of toluene with DAY (ΔE_{disp} around 62 kJ/mol). This behavior is also observed on the protonated site, with a similar value of ΔE_{disp} (about 64 kJ/mol). Over alkali cations, the ΔE_{disp} value ranges between 54 kJ/mol and 77 kJ/mol, which represent more than 60 % of the total interaction energy. This behavior is quantitatively and qualitatively consistent with that presented in the case of the π -interaction mode of phenol. Over metal transition cations, the contribution of the long-range dispersion generally represents less than 50% of the total interaction energy, corresponding to ΔE_{disp} values between 48 kJ/mol and 80 kJ/mol. On the Lewis site, ΔE_{int} exhibits a value between 54 kJ/mol and 86 kJ/mol, which means that the contribution of dispersion forces to the overall interaction is less than 40% in this case.

3.1.2 Adsorption of water

The adsorption of H₂O in a DAY cage gives an interaction energy of 17 kJ/mol for PBE+D2, 21 kJ/mol for PBE+TS, 13 kJ/mol for PBE+TS/Hi, and 20 kJ/mol for PBE+FI/MBD. As described in the adsorption of phenol and toluene, water interaction energy becomes stronger at the vicinity of cationic or acidic sites. Indeed, in HFAU, the water molecule interacts with the protonated site via its oxygen atom creating a hydrogen bridge bond, which gives an interaction energy between 74 and 85 kJ/mol, higher than that of DAY by around 60 kJ/mol whatever the level of theory.

As observed for the O-interaction mode of phenol, water interaction with alkali cations is weaker than the one with proton. So, in NaFAU, the ΔE_{int} of the water molecule is situated in the range between 58 kJ/mol and 68 kJ/mol, being lower than that of HFAU by around 20 kJ/mol, being still higher than that of DAY by around 40 kJ/mol for any level of theory. Indeed, the water molecule also interacts with the Na⁺ site via its oxygen, but the hydrogen bond is less likely to be created, which may interpret the low interaction energy obtained in NaFAU compared to the one in HFAU by around 20kJ/mol.

Over the remaining alkali cations (Li⁺, K⁺ and Cs⁺), the ΔE_{int} of the water molecule on a given cation is almost the same for all selected levels of theory. This energy decreases from Li⁺ (about 80 kJ/mol) to Cs⁺ (about 40 kJ/mol). Previous theoretical works about the adsorption of water in alkali-exchanged faujasite³³ and mordenite⁵⁷ had given the same trend. This behavior is also observed in the case of the

O-interaction mode of phenol. Indeed, water and phenol (adsorbed by its O atom) interaction energies smoothly decrease as the electronegativity and the chemical hardness of the cation decreases⁵¹.

On both transition metals Cu^+/Ag^+ , the ΔE_{int} of water are 74/85 kJ/mol for PBE+D2, 74/85 kJ/mol for PBE+TS, 67/78 kJ/mol for PBE+TS/HI, and 61/73 kJ/mol for PBE+FI/MBD, which are higher than those in DAY by around 52/64 kJ/mol whatever the level of theory. The slight lower ΔE_{int} for Cu^+ compared to Ag^+ can also be correlated with the lower chemical hardness of Cu^+ compared to the Ag^+ cation⁵¹.

Finally, the calculated energies give a weak interaction of water with Lewis acid site compared to the other formulations; with ΔE_{int} ranging from 34 to 42 kJ/mol using four levels of theory (see Table 1). As a conclusion, we can say that the water molecule prefers to be absorbed in the following order of priority: HFAU, AgFAU, LiFAU, CuFAU (see Table 1). This behavior is also well presented in the case of the adsorption of phenol by its oxygen. Thus, these strong adsorptions of water and phenol via its hydroxyl may be due to the hydrogen bonding interaction that occurs in this adsorption mode. In the same sense, Pelmentschikov et al.⁵⁸ using ab initio and IR tools have attributed OH bands to the water molecule complex with the bridging OH group in zeolites.

Besides, all levels of theory exhibit similar behavior with respect to the ΔE_{int} of water as a function of the studied faujasites (Fig. 1).

For the long-range dispersion interaction between water and the used faujasites, we find that in the case of DAY, the ΔE_{disp} represent 90 % of the ΔE_{int} , which gives a value between 9 kJ/mol and 19 kJ/mol. Besides, the adsorption of water over any kind of cation, namely H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cu^+ , and Ag^+ shows very low values of ΔE_{disp} (inferior to 20 kJ/mol), which represent low relative contributions to the total interaction energies: less than 20%. Over Lewis acid site, ΔE_{disp} is between 11 kJ/mol and 23 kJ/mol, which represent a contribution to the total interaction energy between 40 % and 50 %.

3.2 The selective adsorption of phenol towards toluene and water

In the previous section, we have discussed the adsorption behavior of phenol, toluene and water in various zeolite formulations, independently. We have also observed that the type of dispersion

correction scheme to the DFT do not affect the observed trends (Fig.1). This means that we can now safely compare the three molecules on each site, in order to find the faujasites able to perform a selective adsorption of phenol from a biofuel charge containing toluene and water molecules. Indeed, water molecules as well as aromatic compounds, represented in this study by toluene are mainly present in the final composition of the biofuels. Water is usually present in the bio-oils, moreover it can be formed during the HDO treatment as a result of the reaction of the oxygen molecules in the bio-oils with the H_2 .⁶ Whereas, aromatics derive from the cracking of the long chain polymers (cellulose and hemicelluloses) present in the biomass and from the aromatization reactions occurring during the HDO reactions⁶. The water molecules can be also considered as a part of the natural composition of faujasite⁵⁹. Herein, the used faujasite structures are used to : (1) DAY (siliceous faujasite) to evaluate only the effect of the zeolite framework, (2) LAS-FAU to investigate the effect of the isolated Lewis acid site, (3) HFAU and (4) cationic FAU to study the effect of the counter cation type on the selective adsorption of phenol. The comparison of the interaction energies of phenol, toluene and water molecules over the different adsorption sites is shown in Fig. 3.

In DAY, the π -interaction mode of phenol is the most stable (Fig.2). Here, phenol, toluene, and water interact with a 6MR window at distances of 2.66 Å, 2.38 Å and 2.36 Å, respectively. In this case, toluene is slightly more adsorbed than phenol by around 4 kJ/mol, whereas phenol is more adsorbed than water by around 29 kJ/mol.

On protonated site, phenol prefers to be adsorbed by the O-interaction mode. In this configuration, shown in Fig.2, two hydrogen bonds have been identified: one between the oxygen of phenol and the protonic acidic site (length of 1.46 Å) and the other between the hydrogen of the hydroxyl group of phenol and an oxygen atom of the framework (length of 2.43 Å). Besides, the oxygen of the water and the hydrogen of the methyl group of toluene interact with the oxygen of the faujasite structure at a distance of 1.37 Å and 2.67 Å, respectively. As a result, in the protonated faujasite, phenol is strongly adsorbed compared to toluene with an energy difference of 22 kJ/mol. Regarding water, HFAU allows a stronger adsorption of phenol than water by only 4-8 kJ/mol (Table 1).

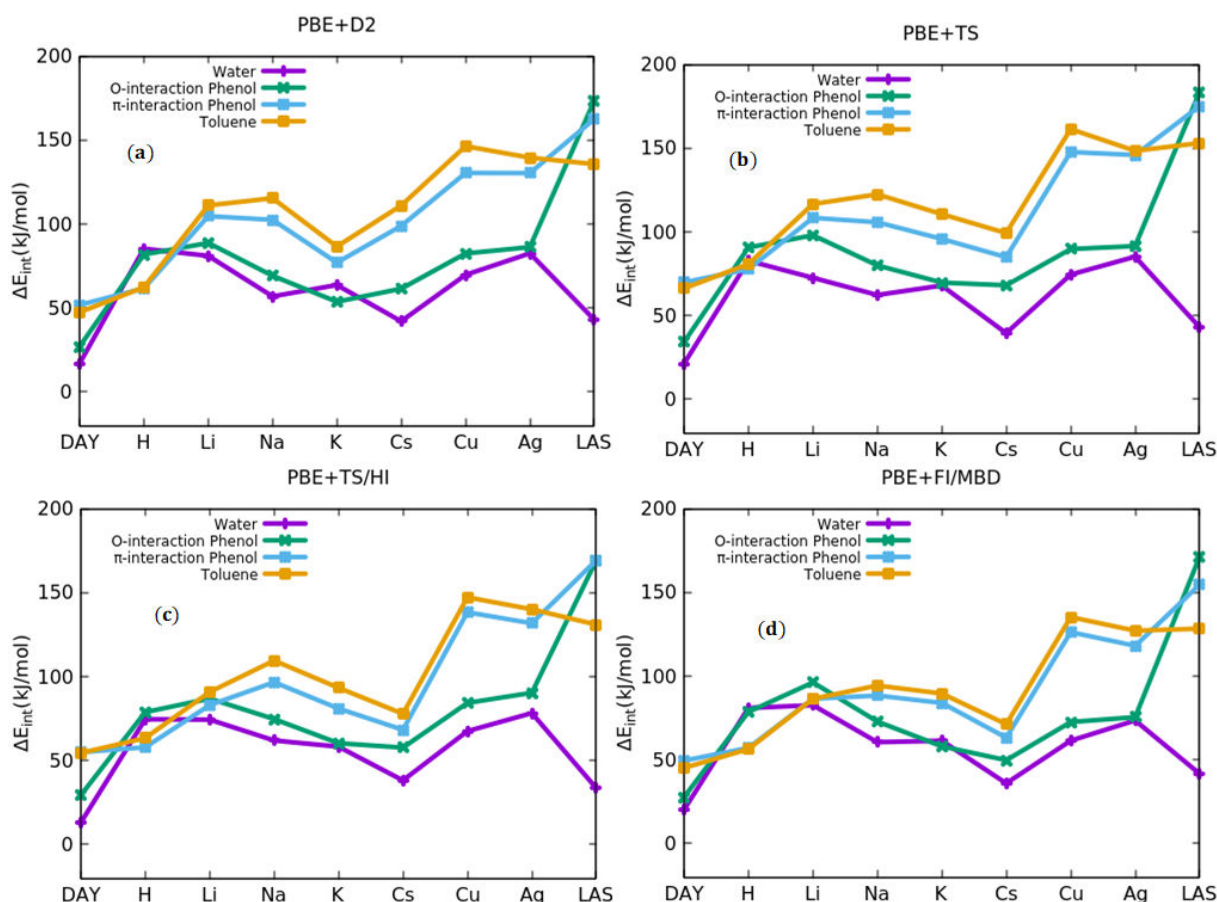


Fig.3. The comparison of the interaction energies of phenol O-interaction, phenol π -interaction, toluene and water molecules in DAY, H, Li, Na, K, Cs, Cu, and Ag FAU (Si/Al=47) and LAS-FAU for the four levels of theory PBE+D2 (a), PBE + TS (b), PBE + TS/HI (c) and PBE + FI/MBD (d).

In NaFAU, phenol is preferentially adsorbed via its aromatic ring, and is strongly adsorbed than water with an estimated energy difference of 12 kJ/mol. Nevertheless, toluene is more adsorbed than the phenol by around 6 kJ/mol. Results show that Na-FAU interacts with the aromatic ring of both phenol and toluene with the same distance of 2.45 Å and with the oxygen of water molecule at a distance of 2.30 Å.

For Li⁺, the interaction energies with phenol and toluene molecules are too close, affection by that the selectivity is affected by the used level of theory. In all cases, phenol molecules are adsorbed more than water over this cation.

For the remaining alkali cations (K⁺, and Cs⁺), phenol molecules are adsorbed more than water by amount of 25 kJ/mol but less adsorbed than toluene by around 7 kJ/mol.

In CuFAU and AgFAU, the cationic transition metals interacts with the aromatic rings of phenol and toluene, and the oxygen atom of water, at distances of 2.25 Å, 2.64 Å and 2.23 Å, respectively. In this case, we see a preferential adsorption of toluene than phenol by a difference about 9 kJ/mol, whereas phenol is more adsorbed than water molecule by 65 kJ/mol in CuFAU and 45 kJ/mol in AgFAU.

Finally, as noted above, the O-interaction mode of phenol is most preferable on Lewis acid site. Here, the oxygen atom of the faujasite structure interacts with the hydrogen of the hydroxyl of phenol group and the hydrogen of the methyl group of toluene at a distance of 2.15 Å and 1.82 Å, respectively. In the case of water molecule, two hydrogen atoms interact with two oxygen atoms of the faujasite at the distances of 1.81 Å and 2.22 Å. In LAS-FAU, phenol is thus more adsorbed than toluene and water by amount 43 kJ/mol and 130 kJ/mol, respectively. This implies a great potential use of Lewis acid sites in zeolites to perform a selective trapping of phenol towards toluene and water.

4. CONCLUSION

In the context of biofuel purification, this theoretical work aimed to identify a suitable zeolite formulation able to selectively adsorb the phenol from a biofuel mixture containing toluene and water molecules. Using periodic DFT calculations at four levels of theory which present different description of van der Waals interactions, namely PBE+D2, PBE + TS, PBE + TS/HI and PBE + FI/MBD, we have investigated systematically the interactions of phenol, toluene and water molecules in DAY, LAS-FAU and M-exchanged faujasite zeolites where M=H, Li, Na, K, Cs, Cu and Ag. The computed total interaction energies for four levels of theory follow the same trends when comparing all the zeolites. We can summarize our main findings as follows:

- (1) Two modes of adsorption of phenol are highlighted: O-interaction and π -interaction. The preferential adsorption mode depends on the type of adsorption site.
- (2) In HFAU and LAS-FAU, phenol prefers to be adsorbed through its hydroxyl group while over other alkali and transition metals phenol interaction energies are higher for the π -interaction mode.
- (3) Toluene is always adsorbed through its aromatic ring, and wins the competition at the adsorption towards phenol when the latter is also adsorbed by its aromatic ring. Therefore, faujasites exchanged

with alkali and transition metals cations should not be attractive for the purification of biofuel as they are expected to adsorb more strongly toluene than phenol.

(4) In contrast, over a Brønsted acid site (HFAU), phenol is more adsorbed than toluene thanks to its O-interaction adsorption mode. However, H₂O molecules can affect the adsorption of phenol since they present similar interaction energy than the O-interaction of phenol over the HFAU.

(5) The most selective adsorption site is LAS-FAU, on which the interaction energies for both adsorption modes of phenol are much higher than toluene and water.

As a result, the acid sites of the faujasite structure (Lewis acid site and Brønsted acid site) present a high affinity to phenol adsorption in comparison to water and toluene. Consequently, the two formulations LAS-FAU, HFAU appear to be appropriate candidates for performing the selective absorption of phenol from biofuel. Moreover, our work suggests that improving the amount of acid sites in the faujasite structure would be a suitable way to selectively purify second generation biofuels by removal of phenol molecules.

Table 1 : Calculated interaction energies. ΔE_{int} (kJ/mol) of phenol O-interaction, phenol π -interaction, toluene and water molecules in DAY, H, Li, Na, K, Cs, Cu, and Ag FAU (Si/Al=47) and LAS-FAU. The contribution of the dispersive interactions to the adsorption energies. ΔE_{disp} (kJ/mol) are reported in brackets.

	ΔE_{int} (ΔE_{disp}) in kJ/mol			
	Phenol O-interaction	Phenol π -interaction	Toluene	Water
PBE+D2				
DAY	27.0 (29.3)	51.8 (58.1)	47.4 (59.7)	16.9 (13.8)
HFAU	81.8 (42.6)	61.7 (60.7)	62.3 (64.7)	85.3 (20.4)
LiFAU	88.8 (37.4)	104.7 (88.5)	111.1 (89.6)	81.0 (17.5)
NaFAU	69.2 (36.9)	102.5 (73.7)	115.4 (80.1)	56.9 (8.6)
KFAU	53.7 (22.9)	77.0 (43.3)	86.6 (52.1)	63.7 (12.7)
CsFAU	61.5 (43.8)	98.9 (71.6)	111.1 (85.0)	42.1 (10.9)
CuFAU	82.5 (44.3)	130.4 (39.5)	146.4 (65.0)	69.7 (6.7)
AgFAU	86.2 (18.7)	130.4 (50.4)	139.6 (58.2)	82.6 (16.9)
LAS	173.3 (45.5)	162.5 (69.5)	135.7 (72.0)	43.9 (21.8)
PBE+TS				
DAY	34.2 (36.8)	69.9 (74.3)	66.2 (74.3)	21.3 (19.0)
HFAU	90.7 (51.6)	77.7 (73.0)	80.8 (80.7)	82.7 (18.6)
LiFAU	98.0 (43.3)	108.4 (78.3)	116.6 (81.0)	72.6 (7.0)
NaFAU	80.0 (42.2)	105.8 (57.6)	122.4 (83.1)	62.3 (14.6)
KFAU	69.7 (38.1)	95.8 (57.6)	110.6 (71.1)	67.9 (16.4)
CsFAU	68.1 (43.5)	84.9 (58.1)	99.3 (73.6)	39.5 (7.7)
CuFAU	89.8 (57.3)	147.7 (80.8)	161.4 (86.8)	74.5 (11.0)
AgFAU	91.6 (36.8)	146.0 (74.3)	148.4 (74.0)	85.2 (16.9)
LAS	183.4 (57.3)	175.1 (80.8)	153.1 (86.8)	43.2 (23.5)
PBE+TS/HI				
DAY	29.4 (31.0)	55.0 (50.2)	54.5 (53.4)	13.1 (9.2)
HFAU	78.8 (39.8)	57.9 (51.8)	63.4 (56.8)	74.6 (10.3)
LiFAU	86.9 (34.5)	83.0 (51.5)	90.9 (56.8)	74.4 (10.1)
NaFAU	74.7 (30.9)	96.7 (52.6)	109.5 (59.7)	62.0 (6.7)
KFAU	60.4 (28.0)	81.0 (50.1)	93.3 (57.1)	58.3 (9.2)
CsFAU	57.7 (33.4)	68.3 (43.0)	77.9 (44.2)	38.2 (6.4)

CuFAU	84.4 (29.8)	138.3 (47.2)	147.2 (57.0)	67.5 (5.1)
AgFAU	90.4 (44.0)	131.8 (46.4)	140.1 (58.6)	78.3 (9.2)
LAS	169.2 (41.0)	151.7 (52.2)	130.1 (57.6)	33.6 (11.1)
PBE+FI/MBD				
DAY	27.7 (31.6)	49.5 (50.5)	45.1 (53.8)	20.2 (18.8)
HFAU	78.6 (38.0)	57.1 (51.5)	56.4 (53.8)	81.0 (16.3)
LiFAU	96.2 (46.0)	86.4 (60.3)	86.4 (60.1)	82.6 (20.1)
NaFAU	72.9 (41.2)	88.4 (59.6)	94.4 (56.2)	60.6 (12.6)
KFAU	58.1 (27.0)	84.0 (50.4)	89.6 (53.8)	61.4 (10.5)
CsFAU	49.8 (27.6)	63.2 (36.9)	71.3 (45.1)	35.9 (4.1)
CuFAU	72.6 (18.2)	126.3 (37.0)	135.3 (51.8)	61.5 (0.4)
AgFAU	75.5 (21.1)	118.1 (32.1)	127.1 (44.4)	73.5 (3.8)
LAS	171.3 (43.4)	154.6 (58.2)	128.3 (53.0)	41.7 (17.9)

5. REFERENCES

- (1) Fogassy, G.; Lorentz, C.; Toussaint, G.; Thegarid, N.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. Analytical Techniques Tailored for Biomass Transformation to Biofuels. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2013**, *32* (2), 377–383.
- (2) Serrano-Ruiz, J. C.; Dumesic, J. A. Catalytic Routes for the Conversion of Biomass into Liquid Hydrocarbon Transportation Fuels. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (1), 83–99.
- (3) Bouvier, C.; Romero, Y.; Richard, F.; Brunet, S. Effect of H₂S and CO on the Transformation of 2-Ethylphenol as a Model Compound of Bio-Crude over Sulfided Mo-Based Catalysts: Propositions of Promoted Active Sites for Deoxygenation Pathways Based on an Experimental Study. *Green Chemistry* **2011**, *13* (9), 2441.
- (4) Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. Fuels from Bio-Oils: Bio-Oil Production from Different Residual Sources, Characterization and Thermal Conditioning. *Fuel* **2012**, *95*, 263–271.
- (5) de Miguel Mercader, F.; Groeneveld, M. J.; Kersten, S. R. A.; Way, N. W. J.; Schaverien, C. J.; Hogendoorn, J. A. Production of Advanced Biofuels: Co-Processing of Upgraded Pyrolysis Oil in Standard Refinery Units. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *96* (1–2), 57–66.
- (6) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (9), 4044–4098.
- (7) Zhang, Z.; Wang, Q.; Tripathi, P.; Pittman Jr, C. U. Catalytic Upgrading of Bio-Oil Using 1-Octene and 1-Butanol over Sulfonic Acid Resin Catalysts. *Green Chemistry* **2011**, *13* (4), 940.
- (8) Nabi, M. N.; Rahman, M. M.; Islam, M. A.; Hossain, F. M.; Brooks, P.; Rowlands, W. N.; Tulloch, J.; Ristovski, Z. D.; Brown, R. J. Fuel Characterisation, Engine Performance, Combustion and Exhaust Emissions with a New Renewable Licella Biofuel. *Energy Conversion and Management* **2015**, *96*, 588–598.
- (9) Graça, I.; Lopes, J. M.; Ribeiro, M. F.; Badawi, M.; Laforge, S.; Magnoux, P.; Ramôa Ribeiro, F. N-Heptane Cracking over Mixtures of HY and HZSM-5 Zeolites: Influence of the Presence of Phenol. *Fuel* **2012**, *94*, 571–577.
- (10) Kujawski, W.; Warszawski, A.; Ratajczak, W.; Porebski, T.; Capala, W.; Ostrowska, I. Removal of Phenol from Wastewater by Different Separation Techniques. *Desalination* **2004**, *163* (1–3), 287–296.
- (11) Ektefa, F.; Javadian, S.; Rahmati, M. Computational Comparison of the Efficiency of Nanoporous Zeolite Frameworks for Separation of Phenol from Water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2018**, *88*, 104–113.
- (12) Koubaissy, B.; Joly, G.; Batonneau-Gener, I.; Magnoux, P. Adsorptive Removal of Aromatic Compounds Present in Wastewater by Using Dealuminated Faujasite Zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50* (9), 5705–5713.
- (13) Van de Voorde, B.; Damasceno Borges, D.; Vermoortele, F.; Wouters, R.; Bozbiyik, B.; Denayer, J.; Taulelle, F.; Martineau, C.; Serre, C.; Maurin, G.; et al. Isolation of Renewable Phenolics by Adsorption on Ultrastable Hydrophobic MIL-140 Metal–Organic Frameworks. *ChemSusChem* **2015**, *8* (18), 3159–3166.
- (14) Colombano, S.; Saada, A.; Victoire, E.; Guerin, V.; Zornig, C.; Amalric, L.; Blessing, M.; Widory, D.; Hube, D.; Blanc, C. *Nature Des Produits Pétroliers et Origine Du Vieillessement: Tentative de l'identification de La Source via La Prise En Compte Des Impacts et l'analyse de l'âge Approximatif Des Déversements*; BRGM/RP 64174; BRGM, 2014.
- (15) Góra-Marek, K.; Palomares, A. E.; Glanowska, A.; Sadowska, K.; Datka, J. Copper Sites in Zeolites - Quantitative IR Studies. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *162*, 175–180.
- (16) Guisnet, M.; Gilson, J.-P. Zeolites for Cleaner Technologies. 391.
- (17) Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th rev. ed.; Elsevier, page 141: Amsterdam, 2007.
- (18) Bish, D. L.; Ming, D. W. Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. *Mineralogical Society of America* **2001**.

- (19) Flanigen, E. M.; Jansen, J. C.; Bekkum, H. van. *Introduction to Zeolite Science and Practice*; Elsevier, 1991.
- (20) Auerbach, S.; Carrado, K.; Dutta, P. *Handbook of Zeolite Science and Technology*; CRC Press, 2003.
- (21) Khalid, M.; Joly, G.; Renaud, A.; Magnoux, P. Removal of Phenol from Water by Adsorption Using Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43* (17), 5275–5280.
- (22) Lobban, F. P. Process for Removing Phenols and Mercaptans from Light Petroleum Distillates. 2605212, July 1952.
- (23) Schlicht, R. C.; Mccoy, F. C. Selective Adsorption of Phenols from Solution in Hydrocarbons, November 1971.
- (24) Frising, T.; Leflaive, P. Extraframework Cation Distributions in X and Y Faujasite Zeolites: A Review. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *114* (1), 27–63.
- (25) Van Speybroeck, V.; Hemelsoet, K.; Joos, L.; Waroquier, M.; Bell, R. G.; Catlow, C. R. A. Advances in Theory and Their Application within the Field of Zeolite Chemistry. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (20), 7044–7111.
- (26) Pirngruber, G. D.; Raybaud, P.; Belmabkhout, Y.; Čejka, J.; Zukal, A. The Role of the Extra-Framework Cations in the Adsorption of CO₂ on Faujasite Y. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (41), 13534.
- (27) Göttl, F.; Grüneis, A.; Bučko, T.; Hafner, J. Van Der Waals Interactions between Hydrocarbon Molecules and Zeolites: Periodic Calculations at Different Levels of Theory, from Density Functional Theory to the Random Phase Approximation and Møller-Plesset Perturbation Theory. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137* (11), 114111.
- (28) De Moor, B. A.; Reyniers, M.-F.; Gobin, O. C.; Lercher, J. A.; Marin, G. B. Adsorption of C₂–C₈ n-Alkanes in Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (4), 1204–1219.
- (29) Piccini, G.; Alessio, M.; Sauer, J.; Zhi, Y.; Liu, Y.; Kolvenbach, R.; Jentys, A.; Lercher, J. A. Accurate Adsorption Thermodynamics of Small Alkanes in Zeolites. Ab Initio Theory and Experiment for H-Chabazite. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (11), 6128–6137.
- (30) Kumar, P.; Sung, C.-Y.; Muraza, O.; Cococcioni, M.; Al Hashimi, S.; McCormick, A.; Tsapatsis, M. H₂S Adsorption by Ag and Cu Ion Exchanged Faujasites. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *146* (1–3), 127–133.
- (31) Sung, C.-Y.; Al Hashimi, S.; McCormick, A.; Tsapatsis, M.; Cococcioni, M. Density Functional Theory Study on the Adsorption of H₂S and Other Claus Process Tail Gas Components on Copper- and Silver-Exchanged Y Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (5), 3561–3575.
- (32) Sung, C.-Y.; Al Hashimi, S.; McCormick, A.; Cococcioni, M.; Tsapatsis, M. A DFT Study on Multivalent Cation-Exchanged Y Zeolites as Potential Selective Adsorbent for H₂S. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *172*, 7–12.
- (33) Chebbi, M.; Chibani, S.; Paul, J.-F.; Cantrel, L.; Badawi, M. Evaluation of Volatile Iodine Trapping in Presence of Contaminants: A Periodic DFT Study on Cation Exchanged-Faujasite. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *239*, 111–122.
- (34) Chibani, S.; Medlej, I.; Lebègue, S.; Ángyán, J. G.; Cantrel, L.; Badawi, M. Performance of Cu^{II}-, Pb^{II}-, and Hg^{II}-Exchanged Mordenite in the Adsorption of I₂, ICH₃, H₂O, CO, ClCH₃, and Cl₂: A Density Functional Study. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (12), 1642–1652.
- (35) Chibani, S.; Chebbi, M.; Lebègue, S.; Bučko, T.; Badawi, M. A DFT Investigation of the Adsorption of Iodine Compounds and Water in H-, Na-, Ag-, and Cu- Mordenite. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *144* (24), 244705.
- (36) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47* (1), 558–561.
- (37) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (38) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.
- (39) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (3), 1758–1775.
- (40) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27* (15), 1787–1799.

- (41) Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (7), 073005.
- (42) Bučko, T.; Lebègue, S.; Hafner, J.; Ángyán, J. G. Improved Density Dependent Correction for the Description of London Dispersion Forces. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* (10), 4293–4299.
- (43) Bučko, T.; Lebègue, S.; Ángyán, J. G.; Hafner, J. Extending the Applicability of the Tkatchenko-Scheffler Dispersion Correction via Iterative Hirshfeld Partitioning. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141* (3), 034114.
- (44) Bučko, T.; Lebègue, S.; Gould, T.; Ángyán, J. G. Many-Body Dispersion Corrections for Periodic Systems: An Efficient Reciprocal Space Implementation. *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, *28* (4), 045201.
- (45) Gould, T.; Lebègue, S.; Ángyán, J. G.; Bučko, T. A Fractionally Ionic Approach to Polarizability and van Der Waals Many-Body Dispersion Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12* (12), 5920–5930.
- (46) Baur, W. H. On the Cation and Water Positions in Faujasite. *THE AMERICAN MINERALOGIST* **1964**, *49*, 8.
- (47) Dempsey, E.; Kuehl, G. H.; Olson, D. H. Variation of the Lattice Parameter with Aluminum Content in Synthetic Sodium Faujasites. Evidence for Ordering of the Framework Ions. *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, *73* (2), 387–390.
- (48) Porcher, F.; Souhassou, M.; Dusausoy, Y.; Lecomte, C. The Crystal Structure of a Low-Silica Dehydrated NaX Zeolite. *European Journal of Mineralogy* **1999**, *11* (2), 333–344.
- (49) Mortier, W. J. Compilation of Extraframework Sites in Zeolites. *Butterworth Scientific Ltd.* **1982**.
- (50) Buttefey, S.; Boutin, A.; Mellot-Draznieks, C.; Fuchs, A. H. A Simple Model for Predicting the Na⁺ Distribution in Anhydrous NaY and NaX Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (39), 9569–9575.
- (51) Pearson, R. G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry. *Inorg. Chem.* **1988**, *27* (4), 734–740.
- (52) Griffith, E. A. H.; Amma, E. L. Metal Ion-Aromatic Complexes. XX. Preparation and Molecular Structure of Anthracenetetrakis(Silver Perchlorate) Monohydrate. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (17), 5407–5413.
- (53) Tsai, M. C.; Muetterties, E. L. Platinum Metal Surface Chemistry of Benzene and Toluene. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104* (9), 2534–2539.
- (54) Xue, M.; Chitrakar, R.; Sakane, K.; Hirotsu, T.; Ooi, K.; Yoshimura, Y.; Feng, Q.; Sumida, N. Selective Adsorption of Thiophene and 1-Benzothiophene on Metal-Ion-Exchanged Zeolites in Organic Medium. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *285* (2), 487–492.
- (55) Yang, F. H.; Hernandez-Maldonado, A. J.; Yang, R. T. Selective Adsorption of Organosulfur Compounds from Transportation Fuels by π -Complexation. *Science and Technology* **2005**, *39*, 1717–1732.
- (56) Oliveira, M. L. M.; Miranda, A. A. L.; Barbosa, C. M. B. M.; Cavalcante, C. L.; Azevedo, D. C. S.; Rodriguez-Castellon, E. Adsorption of Thiophene and Toluene on NaY Zeolites Exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II). *Fuel* **2009**, *88* (10), 1885–1892.
- (57) Benco, L.; Tunega, D. Adsorption of H₂O, NH₃ and C₆H₆ on Alkali Metal Cations in Internal Surface of Mordenite and in External Surface of Smectite: A DFT Study. *Physics and Chemistry of Minerals* **2009**, *36* (5), 281–290.
- (58) Pelmenschikov, A. G.; van Santen, R. A. Water Adsorption on Zeolites: Ab-Initio Interpretation of IR Data. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (41), 10678–10680.
- (59) Verboekend, D.; Liao, Y.; Schutyser, W.; Sels, B. F. Alkylphenols to Phenol and Olefins by Zeolite Catalysis: A Pathway to Valorize Raw and Fossilized Lignocellulose. *Green Chemistry* **2016**, *18* (1), 297–306.

CHAPITRE 5

ADSORPTION SÉLECTIVE DU PHÉNOL DANS L'ISOOCTANE EN PRÉSENCE DE TOLUÈNE

Selective Adsorption of Phenol from Hydrocarbons for obtaining Ultra-Clean Biofuel

Ibrahim Khalil¹, Karine Thomas¹, Françoise Maugé¹

¹Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Université de Caen Normandie, CNRS, 6, bd du Maréchal Juin, 14050 Caen, France

Nomenclature

FT-IR	Fourier Transform - Infrared Spectroscopy
MCT	Mercury Cadmium Telluride detector
USY	Ultra-Stable Y Zeolite
VGO	Vacuum Gas Oil
FCC	Fluid Catalytic Cracking
ASA	Amorphous Silica Alumina
EFAL	External Framework Aluminum
ϵ	Molar adsorption coefficient
BAS	Brønsted acid sites
LAS	Lewis acid sites
MCH	Methyl cyclohexane

RÉSUMÉ

Les capacités d'adsorption et de régénération de quatre familles d'adsorbants (zéolithes Y, solides à base de silice, alumine et charbon actif) ont été testées pour l'élimination sélective du phénol d'un mélange d'hydrocarbures. Ce travail montre que les micropores et les mésopores sont tous les deux impliqués dans l'adsorption du phénol, mais de différentes manières. Pour les zéolithes, les molécules de phénol se condensent dans les supercages des zéolithes. Dans le cas des HY une moyenne de 3 molécules/supercage est obtenue, et dans la NaY cette valeur diminue à 2 molécules/supercage pour des raisons stériques. Dans les mésopores, comme dans les mésopores des zéolithes USY et des solides à base de silice, l'adsorption du phénol est liée à la quantité de groupements silanol sur la surface mésoporeuse.

L'ajout du toluène jusqu'à 10 pds.% affecte les capacités d'adsorption du phénol de la NaY et du charbon actif à cause de la grande affinité du cation sodium au toluène pour la NaY et la non présence des sites d'adsorption sélectifs sur le charbon actif. Les capacités d'adsorption des H-faujasites (HY et H-USY), Al_2O_3 et MCM-41 n'étant pas affectées à ces teneurs. En revanche, l'augmentation de la quantité de toluène à 40 pds.% diminue fortement la capacité d'adsorption du phénol des H-USY et MCM-41, du fait de la grande quantité de groupements silanols présents dans ces solides qui ne sont pas suffisamment acides pour maintenir le phénol adsorbé dans de telles conditions. En conséquence, pour que le phénol soit adsorbé de manière sélective, il faut une concentration élevée de sites fortement acides comme pour les zéolithes HY2.5 et HY2.9, ainsi que pour l' Al_2O_3 .

En ce qui concerne la capacité de régénération de l'adsorbant, il faudra au contraire limiter les OH fortement acides et les sites de Lewis. La meilleure capacité de régénération est donc obtenue sur H-USY et MCM-41. HY2.9 présente une capacité de régénération supérieure à celle de HY2.5. Cela peut être lié au nombre plus faible de sites acides et à la quantité plus élevée d'espèces phénoliques initialement adsorbées. Sur l' Al_2O_3 la régénération est limitée à cause de la forte interaction des molécules de phénol avec la surface.

Le meilleur compromis est obtenu pour la zéolite HY2.9, qui présente une quantité intermédiaire de OH fortement acides permettant de maintenir une sélectivité envers le phénol et une capacité de régénération acceptable.

1. INTRODUCTION

Global energy demand is expected to grow by around a third between 2018 and 2040¹, resulting an increase in the fossil fuel consumption known as the most common source of energy on our planet². However, the depletion of current fossil resources as well as the mitigation to the serious environmental changes (global warming), caused by the CO₂ emissions produced after burning the fossil fuels in vehicles, restrict their excessive use in the next years³⁻⁵. For such a purpose, governments around the world has raised concerns and increased the focus on the research for the development of environmentally friendly renewable sources of fuel and energy⁶.

New generations of transportation biofuels have recently been introduced, involving a partial or complete replacement of fossil fuels by renewable resources as those derived from biomass⁷. Biofuels of first generation are produced from food and agriculture³. They are used to produce bioethanol and biodiesel that are currently being used in many countries⁸. They contribute in the reduction of greenhouse-gas emissions but they create a negative impact on food security⁹. Currently, a significant effort is deployed on processing second generation biofuel production i.e that is issued from non-edible biomass³ as lignocellulosic biomass, wood, agricultural waste, etc¹⁰. Oils obtained from biomass pyrolysis present physicochemical and rheological properties similar to crude oils⁴. However, their high viscosity and corrosiveness related to their high oxygen content (20-55 wt.%)^{2,11} limit their uses. Therefore to obtain bio-oils compatible with the crude oil feedstock, oxygen should be removed^{12,13}. In this way, the pyrolytic bio-oils can be upgraded by a first hydrodeoxygenation (HDO) step. The upgraded bio-oil is further co-processed with a vacuum gas oil (VGO)¹⁴ in a FCC unit. Due to the hydrogen transfer occurring during FCC process, the cracking products contain a lower amount of oxygen (0.5wt% to 7wt%), mainly substituted phenol type molecules^{7,8}. Nabi et al.³ have shown that the presence of oxygenated molecules decreased the motor efficiency and produced toxic exhaust gas after biofuel combustion³. For such reason, phenol-type compounds must be more completely eliminated to obtain ultra-pure bio-fuel. In this work, we investigate a purification process based on

the selective adsorption of phenol compounds from biofuel using different porous materials as adsorbents.

Adsorption is a well-known separation process¹⁵. It allows a selective capture of the undesired product that can be further valorized for other applications. The adsorbent should present high adsorption capacity as well as high selectivity¹⁶. In addition, regeneration under mild conditions is an important property of the adsorbent that will allow the adsorption process to be repeated on several cycles¹⁶⁻¹⁸. Most of the works dealing with the selective adsorption of phenol and its derivatives have been reported on aqueous solutions and in particular from wastewater¹⁶⁻¹⁹ since phenol and its derivatives are considered as priority pollutants even at low concentration. Roostaei et al.²⁰ studied the adsorption of phenol into water over a Y-type zeolite; their results show a fast reaching of the equilibrium state and a reversible adsorption, they also show that when the particle size decreases from 1.5 mm to less than 100 μm , the adsorption equilibrium is reached faster. For the same purpose, Khalid et al.¹⁷ studied the effect of Si/Al ratio of Y zeolites on the selective adsorption of phenol from wastewater. They show that at high aluminum content the amount of adsorbed phenol species decreases due to the high affinity of water for the aluminum atoms. They conclude that hydrophobic zeolites (with high Si/Al ratio) are recommended for a selective and reversible adsorption of phenol into aqueous phase¹⁷. Finally, both studies^{17,20} show that activated carbon presents the highest adsorption capacity but due to its regeneration cost it cannot be used as an adsorbent at an industrial scale²¹.

On the other hand, only few studies dealt with the elimination of phenol derivatives from hydrocarbons. Two patents published in 1952²² and 1971²³ studied respectively the phenol removing by treating with a strong alkali metal hydroxide solution²² and the phenol adsorption over polyurethane foams followed by regeneration in acetone²³. From that time, environmental standards have widely changed and these two processes remain far from the requirement of green chemistry. The aim of this paper is to study the phenol selective adsorption for 2nd generation biofuels purification over low cost materials with different textural and acidic properties. An understanding of the parameters that influence the adsorption capacity and the selectivity toward phenol adsorption will be investigated. The strength of

the interaction of the adsorbed species over the various types of adsorption sites will be tackled to identify the parameters that inhibit the regeneration capacity.

In this context, we propose alternative adsorption process to study the selective removal of phenol from a hydrocarbon mixture using a series of different solid adsorbents. Their performances are assessed in term of the adsorption capacities and the regeneration of the materials in different mixtures containing phenol and different amounts of aromatic compounds. Protonated and sodium Y zeolite forms were firstly compared to well understand the effect of the counter-cation type. Second, the influence of the Si/Al ratio (from 2.5 to 40) was studied over HY zeolites. Silica solids and alumina oxide were also tested and compared to the activated carbon known as a reference adsorbent.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Adsorbents

Na⁺Y zeolite with Si/Al ratio = 2.5 as well as NH₄⁺Y zeolites with Si/Al ratio of 2.5 and 2.9 were supplied by Union carbide. HY2.9 zeolite was obtained by dealumination of the parent HY2.5 zeolite without performing any acid washing. Ultra stable HY (HUSY) zeolites with various Si/Al ratios (22, 33, and 40) were supplied by Zeolyst International. These HUSY zeolites were obtained by steaming under various conditions followed by acid washing. MCM-41 was prepared using the procedure of Grün et al.²⁴. Amorphous silica (Aerosil 200 from Degussa, called SiO₂ in the text), known as a volatile materials due to its very low density, was mixed with water (120% of its total pore volume) and then calcined at 673 K to facilitate its use. The gamma alumina and the amorphous silica-alumina (ASA – 99.1 wt.% SiO₂, 0.9 wt.% Al₂O₃) solid were supplied respectively by Sasol and Grace Davison. The activated carbon, used as reference adsorbent, was provided by Norit.

2.2 Characterization techniques

The chemical composition of zeolites was checked by inductively coupled plasma (ICP) optical emission spectroscopy using a Varian ICP-OES 720-ES. Their textural properties were characterized by nitrogen adsorption isotherms at 77K using gas adsorption system ASAP 2020 (Micrometrics) for a

relative pressure (P/P_0) between 0.05 and 1. Total and external surface areas were determined using the Langmuir isotherms for the zeolites samples and α -plot method²⁵ for the MCM-41 silica. Over the zeolites samples, the external surface represents the surface occupied by the pores larger than micropores (1.3 nm). For all the other samples, BET adsorption method was applied.

The quantification of hydroxyl groups and of the acidic sites was performed by infrared (IR) spectroscopy. Each sample was pressed into a self-supported wafer (10-15mg, precisely weighted) with a surface of 2 cm² under a pressure of 10⁷ Pa. Sample wafer was then pre-treated *in situ* in the IR cell by heating from 298K to 623K (1 K.min⁻¹) followed by an isotherm at 623K for 4 hours under secondary vacuum (10⁻⁴ Pa).

The FTIR spectrometer was a Thermo Fischer 6700 equipped with a MCT detector. 64 scans were accumulated for each measurement with a resolution of 4 cm⁻¹. The spectra displayed correspond to the difference between the spectrum after adsorption (or desorption) and the spectrum corresponding to the activated (pre-treated) sample. All spectra were normalized to a constant disc mass (5 mg.cm⁻² of dried catalyst).

To quantify the OH groups of the activated zeolites and silica-based samples, three IR bands were taken into consideration : (1) the $\nu(\text{OH})$ band at ~ 3645 cm⁻¹ related to zeolitic supercage OH groups that presents a molar absorption coefficient of $\epsilon(\nu_{\text{OH supercage}}) = 7.5 \mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}$, (2) the $\nu(\text{OH})$ band at ~ 3550 cm⁻¹ related to zeolitic sodalite cage OH groups, that presents a molar absorption coefficient of $\epsilon(\nu_{\text{OH sodalite cage}}) = 5.6 \mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{26}$ and (3) the combination band $(\nu+\delta)\text{OH}$ located at around 4600 cm⁻¹ that is related to the silanol groups. Note that for silanol group, the quantification based on the area of the combination band at 4600 cm⁻¹ is preferred to that of the fundamental $\nu(\text{OH})$ at ~ 3740 cm⁻¹. Indeed, the molar absorption coefficient of this latter, $\epsilon(\nu_{\text{Si-OH}})$, strongly depends on H-bonding interactions²⁷. Making the area of the whole $\nu(\text{SiO})$ massif not proportional to the Si-OH concentration. By contrast, it will be possible to calculate the amount of silanol groups using the sharp $(\nu+\delta)\text{OH}$ combination band located at about 4600 cm⁻¹ with the molar extinction coefficient determined by Gallas *et al*, $\epsilon_{(\nu+\delta)\text{OH}} = 0.16 \text{ cm}.\mu\text{mol}^{-1}$.²⁷

For acid sites characterization, pyridine was used as probe molecule. The vapor of pyridine was introduced into the IR cell at RT with calibrated doses from 0.05 to 1.70 μmol . A final equilibrium pressure of 266 Pa was further established in the IR cell. Finally, desorption was carried out under secondary vacuum step by step from RT up to 423K for 20 minutes at each temperature.

Acidic sites of the solids were quantified from the IR spectra of the pyridine adsorbed. Brønsted acid site amount was determined from the area of the ν_{8a} band at 1545 cm^{-1} characteristic for pyridinium ions (PyH^+) and using its molar absorption coefficient, $\epsilon(\text{PyH}^+) = 1.8\ \mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}$. Strong Lewis acid site amount detected on USY samples was calculated from the area of the ν_{19a} band at 1445 cm^{-1} , characteristic of coordinated pyridine (LPy), and its molar absorption coefficient, $\epsilon(\text{LPy}) = 1.5\ \mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}$.

Weak Lewis acid site characterized by the ν_{19b} band at 1441 cm^{-1} were detected on NaY sample (Figure 1 - left hand side). The molar absorption coefficient can be strongly modified by the strength of the sites. To accurately quantify these sites, the molar absorption coefficient of these weak PyL species was measured in the present work. By adding small calibrated doses of pyridine the area of the band at 1441 cm^{-1} can be related to the amount of adsorbed pyridine (Figure 1 - right hand side).

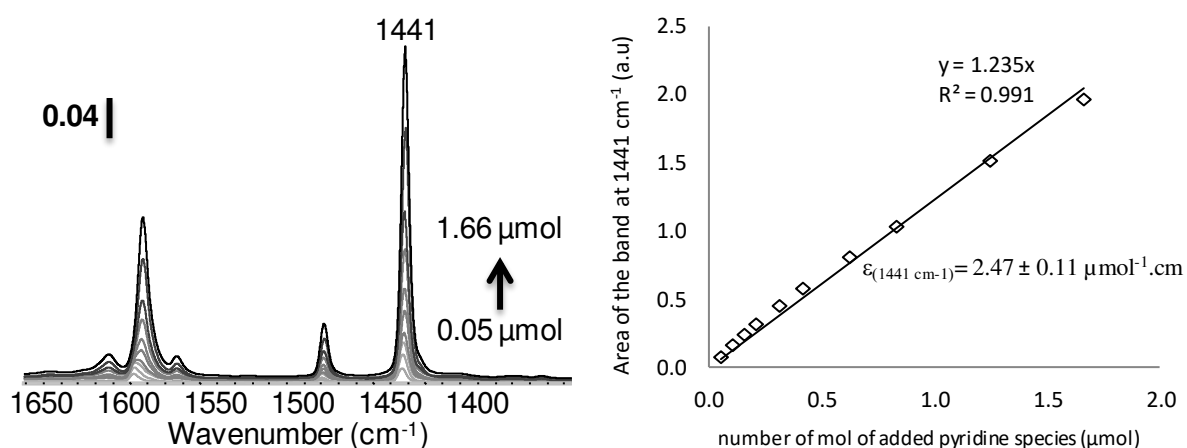


Figure 1 - IR spectra of the small doses of pyridine adsorbed over NaY2.5 zeolite (left hand side). Correlation between the area of the band at 1441 cm^{-1} and the amount of added pyridine molecules (right hand side).

The integrated molar absorption coefficients was determined using the Beer–Lambert law for solutions: $A = \frac{\epsilon}{S} n$, with ϵ the integrated molar absorption coefficient ($\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}$), S the surface of the wafer (cm^2) and n the amount of adsorbed pyridine (μmol). The obtained value $\epsilon_{(1441\text{ cm}^{-1})} = 2.47 \pm 0.11 \mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}$ is closed to that obtained by Emeis on a sample with a comparable acidity²⁸.

2.3 Adsorption experiments

Adsorption experiments were performed either in batch or in flow conditions. Phenol purchased from Aldrich (99.5% purity) was used as a model molecule on all the adsorption studies. The liquid solution containing phenol was obtained by dissolving 7.0 g (1 wt.%) of phenol into 1000 ml isooctane (Aldrich 99+% purity). Further, the selective adsorption of phenol was studied by adding various concentrations of toluene (1% - 10% - 40 wt.%) in a way to keep the same mass percent of phenol (1 wt.%) in the mixture. For both batch and flow experiments, the solids were pretreated *in situ* at 623K for 4 hours under argon flow before performing the adsorption experiments at room temperature (RT) and under atmospheric pressure. This activation allows the elimination of physisorbed water as well as obtaining the zeolite acidic form i.e. H^+Y from NH_4^+Y zeolites).

For batch experiments, a specific system was developed allowing an *in situ* activation and the transfer of the powder into the hydrocarbon mixture under the inert gas before the adsorption measurements. In batch condition, 0.3 g of solid with a particle size between 200 and 400 μm was poured into a two-neck round bottom flask containing 20 ml of the hydrocarbon mixture. The flow adsorption tests were performed in a glass column (300 mm of high and 6 mm of internal diameter). 0.5 g of adsorbent, with a particle size between 200 and 400 μm , is packed which gives a bed volume surging from 2 to 3 cm^3 . The *in situ* pretreatment is performed, and then the solution to purify was fed into the column using a Gilson pump allowing a constant flow rate of 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. For batch and flow systems, solution was collected periodically and analyzed using a Shimadzu 2010 gas chromatograph equipped by a CP-sil 5CB capillary column (30 m), using a flame ionization detector and nitrogen as carrier gas. Results of flow adsorption experiments were obtained as a breakthrough curve and the amount of phenol adsorbed per gram of solid is calculated using the following formula (F_1):

$$(F_1) \quad q = \frac{C_0 \cdot D \cdot t_R}{m_{ads}}$$

where q is the amount of adsorbed phenol by gram of solid ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 is the initial concentration ($\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$), D is the flow rate of the charge containing phenol ($\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$), t_R the retention time (min) when the ratio of C_t/C_0 is equal to 0.5, and m_{ads} is the mass of the adsorbent (g). The capacity of the adsorbents to perform several runs is tested on two to five adsorption cycles performed after a thermal desorption at 473 K for 4 hours under Argon flow ($90 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Adsorbents characterization

3.1.1 Textural properties

The Table 1 gathers chemical and textural properties of the studied solids. The characterizations of HY zeolites (except HY2.9) were detailed in Chapter 3. HY2.5 and NaY2.5 zeolites present both high surface area and high microporous volume. The low external surface area and the negligible mesoporous volume are related to the quasi-absence of defects in these zeolite structures. HY2.9 presents a lower surface area, a higher external surface area and some mesoporous volume in comparison to the parent HY2.5. Over USY zeolites, the vapor-treatments increase the Si/Al ratios leading to the creation of mesopores (up to $\sim 0.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) that increase the external surface area.

The surface areas of the non-zeolitic metal oxides, i.e. SiO_2 , ASA, alumina and MCM-41, go from 203 to $984 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. These non-zeolitic materials do not present any micropores. By contrast, activated carbon presents a high surface area ($1076 \text{ m}^2/\text{g}$) and pore volume almost exclusively formed by micropores.

Table 1 – Chemical and textural properties of the studied adsorbents.

Adsorbents	Si/Al ^a	Surface area (m ² .g ⁻¹)	External surface area (m ² .g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ .g ⁻¹) ^e		
	At. ratio			total	micro	meso
NaY 2.5	2.5	1015 ^b	14 ^b	0.39	0.36	0.03
HY2.5	2.5	1063 ^b	49 ^b	0.39	0.36	0.03
HY2.9	2.9	897 ^b	56 ^b	0.39	0.30	0.09
USY22	22	932 ^b	97 ^b	0.51	0.31	0.20
USY33	33	928 ^b	92 ^b	0.47	0.28	0.19
USY40	40	937 ^b	112 ^b	0.52	0.31	0.21
SiO ₂	-	203 ^c	(203)	1.13	-	1.13
ASA	54	352 ^c	(352)	1.46	-	1.46
MCM-41	-	984 ^d	(984)	0.65 ^d	-	0.65 ^d
Al ₂ O ₃	-	326 ^c	(326)	0.78	-	0.78
Activated carbon	-	1076 ^c	34 ^c	0.61	0.54	0.07

^a Measured by ICP

^b Determined using Langmuir isotherm

^c Determined using BET nitrogen sorption

^d Determined using α -plot ²⁵

^e Determined using t-plot

3.1.2 Hydroxyl groups

IR spectra of the adsorbents were studied in the $\nu(\text{OH})$ region. Figure 2 displays the spectra of the most representative samples. The HY2.5 features the well-known bands of bridged hydroxyls HF (high frequency) at 3645 cm⁻¹ (supercages OH groups) and LF (low frequency) at 3550 cm⁻¹ (sodalite cages OH groups) of the parent HY zeolite, whereas the dealuminated HY2.9 zeolite shows the presence of three additional OH bands at 3665, 3599 and 3535 cm⁻¹ indicating the presence of amorphous phases. The band at 3599 cm⁻¹ is attributed in the literature to superacid hydroxyl groups due to interaction between supercage OH groups and EFAL phase²⁶. By analogy, the band at 3535 cm⁻¹ can be attributed to sodalite cages OH groups perturbed by EFAL phase. The band at 3665 cm⁻¹ has been attributed to EFAL OH groups. The steamed H-faujasites (only spectra of USY22 is displayed) has a sharp band around 3740 cm⁻¹ assigned to external silanol groups and HF and LF $\nu(\text{OH})$ bands of low intensity in agreement with their high Si/Al ratio. On ASA, SiO₂ and MCM-41, a sharp SiOH band appears at 3747 cm⁻¹ with a broad signal of associated SiOH groups that extends down to 3400 cm⁻¹. All these observations are in agreement with the OH spectra expected for the various adsorbents.

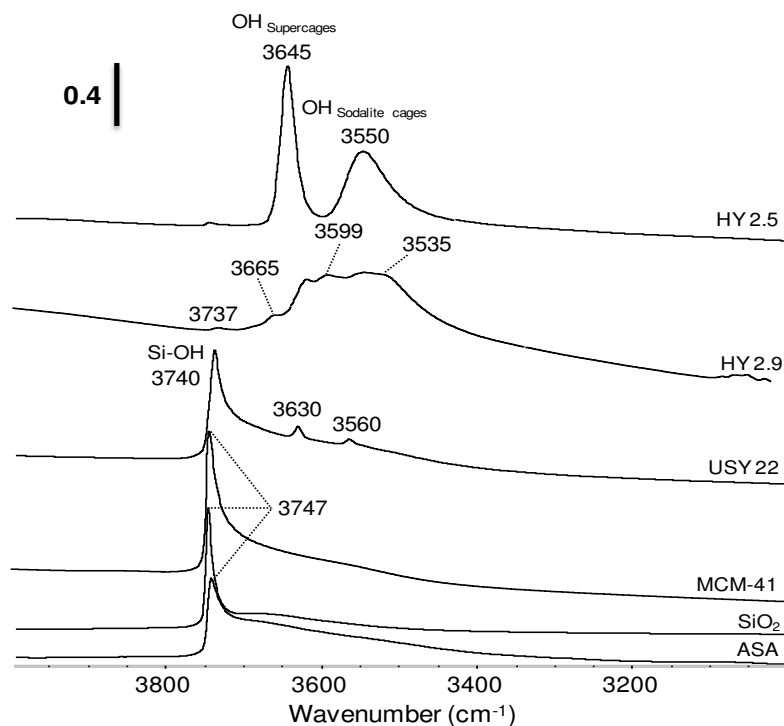


Figure 2 - Region of $\nu(\text{OH})$ bands of the different adsorbents after activation at 623 K under secondary vacuum.

The quantification of the silanol groups, HF and LF zeolitic OH groups of the various adsorbents is presented in Table 2. For the silica-based samples, the amount of silanol groups increases with the surface area of these solids (Table 1). Over H-faujasites, the amount of silanol groups increases with the dealumination amount (from 0 mmol.g^{-1} for HY2.5 up to 1.5 mmol.g^{-1} for USY40). The formation of these silanol groups is related to the extraction of an aluminum atom from the structure that creates structural defects.

Table 2 – Quantification of the silanol groups, the zeolitic OH groups and the acid sites over the various solids.

Adsorbents	Amount of silanol groups ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Amount of OH supercage ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Amount of OH sodalite ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Acid sites ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)		
				BAS	LAS	Total
NaY2.5	0	0	0	0	673*	673
HY2.5	0	1160	2040	1263	22	1285
HY2.9	nd	nd	nd	699	220	919
USY22	1210	45	58	136	189	325
USY33	1500	30	22	98	61	159
USY40	1550	22	25	60	17	77
SiO ₂	1360	0	0	0	0	0
ASA	2320	0	0	14	71	85
MCM-41	3460	0	0	0	0	0

nd = not determined , * : Lewis Na⁺

3.1.3 Acidic sites

Figure 3 shows that HY2.5 presents almost exclusively BAS sites (bands at 1630-1620 and at 1545 cm^{-1}). The amount of BAS detected on this sample is consistent with the amount of the supercage OH groups. This points out that pyridinium ions are not formed over the sodalite OH groups of HY zeolite for steric reasons²⁹. Very few Lewis acid sites are detected on this sample in agreement with the absence of extraframework phase (EFAL) on it.

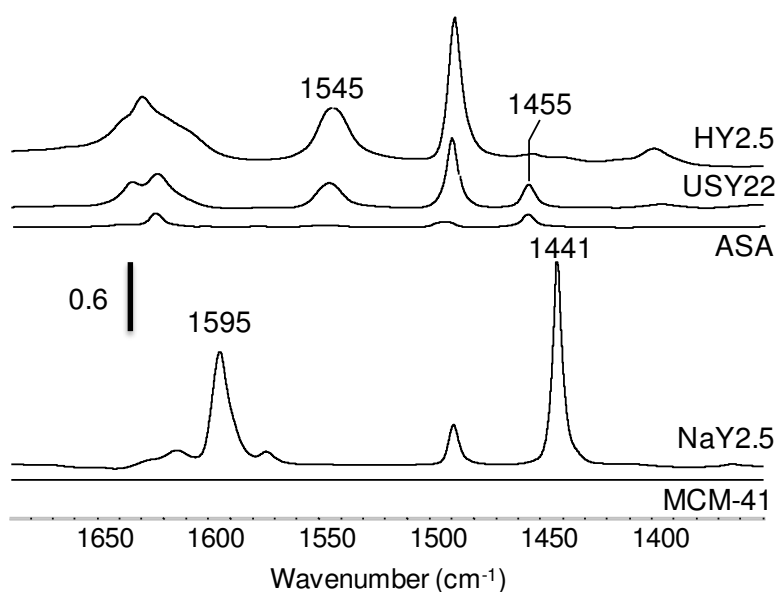


Figure 3 - IR spectra of the pyridine adsorbed on the adsorbents after evacuation at 423K.

On NaY2.5, any zeolitic OH group is detected, confirming its complete cationic exchange and so the absence of protonic species. After pyridine desorption, the bands at 1590-1595 and 1441 cm^{-1} remain (Figure 3), these bands correspond to pyridine in interaction with the Na^+ counter-cations, considered as a weakly Lewis acidic³⁰⁻³². The value of the molar extinction coefficient of this ν_{19b} band (1441 cm^{-1}) characteristic of weak LAS was determined (see experimental section - $\epsilon_{\nu_{19b}(1441 \text{ cm}^{-1})} = 2.48 \mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}$). This has enabled us to determine the amount of Na^+ cations of the NaY2.5 in strong interaction with pyridine molecules (c.a 673 $\mu\text{mol g}^{-1}$).

Over HY2.9, pyridine adsorption confirms the dealumination process with the detection of large amount of LAS. Pyridinium species are also formed. However, the comparison with the amount of

supercage and sodalite OH groups directly measured is not possible in regard to the complexity of the IR spectrum (Figure 2).

On USY, the amount of pyridinium species formed is strongly smaller than on the parent HY2.5. This is consistent with the lower amount of zeolitic OH groups observed. These features are in agreement with the dealumination of the zeolitic framework. Comparison between pyridinium species amount and concentration of OH groups reveals that the amount of BAS is greater to the total amount of supercage plus sodalite OH groups (USY22 - zeolitic OH groups = $103 \mu\text{mol.g}^{-1}$; BAS = $136 \mu\text{mol.g}^{-1}$). Hence, contrary to HY, the strong acidic character of zeolitic OH group of the dealuminated samples increases the mobility of the proton. This enables the protonation of pyridine molecules by the OH groups located in the sodalite cages²⁶. The presence of acidic OH groups on the extraframework ASA phase of USY should explain the deficiency of zeolitic OH groups compared to BAS amount³³. The strong LAS detected over USY are characteristic to the presence of some extraframework phase not eliminated by acidic washing treatment.

3.2 Phenol adsorption capacities

3.2.1 Pretreatment effect on the phenol adsorption

As shown in Table 2, the zeolites present strongly acidic sites that can have strong affinity toward water^{15,17}. Hence, the inhibitory effect of water on adsorbents over the phenol adsorption was studied on zeolites and MCM-41 in batch and flow conditions.

In the batch reactor, two types of thermal treatment were performed: Firstly, water was removed from the adsorbents by an ex-situ pretreatment at 623 K for 4h under Argon flow. The pretreated solid was quickly transferred under air atmosphere to the hydrocarbon solution. In a second experiment, adsorbents were treated under the same conditions using a home-built pretreatment cell (Chapter 2) that transfers without air contact into the two-neck round bottom flask containing the hydrocarbon solution. Table 3 compares adsorption results obtained after these two pre-treatments to those obtained without any pretreatment. The first comparison between the results of adsorption obtained without pretreatment and after an ex-situ pretreatment (Table 3) shows that the ex-situ pretreatment improves

the phenol adsorption capacity of all the studied adsorbents except the MCM-41. The comparison between the adsorption capacities obtained after the in-situ and the ex-situ pretreatment do not lead to any beneficial effect over MCM-41 as well as over the zeolites with low aluminum loading. On the other hand, the in-situ pretreatment is recommended to reach the maximum adsorption capacity over the zeolites with higher aluminum loading. The short contact time of these zeolites with the air, in the case of the ex-situ pretreatment, will decrease their capacity towards phenol adsorption (Table 3). Indeed, Figure 4 points out a direct correlation between the effect of the water on the amount of adsorbed phenol and the amount of acidic sites (LAS plus BAS - Table 2). Indeed, the energy of phenol adsorption energy on the protonic sites of H-faujasite, calculated using Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations, is close to the water adsorption energy (around $-85.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for phenol and $-86.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for water)¹⁵. Thus, phenol molecules cannot displace all the water molecules, if these latter are already adsorbed on the acidic OH groups. We should mention that the absence of pretreatment effect for the MCM-41 is in agreement with the absence of acidic sites as detected by pyridine adsorption (Table 2).

Table 3 – Effect of the pretreatment conditions on the phenol adsorption capacity of the different adsorbents in Batch reactor.

Adsorbents	Amount of adsorbed phenol in Batch reactor (mmol.g^{-1})		
	Without pretreatment	Pretreatment ex-situ	Pretreatment in-situ
HY2.5	0.60	1.15	2.20
USY22	1.35	1.45	1.80
USY33	1.70	1.90	2.00
USY40	1.85	2.00	2.10
MCM-41	3.80	3.70	3.70

Experiments performed under batch or flow conditions points out that the pretreatment conditions (in-situ, ex-situ, no pretreatment) can strongly modify the adsorption capacity of the adsorbent. The more hydrophilic is the zeolite (low Si/Al ratio), the stronger the inhibitor effect of water. Thus, as shown for USY22, even a very short contact with air atmosphere can lead to an almost complete rehydration of the adsorbent (Table 3). Since the *in situ* pretreatment can strongly improve the adsorption

capacities (up to more than a factor 3 for HY2.5), in all the following experiments, solids were previously *in situ* pre-treated.

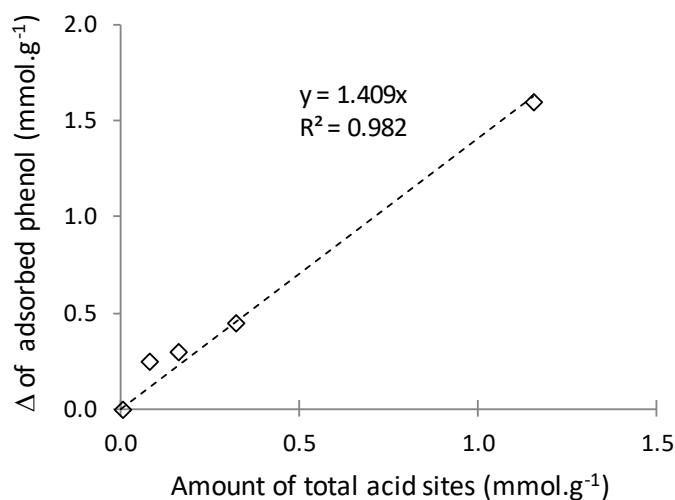


Figure 4 - Difference between the amount of adsorbed phenol species in batch reactor with and without *in-situ* pretreatment at 623 K versus the total aluminum amount per gram of solid.

3.2.2 Phenol adsorption in the batch reactor

Figure 5 presents the phenol adsorption capacities in batch reactor for the different adsorbents after *in situ* activation at 623 K. Whatever the adsorbent, the adsorption phenomena is rapid and the equilibrium state is reached into few minutes. Figure 5 gives the percentage of phenol adsorbed after 1 hour over the various solids. The most efficient adsorbents are mesoporous silica and activated carbon that present both c.a 75-77 % of phenol adsorbed at equilibrium. As for the silica-based solids (SiO₂, ASA, MCM-41), the percentage of adsorbed phenol is clearly related to the surface area of the adsorbents (Figure 6) and thus maximum for MCM-41 that possesses a high surface area (984 m²/g). However, the zeolites that present also high surface areas (937 - 1015 m²/g), have lower performances. Whatever their Si/Al ratio, all the H-faujasites present an amount of adsorbed phenol quite similar (between 36 - 44 %), except for the HY2.9 zeolite that is greater (62%). The amount of phenol adsorbed on NaY is lower than on HY2.5 although these zeolites present textural properties very close.

Two main parameters should affect the phenol adsorption capacities of the adsorbents: (i) the textural properties (surface area, volume and size of the pores) and (ii) the acidic properties (nature, strength, amount and accessibility of the acidic sites).

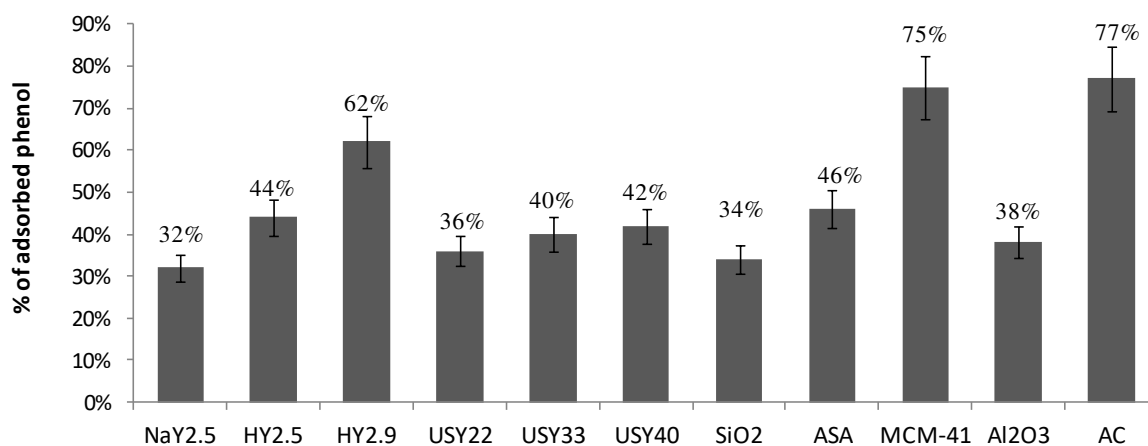


Figure 5 - Percentage of adsorbed phenol from isooctane over the different solids after 1 h of stirring in the batch reactor.

Effect of the textural properties

In Chapter 3, we have shown on a series of H-zeolites that the amount of adsorbed phenol strongly depends on the microporous volume of the supercages. Whatever the H-faujasite considered, a constant value of 3 phenol molecules per supercage were determined both through experimental and theoretical calculations. The same type of calculation was performed on NaY2.5 that present the same crystallinity than HY2.5 (same microporous volume and absence of mesopores) but a lower phenol adsorption capability. For NaY2.5, it is calculated that about 2 phenol molecules occupied one supercage. This difference can be explained by a steric effect due to the larger size of Na⁺ in comparison to H⁺, which decreases the amount of phenol molecules adsorbed per supercage from 3 to 2.

On activated carbon that mainly presents micropores, the adsorption of phenol is mainly due to capillary condensation inside the micropores. Nevertheless, phenol can be also adsorbed into the mesopores as shown by the important amount of phenol adsorbed on solids that do not present any micropore system i.e. SiO₂, ASA and MCM-41 (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). On these

adsorbents, any correlation could be obtained between the amounts of phenol and the mesopore volume (not shown) whereas a good relationship with the surface area of the adsorbents appears (Figure 6). Hence the greater the specific surface of mesoporous solids, the greater the amount of phenol adsorbed.

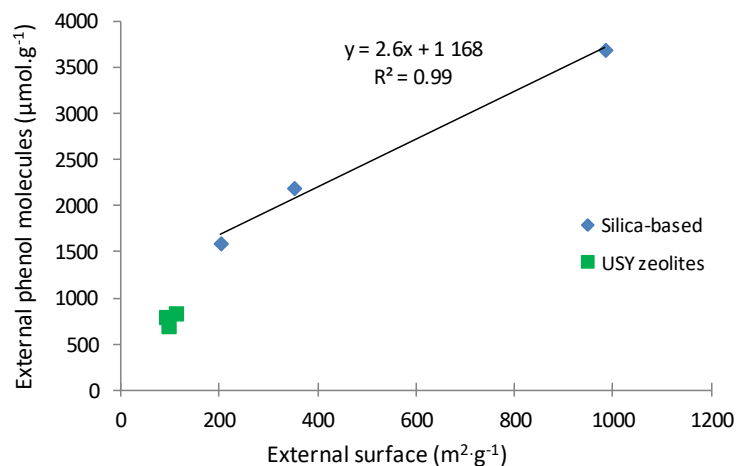


Figure 6 - Relationship between the external surface area (i.e without the micropore surface) and the amount of external phenol adsorbed (i.e. without phenol adsorbed in the micropores) from isooctane into batch reactor for silica-based adsorbents and USY zeolites.

For USY zeolites that present both micropores and mesopores, the amount of phenol specifically adsorbed into the micropores can be calculated. Considering the total amount of phenol adsorbed and the fraction of microporous volume into total porous volume, the “external” adsorbed phenol can be deduced. For all USY samples, the amount of “external” adsorbed phenol represents more than 60 % of the total amount of phenol adsorbed. Table 4 pointed out that the ratio between the amount of “external” adsorbed phenol and external surface stays close (~5 phenol molecules per nm²) on the USY series.

Table 4 - Amount of external surface and “external” phenol adsorbed on the USY zeolites.

Zeolites	External phenol (µmol.g ⁻¹)	External surface (m ² .g ⁻¹)	External Phenol (molecules.nm ⁻²)
USY22	702	97	4.4
USY33	800	92	5.2
USY40	840	112	4.5

Effect of the acidic properties

One can also expect that the nature and amount of surface sites also influences the adsorption phenomena. Figure 7 shows that the amount of phenol adsorbed on silica-based samples is directly correlated to the amount of silanol groups. Note that this relationship goes through zero (Figure 7); whereas this was not the case for comparison of the phenol amount with surface area of the same samples (Figure 6). These observations indicate that the key parameter for phenol adsorption on silica-based samples is the amount of silanol groups. From the correlation presented Figure 7, it is deduced that one phenol molecule is adsorbed on one silanol group. Table 1 and Table 2 that allow us to calculate the density of silanol per square nanometer (SiO_2 et ASA: 4 SiOH/nm^2 , MCM-41: 2 SiOH/nm^2) show that the silanol density is lower on MCM-41 than on silica and ASA. This explains the reason why the relationship presented Figure 6 does not go through zero.

As for silanol groups of the USY, it has been previously reported that on dealuminated zeolites, $\nu(\text{SiOH})$ band at 3740 cm^{-1} characterizes both external silanol groups (located in the mesopores and on the outside surface of the zeolite grains) as well as internal silanol groups (at defect sites of the supercage and sodalite cages). These latter although internal, appears at the same frequencies than external SiOH. Hence the amount of the silanol groups of USY reported on Figure 7 comprised both internal and external SiOH groups. For such reasons, the amount of total silanols does not correlated with the amount of external adsorbed phenol. Thus, from this graph (see arrows), one can estimated that about half of the silanol groups are internal and half are external. This can be proposed as a method for determining the accessibility of silanol groups of zeolites.

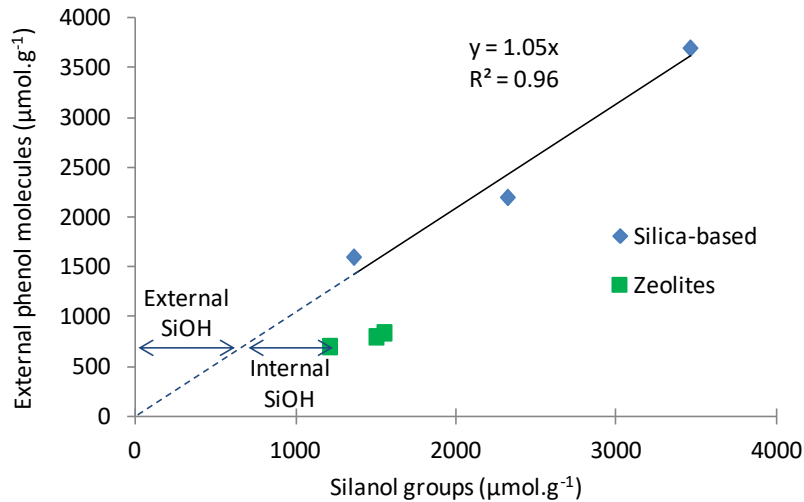


Figure 7 - Relationship between the amount of silanol groups and the amount of external phenol adsorbed (i.e. without phenol adsorbed in the micropores) into batch reactor for silica-based adsorbents and zeolites.

3.2.3 Phenol adsorption in the flow reactor

The adsorption in a flow reactor is the most commonly adsorption method used in the industries. An advantage of the flow reactor is to make easier the *in situ* activation of the adsorbent. Another important advantage is to make possible the reuse of the adsorbent under several adsorption runs by regenerating the adsorbents between each cycle.

A selection of the adsorbents was tested under flow conditions. The selection was done in order to compare the effect of different parameters i.e the effect of the counter cation nature, the Si/Al ratio, the zeolitic OH group amount and the silanol group amount.

Phenol adsorption

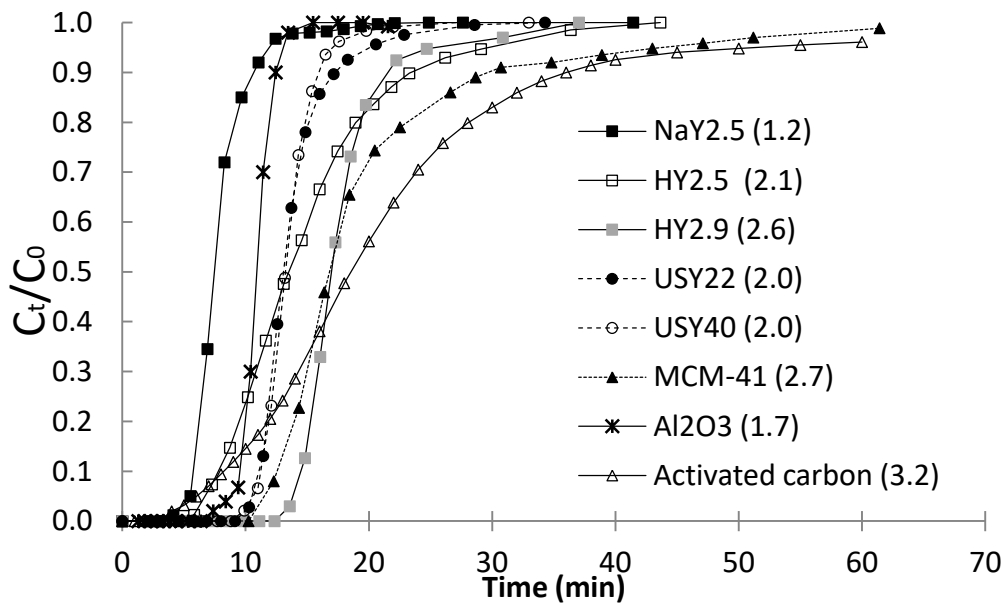


Figure 8 – Breakthrough curves of the phenol adsorption from isooctane over the different solids (amount of adsorbed phenol in mmol.g^{-1}).

Figure 8 compared the breakthrough curves of the adsorbents for a phenol concentration of 7g.l^{-1} in isooctane. Using the formula (F1 - section 2.3) and the retention time for each adsorbent, we can calculate the amount of adsorbed phenol at solids saturation. Same trends are observed into flow and batch reactors. NaY2.5 presents the lowest adsorption capacity; the Si/Al ratio almost does not affect the adsorption capacity of HY2.5, USY22 and USY40 while HY2.9 presents the greatest adsorption capacities among the zeolite samples. Al_2O_3 presents a low adsorption capacity compared to the other adsorbents (except for NaY2.5). MCM-41 and activated carbon present the highest adsorption capacities of the series of tested adsorbents. Hence, if the amount of adsorbed phenol was the only considered parameter, activated carbon would be considered as the best adsorbent. This result is not surprising since activated carbon is known for its high capacity of adsorption due to its high surface area and the capillary condensation occurring inside the pores^{17,20,34}.

However another parameter has to be considered: "the breakthrough time - t_B ", that corresponds to the time during which the solids produce ultra-clean biofuel by adsorbing all the phenol molecules from the solution. Indeed, the objective of the work being the obtaining of ultra clean pure biofuel, the

adsorption time during which the phenol molecules are completely removed is also a parameter to take into account.

Figure 8 points out that the shape of the breakthrough curves can be very different as between HY2.9, MCM-41 and activated carbon. The activated carbon presents the smallest breakthrough time - $t_B = 4$ min. However, the phenol diffusion into the pores of activated carbon is slow since the saturation time is reached after 48 min. Otherwise, the breakthrough time is greater over MCM-41 - $t_B = 9$ min and similarly due the low diffusion rate the saturation takes almost 60 min to get reached. By contrast, HY2.9 zeolite was able to produce ultra-clean biofuel during 12 min, exceeding the breakthrough time of MCM-41 and activated carbon, while the saturation is quickly reached (25 min later). A comparison between the adsorption capacities of HY2.9, MCM-41 and activated carbon using the breakthrough time and retention time is shown in Table 5. By looking to the amount of phenol adsorbed at the breakthrough time-the zeolite HY2.9, the MCM-41 (as well as USY22 and USY40 shown in Figure 8) can provide the largest amount of ultrapure biofuel in one adsorption cycle.

Table 5 - Comparison between the amounts of phenol adsorbed after the breakthrough time and the retention time for different solids.

Adsorbents	Breakthrough values		Retention values	
	t_B (min)	Adsorbed phenol (mmol.g ⁻¹)	t_R (min)	Adsorbed phenol (mmol.g ⁻¹)
HY2.9	12	1.9	16.4	2.6
MCM-41	10	1.6	16.6	2.7
Activated carbon	4	0.7	18.3	3.2

3.3 Regeneration capacity of the adsorbents

The regeneration ability of the solids was studied on successive adsorption-desorption cycles. To remove previously adsorbed phenol molecules, a thermal desorption under Argon flow (90 cm³.min⁻¹) at 473 K for 4 hours was applied. Crystals of phenol appeared at the outlet of the experimental device due to the condensation of species in the line. An IR-ATR analysis of these crystals showed that phenol was removed from solid without any chemical transformation. A second adsorption cycle was performed in the same conditions and results of cycles 1 and 2 were compared in Figure 9.

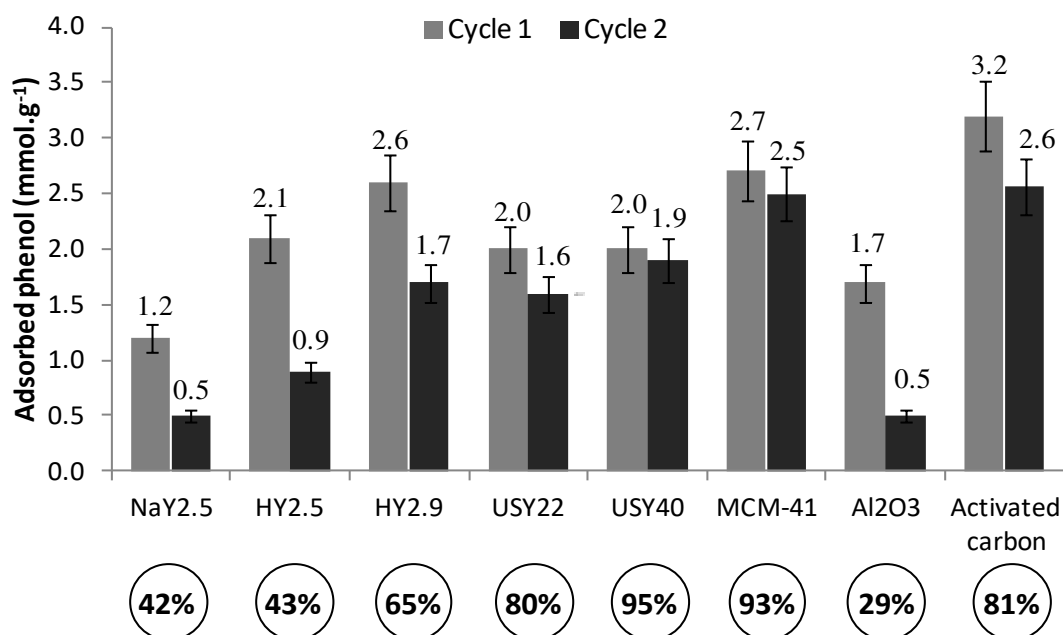


Figure 9 – Amount of adsorbed phenol over two adsorption cycles. Values in circles are related to the regeneration capacities between the two cycles.

Figure 9 shows that, over the H-zeolites, the difference between the adsorption capacities for cycles 1 and 2 decreases with the Si/Al ratio. The amount of residual phenol (non desorbed phenol species by treatment at 473K) and the amount of acid sites of the zeolites (BAS + LAS quantified in Table 2) were compared in Figure 10. It clearly shows that the amount of irreversible adsorbed phenol species is related to the total amount of acid sites of H-faujasite (triangle symbols) as well as of NaY2.5 (circle symbol). The excellent correlation factor allows showing that one residual phenol molecule is strongly adsorbed over one acid site (Chapter 3). From these results we can conclude that the amount of Brønsted (H^+) and Lewis acid sites (Al^{3+} or Na^+ ions) are the main parameters that limit the regeneration capacity over the different zeolites.

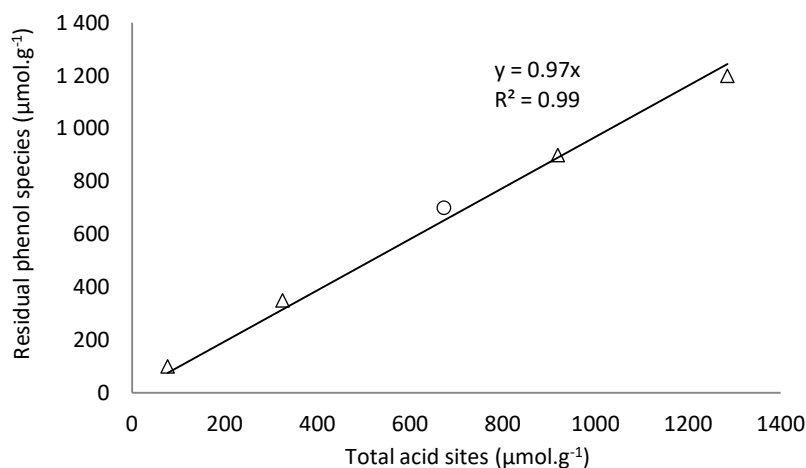


Figure 10 - Residual phenol species versus the total acid site amount of the zeolites.
(Δ = H-faujasite, O = NaY zeolite)

Figure 9 shows that MCM-41 presents both high adsorption performances over 2 adsorption cycles and a regeneration capacity equal to 93%. This high regenerability is similar to the most performing zeolite i.e. USY40 (95%). This points out that the weakly adsorption of phenol over the silanol groups facilitates the regeneration. In the studied conditions, the activated carbon presents a somewhat lower regeneration capacity (81%) which makes it after two adsorption cycles equivalent to the MCM-41. Al₂O₃ oxide presents the lowest regeneration capacity with only 29%. This is due to the strongly interaction of phenol species, over the OH group of aluminum oxides leading to the formation of chemisorbed phenolates species³⁵.

Five consecutive adsorption-desorption cycles were performed over the 2 zeolites that present the highest and lowest acid sites amount: HY 2.5 and USY 40. Figure 11 shows that the regeneration capacity of these materials is preserved on several adsorption cycles. The acid sites being blocked during the first adsorption cycle by the irreversibly adsorbed phenol species, no more chemisorbed phenol species are formed in the further cycles, and the adsorption capacity is maintained.

The study of the adsorption of phenol into isooctane shows that the most performing solids taking into account both the adsorption and the regeneration capacities are:

$$\text{MCM-41} \approx \text{Activated carbon} > \text{USY40} > \text{HY2.9.}$$

The question that arises now is: what is the selectivity of these adsorbents for phenol into a more complex mixture that contains an aromatic compound.

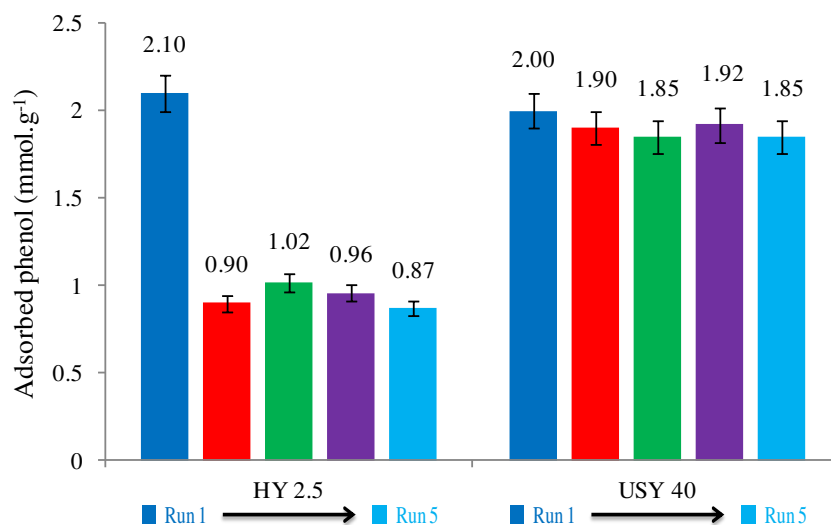


Figure 11 - Consecutive phenol adsorption over 5 runs for HY 2.5 and USY 40 zeolites.

3.4 Selective phenol adsorption in presence of toluene

The selectivity for phenol adsorption was tested in dynamic adsorption, in the case of a mixture of phenol and toluene into isooctane. The experiments were done by passing a solution of isooctane containing a similar weight amount of phenol and toluene (1 wt. %) over a column filled with 0.5 g of the studied adsorbents. Seven solids were tested: NaY2.5 and HY2.5 (to study the effect of the cation), HY2.9 and USY40 (to study the effect of the Si/Al ratio and presence of an EFAL phase), MCM-41 (to study the selectivity of the silanol groups), Al₂O₃ (to study the selectivity of the aluminum atoms), and activated carbon as a reference. The obtained breakthrough curves are shown in Figure 12.

Over all the series of adsorbents, Figure 12 shows that initially phenol and toluene are adsorbed. However, very rapidly and before the breakthrough of phenol, toluene is eluted. This points out that the adsorption of phenol molecules is preferential towards toluene molecules over the solids. It should be noted that at the beginning of the toluene elution, a roll-up effect appears i.e. the concentration of toluene in the liquid phase is greater than in the initial solution. This is explained by the fact that

phenol molecules displacing the already adsorbed toluene molecules, and thus, the toluene concentration in the effluent surpass temporarily that of the feed.

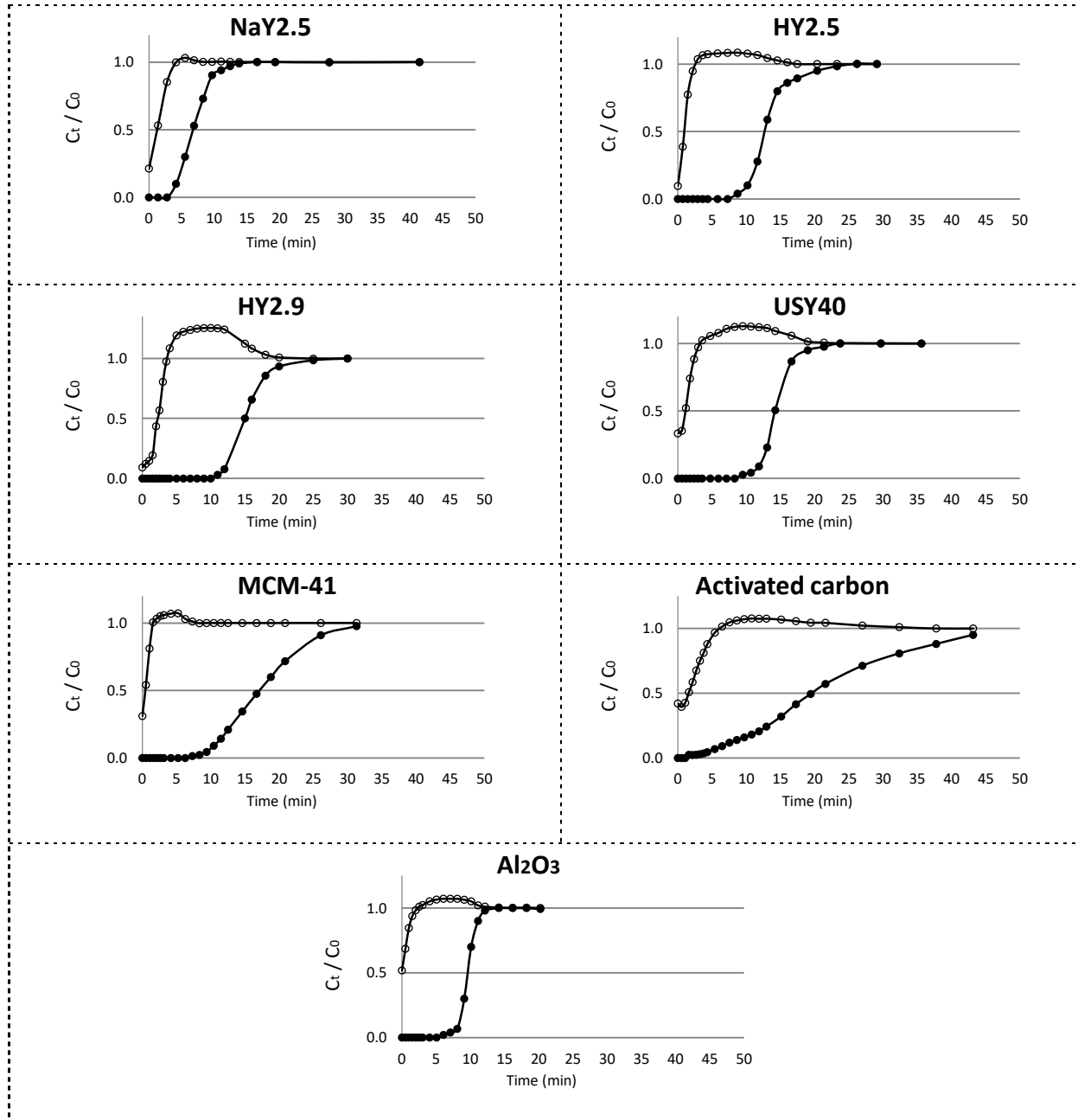


Figure 12 - Breakthrough curves of phenol/toluene co-adsorption over various adsorbents:
Y axis C_t/C_0 ; X axis volume (ml) – Full circle = Phenol ; open circle = toluene.

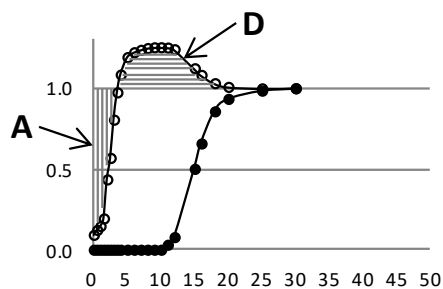


Figure 13 - A representation of the zones of adsorbed (A) and displaced (D) toluene molecules.

Table 6 - Ratio of toluene adsorbed / toluene displaced (A/D) for the various adsorbents.

Adsorbents	(A/D) ratio
NaY2.5	13
HY2.5	1
HY2.9	1
USY40	1
MCM-41	1.9
Activated carbon	1.6
Al ₂ O ₃	1

All the solids show this roll-up effect for toluene indicating their preferential adsorption for phenol. The ratio of toluene adsorbed over toluene displaced (A/D) was calculated for the various adsorbents (Table 6) by integrating the zones of adsorbed and displaced toluene mentioned in Figure 13. In a first look, one can see that on NaY2.5, the phenol displaced weakly the toluene molecules. Indeed, the amount of adsorbed toluene is clearly greater than the amount of toluene desorbed ($A/D \approx 13$). On the other hand, on HY2.5, HY2.9 as well as USY40, phenol displaced all the adsorbed toluene molecules ($A/D \approx 1$). These results show the efficiency of the protonic zeolites to perform a selective phenol adsorption. Moreover there is no significant effect of the Si/Al ratio on the selectivity towards phenol adsorption.

Over MCM-41 and activated carbon the values of A/D were respectively 1.9 and 1.6 which shows that both solids keep some adsorbed toluene molecules in their cavities. In the case of using the Al₂O₃ oxide, no effect of the presence of toluene was observed ($A/D = 1$) since, as mentioned before, phenol is strongly adsorbed on the alumina surface.

The selectivity toward phenol adsorption was tested in different mixtures containing various amount of toluene (until 40wt. % which is the amount of aromatic compounds present in model biofuel). The amount of adsorbed phenol was calculated, as in the previous part, using the formula (F1 - section 2.3) and results are given in Table 7. The increase of the toluene concentration makes the trends more marked. The more affected solids by the increase of the toluene amount were NaY2.5 and activated carbon. The less affected solid are HY2.5 and HY2.9 zeolites.

These behaviors can be explained by the mode of adsorption of phenol and toluene molecules. Actually the type of the adsorption site affects the configuration in which phenol is adsorbed and therefore the selectivity in presence of toluene. As shown in the Chapter 4, the toluene molecules can only be adsorbed by their aromatic cycle whereas phenol molecules can be adsorbed by the OH groups or the aromatic cycle. In the same chapter, we showed that on H-faujasites, phenol is strongly adsorbed by its OH group on the zeolitic OH group. The interaction of phenol by its OH group will limit the competition effect caused by the presence of toluene. On NaY2.5 phenol will be only adsorbed by its aromatic cycle as well as toluene. The competition effect will become more important as can be seen from the marked decrease of the amount of adsorbed phenol, over the NaY zeolite, with the concentration of toluene.

Table 7 - Amount of adsorbed phenol, obtained in flow reactor, in absence and presence of different percentages of toluene.

Amount of adsorbed phenol (mmol.g ⁻¹) in the different hydrocarbon mixtures				
Adsorbents	1% phenol 0% toluene	1% phenol 1% toluene	1% phenol 10% toluene	1% phenol 40% toluene
NaY2.5	1.2	0.8	0.5	0.2
HY2.5	2.1	2.0	2.1	2.2
HY2.9	2.6	2.7	2.6	2.4
USY40	2.0	1.9	1.7	0.9
MCM-41	2.7	2.5	2.5	1.0
Activated carbon	3.2	2.7	1.7	0.4
Al ₂ O ₃	1.7	1.7	1.6	1.6

Over silanol groups (mainly present over USY zeolites and MCM-41) the phenol is weakly adsorbed via the OH group; the weak interaction is confirmed by the high regeneration capacity observed over these two solids (Figure 9). The weak interaction via the OH groups was strong enough to maintain a selective adsorption of phenol in presence of 10wt. % of toluene. At 40wt. % the amount of adsorbed phenol highly decreases over these 2 solids (from 2.0 to 0.9 mmol.g⁻¹ over USY40 and from 2.7 to 1.0 mmol.g⁻¹ over MCM-41).

Since we are studying the adsorption in a dynamic flow reactor, the toluene molecules present in large quantity in the flow could train by π -interaction the weakly adsorbed phenol molecules. To verify this hypothesis, adsorption experiments were performed after substituting the toluene by methylcyclohexane (MCH) in order to remove the aromatic effect. Results, presented in Table 8, prove that the adsorption capacities for phenol of the MCM-41 and USY40 were not affected by the presence of methylcyclohexane.

Over Al_2O_3 the selectivity was 100% towards phenol adsorption. Over activated carbon, the adsorption is due to capillary condensation of the molecules inside the pores. There is no presence of adsorption sites that can affect the selectivity toward a specific molecule. For such reason the selectivity of activated carbon toward phenol becomes very weak in presence of toluene. Hence, activated carbon performances are not satisfying to purify a mixture of hydrocarbons.

Table 8 - Phenol adsorption capacity of MCM-41 and USY40 in presence of toluene or MCH.

Adsorbents	Amount of adsorbed phenol (mmol.g^{-1}) in the different hydrocarbon mixtures		
	1% phenol 0% toluene	1% phenol 40% toluene	1% phenol 40% MCH
USY40	2.0	0.9	1.9
MCM-41	2.7	1.0	2.8

4. CONCLUSION

The adsorption capacities and regenerability of four families of adsorbents (Y zeolites, silica based, aluminum oxide and activated carbon) were tested for selective elimination of phenol from a hydrocarbon mixture.

As for the adsorption capacity, micro and mesopores are both involved in the phenol adsorption, but in different ways. On the faujasites, phenol condensed into the micropores of the zeolites. Protonic zeolites possess better performance than cationic one due to the steric hindrance of the counter cation that limits the accessible micro volume. Thus, the number of molecules per supercage varies from 3 phenol on HY to 2 phenol on NaY. On mesoporous silica-based solids, the phenol adsorption is

related to the amount of silanol groups. Hence, on USY zeolite that presents zeolitic micropores as well as mesopores formed during dealumination, phenol adsorption depends both on the microporous volume, and on the external silanol concentration.

The presence of 1 - 10 wt.% toluene does not significantly affect the phenol adsorption capacities of protonated zeolites, Al_2O_3 and MCM-41. By contrast, a greater amount of toluene (40 wt.%) strongly decreases the selectivity for phenol adsorption over H-USY and MCM-41. This is explained by the large amount of silanol groups present in these solids that are not enough acidic to maintain the phenol adsorbed in such condition and allows a salvation effect. Hence to selectively adsorb phenol, abundance of strongly acidic OH groups is required as over HY2.5 and HY2.9 zeolites as well as Al_2O_3 .

As for the adsorbent regenerability, strongly adsorbed phenol species are formed on both Brønsted and Lewis acidic sites. Therefore, the best regenerability is obtained on H-USY and MCM-41, i.e. the solids that does not present optimum phenol selectivity. Phenol molecules are strongly adsorbed over Al_2O_3 oxides causing the low regeneration capacity of this adsorbent. Among the zeolites i.e. the solids that present the best selectivity toward phenol adsorption in presence of large amount of toluene, HY2.9 has a higher regenerability than HY2.5. This can be related to the lower number of acid sites and the higher amount of the initially adsorbed phenol species.

As for activated carbon, even if it presents high phenol adsorption capacities on simple phenol mixture, it has to be excluded because of its very poor selectivity toward phenol in more complex hydrocarbon mixtures.

The best compromise between selective phenol adsorption and regenerability is obtained for HY2.9 zeolite i.e. the solid that presents an intermediate number of acid sites which allows maintaining a good selectivity and an acceptable regeneration capacity.

5. REFERENCES

- (1) BP Energy Outlook 2018. **2018**, 125.
- (2) Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U. Fuels from Bio-Oils: Bio-Oil Production from Different Residual Sources, Characterization and Thermal Conditioning. *Fuel* **2012**, *95*, 263–271.
- (3) Nabi, M. N.; Rahman, M. M.; Islam, M. A.; Hossain, F. M.; Brooks, P.; Rowlands, W. N.; Tulloch, J.; Ristovski, Z. D.; Brown, R. J. Fuel Characterisation, Engine Performance, Combustion and Exhaust Emissions with a New Renewable Licella Biofuel. *Energy Conversion and Management* **2015**, *96*, 588–598.
- (4) Fogassy, G.; Thegarid, N.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. From Biomass to Bio-Gasoline by FCC Co-Processing: Effect of Feed Composition and Catalyst Structure on Product Quality. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (12), 5068.
- (5) Reham, S. S.; Masjuki, H. H.; Kalam, M. A.; Shancita, I.; Rizwanul Fattah, I. M.; Ruhul, A. M. Study on Stability, Fuel Properties, Engine Combustion, Performance and Emission Characteristics of Biofuel Emulsion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *52*, 1566–1579.
- (6) Serrano-Ruiz, J. C.; Dumesic, J. A. Catalytic Routes for the Conversion of Biomass into Liquid Hydrocarbon Transportation Fuels. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (1), 83–99.
- (7) Fogassy, G.; Lorentz, C.; Toussaint, G.; Thegarid, N.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. Analytical Techniques Tailored for Biomass Transformation to Biofuels. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2013**, *32* (2), 377–383.
- (8) de Miguel Mercader, F.; Groeneveld, M. J.; Kersten, S. R. A.; Way, N. W. J.; Schaverien, C. J.; Hogendoorn, J. A. Production of Advanced Biofuels: Co-Processing of Upgraded Pyrolysis Oil in Standard Refinery Units. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *96* (1–2), 57–66.
- (9) Aro, E.-M. From First Generation Biofuels to Advanced Solar Biofuels. *Ambio* **2016**, *45* (S1), 24–31.
- (10) Chaudhary, R.; Dhepe, P. L. Solid Base Catalyzed Depolymerization of Lignin into Low Molecular Weight Products. *Green Chemistry* **2017**, *19* (3), 778–788.
- (11) Bouvier, C.; Romero, Y.; Richard, F.; Brunet, S. Effect of H₂S and CO on the Transformation of 2-Ethylphenol as a Model Compound of Bio-Crude over Sulfided Mo-Based Catalysts: Propositions of Promoted Active Sites for Deoxygenation Pathways Based on an Experimental Study. *Green Chemistry* **2011**, *13* (9), 2441.
- (12) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (9), 4044–4098.
- (13) Zhang, Z.; Wang, Q.; Tripathi, P.; Pittman Jr, C. U. Catalytic Upgrading of Bio-Oil Using 1-Octene and 1-Butanol over Sulfonic Acid Resin Catalysts. *Green Chemistry* **2011**, *13* (4), 940.
- (14) Bertero, M.; Sedran, U. Upgrading of Bio-Oils over Equilibrium FCC Catalysts. Contribution from Alcohols, Phenols and Aromatic Ethers. *Catalysis Today* **2013**, *212*, 10–15.
- (15) Ektefa, F.; Javadian, S.; Rahmati, M. Computational Comparison of the Efficiency of Nanoporous Zeolite Frameworks for Separation of Phenol from Water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2018**, *88*, 104–113.
- (16) Koubaissy, B.; Joly, G.; Batonneau-Gener, I.; Magnoux, P. Adsorptive Removal of Aromatic Compounds Present in Wastewater by Using Dealuminated Faujasite Zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50* (9), 5705–5713.
- (17) Khalid, M.; Joly, G.; Renaud, A.; Magnoux, P. Removal of Phenol from Water by Adsorption Using Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43* (17), 5275–5280.
- (18) Van de Voorde, B.; Damasceno Borges, D.; Vermoortele, F.; Wouters, R.; Bozbiyik, B.; Denayer, J.; Taulelle, F.; Martineau, C.; Serre, C.; Maurin, G.; et al. Isolation of Renewable Phenolics by Adsorption on Ultrastable Hydrophobic MIL-140 Metal–Organic Frameworks. *ChemSusChem* **2015**, *8* (18), 3159–3166.
- (19) Kujawski, W.; Warszawski, A.; Ratajczak, W.; Porebski, T.; Capala, W.; Ostrowska, I. Removal of Phenol from Wastewater by Different Separation Techniques. *Desalination* **2004**, *163* (1–3), 287–296.

- (20) Roostaei, N.; Tezel, F. H. Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption. *Journal of Environmental Management* **2004**, 70 (2), 157–164.
- (21) Hank, D.; Azi, Z.; Ait Hocine, S.; Chaalal, O.; Hellal, A. Optimization of Phenol Adsorption onto Bentonite by Factorial Design Methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, 20 (4), 2256–2263.
- (22) Lobban, F. P. Process for Removing Phenols and Mercaptans from Light Petroleum Distillates. 2605212, July 1952.
- (23) Schlicht, R. C.; Mccoy, F. C. Selective Adsorption of Phenols from Solution in Hydrocarbons, November 1971.
- (24) Grün, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous MCM-41 Materials: Control of Porosity and Morphology. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 27 (2–3), 207–216.
- (25) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C. H.; Ryoo, R. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chemistry of Materials* **2000**, 12 (7), 1961–1968.
- (26) Khabtou, S.; Chevreau, T.; Lavalley, J. C. Quantitative Infrared Study of the Distinct Acidic Hydroxyl Groups Contained in Modified Y Zeolites. *Microporous Materials* **1994**, 3 (1–2), 133–148.
- (27) Gallas, J.-P.; Goupil, J.-M.; Vimont, A.; Lavalley, J.-C.; Gil, B.; Gilson, J.-P.; Miserque, O. Quantification of Water and Silanol Species on Various Silicas by Coupling IR Spectroscopy and In-Situ Thermogravimetry. *Langmuir article* **2009**, 25 (10), 5825–5834.
- (28) Emeis, C. A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* **1993**, 141, 347–354.
- (29) Thibault-Starzyk, F.; Gil, B.; Aiello, S.; Chevreau, T.; Gilson, J.-P. In Situ Thermogravimetry in an Infrared Spectrometer: An Answer to Quantitative Spectroscopy of Adsorbed Species on Heterogeneous Catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 67 (1), 107–112.
- (30) Busca, G. Acidity and Basicity of Zeolites: A Fundamental Approach. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, 254, 3–16.
- (31) Phung, T. K.; Carnasciali, M. M.; Finocchio, E.; Busca, G. Catalytic Conversion of Ethyl Acetate over Faujasite Zeolites. *Applied Catalysis A: General* **2014**, 470, 72–80.
- (32) Ferwerda, R.; van der Maas, J. H.; Hendra, P. J. Fourier Transform Raman Spectroscopy of Pyridine Adsorbed on Faujasites. *Vibrational Spectroscopy* **1993**, 7 (1), 37–47.
- (33) Cairon, O.; Chevreau, T.; Lavalley, J.-C. Brønsted Acidity of Extraframework Debris in Steamed Y Zeolites from the FTIR Study of CO Adsorption. 9.
- (34) Mohd Din, A. T.; Hameed, B. H.; Ahmad, A. L. Batch Adsorption of Phenol onto Physiochemical-Activated Coconut Shell. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 161 (2–3), 1522–1529.
- (35) Popov, A.; Kondratieva, E.; Mariey, L.; Goupil, J. M.; El Fallah, J.; Gilson, J.-P.; Travert, A.; Maugé, F. Bio-Oil Hydrodeoxygenation: Adsorption of Phenolic Compounds on Sulfided (Co)Mo Catalysts. *Journal of Catalysis* **2013**, 297, 176–186.

CHAPITRE 6 - PARTIE 1

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE IR-ATR DE L'ADSORPTION SÉLECTIVE DU PHÉNOL

1. INTRODUCTION

Ce chapitre a pour but de présenter l'étude IR-ATR *in situ* (InfraRed - Attenuated Total Reflectance) réalisée durant la thèse. Le contenu de ce chapitre est divisé en 3 grandes parties : la première partie présente les aspects fondamentaux de l'IR-ATR ainsi qu'une étude bibliographique des travaux utilisant la spectroscopie IR-ATR en adsorption ou en catalyse, la deuxième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption sélective du phénol sur des films de zéolithes menée dans le cadre la purification de biofuel, d'oxydes métalliques et de solides siliciques. Et finalement la troisième partie présente une étude de l'adsorption des composés azotés (pyridine et indole) sur des zéolithes et des solides siliciques menée dans le cadre d'un travail sur l'hydrocraquage réalisé en collaboration avec l'Université Industriel de Santander (UIS - Colombie).

2. SPECTROSCOPIE IR-ATR

Le développement de la spectroscopie IR-ATR est venu en complément des techniques classiques de la spectroscopie IR en mode transmission ou diffusion qui sont utilisées classiquement pour étudier l'aspect structural de solide ou pour établir une caractérisation de la surface des solides divisés. Pour les études mode transmission, les solides peuvent nécessiter une mise en forme spécifique en broyant la poudre et en la pressant pour obtenir des pastilles. Des cellules ont été développées pour faciliter le traitement thermique des solides sous forme de pastilles, sous vide ou sous atmosphère gazeuse. Ainsi des molécules (ex. pyridine, lutidine, phénol, NO...) peuvent être introduites en phase gaz pour permettre l'étude des phénomènes d'adsorption et des propriétés de surface des solides – on parlera alors de molécules sondes. Les limitations de cette technique restent dans la difficulté de manipuler des produits présentant des faibles pressions de vapeur (indole, carbazole...) ainsi que dans le fait que les phénomènes qui ont lieu lors des études en phase gaz peuvent être différents des phénomènes lorsque les réactions seront réalisées en phase liquide. La spectroscopie IR-ATR peut être dans ce cas une méthode alternative permettant de tenir compte de ces 2 limitations et de réaliser des études en phase liquide.

2.1 Aspect fondamental de la spectroscopie IR-ATR

La cellule IR-ATR est constituée d'un cristal ayant souvent un indice de réfraction élevé (n_1) sur lequel nous déposons un échantillon ayant un indice de réfraction (n_2) inférieur à celui du cristal. Le principe de fonctionnement (illustré dans la Figure 1) consiste à envoyer un faisceau IR qui subira une ou plusieurs réflexions sur l'interface entre le cristal et l'échantillon. Lorsque le faisceau traverse la surface séparant l'échantillon du cristal ayant les 2 indices de réfraction différents avec un angle d'incidence supérieur à l'angle critique « θ » (l'angle pour lequel la réflexion ne peut pas avoir lieu), il subit une réflexion non totale lui permettant de créer une onde évanescente qui sera dispersée dans l'échantillon avec un degré de pénétration « d_p », souvent de quelques μm^1 . L'angle d'incidence en IR-ATR est souvent égal à 45° . Après la (ou la série de) réflexion, le signal IR poursuit son trajet vers le détecteur.

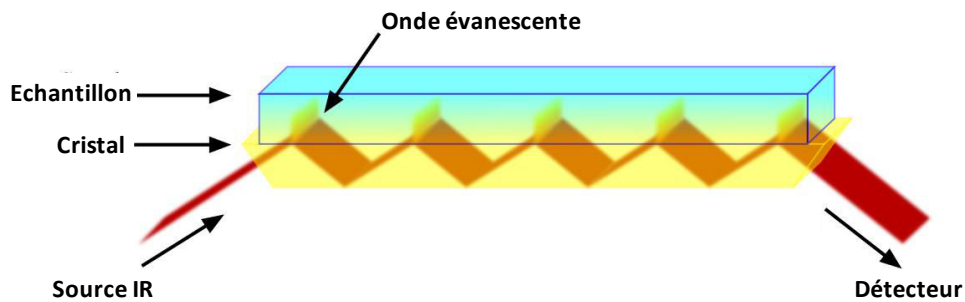


Figure 1 - Schéma de la cellule IR-ATR

La valeur de l'angle critique θ dépend des indices de réfractifs du type du cristal et de l'échantillon utilisé, elle peut être calculée en utilisant la formule suivante :

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (\text{F1})$$

Le degré de pénétration (d_p) de l'onde évanescente est donné par la formule (F2) :

$$d_p = \frac{\lambda}{2 \pi n_1 \sqrt{\left(\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right)}} \quad (\text{F2})$$

où λ décrit la longueur d'onde du spectre infrarouge. Il est à noter qu'à des faibles valeurs de la longueur d'onde (en cm^{-1}) le degré de pénétration de l'onde évanescente augmente, ce qui induit par la

suite une augmentation de l'intensité du signal. Autrement, sur un même cristal, lorsque l'indice de réfraction de l'échantillon diminue le degré de pénétration augmente. Inversement, lorsqu'un cristal possède un indice de réfraction faible, d_p est plus important.

2.2 Les différents types et propriétés des cristaux

Différents types de cristaux peuvent être placés sur une cellule IR-ATR. Le choix du cristal se fait en fonction de la problématique à étudier. Les cristaux les plus fréquents ainsi que leurs propriétés sont classées dans le Tableau 1.

Tableau 1 - Les différents types et propriétés des cristaux IR-ATR¹⁻³

Matériau	Région spectrale (cm ⁻¹)	n	Propriétés et limites d'utilisation
Diamant	4500-2500/1800-33	2.40	Très dur, inerte, résiste au pH 1-14, <i>non résistant au H₂SO₄ concentré</i>
Ge	5500-850	4.00	Résiste aux acides dilués et aux bases, <i>Fragile, température maximale d'utilisation 125°C</i>
ZnSe	20000-650	2.42	Grande plage de nombre d'onde, prix acceptable <i>Fragile, non résistants aux pH<5 et pH>9</i>
ZnS	17000-720	2.20	Résiste aux chocs thermiques et mécaniques <i>non résistants aux forts acides et bases</i>
Si	> 1500	3.45	Résiste aux chocs thermiques <i>Non transparent < 1500cm⁻¹, non utilisable pH>12</i>

En spectroscopie Infra-rouge, les composés oxygénés et azotés ont des vibrations intéressantes dans la région des bas nombres d'onde. C'est pourquoi, afin de suivre les phénomènes d'adsorption de ces molécules sur des solides, nous avons choisi de travailler avec un cristal en diamant en position horizontale permettant une mono réflexion

2.3 Bibliographie sur les applications de la spectroscopie IR-ATR en catalyse et adsorption

Dans les réactions en milieu hétérogène (catalyse ou adsorption), les espèces peuvent être présentes dans des phases différentes, et la réaction prend place à l'interface de ces différentes phases^{1,4}. Pour améliorer notre compréhension des phénomènes qui ont lieu à l'interface, des techniques capables de

suivre les réactions en *in situ* ont été développées dont la spectroscopie IR³. Parmi les techniques de la spectroscopie IR, l'IR-ATR est celle la plus adaptée pour l'étude de l'interface solide-liquide^{1,3}. Différents modèles expérimentaux des cellules IR-ATR en batch⁵ ou en flux⁶⁻¹⁰ ont été développées pour s'adapter à l'étude de l'adsorption en phase liquide ainsi que pour d'autres études et applications¹¹⁻¹⁵.

Panella et al.⁵ ont étudié la réactivité des nanoparticules magnétiques revêtues de silice à fonctionnalité aminiques sur un dépôt SiO₂/Fe₃O₄ dans une cellule batch IR-ATR. Cette technique a permis la quantification des groupements de la surface capable d'interagir avec les composés organiques. Rivera et al.⁶ ont réussi un dépôt d'une silice fonctionnalisée sur le cristal ATR pour l'étude de l'adsorption d'un flux de pyridine. Les solvants utilisés sont le n-heptane et le méthanol et la teneur en pyridine dans la solution variait de 0.3 à 580 mM. Les résultats obtenus étaient assez précis pour décrire l'adsorption de la pyridine sur la silice fonctionnalisée dans un solvant polaire et non polaire. La présence d'eau résiduelle en phase gaz peut perturber les spectres (bruit intense).

Davantès et al.⁷ ont étudié l'adsorption sous flux des ions Mo(VI) et W(VI) sur une hématite (α -Fe₂O₃) à différentes concentrations (0.01 - 1 mM) et sur une gamme de pH comprise entre 3 et 8. Les auteurs ont pu déterminer que les meilleurs conditions pour identifier la polymérisation des ions Mo(VI) et W(VI) sur la surface de l'hématite sont un pH faible et une grande concentration des ions. Par polarisation du faisceau IR-ATR, Davantès et Lefèvre¹⁶ ont réussi à déterminer l'orientation des ions molybdates (MoO₄²⁻) durant leur adsorption sur un dépôt de goethite.

L'adsorption des ions sulfates a été aussi étudiée par IR-ATR. Il a été montré que les oxydes de fer sont plus performants que les oxydes d'aluminium pour l'adsorption des ions sulfates. A des pH acides, une formation d'un complexe de sphère interne et externe était observée¹⁷. Une autre étude, montre que les ions sulfates adsorbés sur la surface de l'hématite forment des complexes monodentate lorsque l'adsorption est menée à des pH acides¹⁸.

Les dérivés phénoliques ont été l'objet de quelques études utilisant l'IR-ATR, soit pour vérifier leur présence dans une solution^{19,20}, soit pour étudier leur élimination par adsorption²¹⁻²³. Tejedor et al.^{21,23}

ont étudié l'adsorption des dérivés phénoliques et benzoïques sur une goéthite à différents pH acides et basiques et en utilisant H₂O et D₂O comme solvants. Dans une première étude²¹, ils ont pu différencier, à l'aide de la technique IR-ATR, les bandes correspondantes aux espèces PhO⁻ formées à des pH > 9.8 (valeur relative au pK_a du phénol). Dans une seconde étude²³, l'adsorption des composés benzoïques présentant les groupements -OH en position ortho aux groupements carboxylate (2,4-dihydroxybenzoate et salicylate) conduit à la formation des complexes cycliques de 6 atomes avec la surface de la goéthite. Ce complexe est créé par une double interaction de ces molécules avec la surface, mettant en évidence un oxygène provenant du groupe carboxylate et un oxygène phénolique en position ortho alors que les composés comme le phthalate, le benzoate et le para-hydroxybenzoate interagissent avec la surface de la goéthite seulement via le groupement carboxylate.

L'élimination par absorption des 3 composés para-phénoliques (iodo-phénol, bromo-phénol et chloro-phénol) dans l'eau a été étudiée sur une métallo-phthalocyanine au cuivre II déposé sur un cristal ATR²². La concentration initiale de chacun de ces composés phénoliques est de 1mM. Les résultats montrent que l'affinité de l'absorption des para-phénoliques par le support dépend de la force de la liaison OH, qui varie au sens inverse de la valeur du pK_a de ces composés.

Les études dans la littérature confirment la possibilité d'utilisation de la technique IR-ATR pour suivre la capacité et le mode d'adsorption d'adsorbants dans des conditions proches des conditions de fonctionnement réelles. Dans les parties 4 et partie 5 de ce chapitre, nous allons détailler 2 études d'adsorption réalisées au sein de la thèse en utilisant la technique IR-ATR.

3. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DE L'ÉTUDE IR-ATR *IN SITU*

La cellule ATR peut être utilisée pour l'analyse soit de solides soit de liquides séparément. L'étude des solides (ex. type zéolithe) en IR-ATR permet d'obtenir des informations d'une manière simple et rapide sur des bandes de structure (< 1100 cm⁻¹). Dans ce cas, un background est enregistré sous air, et une petite quantité de la poudre (< 1mg) est déposée et pressée sur le cristal à l'aide d'une pointe avant l'acquisition du spectre. Le même protocole peut être utilisé pour l'étude d'une espèce en phase liquide (sans nécessité de presser). La réalisation d'une étude d'adsorption d'une espèce ou plusieurs espèces

présentes en solution liquide sur un film de solide nécessite une préparation plus longue. Les adsorbants et surtout les zéolithes, nécessitent de subir au préalable un prétraitement afin d'obtenir leur forme acide. Les adsorbants sont prétraités thermiquement à 350°C sous vide poussé dans une cellule FT-IR (Chapitre 2). Une suspension est ensuite préparée en ajoutant 0.5 ml de l'éthanol pur (>99%) à 60 mg du solide prétraité et tamisé à moins de 50 µm. Une goutte de 0.6 µl de la suspension est déposée pour couvrir la totalité du cristal à l'aide d'une micropipette.

Le montage IR-ATR *in situ* est présenté dans la Figure 2. La cellule ATR est placée dans le spectromètre. Cette cellule est munie d'une plaque chauffante qui permet de monter en température jusqu'à 300°C ainsi que d'une cellule en acier en forme de dôme (Figure 3) qui, une fois posée sur le cristal, permet d'isoler le dépôt de l'air. Le dôme possède une voie d'entrée et une voie de sortie afin de permettre l'introduction d'un flux de gaz ou de liquides.

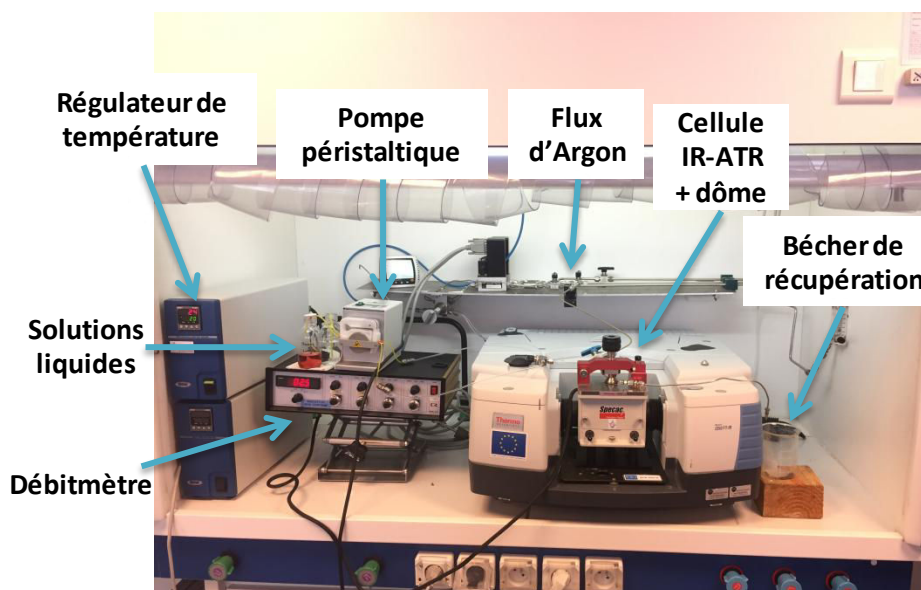


Figure 2 - Le montage du système IR-ATR *in situ* pour l'étude de l'interface solide – liquide sous flux de liquide

Analyse du liquide en absence d'adsorbat: En début d'expérience, le dôme est posé sur le cristal nu et un flux d'Argon ($50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) est imposé pendant 15 minutes pour enlever l'eau adsorbée sur les lignes en inox et sur le cristal. Un background est enregistré et une « solution 1 » contenant le solvant est amenée vers le cristal avec un débit de $0.5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Des spectres sont enregistrés jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque la différence entre les 3 derniers spectres ne dépasse pas

les 5% (spectre 1). Le même protocole est répété pour la « solution 2 » (spectre 2). La soustraction des spectres à l'équilibre (spectre 2 - spectre 1) permet d'obtenir les bandes caractéristiques de l'adsorbat dans la solution liquide.

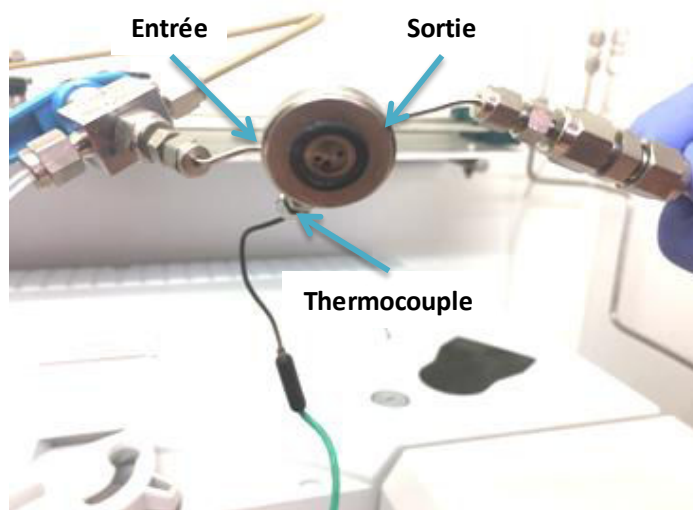


Figure 3 - Dôme de la cellule IR-ATR

Analyse du solide en présence de liquide: Le cristal est nettoyé et balayé à nouveau sous un flux d'Argon suivant les mêmes conditions. Après dépôt de solide, le dôme est posé sur le cristal et un flux d'Argon est établi. Pour tous les dépôts de solide, sauf MCM-41, une étape de déshydratation entre 120°C et 200°C est effectuée pendant 4h sous un flux d'Argon de 30 ml.min⁻¹. Une fois que la température est redescendue à 25°C, la solution 1 (solvant) est amenée sur le dépôt et un « spectre de référence » est enregistré une fois l'état d'équilibre atteint. La solution 2 (solvant + adsorbat) est ensuite amenée et une série d'acquisition automatique de spectres est lancée, permettant d'enregistrer un spectre toutes les 22 secondes afin de suivre l'évolution de la surface. Une fois que le solide atteint sa capacité maximale en adsorption, une soustraction entre le dernier spectre obtenu et le spectre de référence permet de visualiser les bandes caractéristiques des espèces adsorbées (et des espèces non adsorbées toujours présentes en phase liquide). Pour différencier les espèces adsorbées sur le solide des espèces présentes dans la solution liquide, nous procédons à une étape de désorption en introduisant de nouveau la solution 1 contenant le solvant. La différence du dernier spectre après

désorption avec le spectre de référence indique les bandes des espèces résiduelles adsorbées sur le solide.

4. ADSORPTION SÉLECTIVE DU PHÉNOL DANS L'ISOOCTANE

Comme présenté dans les chapitres précédents, les composés phénoliques sont des composés indésirables présents dans la composition des bio-hydrocarbures (biofuel) en sortie d'une unité de craquage catalytique. L'élimination de ces composés par une adsorption sélective sans changement de la composition du mélange biofuel est donc recommandée. Afin d'identifier les interactions ayant lieu au cours du phénomène d'adsorption en phase liquide, une cellule IR-ATR a été utilisée, permettant d'étudier l'adsorption du phénol dans une solution d'hydrocarbures sur différents dépôts de solide.

4.1 Solutions et adsorbants

L'étude consiste à étudier, dans un premier temps, l'adsorption du phénol présent à 1 pds.% dans l'isooctane sur différents dépôt d'adsorbants. Dans un second temps, 1 pds.% de toluène sera ajouté à la solution dans le but d'étudier la sélectivité de l'adsorption.

Les adsorbants utilisés pour cette étude sont : l'alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), une silice mésoporeuse (MCM-41), et une zéolithe (USY33) avec un rapport Si/Al de 33. Les propriétés de ces adsorbants ont été détaillées dans le Chapitre 5.

4.2 Adsorption du phénol dans l'isooctane sur les différents dépôts de solide

4.2.1 Phénol en phase liquide

Les solutions liquides contenant le solvant (isooctane) et le solvant + phénol (isooctane +1%phénol) ont été analysées par IR-ATR avant chaque étude d'adsorption. L'évolution en fonction du temps des spectres (solvant + phénol) - (solvant) est présentée dans la Figure 4 pour la zone $650 - 1650 \text{ cm}^{-1}$. Les résultats montrent une augmentation de l'intensité des bandes de phénol qui est due au remplacement progressif de la solution contenant le solvant par la solution (isooctane + 1% phénol). Il faut noter que des pics fins de type « bruit » apparaissent dans la zone $1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$. Ceci est lié à la variation de la quantité de l'eau en phase vapeur dans la purge du système.

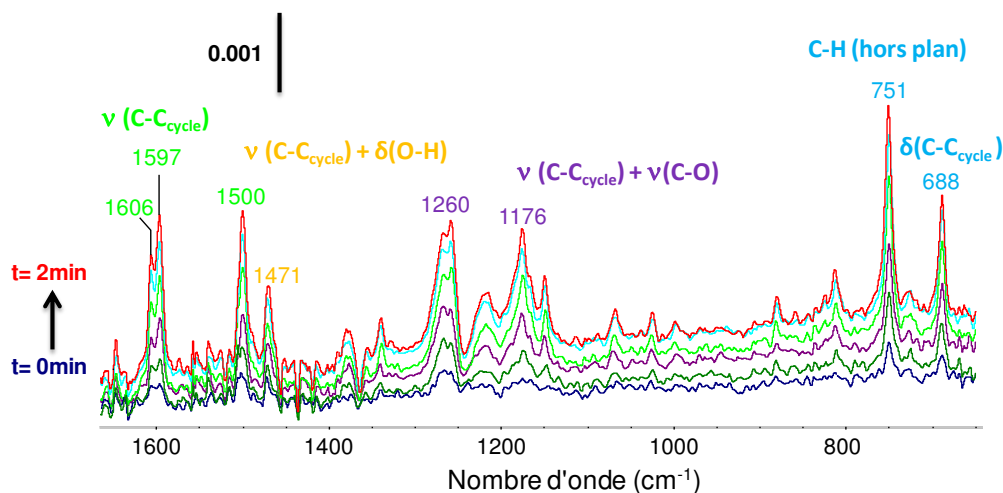


Figure 4 - Evolution du spectre IR-ATR avec le temps de passage du flux de phénol sur le cristal ATR

Les bandes caractéristiques de phénol dans la zone étudiée sont comparées aux bandes définies dans la littérature pour le phénol en phase gaz. Le Tableau 2 montre qu'à l'exception des bandes à 1344 et 1362 cm^{-1} , liées aux vibrations $\nu(\text{CC}_{\text{ring}}) + \delta(\text{OH})$ toutes les autres bandes de phénol sont observées. Ceci peut être lié à la superposition, dans cette région spectrale, des bandes de phénol par les bandes de l'isooctane. La zone de bas nombre d'onde (650 - 800 cm^{-1}) présente 2 bandes caractéristiques des vibrations des C-H et du C-C du cycle aromatique du phénol. L'étude de cette zone est intéressante car elle présente un meilleur rapport signal/bruit puisque les bandes liées à l'eau ainsi que des bandes relatives au solvant sont moins intenses ou absentes dans cette zone.

Tableau 2 - Comparaison des bandes de phénol en phase gaz et en phase liquide dans la zone 650 - 1650 cm^{-1} .

Attributions	Bandes de phénol (cm^{-1})	
	Phase gaz ^{24,25}	Phase liquide (ce travail)
$\nu(\text{CC}_{\text{ring}})$	1608	1606
	1600	1597
	1502	1500
$\nu(\text{CC}_{\text{ring}}) + \delta(\text{OH})$	1473	1471
	1362	Faible signal
	1344	Faible signal
$\nu(\text{CC}_{\text{ring}}) + \nu(\text{CO})$	1260	1260
	1179	1176
$\nu(\text{C-H})$ hors plan	752	751
$\delta(\text{CC}_{\text{ring}})$	690	688

4.2.2 Adsorption du phénol sur un film d'alumine

L'adsorption du phénol a été étudiée sur un film d'alumine. La Figure 5 regroupe les spectres relatifs:

- au dépôt d'alumine après traitement (spectre solide),
- au dépôt d'alumine après ajout de l'isooctane (spectre Ref)
- au dépôt d'alumine après 10 min d'ajout de la solution isooctane + 1% phénol (spectre Ads.).

Le suivi de la bande caractéristique de l'alumine ($< 1000 \text{ cm}^{-1}$) permet de vérifier que le dépôt est toujours présent après l'ajout des 2 solutions liquides. Après l'ajout de phénol, des bandes à 1600, 750 et 690 cm^{-1} apparaissent dans le spectre, indiquant la présence du phénol.

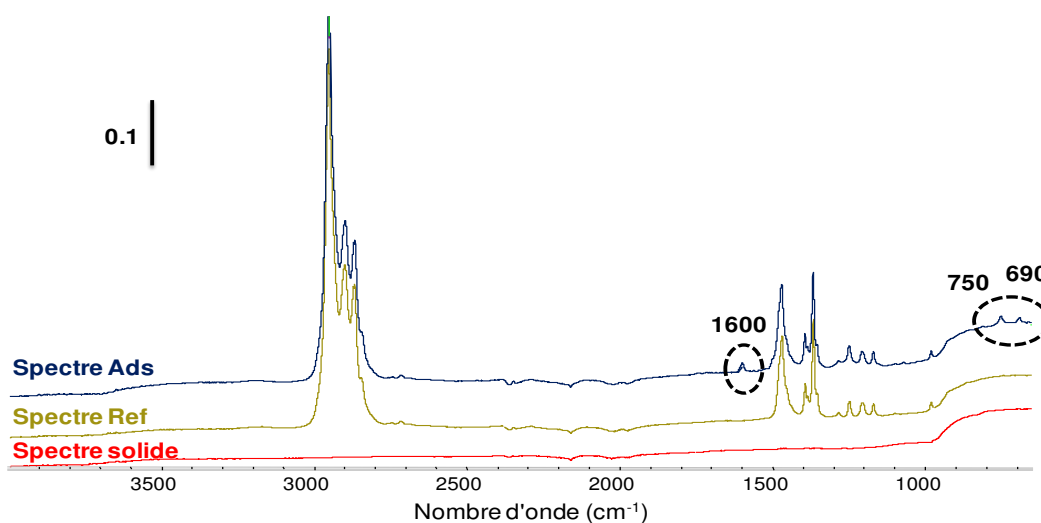


Figure 5 - Spectres du dépôt de l'alumine, de l'alumine + isooctane et de l'alumine + isooctane + phénol après 10 min d'adsorption dans la zone 650 - 4000 cm^{-1} .

La différence entre (spectre Ads) - (spectre Ref) est réalisée afin de mieux observer les bandes relatives au phénol durant l'adsorption. La Figure 6 compare le spectre de différence obtenu et le spectre de phénol dans l'isooctane. L'intensité des bandes de phénol après ajout de la solution contenant le phénol est supérieur à celui des bandes de phénol dans l'isooctane, ce qui montre une accumulation des molécules de phénol dans la zone proche du cristal ATR ce qui confirme l'adsorption du phénol sur le solide. Dans la zone 1100 - 1650 cm^{-1} , des bandes à 1245, 1258 et un épaulement à 1270 cm^{-1} sont observés après adsorption (Figure 6), ceci peut être relié à la perturbation de la vibration $\nu(\text{CO})$ lors de l'adsorption²⁶ (Tableau 3). Un décalage de la bande à 1471 cm^{-1} du phénol vers 1474 cm^{-1} est remarqué et une nouvelle contribution apparaît à 1490 cm^{-1} attribuée aux

espèces phénolates d'après Popov et al.²⁶. Dans la zone 650 - 800 cm^{-1} , les bandes après adsorption sont plus larges et décalées de 2 cm^{-1} pour la bande initialement à 688 cm^{-1} .

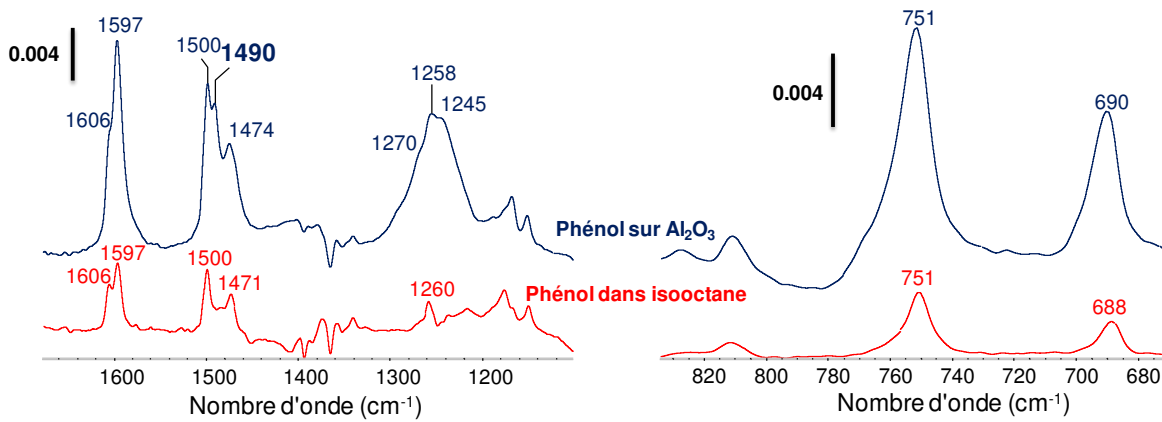


Figure 6 - Comparaison des spectres d'adsorption du phénol avec les spectres du phénol dans isooctanes dans la zone 1100 - 1650 cm^{-1} et la zone 650 - 800 cm^{-1} .

Le spectre de phénol après adsorption comporte à la fois les bandes relatives au phénol fortement et faiblement liées ainsi que les bandes relatives au phénol en solution dans l'isooctane. Pour enlever la contribution des bandes du phénol dans la solution liquide et faiblement liés, nous avons réalisé une désorption sous un flux d'isooctane. La Figure 7 montre qu'après désorption l'intensité globale des bandes phénol a diminué. Les bandes à 1245 et 1270 cm^{-1} sont toujours présentes ainsi que la bande à 1490 cm^{-1} liée aux espèces phénolates. Dans la zone 650 - 800 cm^{-1} , après avoir soustrait la contribution du phénol en phase liquide, les espèces résiduelles sont détectées par la présence des bandes localisées à 693 et 754 cm^{-1} .

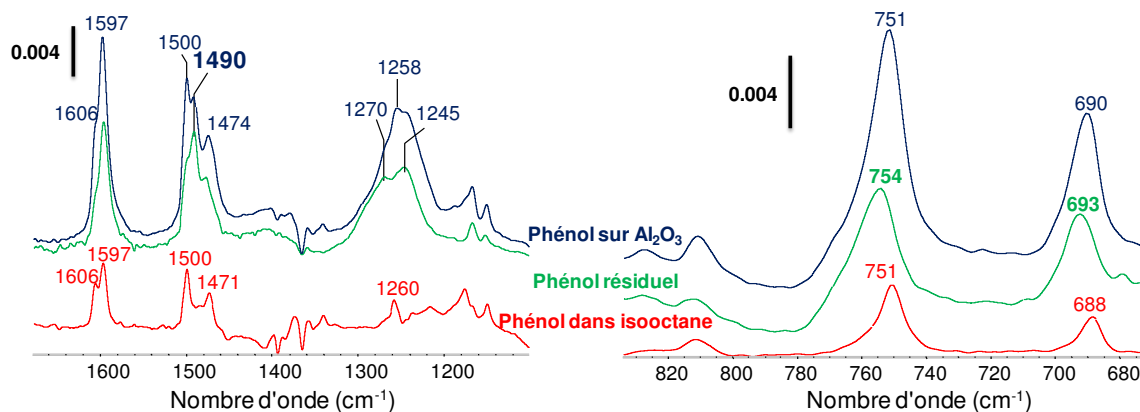


Figure 7 - Comparaison du spectre de phénol après adsorption et désorption sur le dépôt d'alumine avec le spectre du phénol dans l'isooctane dans la zone 1100 - 1650 cm^{-1} et la zone 650 - 800 cm^{-1} .

Les fréquences des bandes d'adsorption et de désorption du phénol sur le dépôt d'alumine sont rassemblées dans le Tableau 3. En utilisant la technique IR-ATR il a été possible de distinguer les bandes du phénol adsorbé sur alumine des bandes de phénol dans la solution. Les espèces de phénol fortement liées ont été identifiées par les bandes 693, 754, 1245, 1270 et 1490 cm^{-1} .

Tableau 3 - Récapitulatif des fréquences des bandes relatives au phénol dans l'isooctane, au phénol en adsorption et après désorption sur le dépôt d'alumine.

Attributions	Bandes de phénol (cm^{-1})		
	Phénol dans isoctane	Adsorption	Phénol résiduel
ν (C-C _{cycle})	1606	1606	1606
	1597	1597	1597
	1500	1499	1499
	-	1490	1490
ν (C-C _{cycle}) + δ (O-H)	1471	1474	1474
ν (C-C _{cycle}) + ν (C-O)	-	1268	1270
	1260	1258	1258
	-	1242	1245
ν (C-H) hors plan	751	751	754
δ (C-C _{cycle})	688	690	693

4.2.3 Adsorption phénol sur un film de zéolithe USY33

Le même protocole expérimental est utilisé pour l'étude de l'adsorption du phénol sur un dépôt de la zéolithe USY33 (Si/Al = 33). La Figure 8 montre une comparaison des spectres obtenus après

adsorption et désorption du phénol avec le spectre de phénol dans l'isooctane. Comme rapportée précédemment, l'intensité des bandes du phénol après l'ajout de la solution de phénol sur le dépôt est supérieure à celle des bandes de phénol dans l'isooctane, ce qui confirme le phénomène d'adsorption du phénol sur la zéolithe USY33. Dans la zone 1200 - 1650 cm^{-1} , des nouvelles bandes à 1238 et 1364 cm^{-1} apparaissent. La bande à 1238 cm^{-1} est attribuée à des vibrations $\nu(\text{C-C}_{\text{cycle}}) + \nu(\text{C-O})$. Sur la zéolithe USY33, l'adsorption du phénol peut avoir lieu par des liaisons hydrogènes établies entre l'oxygène du phénol et soit l'hydrogène du site acide zéolithique (H^+), soit l'hydrogène des groupements silanols (Si-OH). Les 2 modes d'adsorption affecteront d'une manière plus ou moins marquée la liaison C-O du phénol. La bande à 1364 cm^{-1} , présente après adsorption, est considérée comme un artefact créé lors de la soustraction des bandes de l'isooctane. La bande à 1490 cm^{-1} n'est pas présente lors de l'adsorption sur la zéolithe USY33 ce qui met en évidence l'absence de formation des espèces phénolates. Dans la zone 650 - 800 cm^{-1} , les bandes $\delta(\text{C-C}_{\text{cycle}})$ et $\nu(\text{C-H})$ hors plan du phénol dans l'isooctane situées à 688 et 751 cm^{-1} sont déplacées après adsorption vers 690 et 752 cm^{-1} .

Le spectre enregistré après désorption sous isooctane montre une forte diminution de l'intensité globale sur le dépôt de USY33 par rapport à la diminution de l'intensité globale obtenue sur le dépôt d'alumine. Ceci montre que les molécules de phénol sont majoritairement en faible interaction avec la zéolithe. Ce résultat est en bon accord avec la forte capacité régénérative des USY mise en évidence Chapitre 5. La bande à 1238 cm^{-1} est toujours présente après désorption, elle pourrait être caractéristique de la vibration des molécules de phénol adsorbé sur un site acide de la zéolithe. Dans la zone 650 - 800 cm^{-1} , les bandes à 691 et 753 cm^{-1} sont attribuées au phénol résiduel (shifts de 3 et 2 cm^{-1} , respectivement, par rapport au phénol dans l'isooctane).

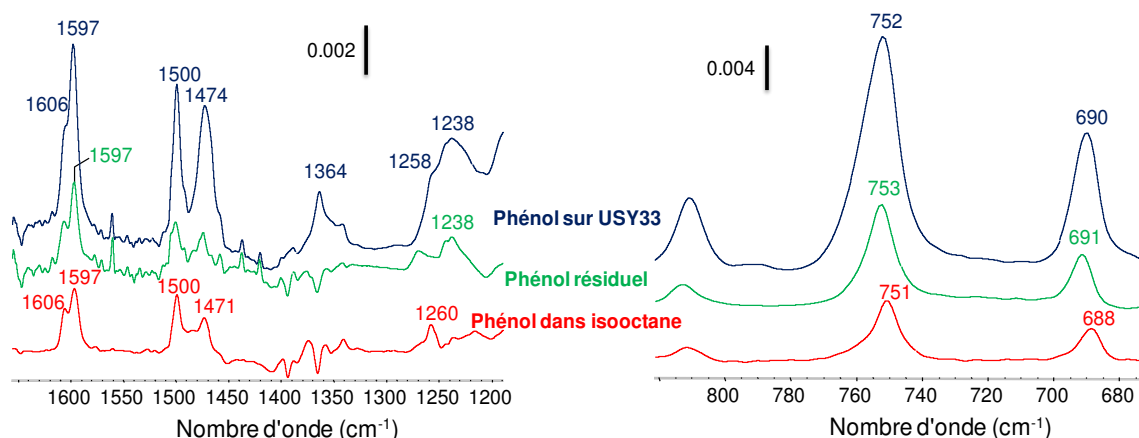


Figure 8 - Comparaison des spectres de phénol après adsorption et désorption sur le dépôt de la zéolithe USY33 avec le spectre de phénol dans l'isooctane dans la zone 1200 - 1650 cm^{-1} et la zone 650 - 800 cm^{-1} .

En résumé (Tableau 4), l'étude de l'adsorption (et de la désorption du phénol) sur le dépôt de la zéolithe USY33 montre que le phénol s'adsorbe majoritairement via des interactions faibles. Des bandes relatives au phénol fortement lié sont aussi observées (691, 753 et 1238 cm^{-1}) mais leurs intensités sont moins importantes que celles mesurées sur l'alumine, et la formation de phénolate n'est pas mise en évidence.

Tableau 4 - Comparaison des bandes relatives au phénol dans l'isooctane, au phénol en adsorption et après désorption sur le dépôt de la zéolithe USY33.

Attributions	Bandes de phénol (cm^{-1})		
	Phénol dans isooctane	Adsorption	Phénol résiduel
ν (C-C _{cycle})	1606	1606	1606
	1597	1597	1597
	1500	1500	1500
ν (C-C _{cycle}) + δ (O-H)	1471	1474	1474
ν (C-C _{cycle}) + ν (C-O)	1260	1258	1258
	-	1238	1238
ν (C-H) hors plan	751	752	753
δ (C-C _{cycle})	688	690	691

4.2.4 Adsorption phénol sur dépôt MCM-41

Le dépôt de la MCM-41 est difficile à réaliser, l'interaction du solide avec le cristal étant faible ; les études ont été faites sans prétraitement thermique préalable car ce dernier avait tendance à accentuer le décollement de la poudre lors du passage de la phase liquide. Néanmoins, quelques expériences ont tout de même pu être effectuées et nous avons vérifié la présence d'un dépôt de MCM-41 avant et après l'expérience. Les spectres obtenus après adsorption et désorption du phénol sur le dépôt de MCM-41 sont comparés au spectre de phénol dans l'isooctane dans la Figure 9. L'intensité globale du spectre après adsorption est presque similaire à celle du phénol dans l'isooctane, ce qui montre que le phénol s'adsorbe peu ou pas sur la MCM-41, contrairement à la grande capacité d'adsorption de la MCM-41 observée dans le Chapitre 5.

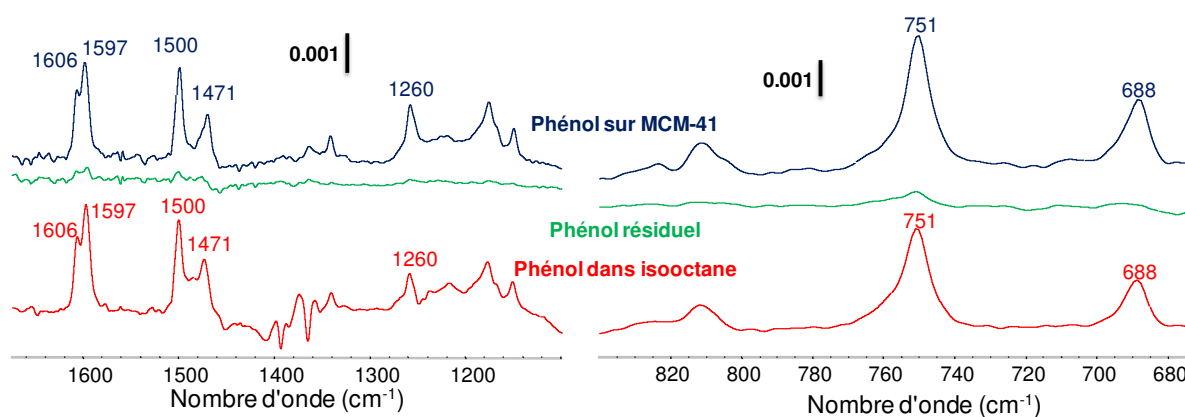


Figure 9 - Comparaison des spectres de phénol après adsorption et désorption sur le dépôt de MCM-41 avec le spectre du phénol dans l'isooctane dans la zone 1100 - 1650 cm^{-1} et la zone 650 - 800 cm^{-1} .

Cette faible capacité d'adsorption détectée lorsque le film de MCM-41 est déposé sur le cristal IR-ATR n'est pas complètement expliquée par la faible interaction entre les molécules de phénol et les groupements silanols de la silice mésoporeuse. En accord avec cette faible interaction, aucune nouvelle bande n'a été identifiée lors de l'adsorption et après désorption sous le flux d'isooctane, les bandes relatives au phénol disparaissent totalement.

En résumé, dans cette partie nous avons étudié l'adsorption du phénol dans l'isooctane sur différents dépôts (Al_2O_3 , USY33 et MCM-41). Sur le dépôt d'alumine, la formation d'espèces phénolates, est mis en évidence, par des bandes caractéristiques à 693, 754, 1245, 1270 et 1490 cm^{-1} . Ces espèces sont

fortement liées à la surface, elles sont toujours présentes après désorption sous un flux d'isooctane. Sur la zéolithe USY33, les bandes à 691, 753 et 1238 cm^{-1} ont été attribuées aux molécules de phénol fortement liées. L'absence de bande à 1490 cm^{-1} montre que les espèces résiduelles ne traduisent pas la formation de phénolates mais correspondent à du phénol fortement lié à la surface via une liaison O(phénol) – proton zéolithique. Sur MCM-41, l'adsorption du phénol est très faible.

4.3 Adsorption sélective du phénol dans l'isooctane en présence de toluène

Après avoir étudié l'adsorption du phénol dans l'isooctane, nous allons nous intéresser à la sélectivité de ces solides envers l'adsorption du phénol en ajoutant 1 pds.% de toluène à la solution étudiée précédemment. L'étude de la MCM-41 n'a pas été poursuivie puisqu'aucun signe d'adsorption n'était détecté dans la partie précédente.

La Figure 10 présente les bandes caractéristiques du phénol et du toluène dans la zone de bas nombre d'onde (670 - 780 cm^{-1}). On constate une superposition d'une bande relative au phénol (à 688 cm^{-1}) avec une bande relative toluène (693 cm^{-1}). Cependant chaque molécule possède dans cette région un signal qui lui est propre : la bande à 751 cm^{-1} pour le phénol et la bande à 727 cm^{-1} pour le toluène. L'évolution des aires de ces deux bandes va nous permettre de suivre le processus d'adsorption. Nous prendrons comme référence les aires de ces bandes mesurées dans la phase liquide en absence de solide. Pour estimer la quantité de phénol et de toluène adsorbés sur les adsorbants, les bandes à 751 cm^{-1} pour le phénol et 727 cm^{-1} pour le toluène seront prises en compte. Les aires relatives à ces 2 bandes seront suivies en fonction du temps de l'adsorption et seront comparées aux aires initiales de ces 2 bandes dans la solution liquide.

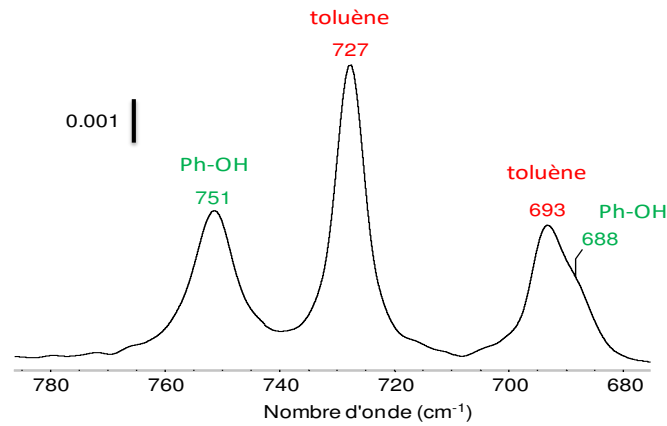


Figure 10 - Les bandes caractéristiques du phénol et du toluène dans la zone (670 - 780 cm^{-1})

4.3.1 Co-adsorption phénol/toluène sur un film d'alumine

Une fois le dépôt de solide réalisé, le mélange liquide est introduit et des spectres sont enregistrés toutes les 20 secondes. La Figure 11 présente les spectres différence (spectre -spectre Ref) obtenus au cours du temps. On observe l'apparition dès le premier spectre des bandes relatives au phénol fortement adsorbés (754 cm^{-1} et 693 cm^{-1}) et au toluène (727 cm^{-1}). L'intensité des bandes augmentent ensuite jusqu'à atteindre une intensité maximum (qui correspond à une saturation du dépôt). La bande relative au toluène atteint plus vite son intensité maximale que celle du phénol (c.a 754 cm^{-1}). On constate d'ailleurs un shift de 754 cm^{-1} vers 751 cm^{-1} , indiquant une quantité plus importante de phénol dans la phase liquide.

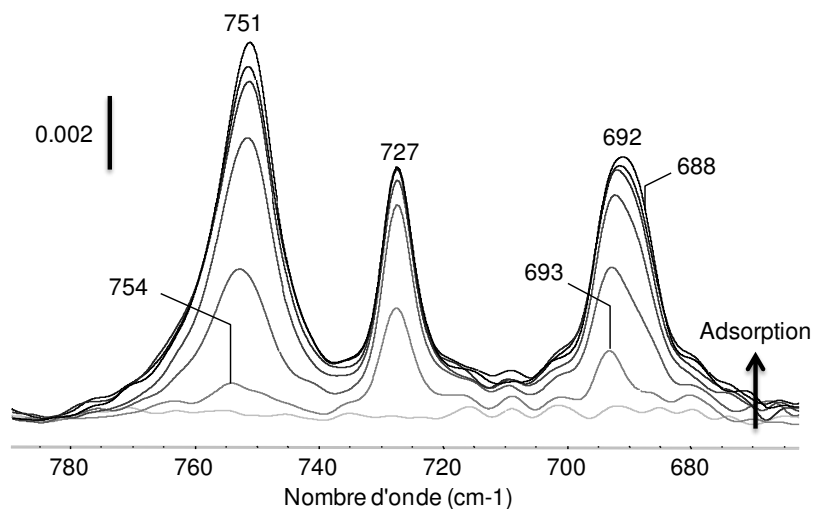


Figure 11 - Spectres différence de la co-adsorption phénol/toluène sur le dépôt d'alumine en fonction du temps.

Les aires relatives aux 2 bandes à 751 et 727 cm^{-1} par rapport aux aires des bandes de phénol et de toluène dans l'isooctane (A_t/A_i) sont représentées en fonction du temps dans la Figure 12. L'aire de la bande de toluène après adsorption est légèrement supérieure à celle du toluène dans isooctane, le ratio A_t/A_i atteint une valeur de 1.2 à la fin de l'adsorption. Ce résultat montre que le toluène s'adsorbe très peu ou pas sur l'alumine. Par contre, pour le phénol, le rapport des aires (A_t/A_i) est devenu 4 fois plus intense que dans l'isooctane à la fin de l'adsorption mettant clairement en évidence l'adsorption préférentielle du phénol par rapport au toluène.

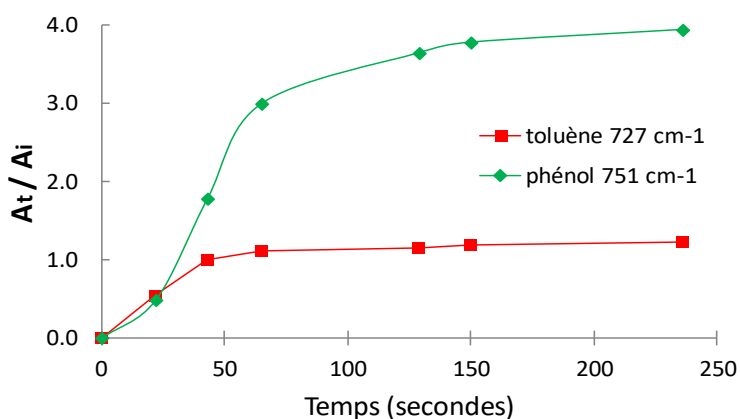


Figure 12 - Rapport des aires des bandes du phénol et du toluène adsorbés sur le dépôt d'alumine en fonction du temps.

La désorption des molécules de phénol et de toluène est effectuée sous un flux d'isooctane pure à 25°C. Les spectres sont enregistrés en fonction du temps jusqu'à atteindre un état stationnaire. La Figure 13 montre les spectres de différence obtenus au cours de la désorption. La bande à 727 cm^{-1} disparaît totalement lors de l'ajout de l'isooctane ce qui montre la faible (ou non) interaction du toluène avec le dépôt d'alumine. Lors de la désorption, la bande de phénol à 751 cm^{-1} diminue partiellement et on observe le déplacement de la vibration vers 754 cm^{-1} , cela indique la désorption de molécules de phénol faiblement lié au solide (ou présentes dans la phase liquide) et confirme la présence d'espèces fortement adsorbées (bande persistante à 754 cm^{-1} attribuées aux espèces phénolates).

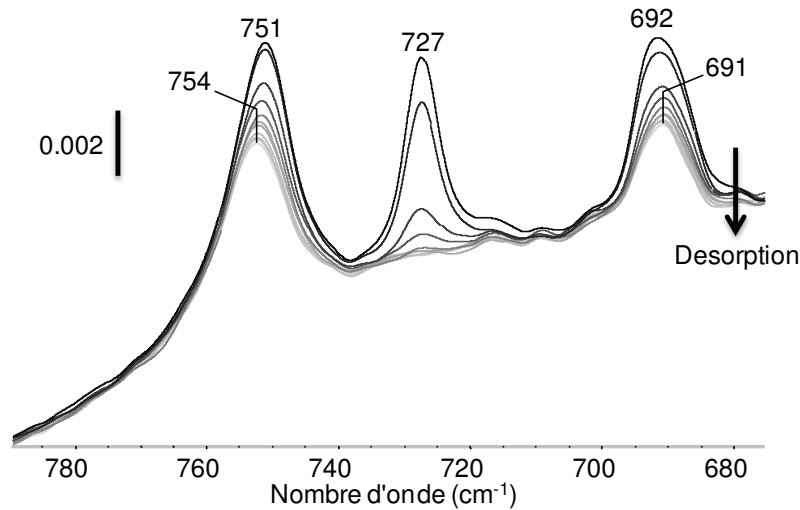


Figure 13 - Spectres différence de la désorption du phénol et du toluène sur le dépôt d'alumine.

La Figure 14 présente les rapports des aires (A_t/A_i) lors du processus de désorption. On observe la disparition rapide et complète de la bande relative au toluène après 100 secondes de passage sous isooctane pur. Pour le phénol, la diminution du ratio d'aires A_t/A_i est plus lente (200 secondes pour atteindre l'état d'équilibre) et le rapport se stabilise autour de 3. Il reste donc une quantité importante de phénol résiduel sur le solide.

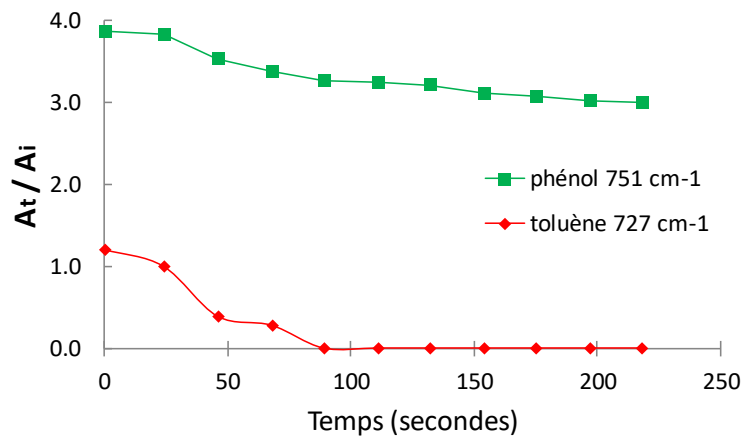


Figure 14 - Rapport des aires des bandes du phénol et de toluène désorbés sur le dépôt d'alumine en fonction du temps.

Un deuxième cycle d'adsorption-désorption a été effectué sur le même dépôt. Les nombres d'ondes obtenues (non montrés) sont similaires à ceux obtenus dans le premier cycle d'adsorption. Les

variations des rapports des aires (A_t/A_i) du phénol et du toluène dans les 2 cycles sont présentées dans la Figure 15. Les résultats montrent que lors du deuxième cycle, que ce soit lors de l'adsorption ou la désorption, les rapports des aires du phénol et du toluène à la fin de chaque étape sont similaires à ceux obtenus lors du premier cycle.

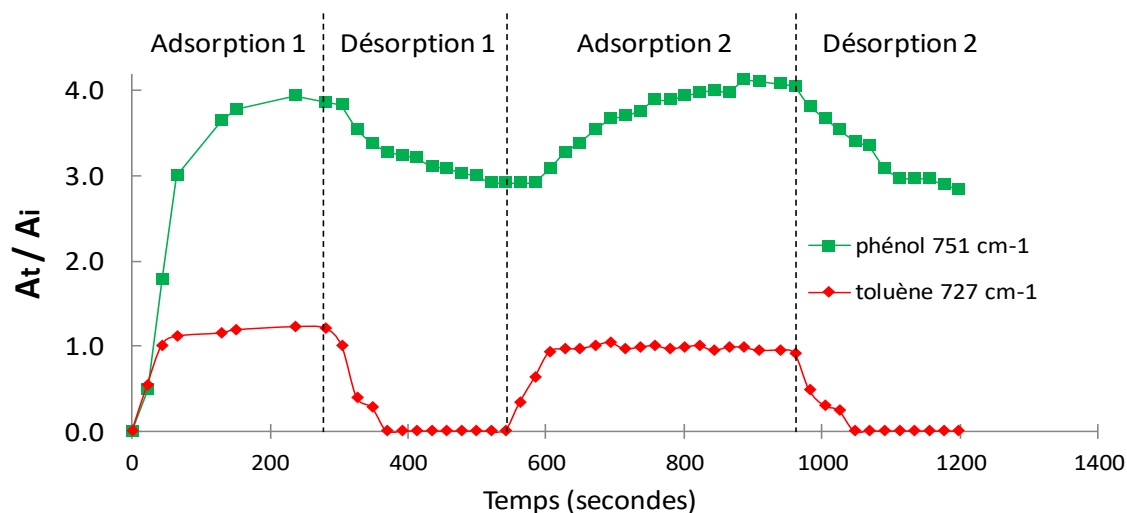


Figure 15 - Variation des rapports des aires des bandes du phénol et du toluène sur les 2 cycles d'adsorption-désorption sur le dépôt d'alumine.

4.3.2 Co-adsorption phénol/toluène sur un film de zéolithe USY33

Dans la région ($650-800\text{ cm}^{-1}$), On observe les mêmes bandes de vibration du phénol et du toluène que celles observées sur l'alumine. Le même protocole et traitement ont donc été appliqués, et les deux cycles d'adsorption-désorption de phénol et de toluène sont présentés dans la Figure 16.

Sur les 2 cycles d'adsorption, le rapport des aires A_t/A_i pour le toluène ne dépasse pas la valeur de 1. Le toluène ne s'adsorbe donc pas sur le dépôt de la zéolithe USY33. Par contre, pour le phénol, le rapport des aires A_t/A_i augmente d'une manière intense pour atteindre une valeur de 10. Ceci montre bien la grande sélectivité de la zéolithe USY33 vis à vis du phénol. La comparaison entre la quantité de phénol adsorbé sur la zéolithe USY33 et l'oxyde d'aluminium n'est pas directement possible du fait que la masse du solide déposée et les coefficients d'absorption des bandes relatives aux différentes interactions du phénol ne sont connus pas pour chaque dépôt mais la forte augmentation d'intensité laisse supposer qu'il y a une concentration plus grande du phénol dans la zéolithe que dans l'alumine.

Lors de la désorption, le toluène disparaît totalement alors que le phénol nécessite plus de temps sous le flux d'isooctane pour être partiellement éliminé. Après désorption, le rapport de l'aire A_t/A_i pour le phénol passe de 10 à 2, ceci montre qu'une grande partie du phénol adsorbé sur la zéolithe USY33 est en faibles interactions, contrairement à ce qui a été obtenu sur l'alumine où la contribution de phénol en faibles interactions est très faible ($A_t/A_i = 4$ après adsorption et $A_t/A_i = 3$ après désorption).

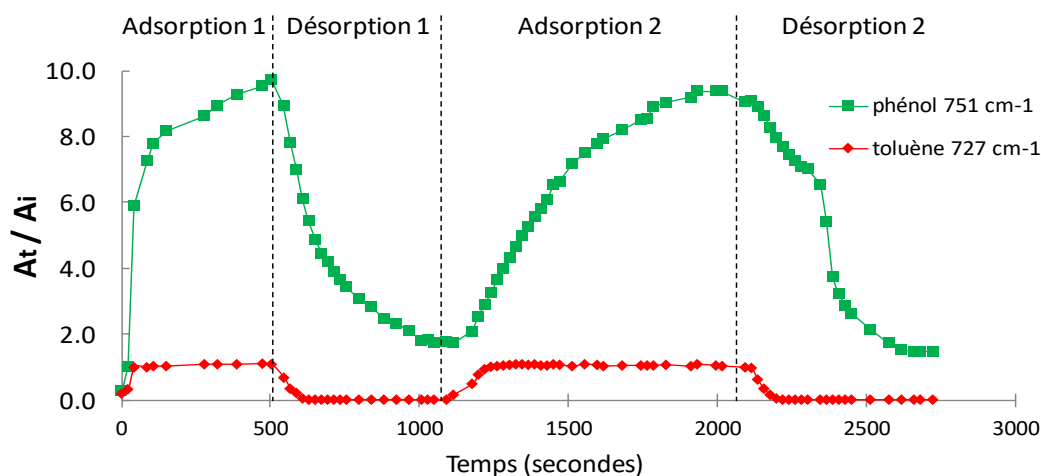


Figure 16 - La variation des rapports des aires du phénol et du toluène sur les 2 cycles d'adsorption-désorption sur le dépôt de la zéolithe USY33.

5. CONCLUSION

L'étude IR-ATR de l'adsorption du phénol dans l'isooctane en présence et en absence de toluène a été effectuée sur différents dépôts d'adsorbants (Al_2O_3 , USY33 et MCM-41). Les bandes relatives au phénol et au toluène ont été suivies dans la zone des hauts nombres d'onde ($1200 - 1650\text{ cm}^{-1}$) ainsi que dans la zone des bas nombres d'onde ($650 - 800\text{ cm}^{-1}$). Cette dernière zone est rarement étudiée par spectroscopie IR par transmission car la mise en forme des solides utilisés (pastilles auto-supportées) ne permet pas en général d'accéder à cette région spectrale.

Des espèces phénolates ont été identifiées lors l'adsorption du phénol sur le dépôt d'alumine. Les bandes caractéristiques de ces espèces sont notées à $693, 754, 1245, 1270$ et 1490 cm^{-1} . Ces espèces sont fortement liées à la surface de l'alumine, leurs bandes caractéristiques sont toujours présentes après désorption sous un flux d'isooctane.

Sur la zéolithe USY33, des molécules de phénol fortement liées ont pu être détectées, elles sont notées à 691, 753 et 1238 cm^{-1} . L'absence de perturbation de bandes $\nu(\text{CO})$ sur le dépôt silicique de la MCM-41, l'adsorption du phénol n'est pas présente, ceci peut être lié à la très faible interaction des molécules de phénol avec les groupements silanols de la MCM-41.

En terme de sélectivité, les bandes à 751 cm^{-1} et 727 cm^{-1} ont été choisies pour suivre l'évolution de la quantité de phénol et de toluène, respectivement. L'alumine et la zéolithe USY33 présentent une grande affinité envers le phénol. Les molécules de phénol ont été préférentiellement adsorbées sur ces deux solides par rapport aux molécules de toluène, avec un rapport A_f/A_i de 4 dans le cas du dépôt d'alumine et de 10 dans le cas de la USY33. La désorption des molécules de phénol, fortement liées à la surface de l'alumine, est difficile ; le rapport A_f/A_i obtenu après désorption est égal à 3. Sur la zéolithe USY33, le phénol est majoritairement faiblement lié en vue de la grande présence des groupements silanols dans cette zéolithe, la désorption diminue d'une manière le rapport A_f/A_i pour atteindre une valeur finale de 2.

6. RÉFÉRENCES


- (1) Andanson, J.-M.; Baiker, A. Exploring Catalytic Solid/Liquid Interfaces by in Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39 (12), 4571.
- (2) Davantès, A. Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution. 219.
- (3) Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; McKinnon, A. At the Solid/Liquid Interface: FTIR/ATR: The Tool of Choice. **2001**, 24.
- (4) Harrick, N. J. *Internal Reflection Spectroscopy*; Wiley: New York, 1967.
- (5) Panella, B.; Vargas, A.; Ferri, D.; Baiker, A. Chemical Availability and Reactivity of Functional Groups Grafted to Magnetic Nanoparticles Monitored In Situ by ATR-IR Spectroscopy. *Chemistry of Materials* **2009**, 21 (18), 4316–4322.
- (6) Rivera, D.; Harris, J. M. In Situ Studies of Pyridine Adsorption to Bare and Cyano-Derivatized Silica Sol-Gel Films Using Attenuated-Total-Internal-Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Langmuir* **2001**, 17 (18), 5527–5536.
- (7) Davantès, A.; Costa, D.; Sallman, B.; Rakshit, S.; Lefèvre, G. Surface Polymerization of Mo(VI) and W(VI) Anions on Hematite Revealed by in Situ Infrared Spectroscopy and DFT+U Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121 (1), 324–332.
- (8) Mudunkotuwa, I. A.; Minshid, A. A.; Grassian, V. H. ATR-FTIR Spectroscopy as a Tool to Probe Surface Adsorption on Nanoparticles at the Liquid-Solid Interface in Environmentally and Biologically Relevant Media. *The Analyst* **2014**, 139 (5), 870–881.
- (9) Singh, B. K.; Mercier-Bion, F.; Lefevre, G.; Simoni, E. Effect of Short Chain Aliphatic Carboxylic Acids for Sorption of Uranyl on Rutile Zeta Potential and in Situ ATR-FTIR Studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, 35, 325–331.
- (10) Koichumanova, K.; Visan, A.; Geerdink, B.; Lammertink, R. G. H.; Mojet, B. L.; Seshan, K.; Lefferts, L. ATR-IR Spectroscopic Cell for in Situ Studies at Solid-Liquid Interface at Elevated Temperatures and Pressures. *Catalysis Today* **2017**, 283, 185–194.
- (11) Smith-Palmer, T.; Lynch, B. M.; Roberts, C.; Lü, Y. Attenuated Total Reflectance Spectra of Colloidal and Particulate Silica Samples in Aqueous Media. *Applied Spectroscopy* **1991**, 45 (6), 1022–1025.
- (12) Yoshidome, T.; Kusumoto, H.; Kuroki, O.; Kamata, S. Application of the Attenuated-Total-Reflection Technique to the Measurement of Silica-Gel Particle Size. *Chemistry letters* **1998**, 747.
- (13) Tickanen, L. D.; Tejedor-Tejedor, M. I.; Anderson, M. A. Quantitative Characterization of Aqueous Suspensions Using Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Influence of Internal Reflection Element-Particle Interactions on Spectral Absorbance Values. *Langmuir* **1991**, 7 (3), 451–456.
- (14) Koichumanova, K.; Sai Sankar Gupta, K. B.; Lefferts, L.; Mojet, B. L.; Seshan, K. An in Situ ATR-IR Spectroscopy Study of Aluminas under Aqueous Phase Reforming Conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17 (37), 23795–23804.
- (15) McAuley, W. J.; Chavda-Sitaram, S.; Mader, K. T.; Tetteh, J.; Lane, M. E.; Hadgraft, J. The Effects of Esterified Solvents on the Diffusion of a Model Compound across Human Skin: An ATR-FTIR Spectroscopic Study. *International Journal of Pharmaceutics* **2013**, 447 (1–2), 1–6.
- (16) Davantès, A.; Lefèvre, G. Molecular Orientation of Molybdate Ions Adsorbed on Goethite Nanoparticles Revealed by Polarized in Situ ATR-IR Spectroscopy. *Surface Science* **2016**, 653, 88–91.
- (17) Wijnja, H.; Schulthess, C. P. Vibrational Spectroscopy Study of Selenate and Sulfate Adsorption Mechanisms on Fe and Al (Hydr)Oxide Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 229 (1), 286–297.
- (18) Hug, S. J. In Situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, 188 (2), 415–422.
- (19) Araña, J.; Tello Rendón, E.; Doña Rodríguez, J. M.; Herrera Melián, J. A.; González Díaz, O.; Pérez Peña, J. Highly Concentrated Phenolic Wastewater Treatment by the Photo-Fenton Reaction, Mechanism Study by FTIR-ATR. *Chemosphere* **2001**, 44 (5), 1017–1023.

- (20) Silva, S. D.; Feliciano, R. P.; Boas, L. V.; Bronze, M. R. Application of FTIR-ATR to Moscatel Dessert Wines for Prediction of Total Phenolic and Flavonoid Contents and Antioxidant Capacity. *Food Chemistry* **2014**, *150*, 489–493.
- (21) Tejedor-Tejedor, M. I.; Yost, E. C.; Anderson, M. A. Characterization of Benzoic and Phenolic Complexes at the Goethite/Aqueous Solution Interface Using Cylindrical Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Part 1. Methodology. *Langmuir* **1990**, *6* (5), 979–987.
- (22) Giotta, L.; Giancane, G.; Mastrogiacomo, D.; Basova, T.; Metrangolo, P.; Valli, L. Phenol Chemisorption onto Phthalocyanine Thin Layers Probed by ATR-FTIR Difference Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11* (13), 2161.
- (23) Tejedor-Tejedor, M. I.; Yost, E. C.; Anderson, M. A. Characterization of Benzoic and Phenolic Complexes at the Goethite/Aqueous Solution Interface Using Cylindrical Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. 2. Bonding Structures. *Langmuir* **1992**, *8* (2), 525–533.
- (24) Roth, W.; Imhof, P.; Gerhards, M.; Schumm, S.; Kleinermanns, K. Reassignment of Ground and First Excited State Vibrations in Phenol. *Chemical Physics* **2000**, *252* (1–2), 247–256.
- (25) Evans, J. C. The Vibrational Spectra of Phenol and Phenol-OD. *Spectrochimica Acta* **1960**, *16* (11–12), 1382–1392.
- (26) Popov, A.; Kondratieva, E.; Mariey, L.; Goupil, J. M.; El Fallah, J.; Gilson, J.-P.; Travert, A.; Maugé, F. Bio-Oil Hydrodeoxygenation: Adsorption of Phenolic Compounds on Sulfided (Co)Mo Catalysts. *Journal of Catalysis* **2013**, *297*, 176–186.

CHAPITRE 6 - PARTIE 2 :

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE IR-ATR DE
L'ADSORPTION DE LA PYRIDINE ET DE
L'INDOLE

Assessment of the adsorption of pyridine and indole on zeolites via an *in situ* liquid-solid IR-ATR methodology

Ibrahim Khalil¹, Carlos M. Celis-Cornejo², Karine Thomas¹, Jean François Paul⁴, Philippe Bazin¹,
Arnaud Travert¹, David J. Pérez-Martínez⁵, Françoise Maugé¹, Víctor G. Baldovino-Medrano^{2,3} 

¹Univ. Normandie, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), F-14050 Caen, France.

²Centro de Investigaciones en Catálisis ([@CICATUIS](#)), ³Laboratorio de Ciencia de Superficies ([@Csss UIS](#)) both at Parque Tecnológico de Guatiguará, Km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Santander, Colombia, 681011.

⁴Univ. Lille, CNRS, ENSCL, Centrale Lille, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France.

⁵ECOPETROL S.A. - Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), A.A. 4185 Piedecuesta, Colombia

Nomenclature

IR-ATR	Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflectance
DFT	Density Functional Theory
DFT-D3	Zero Damping Density Functional Theory Dispersive Correction
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
IRE	Internal Reflection Element
MCT	Mercury Cadmium Telluride detector
PAW	Projector Augmented Wave Method
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional
USY	Ultra-Stable Y Zeolite
VASP	Vienna Ab-initio Simulation Package
VGO	Vacuum Gas Oil

RÉSUMÉ

Dans ce travail, l'adsorption de la pyridine et de l'indole dissous dans le n-hexane a été analysée sur des films de zéolithes (HY et USY) et de silice (MCM-41) en utilisant une cellule IR-ATR à flux continu. Des calculs théoriques (DFT) ont été effectués pour attribuer les fréquences de vibration de la pyridine et de l'indole en fonction de la nature des sites d'interaction (groupements silanols ou OH acides). L'étude met en évidence que la spectroscopie IR-ATR est une technique très prometteuse pour l'étude des modes d'adsorption des molécules présentant de très faible pression de vapeur saturante, comme l'indole, dont l'étude est difficile, voire impossible en phase gaz.

L'étude IR-ATR de la pyridine a permis d'observer les bandes caractéristiques de la pyridine adsorbée sur des groupements silanols et sur des sites acides de Brønsted dans la région 1700-1400 cm^{-1} . Mais, l'étude IR-ATR permet aussi l'analyse de la région des basses fréquences ($<800 \text{ cm}^{-1}$), généralement saturée dans les études en mode transmission en raison de la présence des bandes de structure des solides très intenses. Cette zone peut fournir des informations précises sur le type d'interaction entre la surface et l'adsorbat. Pour la pyridine, les bandes à 703 et 750 cm^{-1} ont été associées à la pyridine en interaction avec un silanol, tandis que les bandes à 680 et 728 cm^{-1} sont caractéristiques des espèces de pyridinium formées sur les OH zéolithiques. Ces bandes n'avaient pas été rapportées dans la littérature à notre connaissance.

L'étude IR-ATR de l'indole, un composé faiblement basique, a confirmé sa protonation sur des zéolithes Y acides, comme le met en évidence la formation des bandes à 1617, 1608, 1543 et 705 cm^{-1} . Les résultats obtenus confirment que les composés azotés faiblement basiques peuvent exercer un effet inhibiteur sur les matériaux acides

ABSTRACT

In the present work, the interaction of liquid with zeolites and MCM-41 was studied using a continuous flow IR-ATR cell. The adsorption of pyridine and indole dissolved in n-hexane was analyzed on zeolites and silica films. Density Functionnal Theory (DFT) calculations were performed to predict the vibrational frequencies of pyridine and indole according to the nature of interaction sites (silanol or acidic OH groups).

The study points out that IR-ATR spectroscopy opens the way for studying adsorption modes of low vapor pressure molecules that present an inherent difficulty to be operated in gas phase. The characteristic bands for liquid pyridine adsorbed on silanol groups and Brønsted acid sites were observed in the region 1700-1400 cm^{-1} . The IR-ATR study demonstrates that the analysis of the low-frequency region ($<800 \text{ cm}^{-1}$) that is generally opaque due to the presence of very intense structural bands of solids, provides accurate information on the type of interaction between the surface and the molecule. For pyridine the signals at 703 and 750 cm^{-1} , were associated to pyridine in interaction with a silanol group, meanwhile, the bands at 680 and 728 cm^{-1} , were characteristic of pyridinium species formed over a zeolitic OH groups.

The IR-ATR study reveals that indole, a weakly basic compound, can be protonated on acidic Y zeolites as unambiguously evidenced by the formation of the bands at 1617, 1608, 1543 and 705 cm^{-1} . Findings here exposed are crucial for studying inhibitory effects exerted by nitrogenated compounds on acidic materials.

1. INTRODUCTION

Understanding the adsorption of heteroaromatic compounds over zeolites is the key to improve their design and applications in the chemical industries¹. The interaction of nitrogen heteroaromatics with zeolites has been amply studied within the frame of refining processes such as hydroprocessing^{2,3} and hydrocracking⁴⁻⁶. In addition, nitrogen heteroaromatic are important intermediates for the synthesis of fine chemicals such as pharmaceuticals, agrochemicals, and dyes⁷⁻¹⁴. Among these compounds, pyridine and indole-type molecules are commonly present in the petroleum feedstocks of the refineries¹⁵. They are recognized to exert inhibitory or poisoning effects over the activity and selectivity of zeolite based catalysts employed in hydrocracking units¹⁶⁻¹⁸. The inhibitory effects induced by pyridine type compounds; which possess an electron-pair donor ability, is broadly documented¹⁸⁻²⁰. Nonetheless, the effect of nitrogen heteroaromatics such as indoles, carbazoles, benzocarbazoles; in which the nitrogen heteroatom is bonded to a proton, over hydrocracking catalysts has only been recently put in evidence^{4,17}. A previous work⁴, confirmed that weakly basic nitrogenates are the most abundant nitrogenates in a hydrotreated vacuum gas oil (VGO); ca. 20 ppm of total nitrogen content. Conversely, pyridine and indole are important intermediates for electrophilic and nucleophilic substitutions which are of substantial importance in producing biologically and physiologically active chemicals²¹. These reactions are conventionally performed over both liquid phase Brønsted acids; e.g., hydroiodic and hypophosphorus acids²² and Lewis acids; e.g. trifluoroboron etherate and aluminum chloride. Due to the production of harmful wastes, corrosion issues, and to the difficulty of products separation, recent efforts have been made in replacing these substances by zeolites^{13,14}. One can quote the study on the vapor-phase alkylation of indole with methanol to produce 3-methylindole over a series of HY, HY rare earth cation exchanged, and HZSM-5 zeolites. The authors reported that the Brønsted and Lewis acid sites of medium strength are key for the performed reaction. In their interpretation, these sites correspond to those over which ammonia is desorbed between 250 – 350°C. Karthik et al.¹⁴ investigated the

electrophilic substitution of indoles with aldehydes, over proton exchanged H β , HY, HZSM-5, and Zn ion-exchanged Y zeolites, for producing bis(indolyl)methanes; that are cruciferous substances that control estrogen metabolism in the human body. The authors claimed a correlation between the increases in the number of Lewis acidity; assessed by DRIFT measurements of adsorbed pyridine, located outside the micropores of the zeolites.

A fundamental aspect of the characterization of the acidity of solids by IR analysis of adsorbed probe molecules is the possibility to discriminate whether the probe is in the gas phase or adsorbed on the surface sites²³. Most of the scientific publications in catalysis in which IR spectroscopy characterizations are included make use of the transmission-adsorption and diffusive reflectance mode of analysis²⁴. In this sense, IR cells for *in situ* studies working on transmission mode have been developed for characterizing materials under specific activation conditions²³. The feasibility of an IR gas phase *in situ* study is limited by the vapor pressure of the studied probe molecules. For pyridine, the saturation of solid materials under vacuum conditions is relatively easy to perform since the vapor pressure of the molecule is about 2733 Pa at 25°C²⁵. However, when the probe molecule exhibits a low vapor pressure, such as indole and carbazole, its handling in the IR *in situ* cell becomes problematic, or unfeasible.

In such cases, the characterization in liquid-solid systems with IR-ATR spectroscopy opened a wide range of possibilities for *in situ* studies under more realistic conditions²⁶. Experimental setups concerning IR-ATR continuous flow²⁷⁻²⁹, batch cells³⁰, and others²⁶ have been adapted for studying the adsorption of probe molecules in the liquid phase. Rivera *et al.*²⁷ performed pyridine adsorption in liquid phase over sol-gel films deposited over the ATR crystal with the aid of n-heptane and methanol as solvents. The experiment consisted in flowing a pyridine solution while several spectra were acquired following the accumulation of pyridine from a concentration of 0.3 to 580 mM. Despite some noise induced by the water presence in the atmosphere of the FTIR spectrometer, results were accurate enough; after subtraction of the solvent pattern, for describing the interactions

displayed by the adsorbates and the solid films, using polar and nonpolar solvents. On the other hand, Panella *et al.*³⁰ using a liquid-solid IR-ATR batch cell studied the reactivity of amino functionalized silica coated magnetic nanoparticles of SiO₂/Fe₃O₄. This methodology provided a very accurate quantification of the pending groups attached to the solid, which are available for reactivity with the organic molecules, even when the presence of water distorted the acquired spectra. In contrast, the other classical solid-state methods, such as XRD, overestimated the number of reactive groups; due to the fact that all the pending groups are not available for reactivity.

Molecular level calculations for the adsorption of probe molecules provide complement and deeper insights into the mechanisms of adsorption. Kubelkova *et al.*³¹, published one of the first computational works regarding this topic. The authors studied the formation of pyridine-zeolite complexes. The existence of an ion-pair complex H-bonded to the modeled zeolite cluster consisting of three tetrahedra (3T), HOSiH₂(OH)AlH₂OSiH₃, was determined, Figure 1 depicts the formation of the aforementioned ion-pair complex for the pyridine adsorbed on a model Brønsted site. In further studies, Ferwerda *et al.*³² predicted the vibrational modes of H₂O-pyridine and HCl-pyridine complexes by means of the Hartree Fock method. Castellà-Ventura *et al.*³³ described the vibrational modes of pyridine adsorbed on a twelve tetrahedra (12T) cyclic cluster, for modeling the zeolite acid site. Authors draw attention to the importance of including dispersive interactions in the quantum mechanical model for future studies. Their results were in line with the formation of an ion-pair complex of pyridine H-bonded to the acid site, concluding that the mentioned adsorption mode is energetically more stable than the non-protonated hydrogen-bonded pyridine molecule. Thus, the interest of the theoretical assessment for predicting the characteristic bands in the IR spectrum for a specific interaction of probe molecules was clearly shown.

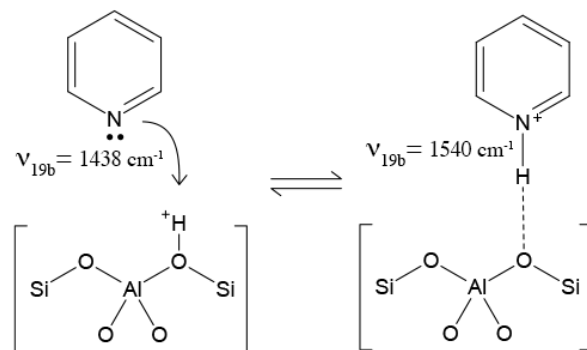


Figure 1 – Formation of pyridinium ion-pair complex on a zeolitic Brønsted acid site

Certain signals of pyridine in the IR spectrum associated to specific vibrational modes could shift when the molecule interacts with the solid surface sites. In liquid phase, the ν_{19b} vibrational mode of pyridine presents a characteristic IR band at 1438 cm^{-1} . When pyridine becomes protonated over a Brønsted acid sites this band shifts to 1540 cm^{-1} .³⁴ This shifting was also observed although less pronounced over other characteristic vibrational IR frequencies associated to the interaction of pyridine molecules with Brønsted acid sites; namely, ν_{19a} , ν_{8a} , and ν_{8b} . Likewise, the frequencies associated to pyridine interaction with Lewis acid sites (LAS) also exhibit specific shifting³². Additionally, other nitrogenated probe molecules, such as ammonia, lutidine and butylamine^{35,36}, have been used for distinguishing Brønsted from Lewis acid sites. Nonetheless, compounds such as carbon monoxide are also widely used for studying acidity^{37,38}. We should mention here that the literature do not report any study of the adsorption of indole molecules on acidic solids.

In view of the foregoing, in this work, an assessment of the adsorption of pyridine and indole on zeolites via an *in situ* liquid-solid IR-ATR methodology is presented. Two zeolites were studied: HY and USY, presenting different Si/Al ratios. In addition, siliceous MCM-41 was also studied as a reference material free of aluminum and with very limited acidic properties. On the one hand, the analysis of the adsorption pyridine helped both establishing a base line for the acidic properties of the materials and validating the *in situ* liquid-solid IR-ATR. On the other hand, because of its very low vapor pressure (1.6 Pa at 298K), the vapor phase adsorption of indole is unfeasible under

current set-up conditions. Indeed, as far as the literature review in this paper went, such an experiment has not been reported in open literature yet. Experiments were complemented by DFT calculations to help in the interpretation of the results. A mordenite unit cell was employed for modeling a Brønsted acid site and associated terminal silanol groups, on the pore mouth of the zeolite. Periodic boundary conditions and a dispersive interaction correction were applied during calculations.

In the first part of this study, the gas and liquid phase pyridine adsorption were successfully performed over the different solids, using the IR transmission gas setup and the IR-ATR liquid setup, respectively. The bands relative to the different modes of adsorption (over Brønsted acid site and silanol groups) were distinguished from the pyridine bands in the liquid phase using theoretical approaches.

In the second part of this study, the indole adsorption, that is unfeasible for handling in the IR *gas set up*, was successfully carried out in the IR-ATR liquid setup. Using DFT calculations allows to discriminate the various modes of adsorption. Combining experiments and calculation allows providing evidence for the protonation of indole by assigning the new obtained bands to the indole adsorption mode over a Brønsted acid site. Thus, obtained results confirm that the weakly basic nitrogenates such as indole may present an inhibitory effect on the Brønsted acid sites of the catalyst.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Three solids were studied: proton exchanged HY zeolite, Si/Al = 2.5, ultra-stable Y (USY) zeolite, Si/Al = 30 and a siliceous MCM-41. HY zeolite and USY were supplied by Union Carbide and

Zeolyst International, respectively. Both zeolites were used as provided by suppliers. MCM-41 was prepared using the same procedure of Grün et al.³⁹.

2.2 Physicochemical properties

2.2.1 Chemical composition

The silicon and aluminum contents of the zeolites were measured by inductively coupled plasma (ICP) coupled with optical emission spectroscopy using a Varian ICP-OES 720-ES. 50 mg of the solid to analyze was firstly dissolved in 1 ml of aqua regia ($\text{HNO}_3 / \text{HCl} = 1/3 \text{ v/v}$) and 3 ml of hydrofluoric acid. After 1 hour of stirring at 110°C , 20 ml of ultra pure water and 3.6 g of boric acid are added. Finally, the solution is diluted until reaching a total volume of 100 ml. The amount of Si and Al atoms obtained are shown in Table 1.

2.2.2 Porosity and surface area

The porosity and surface area of the solids were estimated from nitrogen adsorption isotherms measured at -196°C using gas adsorption system ASAP 2020 (Micrometrics) for a relative pressure (P/P_0) between 0.05 and 1. Before the nitrogen adsorption, samples of ca. 100 g were outgassed at 350°C under vacuum for 4 hours. Total and external surface areas were determined using the Langmuir isotherms for the zeolites samples and α -plot method⁴⁰ that is known by being adapted to the mesoporous silica solids.

2.3 IR study of the gas probes over the solids.

Evaluation of solids acidity was performed by gas phase pyridine adsorption followed by Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. Samples were pressed into self-supported wafers (10 - 15 mg) with a surface of 2 cm^2 under a pressure of $\sim 10^7 \text{ Pa}$ using a Specac press. These wafers were activated under secondary vacuum from 25°C to 350°C ($1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) and kept under the latter temperature for 4 h under 10^{-4} Pa . FT-IR spectra were recorded after submitting wafers to the latter

treatment. The vapor of pyridine was allowed to flow into the cell at 25°C and dosed from 0.09 to 0.90 μmol . A final equilibrium pressure of 266 Pa was established in the IR cell. Desorption was carried under secondary vacuum (10^{-4} Pa) at different steps of temperature until 150°C for 20 min in each step. FT-IR spectra were recorded with a Thermo Fischer 6700 instrument equipped with an MCT detector. 64 scans were accumulated for each measurement with a resolution of 4 cm^{-1} . Spectra were analyzed by subtracting spectra collected after adsorption (or desorption) from the spectra corresponding to the activated samples. All spectra were normalized to a disc constant mass of $5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ of the dried solids. The amount of acid sites was calculated by integrating the bands related to the residual pyridinium ions after desorption (Brønsted sites) and coordinated pyridine species (Lewis sites), and considering their molar absorption coefficient³⁴.

2.4 IR-ATR study of the liquid probes over the materials.

The adsorption of solutions of n-hexane with pyridine (1 wt.%) or indole (0.5 wt.%) over the different zeolites and MCM-41 films was studied by *in situ* IR-ATR measurements.

The schematics of the home-built continuous flow IR-ATR set-up are shown in Figure 2. The cell consists of a dome-like device mounted on the IR-ATR crystal that allows the flow of either gases or liquids streams by a 3-way valve. The Internal Reflection Element (IRE) was provided with a Specac Golden Gate ATR device along with a diamond crystal and one reflection beam. The IRE was placed in a Nicolet iS50 FTIR spectrometer equipped with a nitrogen cooled MCT detector under N_2 flow for purging. Two recipients, one containing the solution with indole and another containing the pure solvent were connected simultaneously to a multi-channel peristaltic pump (Ismatec). An additional 3-way valve was employed for switching from the flow from the solution to the solvent. The solvent employed was n-hexane (99%, Sigma-Aldrich), and the tests solutions contained 1 wt.% of pyridine (99.9%, Merck) and 0.5 wt.% of indole (>99%, Sigma-Aldrich). The indole solution was less concentrated due to the low solubility of this compound in non-polar

Chapitre 6 - Partie 2 : Étude par spectroscopie IR-ATR de l'adsorption de la pyridine et de l'indole hydrocarbons ($pK_a=16.97$)⁴¹. Finally, a recipient was employed for storing the liquid effluents after the cell.

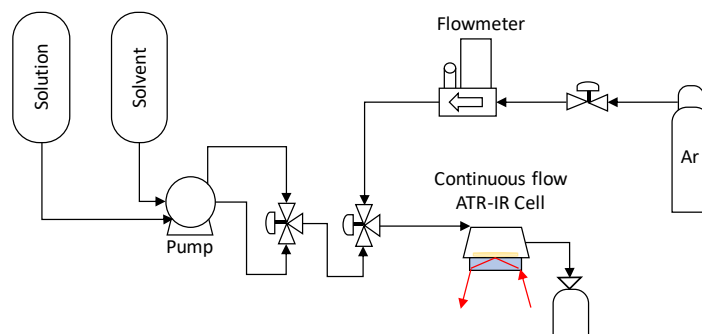


Figure 2 - Continuous flow IR-ATR cell setup. The solution recipient contains the diluted probe molecule into n-hexane; the solvent recipient contains pure n-hexane.

For measurements, a background was always taken with the empty cell under a flow of argon 50 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ before the adsorption tests. Each spectrum corresponds to the average of 32 scans collected with a resolution of 4 cm^{-1} . Spectra from the liquid solution and the solvent were respectively recorded. The zeolites samples were pretreated *ex situ* at 350°C for 4 h under secondary vacuum (10^{-4} Pa). The method proposed by Davantès *et al.*²⁸ was adapted to deposit the solid film of the sample onto the ATR crystal. Accordingly, a droplet of the concentrated suspension of the pretreated solid was put on top of the IR-ATR crystal and left to dry. Thereafter, the deposited zeolites was dehydrated *in situ* under an argon flow of $30\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ at 200°C during 4 h. MCM-41 film being unstable during the treatment, was studied without *in situ* activation. All the solid films fairly resist the shear tension of the liquid flow. Thus, an n-hexane flow is putted in contact with the sample. From this point onwards, a loop for the acquisition of IR-ATR spectra every 20 s was used to follow the accumulation of n-hexane bands in the recorded spectra. The spectrum of the solid film plus n-hexane was taken as a reference to perform further difference spectra with the corresponding adsorption of the nitrogen aromatic compounds in solution with n-hexane on the solid film. Afterwards, keeping the same flow rate, the flow was switched to the corresponding test solution containing pyridine or indole until reaching saturation. Finally, the desorption of the

weakly or non-adsorbed probe molecules was achieved by switching back the liquid flow to n-hexane for several minutes.

2.5 DFT calculation of the frequencies of N-compounds on protonic sites

The molecular level adsorption of the nitrogen heterocycles was assessed by theoretical DFT calculations performed on a Brønsted acidic site located at the pore mouth of a model mordenite. Mordenite was chosen instead of faujasite due to the considerably smaller number of atoms; 144 for mordenite and 600 for faujasite, within the unit cell of the latter, for saving computational resources. In addition, the adsorption was modeled in the pore mouth of the mordenite. In this regard, the choice of mordenite, which has a 12T main cavity instead of faujasite, should not significantly affect the calculated vibrational frequencies. The later, based on a theoretical finding evidenced that the stretching mode of the O-H group of Brønsted acid sites are not significantly affected by the position of the aluminum atom in the different cavities of the framework⁴². Additionally, IR spectra of pyridine adsorption on different Y-zeolites and on mordenite showed the characteristic bands of pyridine almost at the same frequency values⁴³. Recent works have theoretically shown that the steric effects and the zeolite framework topology influence more on the stabilization of the transition states during reactions due to the different confinement^{44,45}. In this regard, it was also shown that the strength in the acidity, which is well described by the adsorption energy of electron donor basic molecules, is more related to the chemical composition of the zeolite than the morphology⁴⁴.

Calculations were carried out using the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)⁴⁶⁻⁴⁸ considering periodic boundary conditions and pseudo potentials. The Projected Augmented Wave (PAW)⁴⁹ method with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)⁵⁰ exchange-correlation functional were chosen for all the calculations. An energy cut-off of 600 eV was set, with a Γ -point for sampling the Brillouin-zone. A Gaussian smearing with sigma parameter of 0.5 was chosen. Grimme's density

functional dispersive correction with zero damping (DFT-D3)⁵¹ was included to account for dispersive interactions⁵². The external surface of the (001) plane of a mordenite zeolite was modeled following the procedure described in a previous work⁵³. The Brønsted acid site at the pore mouth was simulated by replacing one silicon atom for an aluminum one, and subsequently hydrogenating the adjacent oxygen atom for stabilizing the charge. The T2 position of the Brønsted acid site on the twelve tetrahedra principal cavity was chosen following Demuth's *et al.*⁵⁴ assumption that this represents the more stable configuration. Terminal silanol groups were created when completing with hydrogen atoms the unbounded oxygen atoms that are generated when the zeolite unit cell is duplicated in z-axis and then is cut by the 001 plane and a vacuum of 10 Å in z-axis is added. The acidic characteristics of the modeled Brønsted site in the pore mouth of the mordenite were validated in previous work⁵³, calculating the vibrational frequency of the O-H group adjacent to the aluminum atom, and the atomic charge of the hydrogen atom. A charge of +0.75 and a frequency of $3604 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, which fairly represent the characteristics of a Brønsted acid site^{42,55}.

For studying the adsorption of the probe molecules, pyridine and indole were first optimized in a vacuum cube box with an edge length of 25 Å and a frequency of calculation was subsequently performed for obtaining the data of the isolated gas phase molecules. The protonation of indole was performed over the C3 site, known to be the site with the highest proton affinity from all the 7 sites where the protonation is possible: N1 (196.7 kcal/mol), C2 (207.7 kcal/mol), C3 (212.4 kcal/mol), C4 (204.7 kcal/mol), C5 (204.4 kcal/mol), C6 (205.2 kcal/mol), and C7 (201.9 kcal/mol)⁵⁶.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Chemical and textural properties of the solids

Table 1 presents the chemical composition and textural properties of the different materials. The ICP-OES results give the Si/Al ratio of the studied zeolites; an increase in the Si/Al ratio for the zeolite USY33 containing less aluminum than HY2.5 is observed. The mesoporous volume of the

USY zeolite is higher in comparison to the HY2.5 zeolite, which is due to the partial structure destruction during the aluminum extraction, performed by the provider. We should mention that measured chemical and textural properties for the zeolites are comparable to the characterization results obtained for these materials in the literature. The MCM-41 solid do not present any microporosity as expected for a successful synthesis³⁹. The obtained surface area is lower than the value calculated by Grün et al.³⁹; this is due to the use of a different plot method for determining the textural properties.

Table 1 - Chemical composition and textural properties of the different materials

Adsorbents	ICP results (mg.g ⁻¹)		Surface area ^a (m ² .g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ .g ⁻¹)		
	Si	Al	Total	total	micro	meso
HY2.5	260.1	98.1	1063	0.39	0.36	0.03
USY33	412.5	12.5	928	0.47	0.28	0.19
MCM-41	380.1	0	984 ^b	0.65	0	0.65

^a Nitrogen sorption

^b Determined using α -plot⁴⁰

3.2 Pyridine adsorption

3.2.1 Adsorption of gas pyridine over solids

Figure 3A shows the spectra of the different solids in the $\nu(\text{OH})$ region. The HY2.5, considered as a fully crystalline zeolite⁵⁷, features the well-known bands of bridged hydroxyls at 3645 cm⁻¹ (hydroxyls in supercage, diameter aperture = 7.5 Å) and 3550 cm⁻¹ (hydroxyls in sodalite cages, diameter aperture = 2.5 Å)⁵⁸. The USY33 zeolite presents similar zeolitic OH bands but with lower intensity as expected from its greater Si/Al ratio (Si/Al = 33). Moreover, a sharp band around 3740 cm⁻¹ arises assigned to external and internal silanol groups formed during dealumination treatment. For the spectra of MCM-41, a sharp silanol band⁵⁹ appears at 3747 cm⁻¹ and a broad signal of associated OH groups extends down to 3400 cm⁻¹.

Characterization of the acid sites was performed by studying gas phase adsorption of pyridine on the solids activated *in situ* at 350°C. Figure 3B presents the IR spectra of the species remaining after desorption at 150°C *in situ*. Two modes of pyridine interaction over the acid sites are observed. The band at 1545 cm⁻¹ is characteristic for pyridinium ions PyH⁺ formed over a Brønsted acid site and that at 1455 cm⁻¹ reveals coordinated pyridine (LPy) obtained over a Lewis acid site (Figure 3B). The amount of Brønsted (BAS) and Lewis (LAS) acid sites can be calculated from their integrated intensities using the following absorption coefficients³⁴ : $\epsilon_{(\text{PyH}^+)} = 1.8 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ and $\epsilon_{(\text{LPy})} = 1.5 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$.

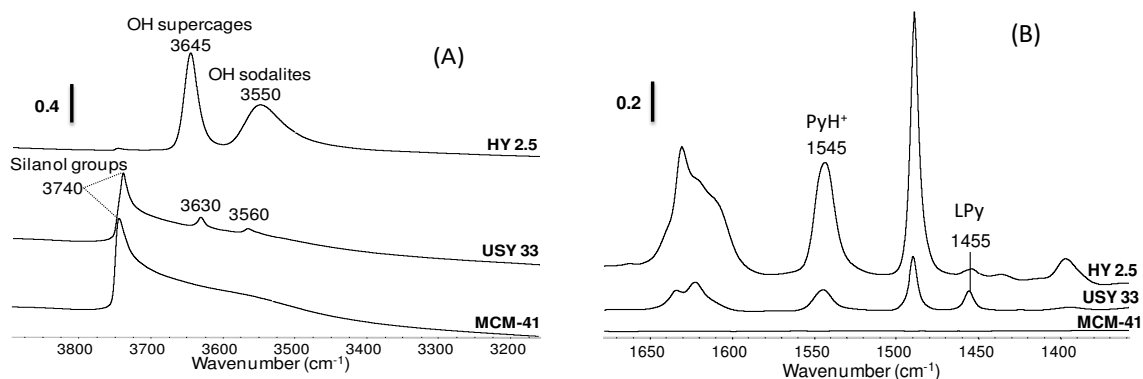


Figure 3 - (A) Region of $\nu(\text{OH})$ bands of the different adsorbents after treatment at 350°C; (B) IR spectra of the residual pyridine species after desorption at 150°C under secondary vacuum over the different solids.

Table 2 shows that the amount of BAS decreases on USY compared to HY2.5 in agreement with its lower amount of zeolitic OH groups. In addition, on USY, the amount of LAS strongly increases due to the presence of extraframework aluminic phase formed during dealumination treatment. Over MCM-41 that presents only weakly acidic silanol, no acid sites were evidenced by pyridine adsorption.

Table 2 - Amount of functional groups in the different materials

Adsorbents	Acid sites ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)		
	BAS	LAS	Total
HY2.5	1263	22	1285
USY33	98	61	159
MCM-41	0	0	0

^a molar absorption coefficients: $\varepsilon(\nu_{\text{OH supercage}}) = 7.5 \mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{58}$

^b molar absorption coefficients: $\varepsilon(\nu_{\text{OH sodalite}}) = 5.6 \mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{58}$

3.2.2 IR-ATR study of liquid pyridine adsorption over the solids

3.2.2.1 IR-ATR study of the solids

IR-ATR spectra of the thin films of zeolites and MCM-41 after deposition are shown in Figure 4. It has to be underlined that, in the case of IR analysis of self-supported oxidic wafer in transmission or diffusion modes, the structural vibration bands of the oxide solids make the zone below 1200 cm^{-1} almost completely opaque. By contrast, as shown in Figure 4, these bands present limited intensities in the IR-ATR spectra of thin films. This is obviously related to the very limited thickness of the solid film that is considered in the IR-ATR analysis. Nevertheless, structural bands are present between 850 and 750 cm^{-1} on zeolites and MCM-41, whose wavenumbers can be shifted during adsorption. This can lead to positive – negative bands on difference spectra. Caution has to be taken in the further for the interpretation of the bands appearing in this zone by pyridine or indole adsorption.

However, due to the limited thickness of samples that is analyzed (a few microns), all the IR bands as those of adsorbed species present a very weak intensity. Thus, in the present study, strong cautions have been taken to overcome this major difficulty, and to avoid artifacts that can hide the bands coming from adsorption. First, one can quote the importance of the stability of the water

amount of the purge in the sample compartment along all the experiment. In particular, IR bands of water are very intense in the region between 1400 and 1600 cm^{-1} , which can make difficult to discern the IR bands of adsorbed species.

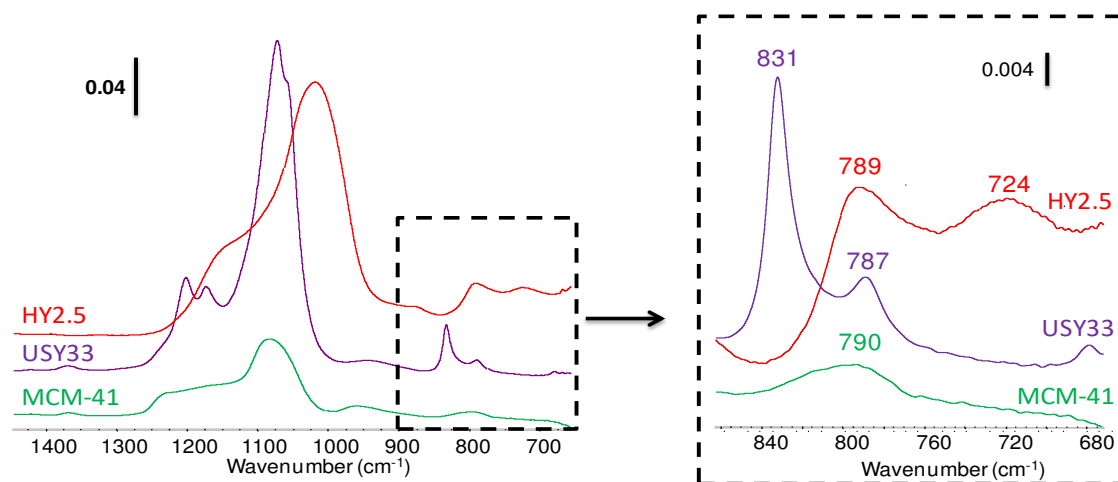


Figure 4 - IR-ATR spectra of the thin films of zeolites and MCM-41 as-deposited on the TRE crystal.

3.2.2.2 IR-ATR study of the pyridine – solid interaction

IR-ATR spectra for pyridine adsorption over the films of HY2.5, USY33 and MCM-41 are presented in Figure 5. The figure compares the spectra of (1) steady-state adsorption of liquid pyridine on the solid film (solid line), (2) the remaining pyridine adsorbed after flushing the solid film with n-hexane for removing the weakly or non-adsorbed species (dashed line), and (3) the solution of pyridine into n-hexane (dotted line). The presented spectra are difference spectra that are obtained: by subtracting, the spectrum of n-hexane over the solid after adsorption for spectra (1); by subtracting the spectrum of n-hexane after flushing the solid for spectra (2), by subtracting the spectrum of n-hexane for spectra (3).

Over HY2.5 and USY33 zeolite (Figure 5-A and B), we can observe a high increase in the intensity of the pyridine bands after adsorption which indicates an accumulation of the pyridine molecules on the solid film, and confirms the adsorption phenomena. Over MCM-41 film, the pyridine adsorption

is limited as indicated by the small intensity of the bands after adsorption. For the three solids, the spectra show the development of new bands compared to those of the pyridine in the liquid phase.

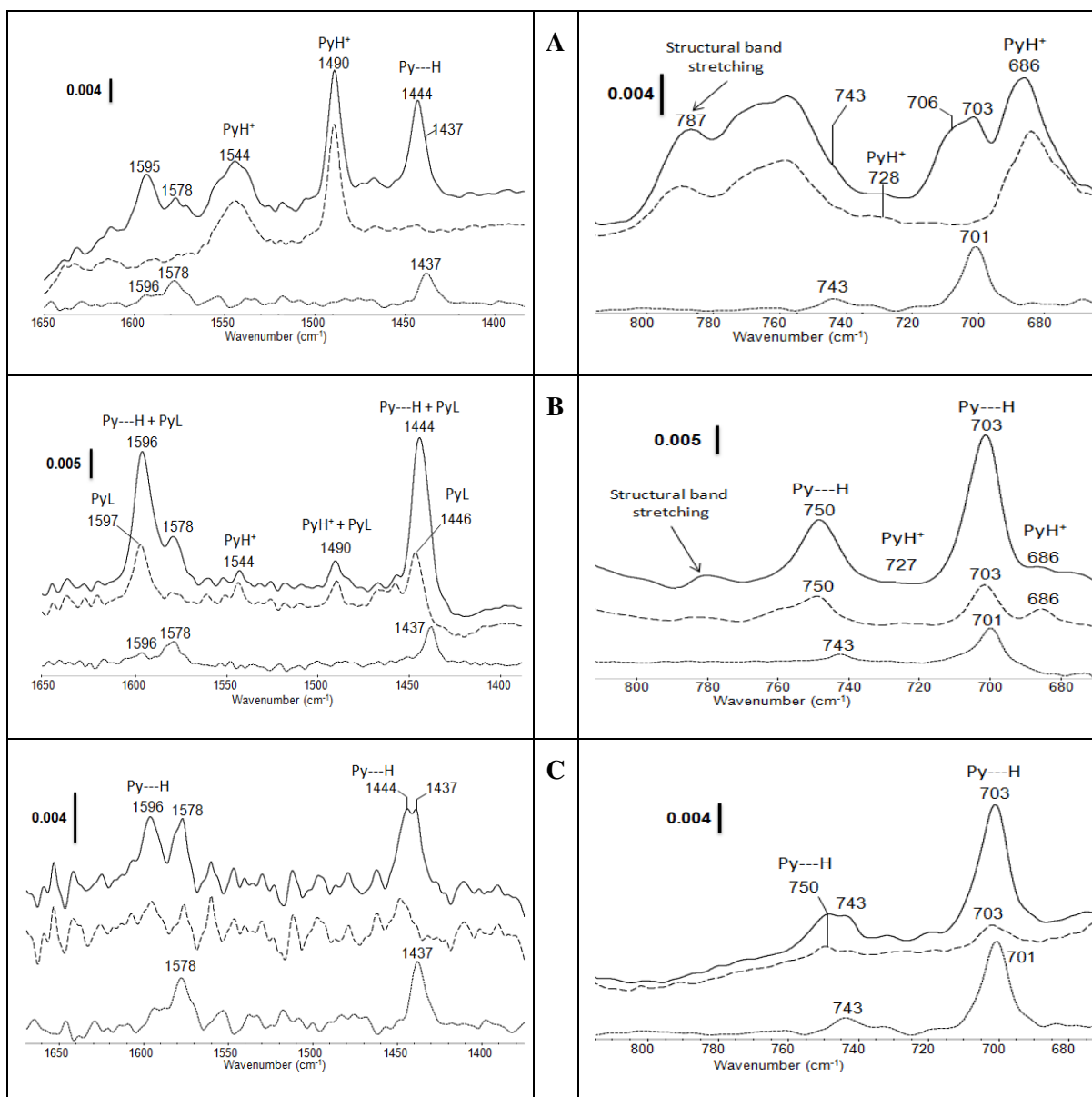


Figure 5- IR-ATR spectra of the pyridine adsorption over films of (A) HY2.5, (B) USY33 and (C) MCM-41 in the high frequencies region (left hand side) and low frequencies region (right hand side). The solid line is the steady state adsorption of the pyridine solution; the dashed line is the spectra obtained after desorption of the weakly adsorbed species by passing a flow of hexane at 25°C and the dotted line refers to liquid pyridine spectra.

High wavenumber zone analysis (1650-1400 cm⁻¹)

First the IR-ATR spectra were analyzed in the high wavenumber zone i.e. 1650-1400 cm⁻¹ zone. The spectra of pyridine on HY2.5 zeolite present bands at 1544 and 1490 cm⁻¹ related to pyridinium ions formed over BAS. These bands remain after flushing with the solvent confirming that they correspond to strongly adsorbed species. Bands at 1595 and 1444 cm⁻¹ are attributed to the H-bonded pyridine molecules^{58,60}. Both bands are no more present after desorption with the solvent flow. Intense bands of liquid phase pyridine are also formed under flow conditions (1578 and 1437 cm⁻¹). As expected, these bands are eliminated by hexane flushing.

Adsorption results obtained over USY33 are shown in Figure 5-B. The band at 1544 cm⁻¹ is attributed to pyridinium ions formed over BAS. Note that the intensity of this band is weaker than on HY2.5 in agreement with the lower amount of BAS of USY33. Bands at 1600 and 1578 cm⁻¹ indicates the presence of LAS on this partially dealuminated zeolites. This assignment is confirmed by the stability of these species under hexane flow. In addition, pyridine interacting with silanol groups (1597 and 1444 cm⁻¹) and liquid phase pyridine (1578 and 1437 cm⁻¹) are detected. As expected these bands are easily eliminated by flushing under hexane flow.

Over MCM-41 film, as previously mentioned, pyridine bands present very weak intensity. The spectra mainly present liquid pyridine bands at 1578 and 1437 cm⁻¹. Only two bands at 1597 and 1444 cm⁻¹ indicates the formation of pyridine H-bonded species.

The nature acidic sites of the solids detected by pyridine under liquid phase are in good agreement with those obtained with pyridine in gas phase. The question that arises now is about the quantitative assessment of the acidic sites by IR-ATR. Due to the absence of accurate knowledge of the volume of solids probed by ATR signal, only a comparison of the ratio between H-bonded pyridine and pyridinium species detected in gas phase and in liquid phase over the various solids can be done. The ratios of the areas of the bands located at 1597 and 1544 cm⁻¹ were compared for pyridine adsorption performed in the gas-solid conditions in the IR transmission set up (areas

measured after pyridine evacuation at 150°C) (Figure 3) and performed in the liquid-solid with IR-ATR set up (areas measured under hexane flow) (Figure 5). Note that the noise widespread across the IR-ATR spectra avoids accurate measurement of the band area. The ratios reach the values of 4.0 (gas experiment) and 4.2 (liquid experiment) over USY33. A good agreement between gas and liquid phase characterization of the acidic properties of appears.

Rivera et al.²⁷ reported a similar pattern for pyridine adsorption in the liquid phase on silica, which allowed observing mainly the characteristic bands of pyridine liquid. It has to be noted that they report the appearance of one weak band at 1492 cm⁻¹ attributed to pyridinium ions, indicating the presence of highly acidic sites. This suggests some Al contamination in the studied silica. These authors also highlighted the presence of noise in the spectra ascribed to water in the vapor phase that distorts the spectra between 1600 and 1400 cm⁻¹, which makes difficult to distinguish pyridine bands in this region.

Low wavenumber zone analysis (800-650 cm⁻¹)

One way to overcome the problem of the spectral noise induced by water in the purge vapor phase is the analysis of the zone from 650 to 800 cm⁻¹. Indeed, vapor water does not present any vibration-rotation bands in this zone and IR-ATR analysis allows analysis of this spectral zone for adsorbed species on oxides.

In the region of low-frequency (800 - 650 cm⁻¹), some solid structure bands are detected between 790 and 750 cm⁻¹ on HY2.5 that avoid accurate analysis of band formation in this zone for this solid. On HY2.5, bands appear during pyridine adsorption at 743, 728(w), 706(m), 703 and 686 (str) cm⁻¹. The band at 743 and 703 cm⁻¹ are related to the pyridine in liquid phase. The band at 706 cm⁻¹, that is easily eliminated by hexane flush, is attributed to H-bonded pyridine and finally the bands at 728 and 686 cm⁻¹ that are strongly adsorbed on HY2.5 could be assigned to pyridinium species.

As for USY33, in the region of low-frequency only a broad solid structure band at $\sim 780\text{ cm}^{-1}$ is noted. During pyridine adsorption, it can be observed bands at $750(\text{str})$, $727(\text{w})$, 703 , $686(\text{m})\text{ cm}^{-1}$ that after adsorption and desorption. The presence of intense bands at 703 and 750 cm^{-1} that are partially eliminated by flushing can be assigned to pyridine adsorbed over silanol groups. Additionally, the bands observed at 728 and at 686 cm^{-1} (Figure 5-B and its zoom in Figure 6) can be assigned to pyridinium species as in the spectra of HY2.5.

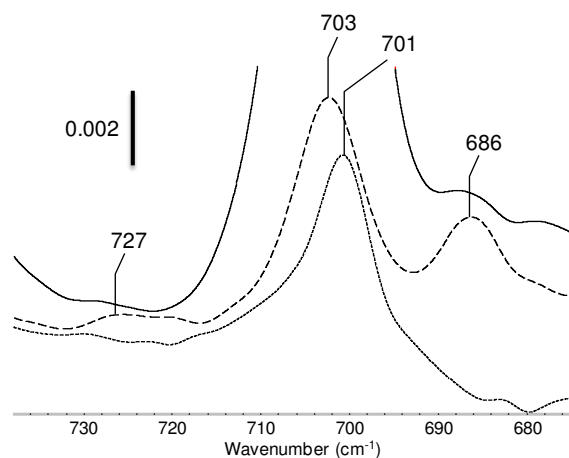


Figure 6 - IR-ATR spectra of pyridine adsorbed on USY33 and comparison with pure pyridine (zoom of the Figure 5B).

In agreement with what observed in the high frequency zone over MCM-41 film, the intensity of the pyridine bands are weak. They are observed at 750 , 743 , 703 cm^{-1} . Under hexane flow, these bands almost completely disappear except that at 750 and a fraction of that at 703 cm^{-1} indicating the formation of some H-bonded pyridine on the MCM-41 film.

In summary, good agreement between the acidic sites detected by pyridine adsorption under liquid phase and under gas phase is obtained. However, IR-ATR spectra obtained in the 1600 to 1400 cm^{-1} region, can be noisy due the presence of IR bands of water in the gas phase^{27,30}. The region of low frequency ($800 - 650\text{ cm}^{-1}$), where the gas phase water bands are not present, exhibits some intense bands⁶¹ that may provide interesting information about the pyridine adsorption mode in the liquid-

solid IR-ATR analysis. To go further, DFT calculation was performed in order to predict expected frequencies according to the mode of interaction of pyridine with the surface.

3.2.3 Theoretical assessment of the pyridine adsorption.

Most of the IR studies using pyridine for probing acidic properties of solids focus on the region comprised between 1400 and 1700 cm^{-1} . According to Wilson's vibrational mode classification described for the benzene⁶², pyridine vibrational modes appearing in this region frequency zone are called ν_{8a} , ν_{8b} , ν_{19a} and ν_{19b} , and correspond to in-plane atomic displacements as it shown in Figure 7. Our work points out the interest of accurately analyzing also the vibrational zone comprised between 800 and 600 cm^{-1} for understanding the interaction between liquid pyridine and the solids. Within the low-frequency range, ν_{10b} and ν_{11} modes are two characteristic signals of pyridine that correspond to out-of-plane motions (Figure 7).

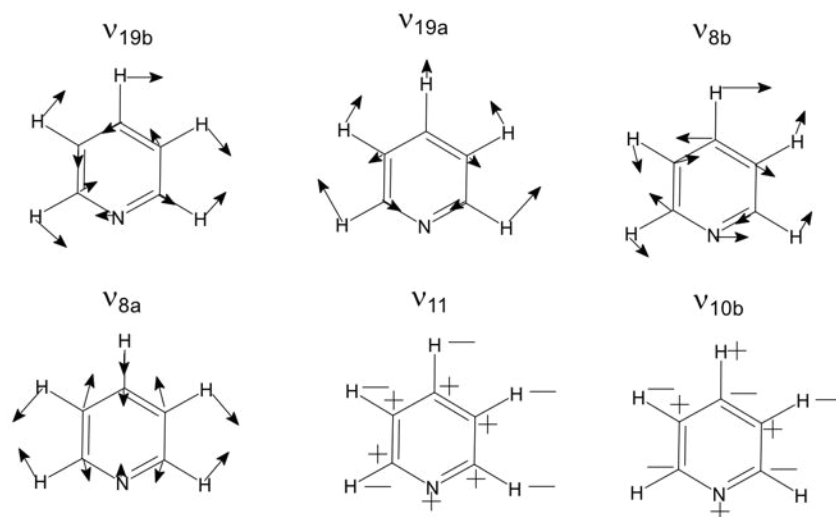


Figure 7 - Atomic displacements for the commonly studied vibrational modes of pyridine.

Table 3 - Comparison between the predicted vibrational frequencies of the pyridine and over silanol groups and Brønsted acid sites, with the experimental values obtained in IR-ATR

Vibrational mode*	Pyridine frequencies (cm ⁻¹)							
	Gas phase		Silanol group			Brønsted site		
	This work (Calc.)	Other [†] (Calc.) ³³	This work (Calc.)	Other [†] (Calc.) ³³	This work (IR-ATR)	This work (Calc.)	Other [†] (Calc.) ³³	This work (IR-ATR)
8a	1587	1595	1595	1612	1597	1634	1634	-
8b	1574	1591	1573	1591	1578	1621	1669	-
19b	1432	1445	1437	1464	1444	1547	1563	1544
19a	1472	1486	1475	1487	1485	1485	1486	1490
11	742	-	745	-	750	721	-	728
10b	699	-	706	-	703	686	-	680

*Wilson's numbers for the vibrational modes of the benzene ring. [†] Theoretical data from other work, calculated for the pyridine interaction on a Brønsted acid site in a 12T_{OH} zeolite cluster using the *B3LYP/6-31G(d,p)*, as reported in reference³³.

Table 3 gathers the frequencies in the high-wavenumber and low-wavenumber zones calculated by DFT method for the various modes of pyridine vibration for gas (liquid), H-bonded and protonated pyridine. Table 3 also compares the frequencies calculated in the present work to calculated values presented in the literature³³ to the experimental values obtained in the present work.

As a general manner, a good agreement appears between calculated frequencies for pyridine in the gas phase and adsorbed on the various sites by the various authors considering that the calculation methods are somewhat different. The calculations show that H-bonding leads to limited changes of wavenumbers compared to pure pyridine. This is in agreement with the fact that interaction of pyridine on silanol is characteristic of a physisorption, and the distance between the adsorbate and the H atom of the silanol group is 2.03Å.

The vibrational frequency shifting predicted for pyridine on silanol groups, are in good agreement with the values experimentally obtained. For this kind of physical interaction, the characteristic vibrations of the pyridine atoms are very similar to those observed for pyridine in gas phase.

Only when the interaction is strong enough, a chemisorbed complex of pyridine on a Brønsted site, some changes are appreciable in the motions of the pyridine atoms^{32,33}. This changes could explain the observed shifting which are characteristic of the ion-pair H-bonded complexes described in the literature^{31,33}. For the interactions of pyridine on the Brønsted sites, the predicted shiftings of the vibrational modes are well replicated, but for the ν_{8b} and ν_{19b} , the calculated values are slightly high as compared to the experimental data, respectively³³. The computed values obtained in this work are more realistic than those obtained for the 12T_{OH} size cluster³³, taking into account that the adsorption was carried out on a Brønsted acid site located in the pore mouth of a 193-atom mordenite.

Analyzing the region of low-frequency (800 – 650 cm^{-1}), two intense bands are observed: ν_{10b} and ν_{11} , which correspond to out-of-plane vibrations. For the ν_{10b} and ν_{11} modes over silanol, a small shift is observed, meanwhile, for interactions in Brønsted site, Characteristic bands at 680 and 728 cm^{-1} of pyridinium species is described⁶¹. This observed shifting which is particular of pyridine chemisorbed on Brønsted sites could be helpful for assessing the analysis of the liquid-solid IR-ATR acquired spectra in the region of low-frequency.

3.3 Indole adsorption

3.3.1 IR-ATR study of indole adsorption over the solids

Spectra of the pure indole and indole adsorbed over the HY2.5, USY33 and MCM-41 in the high and low frequencies regions are presented in Figure 8.

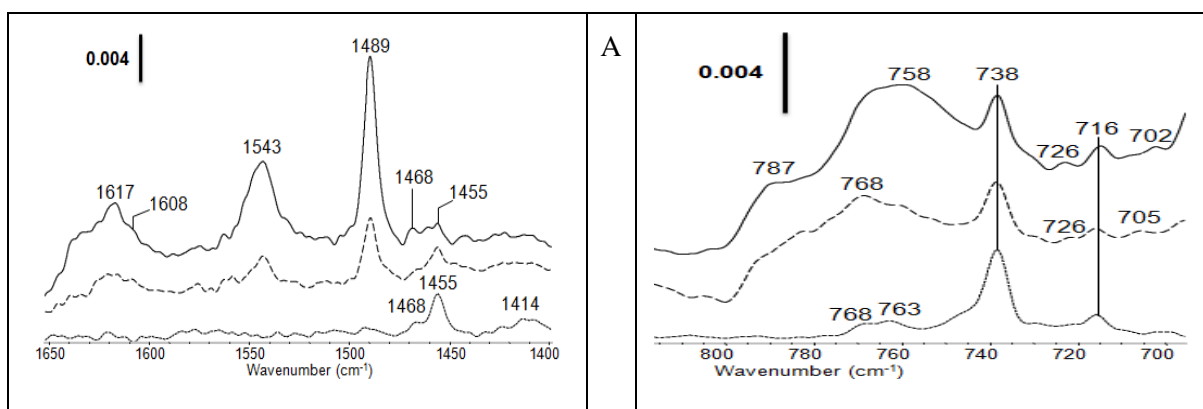
The IR-ATR spectrum of liquid indole (dashed lines) shows bands at 1455 and 1414 cm^{-1} in the high frequency zone and at 768, 763, 738 and 716 cm^{-1} is the low frequency zone. It has to be mentioned that the solution flowed over the ATR crystal contained indole diluted into hexane (0.5 wt.%). To obtain the indole spectrum, the bands of hexane has to be eliminated by subtracting the spectra of the pure hexane. Since pure hexane presents intense bands at 1468 and 728 cm^{-1} , the

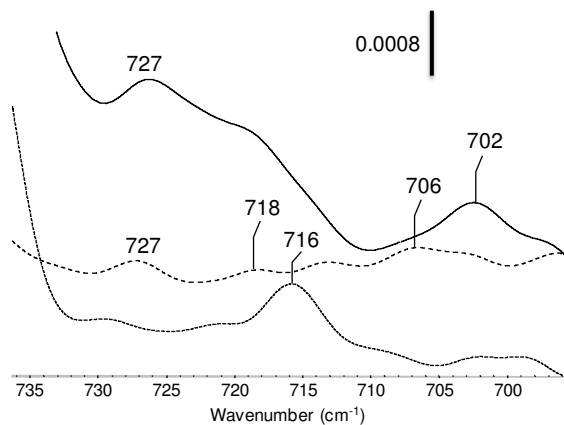
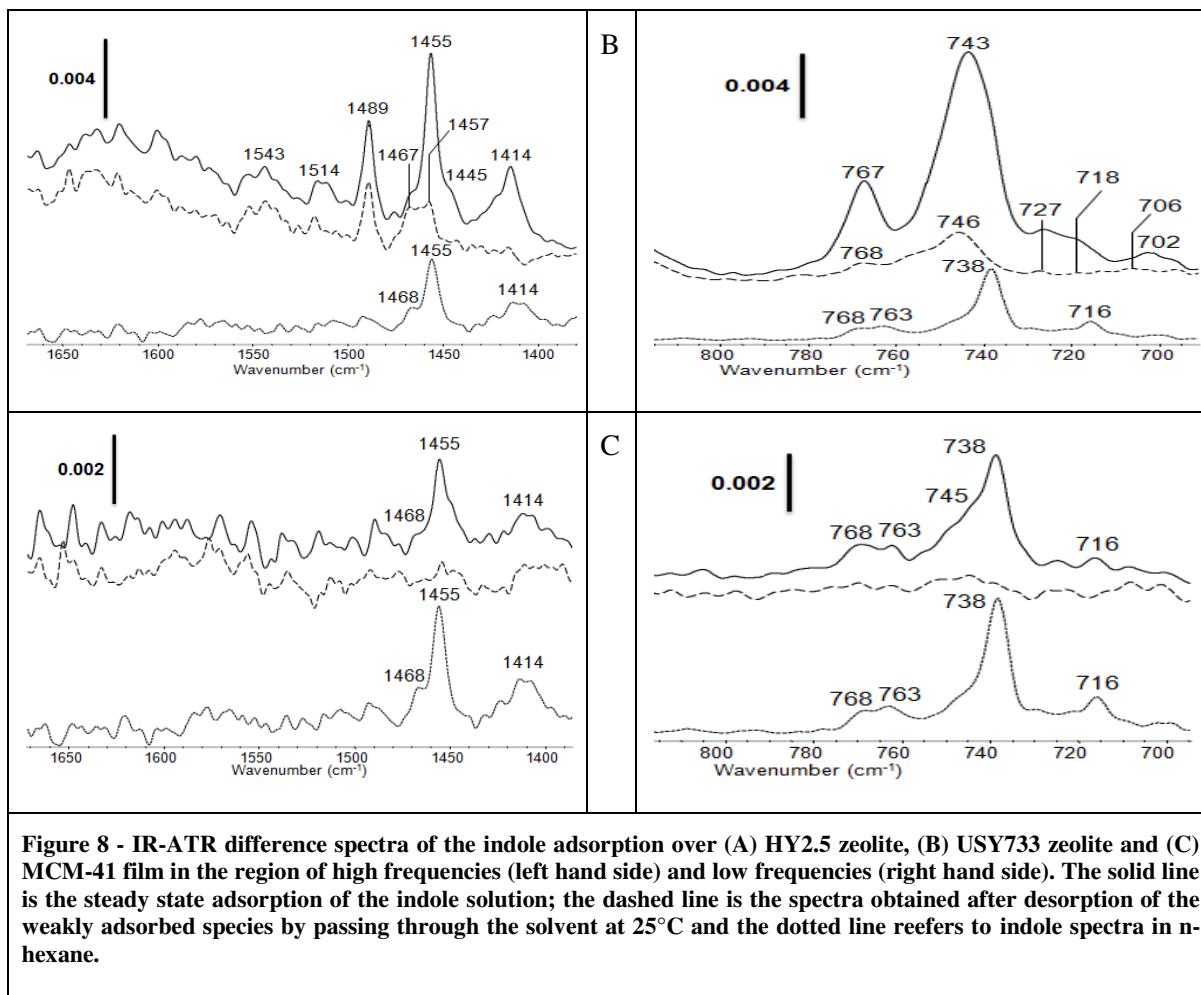
shoulders observed at these wavenumbers on the indole spectrum could correspond to hexane bands not completely eliminated from the spectrum of the solution. Thus, these two bands will not be considered in the discussion about the assignment of indole bands.

Over HY2.5 zeolite film (Figure 8-A), new bands appear at 1617, 1608, 1543, 1489 and 1455 cm^{-1} after indole adsorption. Even if the broad massif at 787-750 cm^{-1} that corresponds to frequency changes of the Si-O-Al bond vibrations due to indole adsorption on the zeolite, avoid a precise description of the indole band in this zone, one can quote that bands at ~758, 738, 716 and 702 cm^{-1} appears in the low frequency region. Most of these bands decreases but resists to a flush under Ar (dashed line).

Over USY33 zeolite film (Figure 8-B), bands at 1543, 1541, 1489, 1455 and 1414 cm^{-1} are detected. In the low-frequency zone, bands are noted at 767, 743, 716 and 702 cm^{-1} . Most of these bands were observed on HY2.5 spectra even if a different intensity. As previously, most of these bands decreases but resists to a flush under the solvent flow, except that at 1414 cm^{-1} (Figure 8-B and Figure 9).

Over MCM-41 film (Figure 8-B), bands at 1455 as well as 768, 763, 745, 738, and 716 cm^{-1} are observed. These bands are very close to those of liquid indole.





3.3.2 Theoretical assessment of the indole adsorption

To go further in the assignment of the IR spectra, DFT calculations of vibrational frequencies of indole in the gas phase or adsorbed on various sites were performed in the regions from 1650 to 1400 cm^{-1} and from 800 to 650 cm^{-1} . On acidic OH groups of a zeolite, indole can interact with the silanol group and with the zeolitic OH groups, as depicted in Figure 10. The H-bonded interaction involves an interaction between NH group of indole and O atoms of the zeolitic framework, as well as an interaction between SiOH group and carbon in α of the C5 cycle. In such a configuration, the distance between the H of the SiOH group and the α carbon is about 1.95 Å. The most stable configuration of protonated indole is obtained with the proton on the C3 carbon, as also obtained by Somers et al.⁵⁶.

The predicted vibrational frequencies (not scaled) for indole in the gas phase, in interaction with silanol groups or protonated on zeolitic OH groups were calculated and are shown in Table 4.

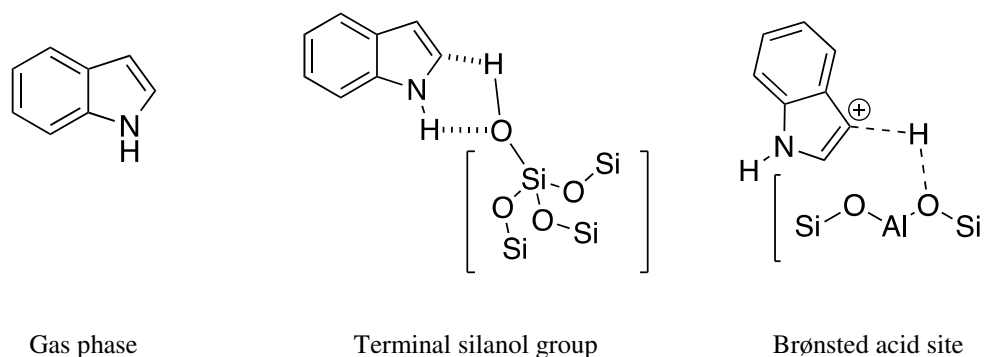


Figure 10 - The three evaluated configurations for the calculation of the vibrational frequencies for indole adsorption. In yellow the interacting atoms.

Table 4 - Comparison between the predicted vibrational frequencies of the indole in gas phase and over silanol groups and Brønsted acid sites, with the experimental values obtained in IR-ATR.

Vibrational modes	Indole frequencies (cm ⁻¹)					
	Gas phase	Liquid phase	Indole in the zeolite		Brønsted site*	
	This work (Calc.)	This work (IR-ATR)	This work (Calc.)	This work (IR-ATR)	This work (Calc.)	This work (IR-ATR)
In-Plane Quadrant and Semicircular Stretching of the rings	1613	-	1615	(1617)	1623,1600	1617,1608
	1575	-	1573	-	1554	1543
	1505	-	1496	1489	-	-
	1485	-	1482	(1489)	1468	1468
	1444	1455	1442	1445	1450	1455
	1416	1415	1411	1414	-	-
Out-of-plane vibrations of the rings and H atoms	757	768	774	767	768	768
	755	763	758	-	740	738/746
	731	738	745	743	717	716
	709	716	737	-	-	-
	-	-	-	-	700	705

*C3 protonated

For gas phase indole, calculations predicted several bands in the region of high frequencies at 1613, 1575, 1505, 1485, 1444 and 1416 cm⁻¹ that are attributed to in-plane vibrational modes of the 6 and 5-membered rings. In the region from 800 to 650 cm⁻¹, vibrational modes corresponding to out-of-plane motions are calculated with frequencies at 757, 755, 731 and 709 cm⁻¹.

As for indole H-bonded with silanol groups, the indole keeps the same atomic motions as in the gas phase and small shifts are predicted compared to gas phase frequencies. Table 4 shows that H-bonded indole should give rise to bands at 1615, 1573, 1496, 1482, 1442 and 1411 cm⁻¹ in the high frequency zone. Going to the low-frequency region, bands at 774, 758, 745 and 737 cm⁻¹ should be observed for indole interaction with the silanol group.

On the contrary, for indole interacting with a Brønsted acid site, as for pyridine, the calculations predict marked shiftings in the C-C stretching modes of the C5 and C6 cycles. This could be attributed to the appreciable change in the vibrational modes of the adsorbed molecule. Even, some

additional modes can be predicted over the protonated atom (C3). Hence, supplementary band at 1554 cm^{-1} corresponds to a C-C stretching vibrations of the protonated carbon (sp^3) of the indole rings. In the region of low-frequency, the theoretical calculation of indole on a Brønsted acid site have showed a new band at 700 cm^{-1} an out-of-plane motions of the hydrogen atoms of the C5 cycle.

Results of the predicted vibrational frequencies for indole in the gas phase, adsorbed on a silanol terminal group and a Brønsted site of a mordenite can be summarized as follows: (i) for interactions of indole with silanol groups small shiftings were obtained; (ii) for protonation of indole more important shifting are expected and new bands should appears.

Comparison between calculated and observed vibrational frequencies of indole

The gas phase spectrum of indole (not shown) presents bands at very similar wavenumbers than the computed ones. In the liquid indole spectrum obtained experimentally (Figure 8) only the bands presenting the highest intensity can be detected. This is due to several factors (i) the low amount of indole in the n-hexane mixture (0.5wt. %), (ii) the weak intensity of the bands obtained by IR-ATR spectra that explains the low signal-to-noise ratio of the spectra, the noise added by small amount of vapor water still presents. This makes the weaker bands difficult to detect. This will sure make more difficult the assignment of the bands of adsorbed indole.

The spectra of indole on HY2.5 present bands at 1617 , 1608 and 1543 cm^{-1} (Figure 8-A). From Table 4, these bands can be assigned to protonated indole species. Protonated indole species are also detected on USY33 with a band at 1543 cm^{-1} (Figure 8-B). The following band is less intense than the one over HY2.5 due to the lower amount of BAS over the dealuminated USY zeolite (Table 2). Note that the noisy spectra and the weaker amount of protonated indole explain the absence of band at 1543 cm^{-1} on USY33.

From Table 4, the bands detected at 1455 and 1468 cm^{-1} could also characterize protonated indole, but their assignment is more shaky. Indeed, the band at 1455 cm^{-1} can be both characteristic of

protonated indole and liquid phase indole, whereas the band at 1468 cm^{-1} can be assigned to protonated indole or can correspond to presence of residual hexane in the difference spectrum.

In the low wavenumber zone, a weak band at $702\text{-}706\text{ cm}^{-1}$ is detected both on HY2.5 and on USY33. This band is more clearly visible in the zoom presented Figure 9 that also shows its absence from pure liquid indole spectra. Table 4 shows that this band at $702\text{-}706\text{ cm}^{-1}$ corresponds to a new vibration characteristic of protonated indole. Other features are consistent with the protonation of indole on acidic OH groups of zeolite as the detection of bands at 767 , $746\text{-}738$, 716 cm^{-1} on USY33. However, these bands can be also assigned to other modes of adsorption of indole. Other bands at 1489 , 1414 and 743 cm^{-1} are detected on HY2.5 and USY33; these bands correspond mainly to H-bonded indole.

Over MCM-41 film (Figure 8-C), only the bands of liquid indole solution were present in presence of indole in the high frequency region. A small shoulder was observed in the low frequency region at 745 cm^{-1} attributed to weakly adsorbed indole molecules over silanol group. All bands disappear after passing the n-hexane flow, which confirm the weak interaction of indole with the solid film.

This IR-ATR study reveals that indole, a weakly basic compound, can be protonated on acidic Y zeolites as unambiguously evidenced by the formation of the bands at 1617 , 1608 , 1543 and 705 cm^{-1} . In this way, Laredo *et al.*⁶³ attempted to separate basic from weakly basic nitrogenates in a heavy oil fraction by using solid acids. The separation was not efficient and this was ascribed to a strong adsorption of the weakly basic compounds on the materials employed. In this way, the interaction of indole with Brønsted acid sites via the formation of an ion-pair complex is feasible, contrary to the suggested mechanism of dissociative adsorption⁶⁴. This interaction leads to an inhibitory effect explained in terms of a blockage of the Brønsted acid sites due to the adsorption of indole (or other weak nitrogenated compounds).

4. CONCLUSION

The pyridine and indole adsorptions over zeolites and silica were successfully studied via an *in situ* liquid-solid IR-ATR set up and theoretical approaches. The theoretical calculations of vibrational frequencies of pyridine adsorption were compared to experimental adsorption in gas and liquid phase. The exploring of the low frequency region was feasible in the IR-ATR system, giving the possibility to differentiate the adsorbed molecules from the molecules in the liquid solution. Therefore the use of IR-ATR cell, validated by pyridine adsorption results, can be successfully adapted to study the adsorption of low vapor pressure molecules in liquid phase (indole). Experimental results indicate the presence of new bands after the indole adsorption over the zeolites. These bands were assigned using DFT calculations, allowing the differentiation between the indole molecules in liquid phase, the indole molecules in interaction over a silanol group, and the protonated indole molecules. The findings of this work support the fact that weakly basic nitrogenates (indole) adsorb strongly on the acid sites of zeolites due to the possible formation of protonated species, and thus can be strong inhibitors of the activity of acidic catalysts.

Acknowledgements

We thank the Labex EMC3 and FEDER for the PhD grant of IK and for the financial support to the BIOCAR project. We also thank Yoann Levaque for helping in disassembling the IR-ATR setup. C.M. Celis-Cornejo thanks to Colciencias for his PhD grant. Authors thank to Ecopetrol S.A. for funding the present work through the project AC2-5211770. The gentle collaboration of the SC3 work team from the GUANE platform at UIS is also acknowledged. Víctor G. Baldovino-Medrano thanks VIE-UIS and Colciencias for funding.

5. REFERENCES

- (1) R. A. Santen, V.; Neurock, M. *Molecular Heterogeneous Catalysis: A Conceptual and Computational Approach*, Wiley-VCH Verlag.; 2006.
- (2) Prado, G. H. C.; Rao, Y.; de Klerk, A. Nitrogen Removal from Oil: A Review. *Energy & Fuels* **2017**, *31* (1), 14–36.
- (3) Argyle, M.; Bartholomew, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* **2015**, *5* (1), 145–269.
- (4) Celis-Cornejo, C. M.; Pérez-Martínez, D. J.; Orrego-Ruiz, J. A.; Baldovino-Medrano, V. G. Identification of Refractory Weakly Basic Nitrogen Compounds in a Deeply Hydrotreated Vacuum Gas Oil and Assessment of the Effect of Some Representative Species over the Performance of a Ni–MoS₂/Y-Zeolite–Alumina Catalyst in Phenanthrene Hydrocracking. *Energy & Fuels* **2018**, *32* (8), 8715–8726.
- (5) Minderhoud, J. K.; van Veen, J. A. R. First-Stage Hydrocracking: Process and Catalytic Aspects. *Fuel Processing Technology* **1993**, *35* (1–2), 87–110.
- (6) Fu, C. M.; Schaffer, A. M. Effect of Nitrogen Compounds on Cracking Catalysts. 8.
- (7) Pitt, W. R.; Parry, D. M.; Perry, B. G.; Groom, C. R. Heteroaromatic Rings of the Future. *Journal of Medicinal Chemistry* **2009**, *52* (9), 2952–2963.
- (8) Nishida, T.; Ida, H.; Kuninobu, Y.; Kanai, M. Regioselective Trifluoromethylation of N-Heteroaromatic Compounds Using Trifluoromethyldifluoroborane Activator. *Nature Communications* **2014**, *5* (1).
- (9) Obasi, L.; Oruma, U.; Al-Swaidan, I.; Ramasami, P.; Ezeorah, C.; Ochonogor, A.; Obasi, L. N.; Oruma, U. S.; Al-Swaidan, I. A.; Ramasami, P.; et al. Synthesis, Characterization and Antibacterial Studies of N-(Benzothiazol-2-Yl)-4-Chlorobenzenesulphonamide and Its Neodymium(III) and Thallium(III) Complexes. *Molecules* **2017**, *22* (2), 153.
- (10) Hédou, D.; Godeau, J.; Loaëc, N.; Meijer, L.; Fruit, C.; Besson, T.; Hédou, D.; Godeau, J.; Loaëc, N.; Meijer, L.; et al. Synthesis of Thiazolo[5,4-f]Quinazolin-9(8H)-Ones as Multi-Target Directed Ligands of Ser/Thr Kinases. *Molecules* **2016**, *21* (5), 578.
- (11) Altıntop, M.; Can, Ö.; Demir Özkay, Ü.; Kaplancıklı, Z.; Altıntop, M. D.; Can, Ö. D.; Demir Özkay, Ü.; Kaplancıklı, Z. A. Synthesis and Evaluation of New 1,3,4-Thiadiazole Derivatives as Antinociceptive Agents. *Molecules* **2016**, *21* (8), 1004.
- (12) Su, S.; Zhou, X.; Liao, G.; Qi, P.; Jin, L.; Su, S.; Zhou, X.; Liao, G.; Qi, P.; Jin, L. Synthesis and Antibacterial Evaluation of New Sulfone Derivatives Containing 2-Aroxymethyl-1,3,4-Oxadiazole/Thiadiazole Moiety. *Molecules* **2016**, *22* (1), 64.
- (13) Gopal, D. V.; Srinivas, B.; Durgakumari, V.; Subrahmanyam, M. Vapor-Phase Alkylation of Indole with Methanol over Zeolites. **2002**, 8.
- (14) Karthik, M.; Tripathi, A.; Gupta, N.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. Zeolite Catalyzed Electrophilic Substitution Reaction of Indoles with Aldehydes: Synthesis of Bis(Indolyl)Methanes. *Catalysis Communications* **2004**, *5* (7), 371–375.
- (15) Adamski, G.; Dyrek, K.; Kotarba, A.; Sojka, Z.; Sayag, C.; Djéga-Mariadassou, G. Kinetic Model of Indole HDN over Molybdenum Carbide: Influence of Potassium on Early and Late Denitrogenation Pathways. *Catalysis Today* **2004**, *90* (1–2), 115–119.

- (16) Dufresne, P.; Quesada, A.; Mignard, S. Influence of Nitrogen Feed Content On The Performances of A Zeolite Hydrocracking Catalyst. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, 1989; Vol. 53, pp 301–315.
- (17) Kobayashi, M.; Togawa, S.; Ishida, K. Effects of Small Amounts of Nitrogen Compounds in Feedstock on Performance of Hydrocracking Catalyst. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2007**, *50* (1), 44–52.
- (18) Sau, M.; Basak, K.; Manna, U.; Santra, M.; Verma, R. P. Effects of Organic Nitrogen Compounds on Hydrotreating and Hydrocracking Reactions. *Catalysis Today* **2005**, *109* (1–4), 112–119.
- (19) Barbosa, F. A.; Santos, A. C. B. dos; Silva, M. I. P. da; Stumbo, A. M. Resistance to Poisoning by Nitrogen Compounds of NiMo/Al-MCM-41 Hydrocracking Catalysts. *Catalysis Today* **2004**, *98* (1–2), 109–113.
- (20) Furimsky, E.; Massoth, F. E. Deactivation of Hydroprocessing Catalysts. *Catalysis Today* **1999**, 115.
- (21) Zhao, X.; Jia, Y.; Li, J.; Dong, R.; Zhang, J.; Ma, C.; Wang, H.; Rui, Y.; Jiang, X. Indole Derivative-Capped Gold Nanoparticles as an Effective Bactericide in Vivo. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (35), 29398–29406.
- (22) Roomi, M. W.; MacDonald, S. F. Reductive C-Alkylation. II. *Canadian Journal of Chemistry* **1970**, *48* (1), 139–143.
- (23) Thibault-Starzyk, F.; Maugé, Françoise. Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts; 2012; pp 1–48.
- (24) Ryczkowski, J. IR Spectroscopy in Catalysis. *Catalysis Today* **2001**, *68* (4), 263–381.
- (25) Meulen, Pa.; Mann, R. F. The Vapor Pressure of Pyridine. *Journal of the American Chemical Society* **1931**, *53*(2), 451–453.
- (26) Andanson, J.-M.; Baiker, A. Exploring Catalytic Solid/Liquid Interfaces by in Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (12), 4571.
- (27) Rivera, D.; Harris, J. M. In Situ Studies of Pyridine Adsorption to Bare and Cyano-Derivatized Silica Sol–Gel Films Using Attenuated-Total-Internal-Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Langmuir* **2001**, *17* (18), 5527–5536.
- (28) Davantès, A.; Costa, D.; Sallman, B.; Rakshit, S.; Lefèvre, G. Surface Polymerization of Mo(VI) and W(VI) Anions on Hematite Revealed by in Situ Infrared Spectroscopy and DFT+U Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (1), 324–332.
- (29) Mudunkotuwa, I. A.; Minshid, A. A.; Grassian, V. H. ATR-FTIR Spectroscopy as a Tool to Probe Surface Adsorption on Nanoparticles at the Liquid–Solid Interface in Environmentally and Biologically Relevant Media. *The Analyst* **2014**, *139* (5), 870–881.
- (30) Panella, B.; Vargas, A.; Ferri, D.; Baiker, A. Chemical Availability and Reactivity of Functional Groups Grafted to Magnetic Nanoparticles Monitored In Situ by ATR-IR Spectroscopy. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (18), 4316–4322.
- (31) Kubelkov, L.; Kotrla, J. H-Bonding and Interaction Energy of Acetonitrile Neutral and Pyridine Ion-Pair Surface Complexes in Zeolites of Various Acidity: FTIR and Ab Initio Study. 9.

- (32) Ferwerda, R.; van der Maas, J. H.; van Duijneveldt, F. B. Pyridine Adsorption onto Metal Oxides: An Ab Initio Study of Model Systems. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *104* (3), 319–328.
- (33) Castella Ventura, M.; Kassab, E.; Akacem, Y. Vibrational Analysis of Pyridine Adsorption on the Brønsted Acid Sites of Zeolites Based on Density Functional Cluster Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (48), 19045–19054.
- (34) Maache, M.; Janin, A.; Lavalley, J. C.; Benazzi, E. FT Infrared Study of Brønsted Acidity of H-Mordenites: Heterogeneity and Effect of Dealumination. *butterworth-heinemann* **1995**, 507–516.
- (35) Breysse, M.; Berhault, G.; Kasztelan, S.; Lacroix, M.; Maugé, F.; Perot, G. New Aspects of Catalytic Functions on Sulfide Catalysts. *Catalysis Today* **2001**, *66* (1), 15–22.
- (36) Healy, M. H.; Wefersi, K. Infrared Spectroscopy and Microcalorimetric Investigations of 6-6 and K Aluminas Using Basic Probe Molecules: Acetonitrile, Pyridine, 2,6-Lutidine, and n - Butylamine. 10.
- (37) Ballinger, T. H.; Yates, J. T. IR Spectroscopic Detection of Lewis Acid Sites on A1203 Using Adsorbed CO. Correlation with Al-OH Group Removal. 5.
- (38) Travert, A.; Dujardin, C.; Maugé, F.; Veilly, E.; Cristol, S.; Paul, J.-F.; Payen, E. CO Adsorption on CoMo and NiMo Sulfide Catalysts: A Combined IR and DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (3), 1261–1270.
- (39) Grün, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous MCM-41 Materials: Control of Porosity and Morphology. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27* (2–3), 207–216.
- (40) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C. H.; Ryoo, R. Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chemistry of Materials* **2000**, *12* (7), 1961–1968.
- (41) Yagil, G. The Proton Dissociation Constant of Pyrrole, Indole and Related Compounds. *Tetrahedron* **1967**, *23* (6), 2855–2861.
- (42) Hafner, J.; Benco, L.; Bučko, T. Acid-Based Catalysis in Zeolites Investigated by Density-Functional Methods. *Topics in Catalysis* **2006**, *37* (1), 41–54.
- (43) Barzetti, T.; Selli, E.; Moscotti, D.; Forni, L. Pyridine and Ammonia as Probes for FTIR Analysis of Solid Acid Catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92* (8), 1401.
- (44) Liu, C.; Tranca, I.; van Santen, R. A.; Hensen, E. J. M.; Pidko, E. A. Scaling Relations for Acidity and Reactivity of Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (42), 23520–23530.
- (45) Janda, A.; Vlasisavljevich, B.; Lin, L.-C.; Smit, B.; Bell, A. T. Effects of Zeolite Structural Confinement on Adsorption Thermodynamics and Reaction Kinetics for Monomolecular Cracking and Dehydrogenation of n -Butane. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (14), 4739–4756.
- (46) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initiomolecular Dynamics for Open-Shell Transition Metals. *Physical Review B* **1993**, *48* (17), 13115–13118.
- (47) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal–Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Physical Review B* **1994**, *49* (20), 14251–14269.

- (48) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science* **1996**, *6* (1), 15–50.
- (49) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (3), 1758–1775.
- (50) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (51) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (7), 1456–1465.
- (52) Rozanska, X.; van Santen, R. A.; Hutschka, F.; Hafner, J. A Periodic DFT Study of Intramolecular Isomerization Reactions of Toluene and Xylenes Catalyzed by Acidic Mordenite. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (31), 7655–7667.
- (53) Celis-Cornejo, C. M.; Mantilla, M. M. G.; Baldovino-Medrano, V. G.; Ramírez-Caballero, G. E. A Quantum Chemical Study for Exploring the Inhibitory Effect of Nitrogen Containing Species on the Adsorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons over a Bronsted Acid Site. *Journal of Physics: Conference Series* **2016**, *743*, 012010.
- (54) Demuth, T.; Hafner, J.; Benco, L.; Toulhoat, H. Structural and Acidic Properties of Mordenite. An Ab Initio Density-Functional Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (19), 4593–4607.
- (55) Bucko, T.; Benco, L.; Demuth, T.; Hafner, J. Ab Initio Density Functional Investigation of the (001) Surface of Mordenite. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117* (15), 7295–7305.
- (56) Somers, K. R. F.; Kryachko, E. S.; Ceulemans, A. Theoretical Study of Indole: Protonation, Indolyl Radical, Tautomers of Indole, and Its Interaction with Water. *Chemical Physics* **2004**, *301* (1), 61–79.
- (57) López-Fonseca, R.; Gutiérrez-Ortiz, J. I.; Gutiérrez-Ortiz, M. A.; González-Velasco, J. R. Dealuminated Y Zeolites for Destruction of Chlorinated Volatile Organic Compounds. *Journal of Catalysis* **2002**, *209* (1), 145–150.
- (58) Khabtou, S.; Chevreau, T.; Lavalley, J. C. Quantitative Infrared Study of the Distinct Acidic Hydroxyl Groups Contained in Modified Y Zeolites. *Microporous Materials* **1994**, *3* (1–2), 133–148.
- (59) Popov, A.; Kondratieva, E.; Mariey, L.; Goupil, J. M.; El Fallah, J.; Gilson, J.-P.; Travert, A.; Maugé, F. Bio-Oil Hydrodeoxygenation: Adsorption of Phenolic Compounds on Sulfided (Co)Mo Catalysts. *Journal of Catalysis* **2013**, *297*, 176–186.
- (60) Parker, L. M.; Bibby, D. M.; Burnst, G. R. Fourier-Transform Infrared Study of Pyridine Sorbed on Zeolite HY. *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS.* **1991**, *87*, 5.
- (61) SPINNER, E. Vibration-Spectral Band Assignments for the Pyridinium Ion: Pyridine Deuteriochloride and 1-Methylpyridinium Chloride. 4.
- (62) Wilson, E. B. The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule. *Physical Review* **1934**, *45* (10), 706–714.
- (63) Laredo, G. C.; Leyva, S.; Alvarez, R.; Mares, M. T.; Castillo, J.; Cano, J. L. Nitrogen Compounds Characterization in Atmospheric Gas Oil and Light Cycle Oil from a Blend of Mexican Crudes. **2002**, 10.

- (64) Larrubia, M. A.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Ramirez, J.; Busca, G. A FT-IR Study of the Adsorption of Indole, Carbazole, Benzothiophene, Dibenzothiophene and 4,6-Dibenzothiophene over Solid Adsorbents and Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2002**, 224 (1–2), 167–178.

Conclusion générale

Cette étude concerne l'adsorption sélective du phénol pour la purification de biocarburants 2G. L'objectif du travail était de proposer sur des bases raisonnées un adsorbent présentant à la fois de forte capacité d'adsorption du phénol, une bonne sélectivité notamment en présence de molécules aromatiques et une bonne aptitude à la régénération dans des conditions douces.

L'élimination du phénol présent dans différents mélanges d'hydrocarbures a été étudiée sur plusieurs familles d'adsorbants : des zéolithes HY avec différents rapports Si/Al, une zéolithe NaY, des solides majoritairement siliciques (SiO_2 amorphe, silice mésoporeuse (MCM-41, et silice-alumine amorphe (ASA)), alumine et charbon actif. L'adsorption du phénol a été étudiée en réacteur batch et en réacteur sous flux. La sélectivité de ces adsorbants vis-à-vis du phénol a été évaluée en ajoutant des teneurs en toluène variable. Ces résultats ont été comparés aux caractéristiques texturales, aux propriétés acides déterminés par spectroscopie IR, aux modes d'adsorption du phénol étudiés en condition phase liquide flux par spectroscopie IR-ATR, et aux géométries et énergies d'interaction déterminées par calculs théoriques (GCMC et DFT)

En absence de toluène, les résultats expérimentaux et théoriques de l'adsorption du phénol ont montré que sur les zéolithes Y et les solides siliciques ou aluminique, les micropores et les mésopores sont tous les deux impliqués dans l'adsorption du phénol, mais de différentes manières

1. Dans les micropores, le phénol se condense dans le volume microporeux des supercages mais ne pénètre pas dans les cavités sodalites. Les résultats expérimentaux et les calculs théoriques sont en bon accord et indiquent que 3 - 4 molécules de phénol sont présentes dans les supercages des zéolithes protonées. La nature du contre-cation peut affecter cette valeur. En effet, les performances d'adsorption de la zéolithe NaY sont diminuées en raison de l'encombrement stérique qui limite l'accessibilité au volume microporeux. Le nombre de molécules de phénol adsorbé par supercage est estimé à 2 pour la NaY.

2. dans les mésopores ; le phénol interagit avec la surface des mésopores. Ainsi, pour les solides à base de silice (qui ne présentent pas de micropores), l'adsorption du phénol est liée à la concentration des groupements silanol qui va dépendre de la densité de ces groupements et de la surface spécifique de l'oxyde. Sur l'alumine la quantité de phénol adsorbé est liée à la quantité des sites acides de surface

Il apparaît que la baisse de cristallinité des zéolithes H-USY (qui diminue la concentration en supercage zéolithique) est compensées par la création de silanols dans les mésopores puisque les quantités adsorbées sont similaires - 2.2 mmol de phénol/g d'adsorbant - quelque soit le rapport Si/Al des zéolithes. A noter toutefois que la zéolithe HY2.9 qui présente un ratio micropores/mésopores intermédiaires entre la zéolithe mère et les zéolithes USY présente une plus forte capacité d'adsorption - 2.6 mmol.g⁻¹. Les solides les plus performants en termes de capacité d'adsorption sont la zéolithe HY2.9 et la MCM-41.

L'ajout de 1 - 10 pds.% de toluène dans le mélange n'affecte pas significativement les capacités d'adsorption du phénol pour les HY (2.5 et 2.9), Al₂O₃ et MCM-41. Par contre sur la zéolithe NaY, la quantité adsorbée diminue de presque 50% en présence de 10 pds.% de toluène. L'effet de la nature du cation est expliqué par les calculs DFT d'énergie d'adsorption du toluène et du phénol sur protons et cation Na⁺ (une valeur moyenne de 110 kJ.mol⁻¹ pour l'interaction du toluène et de 98 kJ.mol⁻¹ dans le cas du phénol). En présence de quantité importante de toluène, la sélectivité vis-à-vis de l'adsorption du phénol des zéolithes H-USY et sur la MCM-41 est très fortement diminuée. Ceci s'explique par la grande quantité de groupements silanol présents dans ces solides qui ne sont pas suffisamment acides pour maintenir le phénol adsorbé dans de telles conditions et permettent un effet de solvation. En résumé, pour que le phénol soit adsorbé de manière sélective, la présence de groupements OH fortement acides en grande concentration est requises, comme c'est le cas pour les zéolithes HY2.5 et HY2.9.

En ce qui concerne la régénération, un adsorbant où les espèces phénoliques sont faiblement adsorbées se régénèrera plus facilement. Cette caractéristique est opposée à celle nécessaire pour atteindre une bonne sélectivité ! Le parallèle entre le % de régénérabilité et concentration en sites acides a été

validé par les résultats expérimentaux et les calculs DFT. Les espèces fortement adsorbées se forment à la fois sur les OH zéolithiques acides et les sites acides de Lewis. Les calculs montrent que dans une cage purement silicique le phénol est faiblement adsorbé ($E_{\text{int}} = -51 \text{ kJ.mol}^{-1}$), sur les OH acides de la zeolithes et sur les sites acides de Lewis (EFAL ou Al^{3+} de l'alumine) les énergies d'interaction sont de l'ordre de -90 et -154 kJ.mol^{-1} . Ces valeurs sont suffisamment élevées pour créer des espèces phénoliques fortement adsorbées, tels les phénolates sur alumine mis en évidence en IR-ATR.

Ainsi, la meilleure capacité de régénération est obtenue sur H-USY et MCM-41, c'est-à-dire les solides qui présentent une forte proportion de groupements silanols. Ces solides ont aussi une bonne capacité d'adsorption du phénol en mélange simple, mais une faible sélectivité en présence de toluène.

Sur Al_2O_3 qui présente une sélectivité très intéressante vis-à-vis du phénol en présence du toluène, les molécules de phénol forment des espèces phénolates très fortement liées, ce qui entraîne une faible capacité de régénération de cet adsorbant.

Le charbon actif, souvent considéré comme un solide de référence, présente des capacités d'adsorption du phénol élevées pour un mélange simple, mais doit être exclu en raison de sa très faible sélectivité envers le phénol dans les mélanges d'hydrocarbures plus complexes.

Le meilleur compromis entre une capacité d'adsorption du phénol élevée et sélective et un taux de régénération acceptable est obtenu pour la zéolite HY2.9 qui présentent des propriétés acides et texturales intermédiaires entre celles de la zéolithe mère HY2.5 et des zéolithes de la série USY. En effet, la zéolithe HY2.9 possède à la fois de groupements OH acides, des sites acides de Lewis (EFAL), et des groupements silanol une quantité intermédiaire, ainsi qu'un rapport entre volume microporeux / mésoporeux situé entre ces 2 séries.

Ce travail a aussi été l'occasion de développer au LCS, des études spectroscopiques des interfaces solide-liquide par spectroscopie IR-ATR. Nous avons ainsi pu caractériser de manière directe en conditions d'adsorption flux (*operando*) les modes d'adsorption du phénol. Un facteur (A_i/A_j) a été défini qui a permis de comparer directement, en fonction des conditions d'adsorption, et sur plusieurs cycles la sélectivité de différents adsorbants pour le phénol en présence de toluène.

Ce développement technologique en IR-ATR nous a aussi amené à étudier les modes d'interaction de molécules azotés. Cette dernière étude a montré le potentiel de la spectroscopie IR-ATR pour (i) l'étude des spectres dans la zone de bas nombre d'onde ($<800\text{ cm}^{-1}$), nous avons ainsi mis en évidence un mode de vibration de la pyridine protoné non répertorié, (ii) pour l'étude des molécules à très faible pression de vapeur qui peuvent ainsi être étudié en phase liquide. Nous avons pu ainsi montrer que l'indole se protonait sur des zeolites Y acides. Ces résultats confirment le fait que les composés azotés faiblement basiques comme l'indole peuvent exercer un effet inhibiteur sur les matériaux acides dans des réactions de type hydrocraquage. Ainsi, l'IR-ATR est une méthodologie qui va pouvoir être appliqué à de nombreux domaines de la catalyse et l'adsorption.

ANNEXE 1 :

LES SOURCES D'ÉNERGIES
HISTORIQUE ET ÉTAT D'ART

1. HISTORIQUE

L'évolution de nos sociétés humaines est très étroitement liée à la découverte d'énergie. Vers 400000 avant J.C., nos ancêtres apprennent à créer du feu. Le bois et la biomasse constituent, depuis cette époque, une source d'énergie vitale pour l'homme qui lui a servi à se chauffer, s'éclairer, faire cuire sa nourriture et éloigner les bêtes sauvages des habitats¹. Vers 3000 ans avant J.C. une autre source d'énergie est devenue l'alliée des hommes: la force du vent. Les hommes de cette époque ont construit les premiers bateaux à voile, permettant des échanges maritimes de plus en plus lointains et la découverte de nouveaux horizons. Il a fallu attendre jusqu'à 200 ans avant J.C. pour que les premiers moulins à vent apparaissent en Perse. Ensuite de l'Antiquité et jusqu'au XIX^e siècle, la biomasse réapparaît sur le plan énergétique et le charbon de bois satisfaisait 95% de la consommation mondiale d'énergie². Mais à cause de son utilisation massive, cette ressource commence à s'épuiser dans certaines régions, ce qui a conduit les hommes à se tourner vers une nouvelle source d'énergie : le charbon (bois fossilisé).

À la fin du XVIII^e siècle, le couple charbon-vapeur donne le coup d'envoi à la révolution industrielle. Il est alors devenu possible de faire fonctionner de nombreuses machines grâce à l'énergie disponible en plus grande quantité. Dès le début du XX^e siècle, l'utilisation du gaz, du pétrole et de l'électricité change radicalement le mode de vie des hommes. Des nouvelles machines ont été développées pour s'adapter à ces nouvelles sources d'énergies. Ensuite, pour des raisons environnementales et climatiques causés par l'utilisation de l'énergie fossile, l'homme s'est intéressé à la recherche de nouvelles sources d'énergies moins polluantes. L'innovation et la recherche se poursuivent. Les premières centrales nucléaires ouvrent dans les années 1950, alors que la radioactivité naturelle est découverte en 1896 sur des sels d'uranium par le physicien Henri Becquerel. À la même période, de grands barrages hydroélectriques sont construits dans plusieurs pays. Des solutions pour utiliser la chaleur des eaux en sous-sol pour le chauffage et la production d'électricité sont aussi développées. Dans les années à venir, la consommation mondiale d'énergie continuera à croître, alors que les énergies fossiles se raréfient. Les scénarios estiment une augmentation de 35% de la demande

énergétique mondiale dans les 20 ans à venir. En parallèle, l'exploitation des nouvelles sources d'énergies va se poursuivre pour répondre à nos besoins énergétiques croissants (Figure 1). Nous savons que nous devons compter à l'avenir sur un bouquet énergétique regroupant plusieurs sources d'énergies non renouvelables et renouvelables: fossiles, nucléaire, radioactive, éolien, solaire, géothermie, hydraulique, biomasse...

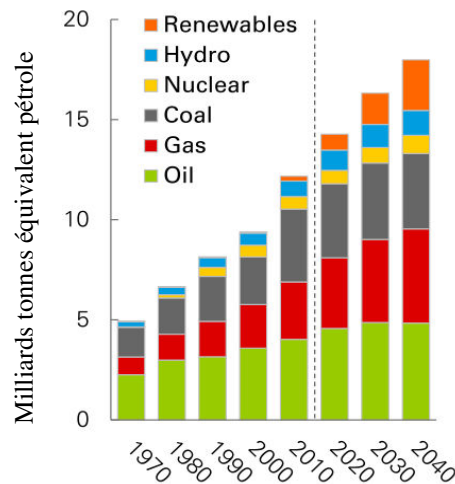


Figure 1 – Contribution des différentes sources d'énergie dans la demande mondiale en énergie (2018 BP energy outlook)³

2. SOURCES D'ÉNERGIES NON RENOUVELABLES

Une énergie non renouvelable est une source d'énergie qui se renouvelle moins vite qu'on ne la consomme à l'échelle humaine. Les sources d'énergies non renouvelables majoritairement utilisées peuvent être divisées en 2 grandes familles : Les énergies fossiles et les énergies fissiles. Actuellement elles contribuent à 85% de la part mondial en énergie⁴, cette contribution est amenée à descendre en dessous des 80% en 2040 pour être remplacée par des énergies renouvelables.

Les énergies fossiles sont produites à partir de la transformation de matières organiques fossilisées, nous pouvons citer dans cette famille le charbon, le gaz et le pétrole. Ces matières nécessitent des millions d'années pour se constituer et sont présentes en quantités limitées sur Terre. Depuis la révolution industrielle, l'utilisation massive des sources d'énergies fossiles (hydrocarbures) a permis le développement de nouveaux moyens dans le secteur de transport, de production et de chauffage...⁵ Les sources d'énergies fossiles sont aujourd'hui présentes partout dans notre quotidien. Leur combustion

dégage du dioxyde de carbone (CO₂) qui est le principal gaz à effet de serre, responsable du changement climatique^{6,7}.

2.1 Charbon

Le charbon est une roche organique sédimentaire, qui s'est formée grâce à l'enfouissement et la sédimentation de grandes quantités de bois et de débris végétaux, sur plusieurs millions d'années, lors de la période géologique du Carbonifère (de -350 à -290 millions d'années). Les gisements de charbon peuvent se situer près de la surface du sol, ou être enfouis à des kilomètres de profondeur. Les qualités de charbon dépendent des conditions de température et de pression, croissantes avec la profondeur, ainsi que de la durée de maturation. Ces conditions conduisent, par carbonisation, à la formation de charbons de plus en plus riches en carbone, au pouvoir calorifique de plus en plus élevé: La tourbe (50% à 55% de carbone) se forme en premier, puis se transforme en lignite, d'un aspect terreux, brun, ne contenant que 55 à 75% de carbone. Au cours des millions d'années qui suivent, sous l'effet de la température et de la pression, le lignite se transforme en houille (75 à 90% de carbone), puis enfin en anthracite (plus de 95%), plus dure et plus profonde, de couleur noire et brillante. A l'origine de la 1^{ère} révolution industrielle, le charbon reste aujourd'hui, au niveau mondial, la première source d'énergie utilisée pour produire de l'électricité (Figure 2). Les scénarios des années à venir prévoient un remplacement partiel de l'utilisation du charbon dans la production d'électricité par le gaz naturel et les sources d'énergies renouvelables³.

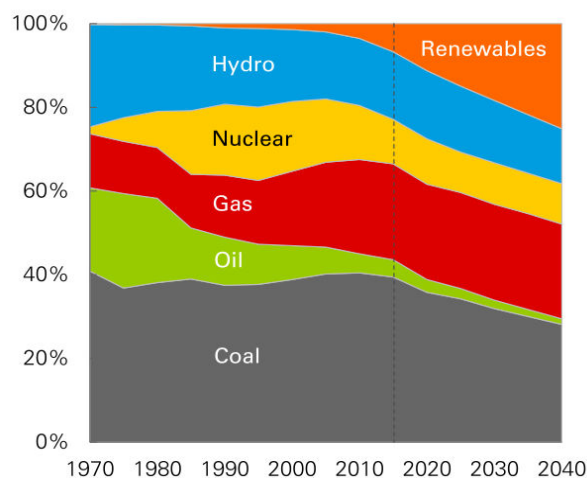


Figure 2 – Sources d'énergies pour produire l'électricité (2018 BP energy outlook)³

2.2 Gaz

Le gaz est un combustible fossile présent naturellement sous forme gazeuse dans les roches poreuses du sous-sol. Le gaz est composé principalement du méthane (CH_4) et peut contenir d'autres hydrocarbures comme: le propane (C_3H_8), le butane (C_4H_{10}), l'éthane (C_2H_6) et le pentane (C_5H_{12}). Le dioxyde de carbone, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène sulfuré sont souvent présents⁸.

Le gaz naturel est généré dans le sous-sol après la sédimentation sous pression de matière organique pendant plusieurs millions d'années. Sous l'effet de la pression et de la température, la matière organique se transforme d'abord en kérogène qui se décompose, lorsque la température augmente (entre 50 et 120°C), en gaz naturel et en pétrole. Ces 2 composants formés dans une roche imperméable constituent un gisement. Selon la profondeur et les types de gisements, le gaz peut être conventionnel ou non-conventionnel. A l'inverse des gaz conventionnels piégés dans un gisement facile d'accès, les gaz non-conventionnels sont difficiles à extraire car répartis dans une multitude de petits espaces⁹.

Le départ de l'industrie du gaz a commencé au XIX^e siècle où le gaz, principalement utilisé pour l'éclairage, était obtenu par gazéification du charbon. L'exploitation à grande échelle du gaz naturel présent dans le sous-sol est plus récente, elle a commencé en Amérique du Nord dans les années 1950. Le gaz naturel commence alors à susciter un intérêt mondial. Alors qu'en 1960 ses réserves et ressources, voire même sa production, étaient mal connues en dehors des États-Unis¹⁰, le gaz est devenu, 10 ans plus tard, une source d'énergie du premier ordre. Les crises pétrolières (1973 et 1978) ont ralenti la croissance sur la demande de gaz naturel mais la prospection sur les réserves de gaz poursuivent une trajectoire de croissance sensiblement plus rapide que celle de la demande mondiale. Au cours des deux dernières décennies, le rôle de gaz naturel a retrouvé un regain d'intérêt en raison de ses atouts en termes de protection de l'environnement et de souplesse d'utilisation.

Le gaz naturel possède de bonnes qualités, surtout environnementaux. Il se compose principalement de méthane et contient très peu d'impuretés qui sont éliminées lors des processus de traitement à l'extraction¹¹. Lorsqu'il est brûlé, le gaz naturel émet, par unité d'énergie produite, de faibles quantités

de CO₂, très peu de matières non-carbonées, et quasiment pas de cendres ni de particules (Tableau 1). Ces caractéristiques favorables ainsi que les réductions substantielles de coûts de son extraction et son transport lui ont permis de prendre une place importante parmi les sources d'énergie. En 2016, la part du gaz naturel représentait près de 23.8 % de la consommation d'énergie primaire¹².

2.3 Pétrole

Le pétrole est une huile minérale naturelle utilisée comme source d'énergie. Sa formation résulte de la décomposition extrêmement lente du plancton (débris végétaux et animaux), à l'abri de l'air, il y a des millions d'années. La roche-mère contenant la matière sédimentée s'enfouit jusqu'à atteindre des profondeurs de 4000 m. La température et la pression augmentant avec la profondeur, le pétrole se forme sous l'action de bactéries, puis sous l'effet des températures croissantes¹³. En fonction des conditions géologiques, d'autres composants peuvent se mélanger aux hydrocarbures, tels que le soufre, l'azote, l'oxygène, sous forme solide, liquide ou gazeuse ce qui peut changer l'apparence du pétrole brut d'un liquide clair à un produit quasiment solide et noir. Selon les gisements, les pétroles bruts sont plus ou moins liquides, denses et riches en soufre.

Découvert à la fin du XIX^e siècle, le pétrole constitue, aujourd'hui, la source d'énergie la plus utilisée pour satisfaire nos besoins énergétiques (33% en 2016)¹². Ses propriétés font qu'il est transformé en une très grande quantité de produits de notre quotidien (essence, kérosène, gasoil, plastiques, tissus synthétiques, films d'emballage, jouets...). Mais son utilisation comme celle de toutes les énergies fossiles entraîne de graves pollutions des sols, des rivières, des mers... La combustion accrue du pétrole, du gaz et du charbon émet de grandes quantités de gaz à effet de serre dans l'atmosphère^{14,15} (Tableau 1). La concentration de ces gaz entraîne un réchauffement de la Terre (+0.74°C depuis un siècle) avec pour conséquence des modifications du climat. De plus, les stocks de combustibles fossiles s'épuisent bien plus vite qu'ils ne se créent ce qui nous oblige à changer notre mode de production et de consommation en envisageant le fait que, dans quelques décennies, il faudra fonctionner avec moins de pétrole voire sans.

Tableau 1 – Comparaison des niveaux d'émissions entre les combustibles (pounds/ Milliards Btu)⁸

Polluant	Charbon	Gaz naturel	Pétrole
CO ₂	208000	117000	164000
CO	208	40	33
NO _x	457	92	448
SO _x	2591	1	1122
Particules	2744	7	84
Mercure	0.016	0	0.007

2.4 Énergie nucléaire

Il y a environ 100 ans que l'homme sait maîtriser et exploiter l'énergie très puissante de l'atome. L'énergie nucléaire est libérée par la transformation des noyaux atomiques radioactifs, lors d'une fission ou d'une fusion atomique.

L'énergie fissile résulte de la fission d'un noyau atomique. L'uranium est le seul isotope fissile naturel, les autres isotopes fissiles tels que le protactinium, le thorium, le neptunium... sont produits artificiellement. La fission spontanée est extrêmement rare. Le réacteur nucléaire permet de la provoquer, et de la multiplier en entretenant une réaction en chaîne. La fission de 1 gramme d'uranium 235 produit autant d'énergie thermique que la combustion de 1.6 tonne de fuel ou de 2.8 tonnes de charbon. Les noyaux radioactifs lourds proviennent des supernovae dont les débris se sont incorporés à la Terre lors de sa formation ce qui en fait une source d'énergie non renouvelable.

Actuellement, l'énergie nucléaire prend part à 6% de la production mondiale en énergie et elle est majoritairement utilisée pour la production de l'électricité (en 2016, 12% de l'électricité mondiale est produite par le nucléaire³).

La fusion atomique est un processus où deux noyaux atomiques légers s'assemblent pour former un noyau plus lourd. Cette réaction se passe naturellement dans les étoiles. Le projet de recherche ITER, en cours d'installation actuellement, groupe 35 pays et vise à développer l'utilisation des réactions de

fusion pour produire de l'électricité. Cette technologie ne sera vraisemblablement pas maîtrisée avant 50 à 100 ans.

2.5 Radioactivité

La radioactivité est un phénomène physique naturel au cours duquel certains noyaux atomiques instables, dits radioactifs, se désintègrent en dégageant une énergie de rayonnement très importante. Elle a été découverte par Henri Becquerel en 1896. Les atomes radioactifs sont présents dans les roches de l'écorce terrestre depuis la formation de la Terre. Leur désintégration procure l'énergie thermique au noyau terrestre, elle est aussi à l'origine de la lave en fusion sous la croûte terrestre, des volcans, ou de l'énergie géothermique.

Bien que l'uranium soit très abondant dans la nature, l'exploitation des gisements n'est pas toujours économiquement rentable. La teneur du minerai en uranium est très variable, il contient de 0.1 à 20% d'uranium par tonne. Une fois séparé du minerai, l'uranium à l'état naturel ne contient que très peu d'uranium fissile: il se compose à 99.3% d'uranium stable (^{238}U) et à 0.7% d'uranium fissile (^{235}U). C'est pourquoi l'uranium naturel doit être enrichi, pour porter le taux d'uranium 235 à 4 ou 5%. Les réserves connues sont d'environ 70 ans, à consommation constante, et sur la base des réacteurs actuels. Le développement des réacteurs permettrait de récupérer beaucoup plus d'énergie de l'uranium (^{238}U), ou d'exploiter le thorium, les réserves seraient alors suffisantes pour des milliers d'années ; Cependant il faut prévoir 40 ans de développements technologiques avant que cette technologie ne soit vraiment prête.

Malgré la quantité énorme d'énergie que l'utilisation de l'uranium peut apporter, cette source d'énergie n'est pas toujours socialement et/ou écologiquement acceptable. Une mine d'uranium produit de nombreux déchets ainsi que des rejets atmosphériques (gaz radon), des rejets liquides et solides posent un problème de stockage, contaminent l'environnement et présentent un risque pour les populations¹⁶.

3. SOURCES D'ÉNERGIES RENOUVELABLES

Une énergie est dite renouvelable lorsqu'elle provient de sources que la nature renouvelle en permanence. Elles sont inépuisables, mais en quantité limitée, à un endroit et en un instant donné¹. Les énergies renouvelables dérivent de 2 grandes sources naturelles: le Soleil et la Terre (qui dégage de la chaleur). Surnommées « énergies propres » ou « énergies vertes », leur exploitation engendre très peu de déchets et d'émissions polluantes. Les énergies renouvelables participent à la lutte contre l'effet de serre et les rejets de CO₂ dans l'atmosphère et facilitent la gestion raisonnée des ressources locales, ce qui explique la croissance de leur contribution dans la demande mondiale en énergie surtout comme alternatifs des sources d'énergies non renouvelables (de 7 à 12% entre 2000 et 2016)¹². Si nous revenons à la Figure 1 qui montre le pourcentage de la contribution des différentes sources d'énergies renouvelables et non renouvelables dans la consommation énergétique mondiale, nous remarquerons que l'énergie hydraulique n'est pas considérée comme une énergie renouvelable. L'augmentation de l'utilisation de la filière renouvelable est donc liée au développement des autres sources d'énergies présentant cet aspect comme les éoliennes, le solaire et la biomasse. Malgré les grands avantages de l'utilisation des sources d'énergies renouvelables, leur présence à l'échelle mondiale reste limitée à cause de leur pouvoir énergétique qui est beaucoup plus faible que celui des énergies non renouvelables¹. Il faut donc compter dans les années à venir sur une révolution technologique qui permettra d'améliorer le rendement énergétique de ces ressources.

3.1 Éolien

L'énergie éolienne provient de l'énergie cinétique du vent. La répartition inégale de l'énergie solaire à la surface du globe crée des différences de températures, qui créent des différences de pressions atmosphériques. L'air chaud monte, l'air froid descend, ce qui crée des déplacements horizontaux des masses d'air. L'énergie éolienne est renouvelable, et même inépuisable.

Les éoliennes (techniquement appelées aérogénérateurs), permettent la transformation de l'énergie cinétique du vent en électricité à l'aide d'un générateur. Les éoliennes ne produisent aucune pollution de l'air ou de l'eau sur leur site de production. En fin de vie, elles sont presque entièrement recyclables

et ne laisse pas de polluants sur leurs sites d'implantation. Certains leur reprochent d'être trop bruyantes (c'est vrai pour les anciens modèles) ou de porter atteinte au paysage.

L'énergie éolienne, représente une ressource énorme dont la part terrestre exploitable est estimée à $50 \cdot 10^{12}$ kWh/an¹⁴. La puissance récupérable par les aérogénérateurs modernes est de l'ordre de 500 W par m² balayés pour des vents de 15 m/s avec des productivités annuelles (dans des sites assez ventés) de 900 kWh/m² par an. Une grande partie des éoliennes se trouve « off-shore », en effet le vent souffle 5 fois plus fort en altitude qu'au sol et surtout plus régulièrement. Les éoliennes futures vont prendre de la hauteur. Les chercheurs réfléchissent actuellement aux moyens de capter ces vents puissants. En Alaska, une turbine placée dans un ballon gonflé à l'hélium sera mise en place pour capter les vents à plus de 300 mètres de haut¹⁷.

3.2 Solaire

L'énergie solaire provient des rayonnements du Soleil transmise à la Terre, elle correspond à $720 \cdot 10^{15}$ kWh/an. Notre Soleil apporte de l'énergie thermique et de l'énergie lumineuse, permettant la présence d'eau liquide et la photosynthèse des végétaux qui sont à l'origine de la vie sur Terre. L'énergie solaire est à l'origine de la plupart des énergies sur Terre (éolien, hydraulique, biomasse, fossiles...). C'est une source pratiquement infinie vu que nous estimons que notre Soleil va encore briller pendant 5 milliards d'années. Le rayonnement solaire direct permet de produire de l'énergie solaire thermique et de l'énergie solaire photovoltaïque.

L'énergie solaire thermique consiste à transformer le rayonnement solaire, à l'aide des capteurs spécialisés, en énergie thermique. Ce type d'utilisation peut être utilisé pour produire des applications à faibles températures jusqu'à 200°C (chauffe-eau) ou bien pour des applications nécessitant des températures plus élevées allant jusqu'à 1000°C (fours solaires à concentration, cheminées solaires et centrales thermodynamiques)¹⁸.

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité au sein de matériaux semi-conducteurs comme le silicium ou recouverts d'une mince couche métallique. Ces matériaux photosensibles ont la propriété de libérer leurs électrons, induisant ainsi un courant

électrique. A l'aide d'un onduleur, ce courant continu de micro-puissance sera transformé en courant alternatif pour être injecté dans le réseau ou stockée en batteries.

Par ses 2 formes, l'énergie solaire participe à 0.8% de la globalité de l'énergie renouvelable produite en 2010, avec les nouvelles technologies cette participation devrait augmenter jusqu'à 7.5% en 2040¹⁹.

3.3 Hydraulique

L'énergie hydraulique provient de l'énergie cinétique des courants et des chutes d'eau (fleuves, rivières, lacs). L'écoulement de l'eau des rivières et des fleuves résulte d'une part du cycle de l'eau (évaporation/pluie) et d'autre part de la gravité. Les centrales hydroélectriques permettent de transformer l'énergie cinétique de l'eau en mouvement en énergie électrique. C'est l'énergie renouvelable la plus mature et la plus développée avec 66% de contribution dans la somme les énergies renouvelables en 2016 et 7% de la consommation mondiale en énergie à la même année²⁰. L'énergie hydraulique est majoritairement utilisée pour répondre à nos besoins en électricité, elle occupe 19% de la production totale d'électricité dans le monde et 13% en France³. Cependant, tout le potentiel hydroélectrique mondial n'est pas encore exploité. Suivant la quantité de kW produite nous pouvons distinguer des installations hydrauliques de petite puissance (<10MW) et des installations hydrauliques de haute puissance (>10MW).

Une autre source de production d'énergie à partir de l'eau est la filière des énergies marines appelées aussi énergie des océans. Elle comprend le développement des technologies et la maîtrise et l'exploitation des flux d'énergies naturelles fournies par les mers et les océans. Elle regroupe : la houle, l'énergie des vagues, l'énergie des courants, l'énergie des marées et l'énergie thermique des mers (ETM) qui travaille sur le gradient thermique entre les couches d'eau de surface et celle des profondeurs.

3.4 Biomasse

La biomasse est constituée de la fraction biodégradable de produits, déchets et résidus agricoles, en plus des substances végétales et animales issues de la terre et de la mer. Dans le domaine de l'énergie, on désigne plus précisément par biomasse les matières organiques pouvant être transformées en

énergie. Elle se présente sous trois formes : solide (bois, copeaux, déchets organiques...), liquide (huiles végétales, alcool...), ou gazeuse (biogaz, gaz de synthèse)^{15,21}.

Dans le cas de la biomasse, le caractère renouvelable n'est réel que si l'on veille à la pérennité de la ressource ; Il faut donc éviter la surexploitation de la ressource (déforestation) ainsi que la dégradation des sols et de la biodiversité, veiller à limiter les émissions polluantes produites lors de la transformation de la biomasse (méthane produit lors de la transformation du biogaz) et éviter toute compétition avec d'autres usages de la biomasse (agriculture)²².

Jusqu'à la 1^{ère} révolution industrielle, l'énergie issue de la biomasse a été utilisée de façon intensive pour ensuite être remplacée par les énergies fossiles. Mais la lutte contre le changement climatique fait redécouvrir les avantages de cette énergie⁶. Actuellement, la biomasse peut être utilisée pour produire de la chaleur, de l'électricité (ou les deux en même temps par cogénération), ainsi que des biocarburants^{15,23,24}.

Références

- (1) Bal, J.-L.; Chabot, B. Les énergies renouvelables. État de l'art et perspectives de développement. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **2001**, 333 (12), 827–834.
- (2) Mignaux, L. L'énergie Au Fil Des Temps - DocSciences. 2014.
- (3) BP Energy Outlook 2018. **2018**, 125.
- (4) BP Energy Outlook 2017. **2017**, 104.
- (5) Simonetti, D. A.; Dumesic, J. A. Catalytic Strategies for Changing the Energy Content and Achieving C-C Coupling in Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons. *ChemSusChem* **2008**, 1 (8–9), 725–733.
- (6) Stöcker, M. Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass Using Porous Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (48), 9200–9211.
- (7) de Miguel Mercader, F.; Groeneveld, M. J.; Kersten, S. R. A.; Way, N. W. J.; Schaverien, C. J.; Hogendoorn, J. A. Production of Advanced Biofuels: Co-Processing of Upgraded Pyrolysis Oil in Standard Refinery Units. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 96 (1–2), 57–66.
- (8) Le, M. T. Le rôle des gaz conventionnels et non-conventionnels dans la transition énergétique en Asie. 329.
- (9) Bret-Rouzaut, N.; Favennec, J.-P. *Recherche et production du pétrole et du gaz: réserves, coûts, contrats*; Editions TECHNIP, 2010.
- (10) Rojey, A. *Gaz naturel (Le): De la production aux marchés*; Editions TECHNIP, 2013.
- (11) Chandra, V. *Fundamentals of Natural Gas: An International Perspective*; PennWell Books, 2006.
- (12) BP Statistical Review of World Energy 2016. **2016**, 48.
- (13) GDF. J'apprends l'énergie -Energies Non Renouvelables. 2013.
- (14) Multon, B.; Robin, G.; Ruellan, M.; Ahmed, H. B. Situation énergétique mondiale à l'aube du 3ème millénaire. Perspectives offertes par les ressources renouvelables. 15.
- (15) Serrano-Ruiz, J. C.; Dumesic, J. A. Catalytic Routes for the Conversion of Biomass into Liquid Hydrocarbon Transportation Fuels. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4 (1), 83–99.
- (16) Annamalai, S. K.; Arunachalam, K. D. Uranium (²³⁸U)-Induced ROS and Cell Cycle Perturbations, Antioxidant Responses and Erythrocyte Nuclear Abnormalities in the Freshwater Iridescent Shark Fish *Pangasius Sutchi*. *Aquatic Toxicology* **2017**, 186, 145–158.
- (17) Qu'est-ce qu'une énergie renouvelable ? <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/le-developpement-durable/qu-est-ce-qu-une-energie-renouvelable>.
- (18) Panwar, N. L.; Kaushik, S. C.; Kothari, S. Role of Renewable Energy Sources in Environmental Protection: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, 15 (3), 1513–1524.
- (19) Kralova, I.; Sjöblom, J. Biofuels–Renewable Energy Sources: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2010**, 31 (3), 409–425.
- (20) BP Statistical Review of World Energy 2017. **2017**, 52.
- (21) Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A. Catalytic Conversion of Biomass to Biofuels. *Green Chemistry* **2010**, 12 (9), 1493.
- (22) Klass, D. L. *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*; Elsevier, 1998.
- (23) Lange, J.-P. Lignocellulose Conversion: An Introduction to Chemistry, Process and Economics. *Biofuels, bioproducts and biorefining* **2007**, 1 (1), 39–48.
- (24) Chaudhary, R.; Dhepe, P. L. Solid Base Catalyzed Depolymerization of Lignin into Low Molecular Weight Products. *Green Chemistry* **2017**, 19 (3), 778–788.

ANNEXE 2 :

LES ISOTHERMES D'ADSORPTION
DU PHÉNOL

1. ISOTHERMES D'ADSORPTION DU PHÉNOL

1.1 Solutions et adsorbants

Cette partie concerne l'étude de la chaleur d'adsorption du phénol dans l'isooctane sur différents solides. Des solutions sont préparées contenant différentes concentrations massiques (entre 0.1 et 2.0 pds. %) de phénol dans l'isooctane et les tests d'adsorption sont réalisés à différentes températures (entre 5 et 50 °C). Une masse de 300 mg d'un solide déshydraté, à l'aide de la cellule adaptée (décrite dans Chapitre 2), est mélangée à 20 ml de la solution contenant le phénol dans un réacteur Batch. Un prélèvement est effectué après 12h à chaque température et les échantillons sont analysés par une chromatographie phase gaz.

Les adsorbants utilisés pour cette étude sont : la silice mésoporeuse (MCM-41), la zéolithe USY40 et la zéolithe HY2.5. Les propriétés de ces adsorbants ont été détaillées dans le Chapitre 5.

1.2 Résultats et discussions

1.2.1 Les isothermes d'adsorption

La variation de la quantité de phénol adsorbé en fonction de la concentration résiduelle du phénol dans l'isooctane pour les 3 solides est montrée dans la Figure 3. Les résultats obtenus sur la MCM-41 et la zéolithe USY40 montrent une diminution de la quantité de phénol adsorbé en fonction de la température. L'adsorption étant un phénomène exothermique, cette diminution est attendue. Les résultats montrent aussi une augmentation de la quantité de phénol adsorbé en fonction de l'augmentation de la concentration initiale du phénol dans le mélange. Même à des faibles teneurs initiales en phénol, l'adsorption n'est pas totale. Les capacités d'adsorption maximales, en présence de 1 pds. % de phénol, sont de 3.2 mol.Kg⁻¹ pour la MCM-41 et 2.2 mol.Kg⁻¹ pour la zéolithe USY40.

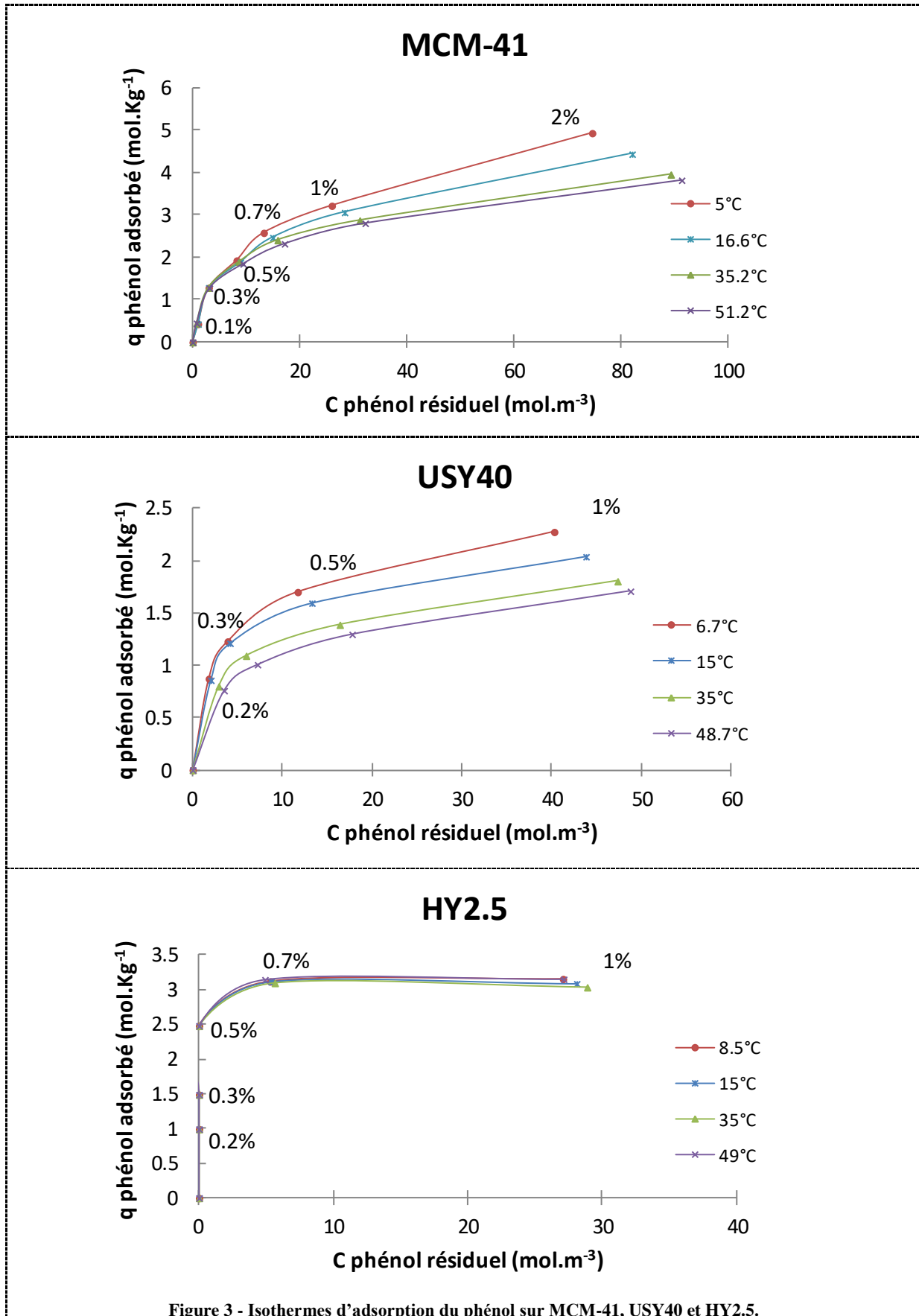


Figure 3 - Isothermes d'adsorption du phénol sur MCM-41, USY40 et HY2.5.

Sur la zéolithe HY2.5 les résultats montrent une tendance différente. L'adsorption n'est pas affectée par le changement de la température ; les quantités adsorbées sont similaires pour des températures allant de 8.5°C à 49 °C. Ceci peut être lié à une compensation de la diminution de la quantité adsorbée (due à l'élévation de la température) par une augmentation de la diffusion du phénol à l'intérieur des pores de la zéolithe. La capacité d'adsorption augmente en augmentant la concentration du phénol initiale dans le mélange, jusqu'à atteindre une valeur constante correspondant à 3.1 mol.Kg⁻¹, cette valeur est reportée par GCMC (à 2.9 mol.Kg⁻¹) comme étant la capacité maximale d'adsorption sur une zéolithe HY, elle correspond à 4 molécules de phénol par supercage. A faibles teneurs en phénol, les résultats obtenus sur la zéolithe HY2.5 montrent une adsorption totale du phénol. Cette capacité de réaliser une adsorption totale du phénol, qui n'est pas présente sur la MCM-41 et la zéolithe USY40, peut être liée à l'abondance des sites acides forts, qui créent une forte interaction du phénol dans la zéolithe HY2.5. Sur cette zéolithe le nombre des forts sites acides de Brønsted est calculé par adsorption de la pyridine, la valeur obtenue est de 1263 mol.Kg⁻¹. A noter que d'autres sites acides, moins forts, ne sont pas pris en compte lors de cette quantification, ceci explique les fait que l'adsorption est complète pour les faibles teneurs en phénol (jusqu'à 0.5 pds. %).

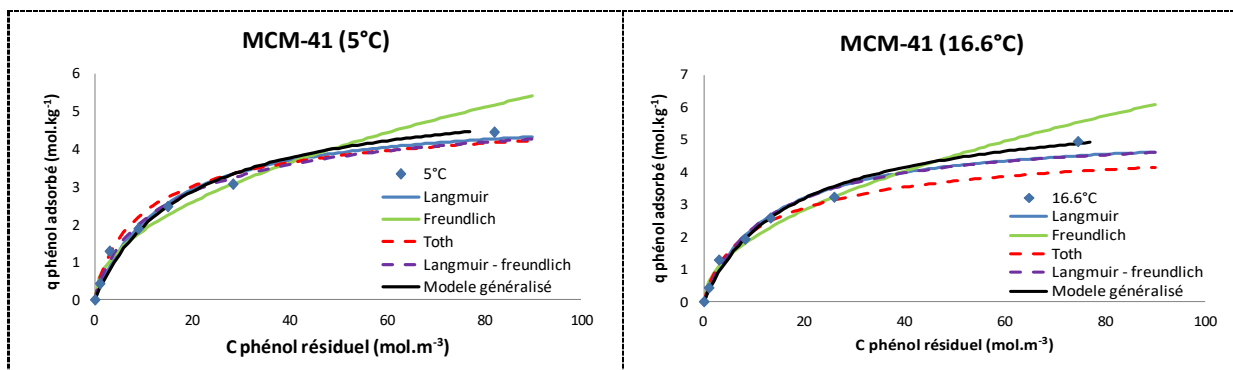
1.2.2 Les différents modèles de traitement des isothermes

Différents modèles ont été utilisés pour calculer la constante d'adsorption (k) ainsi que la chaleur d'adsorption (ΔH), dont :

- 1) Le modèle de Langmuir : $q = \frac{q_m \cdot C \cdot K}{(1 + KC)}$; où q représente la quantité de phénol adsorbée, q_m représente la quantité maximale de phénol adsorbé, C étant la concentration du phénol à l'équilibre dans le mélange et K la constante de l'interaction du phénol avec l'adsorbant.
- 2) Le modèle de Freundlich : $q = K \cdot C_e^{(1/n)}$; où q représente la quantité de phénol adsorbée, C_e étant la concentration du phénol à l'équilibre dans le mélange et K et n sont des constantes qui dépendent de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et de la température.

- 3) Le modèle de Toth : $q = \frac{q_m \cdot C}{\left(\frac{1}{K+C^m}\right)^{1/m}}$; où q représente la quantité de phénol adsorbée, q_m représente la quantité maximale de phénol adsorbé, C étant la concentration du phénol à l'équilibre dans le mélange, K la constante de Tóth et m et le modèle exposant de Tóth.
- 4) Le modèle de Langmuir - Freundlich : $q = \frac{q_m \cdot (K \cdot C_e)^m}{1+(K \cdot C_e)^m}$; où q représente la quantité de phénol adsorbée, q_m représente la quantité maximale de phénol adsorbé, C_e étant la concentration du phénol à l'équilibre dans le mélange, K est la constante d'équilibre et m le paramètre d'hétérogénéité qui varie entre 0 et 1.
- 5) Le modèle généralisé : $q = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1+(K \cdot C_e)^m}$; où q représente la quantité de phénol adsorbée, q_m représente la quantité maximale de phénol adsorbé, C_e étant la concentration du phénol à l'équilibre dans le mélange, K est la constante d'équilibre et m le paramètre d'hétérogénéité qui varie entre 0 et 1.

Les résultats obtenus sur la MCM-41 à différentes températures sont montrés dans la Figure 4. D'après l'allure des tracés, nous remarquons que le modèle Langmuir - Freundlich est le modèle qui "fit" le mieux les points expérimentaux à toutes les températures, surtout à hautes températures, le pourcentage de la somme des écarts types à chaque température est de 6.5% à 5°C, 2.9% à 16.6°C, 1.0% à 35.2°C et 0.8% à 51.2°C. Les pourcentages de la somme des écarts types des autres modèles sont donnés dans le Tableau 2.



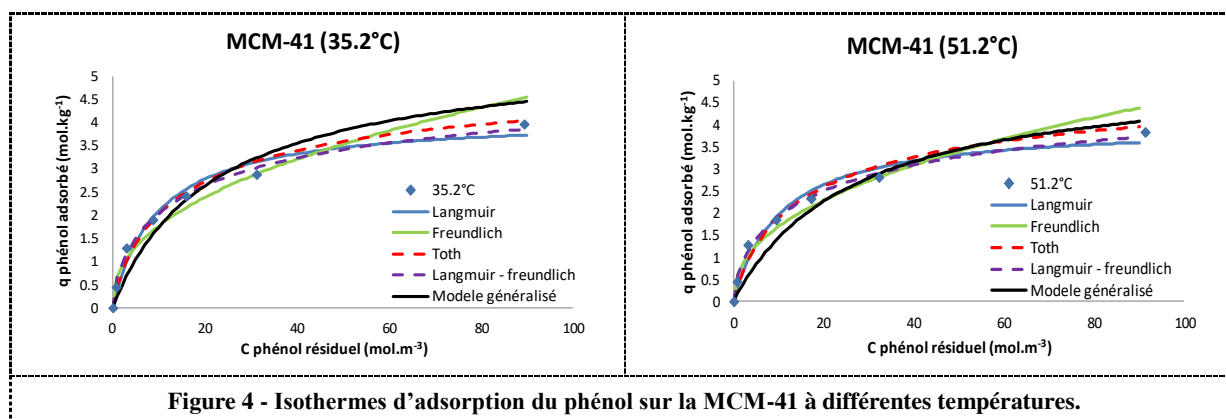


Figure 4 - Isothermes d'adsorption du phénol sur la MCM-41 à différentes températures.

Tableau 2 - Les pourcentages de la somme des écarts types des modèles d'isothermes sur la MCM-41

	5 °C	16.6 °C	35.2 °C	51.2 °C
Langmuir	6.5%	4.9%	4.8%	8.8%
Freundlich	14.9%	15.7%	14.1%	12.7%
Toth	7.1%	10.2%	3.8%	4.4%
Langmuir - Freundlich	6.5%	2.9%	1.0%	0.8%
Modèle généralisé	2.8%	3.6%	11.3%	11.3%

Les valeurs de m , K et q_m obtenues pour la MCM-41 en utilisant le modèle Langmuir - Freundlich sont données dans le Tableau 3. Le tracé de $\ln(K)$ en fonction de l'inverse de la température permet de calculer les valeurs ΔH et ΔS d'adsorption du phénol : $\Delta H = -7.66 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta S = -49.7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Tableau 3 - Les constantes du modèle généralisé obtenues sur la MCM-41

	5 °C	16.6 °C	35.2 °C	51.2 °C
m	0.985	0.834	0.663	0.644
K	0.076	0.060	0.049	0.042
q_m	5.3	5.3	5.3	5.3

Les isothermes d'adsorption obtenues sur la zéolithe USY40 à différentes températures sont présentées dans la Figure 5. Nous remarquons qu'à l'exception du modèle de Freundlich les différents modèles de traitement permettent de « fitter » les points expérimentaux. Nous choisissons le modèle Langmuir - Freundlich pour comparer la chaleur d'adsorption du phénol sur la zéolithe USY40 avec celle obtenue sur la MCM-41 (% APE est de 0.0% (1.1^{E-09}) à 6.7°C, 0.3% à 15.0°C, 0.1% à 35.0°C et 0.1% à 49.0°C.

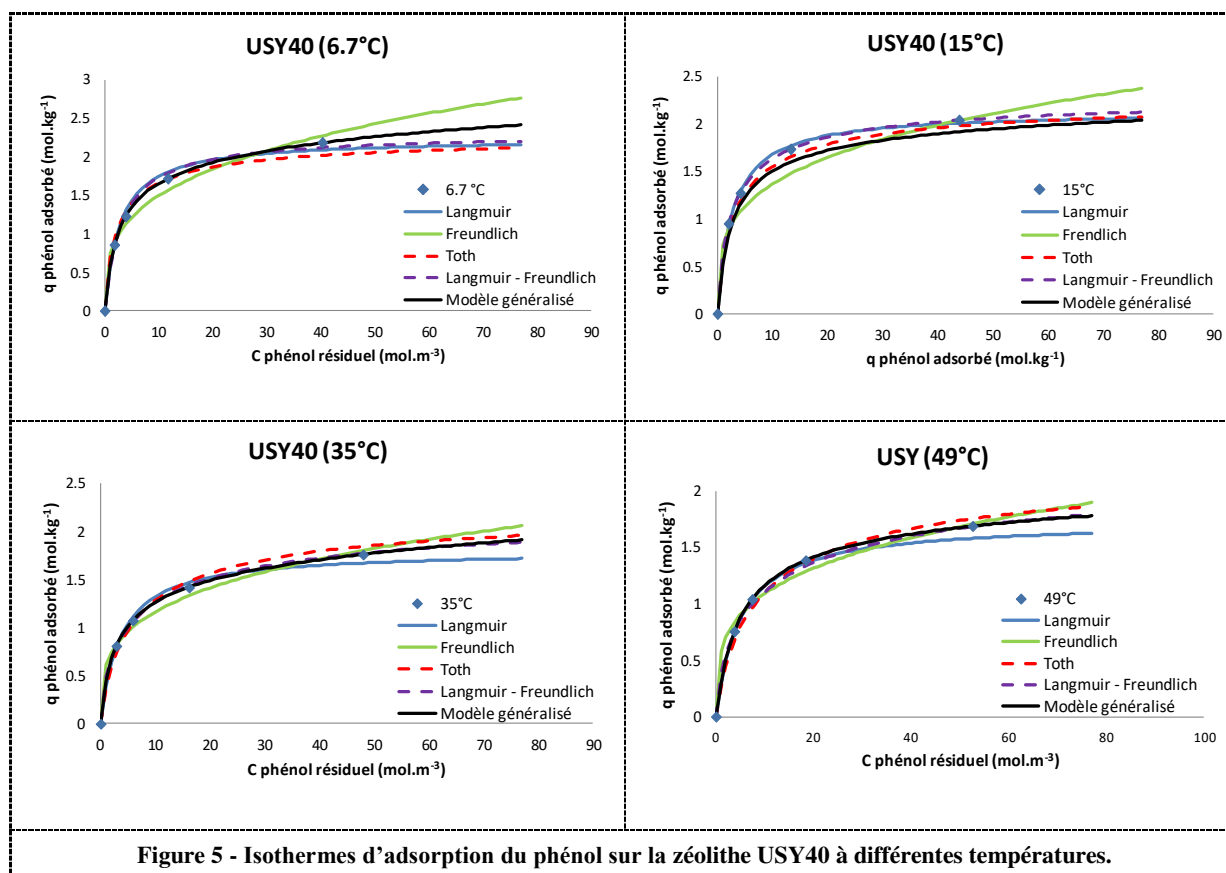


Figure 5 - Isothermes d'adsorption du phénol sur la zéolithe USY40 à différentes températures.

Le Tableau 4 groupe les valeurs de m , K et q_m obtenues pour la zéolithe USY40 en utilisant le modèle Langmuir - Freundlich. L'enthalpie d'adsorption (ΔH) ainsi que l'entropie d'adsorption (ΔS) sont respectivement à $-24.03 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $-94.6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Tableau 4 - Les constantes du modèle généralisé obtenues sur la zéolithe USY40

	6.7 °C	15 °C	35 °C	49 °C
m	0.783	0.981	0.653	0.655
K	0.314	0.308	0.134	0.088
q_m	2.3	2.3	2.3	2.3

La valeur de la chaleur d'adsorption du phénol dans la zéolithe USY40 est supérieure à celle obtenue dans la silice mésoporeuse MCM-41. Ceci peut être expliqué par la présence des sites acides, sur lesquels les molécules de phénol peuvent être fortement adsorbées. Dans la littérature les valeurs de la chaleur d'adsorption du phénol dans l'eau sur charbon actif varient entre -2.7 et $-26.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

RÉSUMÉ :

Ce travail s'intéresse à l'étude de l'adsorption sélective du phénol dans des solutions d'hydrocarbures pour la purification des biocarburants issus de la biomasse de la 2^{ème} génération. L'objectif de ce travail est de proposer, à l'aide d'une approche expérimentale et théorique, un adsorbant présentant à la fois une grande capacité d'adsorption du phénol, une sélectivité envers le phénol même en présence d'autres composés aromatiques ainsi qu'un bon pouvoir régénératif dans des conditions douces.

Plusieurs familles d'adsorbants sont étudiées : des zéolithes Y et USY avec différents cations de compensation de charge (H^+ et Na^+) et différentes proportions de la surface micro et de mésoporeuse, des solides siliciques ayant des variables teneurs en groupement silanols et du charbon actif comme solide de référence. Les résultats d'adsorption montrent que dans les micropores des zéolithes, le phénol « interne » peut s'adsorber au nombre de 2 à 4 molécules par supercage, sans pouvoir entrer dans les cages sodalites. Dans la surface mésoporeuse des zéolithes USY et des solides siliciques, la quantité de phénol « externe » adsorbée dépend de la densité des silanols. En présence de toluène dans le mélange, les sites acides montrent une sélectivité importante envers l'adsorption du phénol, cette sélectivité est justifiée par une énergie d'interaction du phénol supérieure à celle du toluène sur ces sites. En revanche, l'adsorption du phénol sur le Na^+ et les groupements silanols est affectée respectivement par la présence de faibles et de hautes teneurs en toluène. L'étude de la capacité de régénération des adsorbants met en évidence que les espèces phénoliques fortement liées sont formées sur les sites acides des zéolithes Y (H^+Y , Na^+Y et USY).

Le meilleur compromis en termes de capacité d'adsorption de phénol, de sélectivité et de pouvoir régénératif est obtenu sur la zéolithe H^+Y présentant un rapport Si/Al de 2,9.

Mots clés : adsorption, zéolithes, phénol, biocarburants 2^{ème} génération, spectroscopie infrarouge, sites acides.

ABSTRACT :

This work focuses on the study of the selective adsorption of phenol from hydrocarbon solutions for the purification of 2nd generation biofuels. The objective of this work is to propose, using experimental and theoretical approaches, an adsorbent that can gather a good adsorption capacity of phenol, a selectivity towards phenol even in the presence of other aromatic compounds as well as good regeneration capacity under mild conditions.

Several adsorbents were studied: Y and USY zeolites with different cations (H^+ and Na^+) and different proportions of micro and mesoporous surfaces, silica based solids presenting variable amount of silanol group and charcoal as a reference. The adsorption results show that, in the microporous of zeolites, the "internal" phenol can be adsorb to the number of 2 to 4 molecules per supercage, without being able to enter in the sodalite cages. In the mesoporous surface of the USY zeolites and the silica based solids, the amount of adsorbed "external" phenol depends on the density of the silanol groups. In the presence of toluene in the mixture, the acidic sites show a high selectivity towards phenol adsorption, this selectivity is justified by a higher interaction energy of phenol than toluene over these sites. Whereas, the adsorption of phenol over Na^+ cation and over the silanol groups was respectively affected at low and high toluene levels. The study of the regeneration capacity of the adsorbents shows that the strongly bounded phenolic species are formed on the acidic sites of Y zeolites (H^+Y , Na^+Y and USY).

The best compromise in terms of phenol adsorption capacity, selectivity and regeneration ability was obtained over the H^+Y zeolite presenting a Si/Al ratio of 2.9.

Keywords : adsorption, zeolites, phenol, 2nd generation biofuel, infrared spectroscopy, acid sites.