

Mise en forme de zéolithes : contrôle des propriétés acides des zéolithes et description de l'interface zéolithe / liant

Coralie Demaret

► To cite this version:

 $\begin{array}{l} \mbox{Coralie Demaret. Mise en forme de zéolithes : contrôle des propriétés acides des zéolithes et description de l'interface zéolithe / liant. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1042 . tel-02527168 \end{array}$

HAL Id: tel-02527168 https://theses.hal.science/tel-02527168

Submitted on 1 Apr 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2019LYSE1042

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206 **Ecole Doctorale de Chimie de Lyon**

Spécialité de doctorat : Matériaux et Catalyse Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 28/03/2019, par :

Coralie DEMARET

Mise en forme de zéolithes : Contrôle des propriétés acides des zéolithes et description de l'interface zéolithe / liant

Devant le jury composé de :

| MINTOVA Svetlana | Directrice de recherche CNRS ICS | Rannorteure |
|---------------------|--|---------------------|
| Fillerova, Svetland | Directive de recherche civits, Les | Rapporteure |
| | (Caen) | |
| MARTENS, Johan | Professeur, KU Leuven | Rapporteur |
| DANIELE, Stéphane | Professeur, Université Lyon 1 | Examinateur |
| LOUIS, Benoît | Directeur de recherche CNRS, ICPEES (Strasbourg) | Examinateur |
| MINOUX, Delphine | Ingénieure de recherche, Total (Feluy) | Examinatrice |
| HARBUZARU, Bogdan | Ingénieur de recherche, IFPEn | Examinateur |
| CHIZALLET, Céline | Ingénieure de recherche, IFPEn | Directrice de thèse |
| RIVALLAN, Mickaël | Ingénieur de recherche, IFPEn | Invité |

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein d'IFP Energies Nouvelles. Je tiens donc à ce titre à exprimer ma gratitude à Denis Guillaume et Luc Nougier, directeurs successifs de la direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation de m'avoir permis de réaliser ce travail dans leur direction. Ensuite, je souhaiterais remercier Alain Méthivier et Tivadar Cseri, chefs de département, qui m'ont accueillie respectivement dans le département Génie des Matériaux Divisés et Catalyse par les Métaux et Solides Acido-Basiques.

Cette thèse a été dirigée par Céline Chizallet et co-encadrée par Bogdan Harbuzaru, Mickaël Rivallan, Emmanuelle Guillon et Alain Méthivier. Je tiens à les remercier très chaleureusement pour leur implication dans ce projet. Nous avons réellement été une équipe « projet » autour de cette thèse. Vous avez apporté chacun votre spécialité et avez eu chacun un rôle à un moment clé. Céline, j'ai eu l'honneur d'être la première doctorante que tu as dirigée. Nous avons découvert ensemble les méandres administratifs de la thèse. Merci pour toutes les discussions que nous avons pu avoir, cela a été très enrichissant pour moi, pour ton regard extérieur et pour tes conseils avisés. Bogdan, je tiens à te remercier également pour la confiance que tu m'as accordée, dès mon stage de fin d'étude. Mickaël, je t'exprime toute ma gratitude pour avoir toujours répondu présent à toutes mes sollicitations. Emmanuelle, merci d'avoir fait partie de l'encadrement de ce travail et d'avoir su te rendre disponible aux moments clés malgré un emploi du temps très chargé. Et enfin, merci Alain d'avoir dirigé les premiers mois de cette thèse et d'avoir continué à suivre mon travail durant ces trois ans.

J'aimerais également remercier Johan Martens et Svetlana Mintova qui ont accepté d'être rapporteurs de mon travail, Benoît Louis, Delphine Minoux et Stéphane Daniele pour avoir été membre de mon jury. Les discussions qui ont suivi la soutenance ont été riches et constructives et je les remercie pour cela.

Ensuite, je voudrais exprimer toute ma gratitude à l'ensemble du département Génie des Matériaux Divisés. J'ai pris énormément de plaisir à travailler presque quatre ans à vos côtés. Merci à Laetitia Jothie de m'avoir transmis tout son savoir sur la mise en forme et d'avoir toujours répondu à toutes mes questions « techniques ». Ce fut un réel plaisir de travailler avec toi. Merci également à Elodie Comte d'avoir partagé son bureau durant ces trois années ainsi que Delphine Marti et Souad Rafik-Clément qui m'ont accueillie dans leur bureau pendant mon stage. Je tiens également à remercier Olivier Lafon, Emmanuel Rosati, Guillaume Maillet, Laurie Bonnier et Baptiste Cottin pour tous les bons moments passés au café Laurite et de toujours avoir écouté mes dernières lubies, que ce soit la farine de criquets ou les péripéties de ma voiture. Je remercie également Sandrine Lazare pour avoir été ma coéquipière de course à pied, ce fut un plaisir de partager tous ces moments avec toi ainsi qu'Anthony Beaulieu pour les papotages et vacances. Je remercie également Bilel Said qui a su répondre à mes nombreuses interrogations sur la thèse et m'écouter quand j'avais des doutes. Je ne pourrai pas citer ici toutes les personnes du département mais merci à Monique Prigent, Raquel Martinez Franco, Sébastien Barale, Sébastien Aubineau, Thomas Regal, Eric Llido... Beaucoup d'entre vous sont devenus plus que des collègues et rien que pour cela je vous remercie du fond du cœur.

Je ne peux évidemment pas oublier le département Catalyse par les Métaux et les Solides Acido-basiques où j'ai eu l'occasion de travailler avec Adrien Berliet. Merci Adrien pour tout ton temps et ton expertise pour les tests. Merci à Carine Chollet, Carine Petit-Clair, Frédéric Portejoie... pour les discussions au détour d'un couloir.

Ce travail de thèse a nécessité une grande quantité d'analyses et n'aurait pas pu être complète sans toutes les personnes que j'ai sollicitées dans la Direction Physique et Analyse. Je commencerai par remercier Emmanuel Soyer qui a analysé et ré-analysé une quantité incroyable d'échantillons en IR. Merci à toi d'avoir suivi ma thèse (et mon stage) du début à la fin et merci pour ta bonne humeur. Ce fut un réel plaisir de travailler avec toi. J'exprime toute ma gratitude à Olivier Delpoux pour les négociations autour des priorisations de mes échantillons et toutes les fois où je lui ai promis que ça serait le dernier. Je remercie également Anne-Agathe Quoineaud et Leonor Duarte pour leur expertise en RMN, Leonor, merci pour ta disponibilité et pour tout le temps que tu m'as consacré pour palier mon manque de connaissances. Je remercie aussi l'équipe technique, Frédéric Neyret-Martinez et Frédéric Filali. Pour continuer sur le volet RMN, je voudrais remercier Anne Lesage et Dorothea Wisser, du CRMN à Villeurbanne, pour leur expertise et les différents échanges que nous avons pu avoir. J'exprime ensuite toute ma gratitude à l'équipe du LCTMS : Nicolas Girod pour les nombreuses discussions sur les isothermes azote ou encore la TPD NH3, Denis Roux, Delphine Colignon, Denis Gasquet pour sa bonne humeur et Carole Bobin.

Je souhaiterais également remercier Maarten Roeffaers et Koen Kennes de KU Leuven pour leur expertise en microscopie de fluorescence confocale.

Enfin, durant ces trois ans de thèse, je me suis investie dans de nombreuses activités au sein d'IFPEN. Cela m'a permis de rencontrer des personnes au-delà du cadre professionnel, que ce soit sur un terrain de badminton ou de volley, sur un chemin pour une sortie trail, rando, raquettes ou encore sur une piste de ski. Je tiens donc à remercier Thierry Huard, Patrick Mathieu, Philippe Béard, Jean-Louis Bonneau, Véronique Lefebvre, Julien Bernard, Philippe Videlo...

La communauté de thésards à IFPEN a également un grand rôle à jouer pour partager son expérience et rendre les moments difficiles surmontables. Je ne pourrai pas citer tout le monde mais, sans vous, cela aurait été beaucoup plus dur. Merci à la Team Piapia (Céline et Caroline), Julie, Marisa, Leonor, Emile, Etienne, Ruben, Angélique, Rick, Wei, Kevin, Sophie, Charlotte, Fabien, Svetan, Sonia...

Je ne peux pas oublier de remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées au détour d'un couloir, pour un café ou pour discuter. Vous avez également contribué à rendre mon quotidien d'apprentie chercheuse plus agréable et parfois débloquer des situations avec un regard extérieur et toujours bienveillant.

Manon, finalement, on n'aura pas commencé ensemble mais on termine ensemble cette étape de notre vie. Merci pour le soutien, de toujours et pour longtemps encore.

Je terminerai par remercier mes parents. Sans vous, rien de tout cela n'aurait été possible. Merci de m'avoir toujours fait confiance, de m'avoir laisser prendre mes propres décisions et d'avoir toujours cru en moi.

Résumé

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins possédant une microporosité organisée et régulière de taille moléculaire. Les zéolithes ZSM-5 sont largement employées dans l'industrie comme catalyseurs acides mais leur application commerciale requiert des objets de taille millimétrique pour leur résistance mécanique, pour diminuer la perte de charge dans les réacteurs et pour diluer l'acidité de la zéolithe, principalement par ajout de liant, peptisant... La mise en forme est l'étape clé dans le processus d'industrialisation d'un catalyseur car les additifs peuvent modifier les propriétés intrinsèques de la zéolithe après mise en forme. Les objectifs de la thèse sont donc d'identifier et de rationaliser les conséquences physico-chimiques de la mise en forme sur les propriétés des zéolithes en étudiant l'accessibilité, la concentration et la force de leurs sites acides, ainsi que de décrire la nature de l'interface zéolithe/liant. Pour cela, une approche multi-techniques a été mise en œuvre. Elle combine des mises en forme modèles, tout en faisant varier la nature du liant et de la zéolithe ZSM-5, des caractérisations texturales, spectroscopiques (infra-rouge, RMN) et de microscopies, de l'acidité (adsorption-désorption de molécules sondes suivies par analyses thermiques et spectroscopiques), et tests catalytiques modèles. La caractérisation des propriétés des zéolithes utilisées dans cette étude (de différentes tailles de cristaux et de différents rapports Si/Al) a été menée préalablement à celles des matériaux mis en forme. Les grands cristaux de zéolithes se sont révélés plus acides mais moins actifs en catalyse. Une partie des Al des petits cristaux forment des aluminols dont l'acidité est plus faible que celle des sites pontés. De plus, l'ensemble des sites pontés ne contribue pas à la réaction catalytique, seule une partie du cristal est efficace. Durant ce travail, deux types de liants ont été utilisés : l'alumine et la silice qui sont largement employées dans l'industrie. Le but a été de mettre en évidence, dans un premier temps, les effets de la mise en forme sur une zéolithe et un liant donné puis d'estimer l'impact de la nature de la zéolithe (taille de cristal et rapport Si/Al). Pour le liant de type alumine, un bouchage partiel de la microporosité est suspecté indépendamment de la taille des cristaux et du rapport Si/Al de la zéolithe. Un phénomène d'alumination de la structure de la zéolithe par création de sites pontés a été mis en évidence. Pour le liant de type silice, le paramètre critique à prendre en considération lors de la mise en forme est sa teneur en cations sodium. Le phénomène d'échange ionique a été mis en évidence, les propriétés acides et catalytiques des catalyseurs s'effondrent mais de manière réversible. Cet effet augmente quand la taille des cristaux de zéolithes diminue et quand le rapport Si/Al augmente.

Abstract

Zeolites are crystalline and microporous aluminosilicates with an ordered and regular structure of molecular dimension. ZSM-5 zeolites are widely used in the industry as acid catalysts but their commercial application requires millimeter-sized bodies for mechanical strength and dilution of the zeolite acidity mainly, by addition of binder, peptizer... Shaping of zeolite is the key step of the process for the industrialization of a catalyst because the additives may modify the intrinsic properties of zeolites after shaping. The aims of this PhD thesis are to identify and rationalize the physico-chemical impacts of shaping on the zeolite properties by studying the accessibility, the concentration and the strength of acid sites, as well as to describe the zeolite/binder interface. To do this, a multi-technical approach was set up. It combines model shaped materials, by varying the type of binder and ZSM-5 zeolite, textural, spectroscopic (IR, NMR) and acid characterizations, microscopy and catalytic testing. The characterization of zeolites used in this study (various crystal sizes and Si/Al ratios) was carried out prior of those of shaped materials. Large crystals have been shown more acid but less active in catalysis. Some of Al of the small crystals form aluminols whose acidity is weaker than that of bridging sites. Moreover, all the bridging sites do not contribute to the catalytic reaction, only a part of the crystal is efficient. During this work, two types of binders were used: alumina and silica which are widely used in the industry. The strategy was to highlight, in a first step, the shaping impacts on a ZSM-5 and a given binder and then, to estimate the impact of the zeolite nature (crystal size and Si/Al ratio). For the alumina-type binder, a partial pore blocking is suspected, independently of the crystal size and the Si/Al ratios. A phenomenon of alumination of the zeolite structure was found. For the silica-type binder, the critical parameter is the content of sodium cations inside the binder before the shaping. An ion exchange phenomenon was highlighted and the acid and catalytic properties of the materials collapse but in a reversible way. This impact increases when the crystal size decreases and when the Si/Al ratio increases.

Table des matières

| Rés | sumé | | |
|-----|---------|--|---|
| Tab | ole des | matières | |
| Int | roduct | tion et Objectifs | 9 |
| Ch | apitre | 1 : Etat de l'art | |
| 1 | Le m | atériau zéolithique et sa mise en forme | |
| 1 | .1 | Les zéolithes | |
| | 1.1.1 | Structure générale des zéolithes | |
| | 1.1.2 | Applications des zéolithes | |
| | 1.1.3 | Propriétés acido-basiques | |
| 1 | .2 | Mise en forme par malaxage-extrusion | |
| | 1.2.1 | Généralités sur la mise en forme | |
| | 1.2.2 | Malaxage | |
| | 1.2.3 | Extrusion | |
| | 1.2.4 | Traitements thermiques | |
| 2 | Evol | ution des caractéristiques des matériaux après mise en forme | |
| 2 | .1 | Caractérisations texturales | |
| | 2.1.1 | Micro-mésoporosité | |
| | 2.1.2 | Macroporosité | |
| 2 | 2 | Caractérisations physico-chimiques de la structure locale et de leur acidité | |
| | 2.2.1 | Caractérisation des sites acides | |
| | 2.2.2 | Caractérisations de l'acidité des sites acides | |
| 2 | 3 | Evolution des propriétés catalytiques | |
| 3 | Obje | ctifs et stratégie de la thèse | |
| Ch | apitre | 2 : Mise en forme et méthodes de caractérisation | |
| 1 | Mise | en forme | |
| 1 | .1 | Paramètres clés de la mise en forme | |

| | 1.1. | 1 | Perte au feu | 49 |
|---|-------------|------------|--|------------|
| | 1.1. | 2 | Densité Remplie Tassée | 49 |
| | 1.1. | 3 | Taux de remplissage | 50 |
| | 1.1. | 4 | Taux d'acide et de base, neutralisation | 50 |
| | 1.1. | 5 | PAF acide, PAF basique | 50 |
| | 1.2 | Out | ils de mise en forme | 50 |
| | 1.3 | Zéo | lithes et liants utilisés | 52 |
| | 1.4 | Mis | es en forme réalisées | 53 |
| 2 | Tec | hniqu | les de caractérisation | 58 |
| | 2.1 | Proj | priétés texturales | 58 |
| | 2.1. | 1 | Physisorption d'azote | 58 |
| | 2.1. | 2 | Porosimétrie au mercure | 59 |
| | 2.1. | 3 | Microscopie | 60 |
| | 2.2 | Proj | priétés physico-chimiques | 61 |
| | 2.2. | 1 | Détermination du rapport atomique Si/Al | 61 |
| | 2.2. (RN | 2 /IN M | Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire avec rotation à l'angle mag | ique 62 |
| | 2.2. | 3 | Spectroscopie Infrarouge (IR) – Analyse IR in situ | 65 |
| | 2.2. | 4 | Thermo-Désorption Programmée de NH ₃ suivie par spectrométrie de masse (TPD-166 | MS) |
| 3 | Eva | luatio | on des propriétés catalytiques | 67 |
| | 3.1 | Isor | nérisation du méta-xylène et analyse DRIFTS operando | 67 |
| | 3.1. | 1 | Isomérisation du m-xylène | 67 |
| | 3.1. | 2 | Analyse DRIFTS operando | 70 |
| | 3.2 | Cra | quage du 1,3,5-tri-iso-propylbenzène | 72 |
| С | hapitr | e 3 :] | Propriétés des zéolithes avant mise en forme | 73 |
| 1 | Effe | et de] | la taille des cristaux de ZSM-5 | 74 |
| | 1.1 | Pro | priétés texturales des zéolithes | 74 |
| | 1.2 | Nati | ure et environnement des sites acides | 77 |

| 1.2.1 | Rapport Si/Al | 77 |
|------------------|--|----------------|
| 1.2.2 | Coordination de l'aluminium par RMN MAS ²⁷ Al | 78 |
| 1.2.3 | Nature des hydroxyles de surface | 31 |
| 1.3 Qua | ntification des sites acides | 38 |
| 1.3.1 | Acidités théorique et théorique corrigée |) 0 |
| 1.3.2 | Acidité globale |) 1 |
| 1.3.3 | Acidité de Brønsted et de Lewis |) 2 |
| 1.3.4 | Acidité en surface externe |) 6 |
| 1.4 Eva | luation des performances catalytiques |) 9 |
| 1.4.1 | Isomérisation du méta-xylène et analyse DRIFTS operando |) 9 |
| 1.4.2 | Craquage du 1,3,5-triisopropylbenzène10 |)7 |
| 2 Effet du | rapport Si/Al des ZSM-5 sur leurs propriétés10 |)9 |
| 2.1 Des | cription des propriétés texturales des zéolithes1 | 11 |
| 2.2 Nat | ure et environnement des sites acides1 | 14 |
| 2.2.1 | Rapport Si/A1 | 14 |
| 2.2.2 | Coordination de l'aluminium par RMN MAS ²⁷ Al | 15 |
| 2.2.3 | Nature des hydroxyles de surface | 16 |
| 2.3 Qua | ntification des sites acides | 19 |
| 2.3.1 | Acidité théorique | 19 |
| 2.3.2 | Acidité globale | 20 |
| 2.3.3 | Acidité de Brønsted et de Lewis | 22 |
| 2.4 Eva | luation des performances catalytiques des zéolithes 12 | 25 |
| Chapitre 4 : | Evolution des propriétés des matériaux composite zéolithe - alumine après mise | en |
| forme | | 51 |
| 1 Effets du | liant de type alumine sur une ZSM-5 de rapport Si/Al = 25 13 | 32 |
| 1.1 Evo | lution des propriétés texturales des matériaux13 | 32 |
| 1.1.1 - liant | Observation en microscopie électronique en transmission (MET) de l'interface zéolit 132 | he |
| 1.1.2 | Microporosité | 34 |

| | 1.1. | 3 Méso – macroporosité | . 137 |
|----|---------|--|-------|
| | 1.2 | Nature et environnement des sites acides | . 140 |
| | 1.2. | Par analyse de la zone hydroxyle par IR | . 140 |
| | 1.2.2 | 2 Par RMN MAS ¹ H | . 143 |
| | 1.3 | Quantification des sites acides | . 146 |
| | 1.3. | l Acidité globale | . 146 |
| | 1.3.2 | 2 Acidité de Brønsted et de Lewis | . 147 |
| | 1.4 | Evaluation des performances catalytiques par isomérisation du m-xylène | . 151 |
| 2 | Effe | ts de la taille des cristaux de zéolithe ZSM-5 sur les MEF | . 154 |
| | 2.1 | Comparaison des effets sur les propriétés texturales | . 155 |
| | 2.2 | Comparaison des effets sur les propriétés acides | . 158 |
| | 2.2. | l Nature des hydroxyles de surface | . 158 |
| | 2.2.2 | 2 Quantification des sites acides | . 161 |
| | 2.3 | Comparaison des performances catalytiques | . 165 |
| 3 | Effe | ts du liant en fonction du rapport Si/Al de la ZSM-5 | . 167 |
| | 3.1 | Comparaison des effets sur les propriétés texturales | . 167 |
| | 3.2 | Comparaison des effets sur les propriétés acides | . 171 |
| | 3.2. | l Nature des hydroxyles de surface | . 171 |
| | 3.2.2 | 2 Quantification des sites acides | . 172 |
| | 3.3 | Comparaison des effets sur les propriétés catalytiques | . 177 |
| С | hapitre | e 5 : Evolution des propriétés des matériaux composite zéolithe - silice après mis | se en |
| fo | orme | | 183 |
| 1 | Effe | ts du liant de type silice sur une ZSM-5 de rapport Si/Al = 25 | . 184 |
| | 1.1 | Evolution des propriétés texturales des matériaux | . 185 |
| | 1.1. | 1 Microporosité | . 185 |
| | 1.1.2 | 2 Méso – macroporosité | . 186 |
| | 1.2 | Nature et environnement des sites acides | . 190 |
| | 1.2. | 1 Etat de coordination des Al | . 190 |
| | 1.2.2 | 2 Nature des hydroxyles | . 190 |

| | 1.3 | Quantification des sites acides | 193 |
|---------|---------------------|---|--------------|
| | 1.3. | 1 Acidité globale | 193 |
| | 1.3.2 | 2 Acidité de Brønsted et de Lewis | 194 |
| | 1.4 | Evaluation des performances catalytiques par isomérisation du m-xylène | 199 |
| | 1.5 | Effet du Na sur les propriétés acides et catalytiques – élimination du sodium avant ME | EF et |
| | réversi | bilité de l'échange ionique | 202 |
| 2 | Effe | ets de la taille des cristaux de zéolithe ZSM-5 sur les MEF | 204 |
| | 2.1 | Comparaison des effets sur les propriétés texturales | 205 |
| | 2.2 | Nature et environnement des sites acides | 208 |
| | 2.3 | Quantification des sites acides | 209 |
| | 2.3. | 1 Acidité globale | 209 |
| | 2.3.2 | 2 Acidité de Brønsted et de Lewis | 210 |
| | 2.4 | Comparaison des performances catalytiques | 213 |
| | 2.5 | Effet du Na sur les propriétés acides et catalytiques – élimination et réversibilité de l'écha 214 | ange |
| 3 | Effe | ets du liant en fonction du rapport Si/Al de la ZSM-5 | 216 |
| | 3.1 | Comparaison des effets sur les propriétés texturales | 216 |
| | 3.2 | Nature des hydroxyles de surface | 218 |
| | 3.3 | Quantification des sites acides | 219 |
| | 3.3. | 1 Acidité de Brønsted et de Lewis | 219 |
| | 3.4 | Comparaison des effets sur les propriétés catalytiques | 222 |
| 4 | Disc | cussion des résultats des Chapitres 4 et 5 | 223 |
| С | onclusi | on générale et perspectives | .233 |
| R | éférenc | ces bibliographiques | 233 |
| A | nnexes | | .243 |
| A cı | nnexe 1 istaux . | l : Détermination de la relation entre surface externe des cristaux de zéolithe et dimensions | s des 243 |
| А | nnexe 2 | 2 : Choix des coefficients d'extinction molaire pour la quantification des sites acides pa | ır IR |
| p. | ridine. | | 245 |

| Annexe 3 : Détermination de la profondeur de pénétration du m-xylène dans le cristal de zéolithe et p | our |
|---|-----|
| la contamination au sodium : modèles géométriques2 | 247 |
| Annexe 4 : Description des propriétés physico-chimiques et catalytiques des liants mis en forme 2 | 251 |
| Annexe 5 : Caractérisations complémentaires des échantillons mis en forme avec l'alumine | 257 |
| Annexe 6 : Caractérisations complémentaires des échantillons mis en forme avec la silice 2 | 259 |

Introduction et Objectifs

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés et microporeux ayant un réseau de canaux régulier et organisé qui leur confère des propriétés particulières. Elles sont largement utilisées dans l'industrie notamment en raffinage et en pétrochimie mais aussi pour la dépollution automobile où leurs propriétés acides (catalyseur acide) sont parfois associées à celles de métaux (catalyseur bifonctionnel). Elles se retrouvent donc dans de nombreux procédés comme l'hydrocraquage, l'hydroisomérisation des paraffines longues, l'oligocraquage, etc. [1, 2]. Dans ces procédés, elles sont utilisées sous forme d'objets mis en forme ce qui facilite leur manipulation (chargement /déchargement d'unité). De plus, l'utilisation de zéolithes mises en forme permet d'éviter des problèmes de pertes de charges au sein des réacteurs de taille industrielle. En outre, l'acidité du catalyseur zéolithique peut également être ajustée par dilution dans un liant inerte pour optimiser l'activité du catalyseur. La mise en forme est donc un passage obligatoire et un paramètre clé pour l'industrialisation d'un catalyseur acide à base de zéolithe [3, 4].

La mise en forme par malaxage-extrusion est la méthode la plus répandue pour obtenir des objets de taille millimétrique et requiert l'utilisation d'additifs comme des liants, des agents peptisants et des porogènes [3]. Elle se découpe en trois principales étapes : le mélange de la zéolithe et des additifs (malaxage), la mise en forme à proprement parler (extrudés de forme cylindrique, trilobe, quadrilobe, etc.) et enfin un traitement thermique pour donner une certaine résistance mécanique mais aussi des propriétés texturales recherchées pour le processus catalytique [5].

La Figure 1 illustre les différences entre un catalyseur dit de « recherche » et un catalyseur « technique ». Le catalyseur technique est utilisé dans l'industrie et contient un certain nombre d'additifs alors que le catalyseur de recherche comprend uniquement la phase active zéolithique. Cela laisse présager que des différences de propriétés peuvent exister entre le catalyseur de recherche et le catalyseur technique.



Figure 1 : De la zéolithe au catalyseur industriel

D'un point de vue académique, les additifs utilisés lors de la mise en forme ont longtemps été considérés comme inertes jouant simplement le rôle de diluant de l'acidité ou assurant la résistance mécanique des catalyseurs. L'interface zéolithe/liant est ainsi peu décrite dans la littérature. De plus, les étapes de mise en forme sont le plus souvent conservées par les industriels comme secret de fabrication alors que ce sont des étapes primordiales pour comprendre leur impact sur les performances catalytiques. En effet, les caractéristiques du catalyseur zéolithique ne sont pas une combinaison linéaire des caractéristiques des composés seuls : les paramètres de la mise en forme de la zéolithe ont un impact sur les caractéristiques du catalyseur zéolithique. De ce fait, de plus en plus d'études sont menées sur la mise en forme en général et plus particulièrement sur la mise en forme de zéolithes [6].

Les objectifs de la thèse sont donc d'identifier et de rationaliser les conséquences physicochimiques de la mise en forme sur les propriétés des zéolithes en étudiant l'accessibilité et la concentration de leurs sites acides, ainsi que de réunir des éléments de description de la nature de l'interface zéolithe/liant. Pour cela, nous avons mis en œuvre une approche multi-techniques combinant mises en forme modèles tout en faisant varier la nature du liant et de la zéolithe, caractérisations texturales, spectroscopiques (infra-rouge, RMN) et microscopies, avec des caractérisations de l'acidité (adsorption-désorption de molécules sondes suivies par analyses thermiques et spectroscopiques), et tests catalytiques modèles.

Sur les 239 différents types structuraux de zéolithes, seule une minorité est utilisée dans l'industrie. Les zéolithes de type structural MFI (Mobil FIve) font partie de ces structures. La zéolithe ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil–5 [7, 8, 9]) possède une structure de type MFI et est utilisée pour des procédés d'isomérisation des xylènes, de déparaffinage, de Methanol to Gasoline (MTG), de Methanol to Olefins (MTO)... [10, 11, 12]. Les conditions de synthèse de cette zéolithe permettent de faire varier la taille des cristaux (de quelques dizaines de nm à quelques dizaines de µm) ainsi que son rapport Si/Al (d'environ 10 à l'infini, Silicalite-1 [7, 13]). Cela a permis d'orienter le choix de la zéolithe pour cette étude vers la ZSM-5. Les liants utilisés dans l'industrie sont classiquement des liants inorganiques tels que les alumines, les silices ou les argiles. Dans ce travail, les mises en forme modèles ont été réalisées à base de zéolithe ZSM-5 / Alumine et ZSM-5 / Silice. Grâce à la variation de la taille des cristaux de cette zéolithe et de son rapport Si/Al, et grâce à la variation de la source de liant ou du protocole de MEF, plusieurs systèmes zéolithe / liant ont été étudiés.

Le Chapitre 1 de cette thèse dresse l'état de l'art de la mise en forme des matériaux zéolithiques pour s'intéresser à l'évolution de leurs caractéristiques texturales, physico-chimiques et catalytiques.

Le Chapitre 2 décrit les méthodes de préparation des matériaux utilisés dans cette thèse ainsi que les outils utilisés pour la mise en forme des systèmes zéolithe / liant. Il détaille également les techniques de

caractérisation employées pour décrire les propriétés texturales, physico-chimiques et catalytiques des matériaux préparés.

Le Chapitre 3 de cette étude porte sur la description fine des zéolithes ZSM-5 mères, avant mise en forme. Il est essentiel pour la suite de ce projet de caractériser leurs propriétés texturales (volumes et surfaces), de définir la nature et l'environnement de leurs sites acides, de quantifier ces sites acides et enfin d'évaluer leurs performances catalytiques. Dans ce chapitre, les propriétés de deux zéolithes au rapport Si/Al proche mais à la taille de cristaux différente sont comparées. Il en est de même pour des zéolithes avec une taille de cristaux proche mais des rapports Si/Al variant de 15 à l'infini. Ce chapitre permet de mieux appréhender les potentiels effets attendus de la mise en forme.

Le Chapitre 4 s'intéresse aux effets du liant de type alumine sur des matériaux zéolithe / alumine. Trois types de mises en forme sont réalisés et leurs effets seront étudiés sur une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al = 25. Les conclusions de cette partie sont confrontées à celles obtenues après mise en forme d'une zéolithe de même rapport Si/Al mais possédant une taille de cristaux plus grande (2 à 3 μ m contre 100 – 200 nm). Enfin, en variant le rapport Si/Al des zéolithes de 15 à l'infini, il est intéressant d'investiguer la dépendance des effets de la mise en forme avec un liant de type alumine au rapport Si/Al de la zéolithe utilisée.

Enfin, dans un dernier chapitre, les effets de la mise en forme avec un liant de type silice seront étudiés. Deux silices sont utilisées dans cette partie, trois mises en forme sont réalisées. La stratégie de ce chapitre est la même que pour le Chapitre 4, c'est-à-dire une première partie identifiant les effets du liant sur une ZSM-5 Si/Al = 25, puis l'élucidation de l'effet de la taille du cristal de zéolithe et enfin la quantification de l'effet de la variation du rapport Si/Al des zéolithes.

1 Le matériau zéolithique et sa mise en forme

1.1 Les zéolithes

1.1.1 Structure générale des zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux dont le réseau (ou charpente) est constitué d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres TO₄ (où T est au sens strict Si ou Al mais aussi plus largement B, Ge, Ga, Ti ou Fe). L'enchaînement des SiO₄ et AlO₄ suit généralement la règle empirique de Lowenstein [14]. Cette règle indique que deux tétraèdres AlO₄ ne peuvent pas être consécutifs à l'intérieur de la charpente. Ces enchaînements forment des unités secondaires de construction (SBU « Secondary Building Unit ») et finalement un réseau poreux régulier avec des cages et/ou canaux au dimension microporeuse (Figure 1-1) [15]. Cette microporosité doit être « ouverte » sur le milieu externe afin de permettre le transfert de matière.



Figure 1-1 : Structure d'une zéolithe de type MFI [16]

Conceptuellement, les zéolithes peuvent être considérées comme des silicates purs dans lesquels des Si ont été substitués par des Al. La substitution par Al³⁺ de Si⁴⁺ crée une charge relative négative dans le réseau. Cette charge est compensée par la présence d'un proton ou d'un cation compensateur (alcalin, alcalino-terreux, etc.) [10]. Dans le cas d'un proton, il y a alors formation d'un site acide de Brønsted, i.e. donneur de proton, ce qui explique (en partie) les propriétés acides des zéolithes et d'échange ionique pour les autres cations compensateurs.

D'une manière générale, la formule structurale de l'unité de construction des zéolithes est la suivante :

$$Mx_{/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$$

où n est la valence du cation compensateur M, x + y est le nombre total de tétraèdres par maille et y/x le ratio molaire Si/Al variant de 1 à l'infini (dans les cas extrêmes) [11]. Plus la zéolithe contient des ions aluminium ; plus le nombre de protons/cations compensateurs augmente, ce qui s'accompagne d'une exaltation de son caractère hydrophile [11].

La plupart des zéolithes peuvent être classées en trois catégories suivant leur structure microporeuse :

- Les zéolithes à petits pores avec une ouverture maximale à 8 tétraèdres (8MR, pour Membered Ring) avec un diamètre de pores de 0,30 à 0,45 nm.
- Les zéolithes à pores moyens avec une ouverture maximale à 10 tétraèdres (10MR) avec un diamètre de pores de 0,45 à 0,60 nm.
- Les zéolithes à larges pores avec une ouverture supérieure à 12 tétraèdres (12MR) avec un diamètre de pores supérieur à 0,60 nm.

Plus de 239 types de structures (naturelles et synthétiques) ont été identifiées à ce jour. La Commission Structure de l'IZA (International Zeolite Association) attribue un code composé de trois lettres à chaque topologie de charpente. Les zéolithes les plus commercialisées sont les zéolithes A (type structural LTA), Bêta (*BEA), ZSM-5 (MFI), mordénite (MOR), ferrierite (FER), X et Y (FAU).

La ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) est une zéolithe de type structural MFI découverte et brevetée en 1972 par Mobil [7]. Son usage en tant que catalyseur est largement répandu dans l'industrie pétrochimique, notamment pour les réactions d'isomérisation des xylènes, l'alkylation des aromatiques et le déparaffinage [11]. Elle fait partie des zéolithes à pores moyens avec une ouverture à 10 tétraèdres (10MR). La structure de la ZSM-5 est composée d'unités secondaires de construction type 5-5-1 comme montré sur la Figure 1- (a). Ces unités sont reliées entre elles pour former des chaînes de type pentasil, (Figure 1-2, (b)). Une fois les chaînes connectées entre elles, elles forment des feuilles (Figure 1-2, (c)). Les feuilles sont être reliées par un centre d'inversion pour obtenir la topologie finale de la ZSM-5 (Figure 1-2, (d)). Si les feuilles sont reliées par un miroir, la topologie obtenue est celle d'une ZSM-11 (MEL) [11].



Figure 1-2 : A gauche : Réseau de la ZSM-5 basé sur des unités de construction secondaires 5-5-1 (a) liées entre elles pour former des chaînes de pentasil (b), chaînes connectées pour former des feuilles (c), elles-mêmes connectées entre elles par centre d'inversion pour donner la topologie finale de la ZSM-5 (d) [10], à droite : Structure poreuse de la ZSM-5 [9]

Le système de pores de la ZSM-5 contient des canaux droits et sinusoïdaux de diamètre de pores compris entre 5 et 5,5 Å (Figure 1-2) [11]. Les deux types de pores sont connectés entre eux, la ZSM-5 possède donc un réseau poreux connecté dans les trois dimensions. Cette structure poreuse associée à une haute stabilité et une force acide importante provenant d'un Si/Al grand (de 10 à l'infini [7, 13]) font de la ZSM-5 un catalyseur très actif avec une sélectivité de forme marquée. Toutes ces topologies de zéolithes offrent une large gamme de rapports Si/Al, de surface spécifique, de taille de pores, de nature de cations, entre autres propriétés, ce qui leur permet d'accéder à de nombreuses applications.

1.1.2 Applications des zéolithes

1.1.2.1 L'échange ionique

La capacité des zéolithes à échanger des ions est due à la substitution du silicium par des éléments divalents ou trivalents. Le plus représentatif est l'aluminium qui crée une charge négative au sein de la charpente qui est compensée par un cation. La détergence est le premier domaine d'application des zéolithes. Elles permettent d'adoucir l'eau en piégeant les ions calcium et magnésium. Ce sont principalement la zéolithe A (LTA) et la P (GIS) qui sont utilisées, dû à leur faible cout de fabrication et à la forte capacité d'échange ionique (faible Si/Al) [17]. Les zéolithes de type Mordénite (MOR) et Clinoptilolite (HEU) sont également utilisées dans le traitement des effluents radioactifs, elles ont pour rôle d'encapsuler les ions radioactifs ¹³⁷Cs⁺ et le ⁹⁰Sr²⁺ [18]. L'échange ionique est également une voie privilégiée pour modifier les propriétés des zéolithes. En effet, la nature, le nombre et la position des cations compensateurs ont une grande influence sur le diamètre et la forme des pores ce qui modifient les propriétés d'adsorption de la zéolithe.

1.1.2.2 L'adsorption

Les zéolithes sont classées parmi les adsorbants microporeux grâce à leur structure, présentant une fenêtre d'accès à la microporosité de dimension (quasi) constante. En effet, l'effet de confinement peut favoriser des interactions avec des molécules adsorbées. Ces propriétés sont utilisées dans la déshydratation et la purification des gaz et de liquides. Les zéolithes sont utilisées dans la régulation de l'humidité dans les doubles vitrages, dans l'élimination de l'H₂S présent dans des fumées industrielles mais aussi dans l'élimination de produits sulfurés qui sont présents dans certaines coupes pétrolières. Les plus couramment utilisées sont le Na-X (FAU), Na-A (LTA) et Ca-A (LTA) [19]. Une autre caractéristique utilisée en adsorption est la possibilité de modifier l'hydrophobicité des zéolithes en variant le rapport Si/Al. En effet, plus le ratio Si/Al est grand, plus la zéolithe est hydrophobe [11]. En modifiant ce ratio, il est donc possible d'augmenter ou de diminuer la capacité d'adsorption des molécules organiques sur la zéolithe.

1.1.2.3 La séparation

Les zéolithes peuvent aussi être utilisées en tant que tamis moléculaires pour séparer les composants d'un mélange gazeux ou liquide. En effet, la taille des pores étant (quasi) fixe, la sélectivité à leur entrée est donc déterminée. Elles se présentent alors sous forme d'une membrane, film mince qui permet le passage sélectif d'un ou plusieurs composants du mélange. La séparation des composants se fera en accord avec les interactions respectives des molécules avec la charpente zéolithique, notamment fonction de la taille des micropores de la zéolithe impliquée dans la membrane (sélectivité de forme). Le procédé le plus connu dans la séparation des n-paraffines utilise une zéolithe de type LTA, la zéolithe 5A [19]. Il est également possible de séparer le méta-xylène du para-xylène sur la zéolithe H-ZSM-5 (MFI) [18] [20].

1.1.2.4 La catalyse

Un catalyseur est défini comme une substance qui transforme des réactifs en produits par un cycle ininterrompu et répété d'étapes élémentaires dans lesquelles le catalyseur participe, tout en étant régénéré sous sa forme originale à la fin de chaque cycle pendant toute sa vie. Les catalyseurs solubles dans le milieu réactionnel sont appelés catalyseurs homogènes alors que ceux qui constituent une phase différente du milieu réactionnel sont des catalyseurs hétérogènes. Les zéolithes font partie de cette deuxième catégorie de catalyseurs. Les zéolithes sont utilisées en catalyse majoritairement pour leurs propriétés acides.

Les zéolithes ont remplacé les catalyseurs à faible sélectivité contenant des composés nocifs (chlorés...) dans plusieurs procédés tout en augmentent les rendements et les sélectivités ainsi que la qualité des produits. Une raffinerie moderne compte des procédés de séparations physiques (distillations, adsorptions, extractions) et des transformations chimiques (hydrocraquage, craquage en lit fluidisé (Fluid Catalytic Cracking : FCC), alkylations, etc.) pour convertir efficacement le pétrole brut en produits de plus haute valeur ajoutée [10]. Les zéolithes se retrouvent dans une majorité des procédés utilisés en raffinerie (Figure 1-3). Les propriétés catalytiques des zéolithes peuvent être modifiées en ajoutant une fonction hydrogénante (par exemple un métal noble ou un sulfure de métal de transition) pour obtenir des catalyseurs bifonctionnels. La partie métallique joue un rôle dans les réactions d'hydrogénation – déshydrogénation et la partie zéolitique dans les réactions catalytiques acides.



Figure 1-3 : Majorité des procédés présents dans une raffinerie moderne, mettant en exergue l'usage des zéolithes (procédés en vert). [2]

1.1.3 Propriétés acido-basiques

Plusieurs théories existent pour décrire l'acidité mais les deux plus reconnues et acceptées sont celles de Brønsted-Lowry [21][22] et de Lewis [23]. Dans la théorie de Brønsted, un acide est une espèce capable de libérer un proton et une base est une espèce capable d'en accepter un [1]. Dans le second cas, les acides de Lewis sont des espèces qui sont capables d'accepter une paire d'électrons pour compléter leur bande de valence et accéder à la configuration électronique du gaz rare le plus proche (configuration la plus stable). Une base de Lewis est donc une espèce capable de libérer une paire d'électrons [1], ce qui est compatible par ailleurs avec la définition d'une base de Brønsted. Il existe d'autres groupements

hydroxyles dans la zéolithe notamment : les silanols (Si-OH) qui ne sont généralement pas considérés comme des sites acides de Brønsted (Figure 1-, c) [24].



Figure 1-4 : Sites acides de Brønsted présents dans les zéolithes : a) Al-OH-Si ; b) Al – OH ; c) Si-OH d) Al - (H₂O) [24, 25]

Les sites acides de Brønsted n'ont pas tous la même force acide (Figure 1-). En effet, les sites de type Al-OH-Si sont souvent les plus acides et parfois les seuls à avoir une acidité suffisante pour catalyser les réactions chimiques. Les sites Al-OH sont des sites acides plus faibles et ne présenteraient que peu ou pas d'activité catalytique. Les sites Si-OH présentent le même type d'activité que les sites Al-OH [26]. Les sites Al-(H₂O) sont suggérées par des travaux de modélisation moléculaire ab initio, en surface externe, et ne présentent qu'une acidité faible [25]. Dans une zéolithe, les sites acides de Lewis sont susceptibles d'être des atomes d'aluminium tri-coordinés dans la charpente [27] ou en surface externe [25] issus de la déshydratation de sites acides de Brønsted (lors de la calcination ou d'un échange ionique) [27]. Les oxydes d'aluminium en extra-réseau sont également des sites de Lewis potentiels [28]. Les cations compensateurs sont eux aussi accepteurs d'électrons (Figure 1-5) [24]. Cependant, cela reste sujet à débat.



Figure 1-5 : Sites acides de Lewis dans les zéolithes a) Al tri-coordiné dans la charpente ; b) oxydes d'Al extra-réseau ; c) cation compensateur de charge [24]

La force acide se définit comme la constante d'équilibre de l'équilibre acido-basique. La force de chaque site acide est dépendante de sa nature et de son environnement. Deux tétraèdres aluminiques ne sont jamais reliés directement entre eux mais peuvent être seconds voisins, selon la règle de Loewenstein. Ce nombre de tétraèdres AlO₄ seconds voisins est considéré comme un paramètre influant la force du site acide. En effet, plus ce nombre est élevé, plus l'électronégativité de la charpente est faible et plus l'hydrogène porte une charge positive faible [1]. La force des sites de Brønsted augmente donc quand la zéolithe a un grand rapport Si/Al, alors que leur densité volumique diminue [29]. Ainsi, à partir d'une certaine densité, la force des sites acides diminue à cause de leur proximité. Le rapport Si/Al est donc un facteur clé. Cependant, le rapport Si/Al est une valeur moyenne, il ne représente pas les hétérogénéités qui peuvent exister au sein de la zéolithe (entre les cristaux ou même un gradient à l'intérieur du cristal).

1.2 Mise en forme par malaxage-extrusion

1.2.1 Généralités sur la mise en forme

Dans le cadre académique, les zéolithes sont généralement étudiées sous forme de poudre et sur de petites quantités. Elles ne prennent donc pas en compte les phénomènes de mise à l'échelle, du site actif jusqu'au catalyseur, lors de son industrialisation. En effet, les catalyseurs doivent être mis en forme en objets de taille millimétrique pour des problèmes de résistance mécanique dans les réacteurs mais aussi pour éviter les phénomènes de pertes de charge (réacteurs en lit fixe). De plus, l'activité de la zéolithe seule est parfois trop importante pour le procédé (cokage rapide par exemple) et doit donc être ajustée en diluant la zéolithe dans un liant.

La mise en forme (MEF) et la taille millimétrique des particules de catalyseurs renforcent en effet la résistance des particules à l'abrasion et à l'écrasement tout en minimisant les pertes de charges [4]. Des petites particules favorisent, dans certains cas (limitations diffusionnelles internes dans le grain), une augmentation d'activité en minimisant l'influence des transferts de masse externe et interne. Cependant, les pertes de charges augmentent quand la taille des particules diminue. Il faut donc trouver un compromis entre ces deux paramètres pour avoir un objet catalytique petit (un chemin de diffusion court) mais suffisamment grand pour minimiser les pertes de charges [30].

La Figure 1-6 décrit les séquences typiques de développement d'un catalyseur zéolithique, du site actif de la zéolithe à son utilisation industrielle [3]. L'étape clé est la transition entre le catalyseur « recherche » et le catalyseur « technique ». Elle se situe au niveau de la mise en forme. Le catalyseur « recherche » est le plus souvent à l'état de poudre et comprend une seule phase ou une phase active supportée. Le catalyseur « technique » est mis en forme pour répondre aux exigences industrielles de résistance mécanique et de stabilité chimique pour assurer un bon fonctionnement au sein du réacteur et une longue durée de vie du catalyseur. En moyenne, la durée de développement d'un catalyseur, de l'idée jusqu'à sa commercialisation, est d'environ une dizaine d'années répartie équitablement entre la partie laboratoire et la partie mise à l'échelle [31].



Figure 1-6 : Développement typique d'un catalyseur [3]

Les performances des catalyseurs mis en forme dépendent de plusieurs paramètres : les transferts de masse et de chaleur, la cinétique de diffusion des réactifs, les pertes de charge dans le grain de catalyseur, la résistance mécanique, l'efficacité volumétrique, etc. Ces paramètres sont illustrés sur la Figure 1-7 et vont guider le design des catalyseurs. Le transfert de molécules au sein d'un matériau poreux dépend du volume de pores, de la taille des pores, de sa composition chimique et des interactions entre les molécules et le matériau [5].



Figure 1-7 : Illustration de quelques propriétés des catalyseurs mis en forme [5]

La morphologie du catalyseur (bille, extrudé, pastille, etc.) est guidée par le procédé auquel il est destiné. Quelques exemples sont donnés dans le Tableau 1-1.

| Forme Mise en forme | | Diamètre Réacteur | | Exemple d'application | | |
|---------------------------------|----------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|--|--|
| Poudre | Poudre Atomisation 1 | | Lit fluidisé | Craquage catalytique | | |
| Billes | Billes Oil drop 1 | | Lit mobile | Reformage catalytique | | |
| Extrudés Extrusion | | 0,7 – 5 mm | Lit fixe | Hydrotraitement | | |
| Granules Granulation 1,5 - 8 mm | | Lit fixe | Adsorbants, hydrogénation sélective | | | |
| Pastilles | Pastillage | Pastillage 1 – 10 mm Lit fixe Oxyd | | Oxydation sélective | | |

Tableau 1-1 : Caractéristiques des catalyseurs en fonction du type de réacteur et de l'application [32]

La méthode la plus commune de mise en forme de catalyseurs pour des réacteurs à lit fixe est la mise en forme par malaxage-extrusion. Elle consiste à faire passer une pâte au travers d'une filière de géométrie donnée (diamètre et forme : cylindrique, trilobe, quadrilobe par exemple) pour obtenir des extrudés qui seront ensuite séchés et calcinés.

Le procédé de mise en forme par malaxage-extrusion est une technique de mise en forme par voie plastique. Une pâte est forcée à traverser une filière d'où ressort un profilé continu appelé extrudé. Le principal avantage est la maîtrise de la géométrie et du diamètre des extrudés en fonction de la filière choisie (cylindrique, trilobée, multilobée). Il se déroule en quatre étapes : le malaxage des réactifs pour obtenir une pâte plastique et homogène, l'extrusion pour obtenir des extrudés à la géométrie souhaitée, le séchage des extrudés crus pour évaporer l'eau et la calcination pour conférer aux solides leurs propriétés texturales et mécaniques. Dans l'étude qui suivra, les extrudés ont une longueur finale comprise entre 3 et 6 mm et 1,6 mm de diamètre. La Figure 1-8 présente les opérations de mise en forme classique de zéolithe et boehmite (précurseur de l'alumine), qui sont détaillées dans les parties suivantes.



Figure 1-8 : Etapes de mise en forme par malaxage – extrusion d'une zéolithe avec de la boehmite. Les dimensions mentionnées sont des ordres de grandeur donnés à titre indicatif et peuvent varier selon les sources de boehmite et de zéolithe

1.2.2 Malaxage

L'objectif du malaxage est d'obtenir un mélange pâteux et homogène à partir d'une (ou plusieurs) poudre(s) et d'un liquide via un processus d'agglomération par voie humide. Les pâles du malaxeur permettent de mettre en contact les poudres et le liquide afin d'homogénéiser le mélange pour que celuici soit le plus intime possible. La force appliquée par les bras du malaxeur (couple) peut être traduite en énergie de malaxage (W en J/g) par l'équation suivante [33]:

$$W = \frac{\sum Ci \cdot V \cdot \frac{2\pi}{60} \cdot T}{M}$$

Équation 1-1

Où Ci est le couple i exprimé en N.m, V. $\frac{2\pi}{60}$ la vitesse de rotation des bras du malaxeur en rad.s⁻¹, T la période de mesure en seconde et M la masse de produits (liquide + solide) en g.

Le mouillage de la poudre et le cisaillement induit par les pâles du malaxeur auront pour effet un changement d'échelle du milieu granulaire de départ (Figure 1-9).



Figure 1-9 : Changement d'échelle du milieu granulaire [33]

Comme le décrivent Iveson et al [34], le mouillage de la poudre entraîne la formation de nucléi dont la taille dépend de celle des granules de la poudre et de la taille des gouttes du liquide apporté ainsi que du mode de distribution de ce liquide à la surface des granules. Le plus souvent, la taille des nucléi est micrométrique [35]. Les nucléi s'associent ensuite pour former des agglomérats dont la taille varie de quelques centaines de microns à quelques millimètres. Lorsque la teneur en liquide devient importante,

il y a formation d'une pâte (régime pâteux). C'est ce régime qui est nécessaire pour obtenir une pâte malléable qui pourra ensuite être extrudée.

Les différents régimes de mouillage rencontrés lorsqu'une poudre est mise en contact avec un liquide sous cisaillement sont décrits dans la Figure 1-10. D'après Schulze [36], la pâte se forme par saturation du milieu granulaire en remplaçant le volume de gaz présent dans la porosité de la poudre par du liquide. Cette saturation du milieu granulaire évolue en fonction de la teneur en liquide et peut être divisée en cinq régimes de mouillage [37].



Figure 1-10 : Régimes de mouillage [37]

Le malaxage permet de mettre en contact progressivement la poudre avec le liquide : il s'agit de l'étape de mouillage et cela va engendrer la nucléation des granules. Le liquide doit être distribué de manière homogène pour former les nucléi initiaux.

La quantité de liquide à ajouter à la pâte doit être ajustée pour obtenir le régime de mouillage adapté à l'obtention de l'état pâteux car il est nécessaire que la pâte ait un comportement rhéologique compatible avec l'extrusion, et que les extrudés maintiennent leur force à la sortie de la filière et après les traitements thermiques. La formulation de la pâte n'est donc pas un paramètre à négliger et le choix des réactifs à introduire dans le malaxeur doit prendre en compte les propriétés physico-chimiques du milieu et les contraintes liées au procédé de mise en forme. Lors de la formulation, plusieurs additifs peuvent être ajoutés à la (aux) poudre(s) pour obtenir des conditions de mise en forme optimales (Tableau 1-2). Le rôle du liant est de « lier » la pièce crue mais aussi la pièce calcinée. Il existe des liants organiques (ex. : dérivés de cellulose) et inorganiques (ex. : oxydes métalliques, argiles). Les liants organiques assurent la cohésion de la pièce saprès le séchage et la calcination. Il s'agit de liants permanents ce qui n'est pas le cas des liants organiques qui s'éliminent lors de la calcination [33]. Le liant peut jouer aussi un rôle de diluant en ajustant l'acidité de la zéolithe, et également assurer le rôle de support pour une éventuelle fonction métallique dans le cas de catalyseurs bifonctionnels. Le Tableau 1-2 récapitule les différents additifs qui peuvent être utilisés pendant la mise en forme.

| Additif | Fonction | Exemples | | |
|-----------------|--|---|--|--|
| Liant / Diluant | Augmenter la résistance mécanique, diluer la phase active | alumine, silice, silice-alumine, argiles | | |
| Lubrifiant | Réduire les frottements | glycérine, propylène glycol | | |
| Modificateur | Améliorer les performances du catalyseur | métal, précurseurs d'oxyde métallique, argile, zéolithe | | |
| Peptisant | Disperser les particules acides nitrique, acétique, citrique | | | |
| Plastifiant | Diminuer la viscosité | eau, hydroxyethyl cellulose | | |
| Porogène | Augmenter la porosité inter- particulaire | carbon black, lin | | |

Tableau 1-2 : Récapitulatif des additifs (adapté de Michels et al) [3]

1.2.3 Extrusion

L'étape d'extrusion consiste à faire passer la pâte obtenue après le malaxage au travers d'une filière de géométrie donnée par l'application d'une pression. Le comportement de la pâte doit être de type rhéofluidifiant (pseudo-plastique). En effet, cela permet à la pâte d'être visqueuse pendant l'étape de malaxage ce qui assure une bonne dispersion des constituants sous l'effet du cisaillement, d'être plus fluide pendant l'extrusion pour assurer un bon écoulement et de retrouver une viscosité élevée à la sortie de la filière pour maintenir la forme de l'extrudé cru (Figure 1-11) [38].



Figure 1-11: Extrudés sans liant (gauche), avec liant (droite) [30]

Cependant, si la formulation de la pâte n'a pas été réalisée correctement, il est possible que la mise en forme de la pâte ne soit pas possible ou que les extrudés présentent des défauts. La quantité de liquide à ajouter lors de la mise en forme est un facteur important lors de l'extrusion (Figure 1-12) car si la pâte est trop sèche, les extrudés seront fendus et si la pâte est trop humide, ils perdront leur forme avant l'étape de séchage.



Figure 1-12 : Optimum de la quantité de liquide à ajouter lors de la mise en forme [39]

Les instabilités lors de l'écoulement peuvent également provoquer des défauts à la surface des extrudés comme les « peaux de requin » (Figure 1-13 (a) à gauche) ou les « troncs de palmiers » (Figure 1-13 (a) à droite).



Figure 1-13 : (a) Déformations de surface des extrudes : peau de requin à gauche et tronc de palmier à droite [40] (b) Déformation de volume des extrudés [40]

Des déformations de volume (de forme) peuvent également être présentes sur l'ensemble des extrudés (Figure 1-13, (b)). Ces déformations ont souvent une forme onduleuse et surviennent lorsque la vitesse d'extrusion est très élevée [38] [40].

Il existe également un phénomène appelé exsudation où les phases (poudre et phase aqueuse) ne vont pas s'écouler à la même vitesse lors de l'extrusion. La phase liquide aura tendance à migrer vers l'extérieur du matériau sous l'effet de la pression. Cela engendre des problèmes de « bouchons » et de blocage d'extrudeuse. Cette migration peut être causée par une pâte non homogène ou un problème de mouillage entre la poudre et la phase liquide [38]. Ce phénomène peut être limité en utilisant un rétenteur d'eau (type Méthocel, dérivé de la cellulose) comme additif durant la mise en forme (MEF). Ces défauts posent problème en catalyse car ils dégradent la tenue mécanique des extrudés. Ces derniers sont en effet plus sensibles aux phénomènes d'attrition lors de leur chargement dans les réacteurs mais également lors de la réaction catalytique. Les conséquences sont une augmentation des pertes de charge dans le lit, des difficultés pour régénérer les catalyseurs ainsi qu'une perte en matériau catalytique [41].

La formulation de la pâte par le choix de ses composants est donc cruciale pour obtenir une pâte homogène avec des propriétés rhéologiques adaptées afin de minimiser le risque de formation de défauts sur les extrudés crus et de maximiser l'opérabilité (pas de bouchage de l'extrudeuse). Cependant, cela reste un domaine empirique qui demande un certain savoir-faire.

1.2.4 Traitements thermiques

Une fois les extrudés crus obtenus sans défaut, ils doivent subir des traitements thermiques afin d'éliminer les constituants volatils et de leur conférer les propriétés texturales et mécaniques attendues.

L'étape de séchage permet d'éliminer la majorité du liquide contenu dans les extrudés crus. Cette opération se déroule à pression atmosphérique à des températures comprises entre 80 et 200°C et les

effluents gazeux sont entraînés par de l'air. Le séchage est donc défini comme un double transfert de chaleur et de masse où la chaleur de l'air est cédée au matériau humide et l'air reçoit l'humidité de ce matériau [42]. Le but du séchage est d'extraire le liquide du matériau à sécher. Pour cela, le liquide se déplace de l'intérieur vers la surface du matériau. Le séchage peut provoquer un retrait volumique du matériau, ce retrait ou déformation va évoluer avec la quantité de liquide évaporé jusqu'à ce que la structure se consolide et que la texture du matériau soit révélée. La déformation de la structure dépend également des propriétés mécaniques du support. Dans certaines conditions, les contraintes générées sont suffisamment fortes pour provoquer des fissures au sein des matériaux afin de libérer l'énergie emmagasinée [43].

L'opération de calcination est réalisée à plus haute température que le séchage. Ses objectifs sont d'obtenir la structure finale du matériau, l'ajustement de la texture (surface spécifique et volume poreux) et également la consolidation de la tenue mécanique. La calcination permet l'évacuation de l'eau de constitution (présente dans la structure du matériau) ce qui peut entraîner des transformations de phases. Les additifs organiques ajoutés lors du malaxage vont également se décomposer et laisser à leur place des volumes méso ou macroporeux. Pour les zéolithes sous forme ammonium (NH₄⁺) introduite lors de la MEF, la calcination permet de les transformer en forme H⁺ (forme acide).

Les extrudés obtenus après toutes ces étapes seront alors bien différents des poudres caractérisées seules. L'illustration de Michels (Figure 1-14) rend bien compte de la complexité des extrudés. Cette complexité est maitrisée à l'échelle industrielle d'un point de vue opératoire, sans description fine ni compréhension chimique des différents phénomènes mis en jeu, compromettant l'anticipation systématique de l'évolution des propriétés de la zéolithe optimisée une fois qu'elle sera mise en forme.



technical catalyst

Figure 1-14 : Différences entre catalyseurs de recherche et catalyseurs industriels [3]

2 Evolution des caractéristiques des matériaux après mise en forme

2.1 Caractérisations texturales

Les propriétés texturales des catalyseurs sont un élément essentiel dans la compréhension des phénomènes catalytiques. En effet, la surface spécifique, la taille des pores ou le volume poreux sont des caractéristiques qui influencent directement les propriétés physico-chimiques des catalyseurs telles que la diffusion des réactifs et des produits de réaction, la réactivité de surface ou la sélectivité de forme (dans le cas des micropores notamment). Les principales techniques de caractérisation texturale sont l'isotherme de physisorption d'azote (ou argon) et la porosimétrie au mercure. La texture d'un matériau se réfère à sa surface spécifique (m²/g), c'est-à-dire à la surface géométrique des grains et la surface développée par les pores, au volume poreux (cm³/g), à la forme des pores et à la répartition poreuse. Il existe deux types de porosité : la porosité intracristalline qui correspond au vide créé par l'arrangement des atomes dans un cristal dans le cas des zéolithes et la porosité intergranulaire qui correspond au vide généré par l'assemblage des cristaux et des parties amorphes contenues dans l'extrudé [44].

2.1.1 Micro-mésoporosité

Dans leurs travaux, Whiting et al [45] se sont intéressés aux effets de liants dans des extrudés à base de ZSM-5 à ratio Si/Al = 32 et de silice ou d'alumine. Leur démarche a consisté à faire varier la proportion de liant (silice ou alumine) dans les extrudés de 0% (zéolithe seule) à 100% (liant seul). Le Tableau 1-3 récapitule les propriétés texturales des matériaux obtenues par adsorption-désorption d'azote.

| Tableau 1-3 : Caractéristi | iques texturales des extrudés | de ZSM-5 mis en forme | avec de la silice et alumine | [45] |
|----------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------------|------|
|----------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------------|------|

| Sample | ZSM-5:binder [wt.%] | Binder | Na content [ppm] | BET surface area [m²g ⁻¹] | t-plot micropore area [m²g ⁻¹] | Pore volume [cm ³ g ⁻¹] | t-plot micropore volume [cm ³ gm ⁻¹] |
|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------|--|---|---|--|
| ZSM-5 | 100:0 | - | - | 356 | 261 | 0.21 | 0.13 |
| Z80-Si | 80:20 | SiO ₂ | 5600 | 347 (336) ^[a] | 213 (211) | 0.35 (0.38) | 0.11 ^[b] |
| Z 50-Si | 50:50 | SiO ₂ | 3690 | 313 (306) | 137 (136) | 0.54 (0.64) | 0.07 |
| Z20-Si | 20:80 | SIO ₂ | 1490 | 255 (275) | 59 (61) | 0.70 (0.89) | 0.03 |
| SIO ₂ | 0:100 | SiO ₂ | - | 255 | 11 | 1.06 | 0 |
| Z80-AI | 80:20 | Al ₂ O ₃ | 5690 | 349 (340) | 217 (213) | 0.28 (0.33) | 0.11 |
| Z50-AI | 50:50 | Al ₂ O ₃ | 3510 | 322 (315) | 148 (141) | 0.45 (0.5) | 0.07 |
| Z20-AI | 20:80 | Al ₂ O ₃ | 1210 | 288 (289) | 74 (68) | 0.60 (0.67) | 0.03 |
| Al ₂ O ₃ | 0:100 | Al ₂ O ₃ | - | 273 | 20 | 0.79 | 0 |

[a] Predicted values calculated from the extrudate composition and the experimental values of the pure binder and pure zeolite. [b] Predicted micropore volume identical to experimental values.

En cohérence avec les surfaces spécifiques respectives de la zéolithe et des liants (de surface spécifique inférieure), l'augmentation de la proportion en liant dans les extrudés diminue la surface BET car il y a une dilution de la zéolithe. La surface microporeuse subit la même évolution. Toutefois, lorsque la proportion de liant augmente, le volume poreux augmente : $V_{poreux total} = 0,35 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ pour Z80-Si et $V_{poreux total} = 0,70 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ pour Z20-Si. Cependant les volumes poreux prédits (calculés théoriquement en

fonction du volume de pore de la zéolithe et du liant) sont significativement plus grands que ceux des échantillons mis en forme, et plus particulièrement pour le liant silice. Les auteurs attribuent cette diminution de volume poreux a un blocage/bouchage des pores du liant avec des agglomérats de ZSM-5 et/ou des modifications morphologiques du liant [45]. Dans d'autres études [46] [31], les auteurs parlent également de blocage de pores mais des micropores de la zéolithe bloqués par des plaquettes de liant. Whiting et al se sont aussi intéressés à la distribution poreuse des extrudés. Les auteurs ont noté que la distribution de taille de pores des extrudés à base de silice est beaucoup plus large que celle des extrudés à base d'alumine (Figure 1-15). Ils ont également remarqué que plus la teneur en zéolithe est importante et plus la distribution de taille de pores est étroite. Ceci est dû à la plus faible contribution des mésopores du liant.



Figure 1-15 : Distributions de taille de pores déterminées par la méthode BJH après physisorption d'azote sur une série d'extrudés de ZSM-5 mises en forme avec de (à gauche) la silice et (à droite) de l'alumine [45]

Dans leurs travaux, Michels et al [47] ont étudié l'impact de la mise en forme par granulation (G) par rapport à la poudre (P) sur une ZSM-5 « classique » (C) de rapport Si/Al = 39 et hiérarchisée (M, mésoporeuse) de rapport Si/Al = 28 avec de l'attapulgite (A) (ratio 80 : 20). Les objets ont été calcinés (c).

 Tableau 1-4 : Caractéristiques texturales des zéolithes en granules et de leurs constituants [47]

| Sample code | Si/Al ^{a)} [-] | V _{pore} b) [cm ³ g ⁻¹] | V _{micro} c) [cm ³ g ⁻¹] | S _{meso} c) [m ² g ⁻¹] | S _{BET} ^{d)} [m ² g ⁻¹] | V _{meso} ^{e)} [cm ³ g ⁻¹] | V _{macro} ^{f)} [cm ³ g ⁻¹] | Crush strength [N] |
|----------------|----------------------------|--|---|---|---|---|--|-----------------------|
| APc | - | 0.43 | 0.00 | 125 | 125 | 0.29 | 3 — 3 | - |
| CPc | 39 | 0.27 | 0.16 | 77 | 449 | 0.04 | | - |
| CGc | 32 | 0.32 (0.30) ^{g)} | 0.13 (0.13) | 91 (87) | 394 (384) | 0.13 | 0.27 | 12 |
| MPc | 28 | 0.61 | 0.12 | 207 | 496 | 0.35 | - | _ |
| MGc | 23 | 0.56 (0.57) | 0.09 (0.10) | 197 (191) | 428 (422) | 0.37 | 0.32 | 12 |

^{a)}Molar ratio in the solid, determined by AAS; ^{b)}Volume of N₂ adsorbed at $p/p_0 = 0.99$; ^{c)}*t*-plot method; ^{d)}BET (Brunauer-Emmett-Teller) method; ^{e)}Volume of Hg intruded into pores of 3.7–50 nm diameter; ^{f)}Volume of Hg intruded into pores of >50 nm diameter; ^{g)}In parenthesis, calculated values based on the proportional contribution of component species (20 wt% attapulgite and 80 wt% zeolite).

Les zéolithes conventionnelle et mésoporeuse ont un volume microporeux respectivement de $0,16 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ¹ et $0,12 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et une surface mésoporeuse de 77 m².g⁻¹ et 207 m².g⁻¹ (Tableau 1-4). Ces propriétés texturales sont typiques de ces matériaux. La réduction du volume microporeux pour les objets mis en forme (CGc et MGc) est due à la dilution induite par le liant qui n'est pas microporeux. Les auteurs n'ont pas mis en évidence un blocage des pores de la zéolithe par le liant. La surface mésoporeuse des CGc et MGc (91 et 197 m².g⁻¹ respectivement) confirme que la porosité intracristalline de la zéolithe mésoporeuse n'a pas été affectée par la mise en forme par granulation.

Pour les matériaux macroporeux dont la taille des pores est supérieure à 50 nm, le phénomène de condensation capillaire à l'intérieur des pores ne se produit pas et ne permet plus l'utilisation de la physisorption d'azote pour caractériser les solides. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser la porosimétrie par intrusion de mercure pour obtenir les propriétés texturales ($V_{méso}$ à partir d'un diamètre de pores de 3,7 nm).

2.1.2 Macroporosité

Pour caractériser les propriétés texturales d'extrudés et de mélanges mécaniques, Michels et al [39] ont utilisé la porosimétrie au mercure. Les auteurs ont mis en forme une ZSM-5 hiérarchisée (grands cristaux $\sim 2 \mu m$) de rapport Si/Al = 40 avec différents liants : silice, boehmite, kaolin et attapulgite.



Figure 1-16 : Distributions de tailles de pores obtenues par porosimétrie au mercure des mélanges mécaniques (ligne) et extrudés (symboles) à gauche et clichés FIB-MEB colorés en sections polies (barre d'échelle = 2 µm) [39]

Sur la Figure 1-16 (gauche), la distribution de la taille des pores obtenue par porosimétrie au mercure est reportée pour chaque type de liant utilisé. Sur la Figure 1- (droite), grâce aux clichés en FIB-MEB (Focused Ion Beam), il est possible de voir l'organisation de la zéolithe et des particules de liant induite par l'extrusion. L'extrusion a défini un nouveau réseau méso-macroporeux qui est quantifié par la porosimétrie au mercure. Les structures denses donnent le moins de volume macroporeux et le plus petit diamètre de pores moyen ce qui est le cas pour des liants avec de petites particules comme la boehmite

 $(V_{macro} = 0,10 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1})$. Au contraire, pour un liant avec des tailles de particules importantes comme le kaolin, l'arrangement des particules est plus ouvert et le volume macroporeux plus grand ($V_{macro} = 0,29 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$).

La combinaison de la physisorption d'azote et la porosimétrie au mercure permet de caractériser les propriétés texturales des matériaux. Après mise en forme, certains auteurs ont mis en évidence une diminution du volume microporeux par blocage (impact physique). Pour les volumes mésomacroporeux, ils semblent dépendre grandement de la taille des particules des constituants des matériaux mis en forme ainsi que du type de liant utilisé.

2.2 Caractérisations physico-chimiques de la structure locale et de leur acidité

Contrairement aux espèces en solution pour lesquelles des valeurs de pKa ou de constantes de Hammet sont largement disponibles, l'acido-basicité de solides demeure ardue à quantifier. Les zéolithes possèdent plusieurs types de sites acides (Lewis et Brønsted) de forces différentes. Le comportement de ces sites peut également varier en fonction de leur quantité (densité) mais aussi en fonction de leur localisation dans le réseau. L'ajout d'additifs (liant, agent peptisant...) lors de la mise en forme est également un facteur qui peut modifier l'acidité initiale de la zéolithe. Ainsi, pour caractériser l'acidité du matériau zéolitique après mise en forme, une combinaison de plusieurs techniques de caractérisation est souvent nécessaire.

2.2.1 Caractérisation des sites acides

2.2.1.1 Spectroscopie Infrarouge des groupes hydroxyles

La spectroscopie IR est largement utilisée pour caractériser les propriétés de surface des zéolithes via l'analyse directe des groupements hydroxyles (-OH).

a. Fréquences de vibration caractéristiques des zéolithes

Après désorption d'eau (avec un prétraitement thermique sous vide secondaire par exemple), les groupes hydroxyles sont mis en évidence sur le spectre IR.

Il est possible de détecter et distinguer les OH liés à des atomes d'aluminium (Al-OH, aluminols), de silicium (Si-OH, silanols) ou aux deux (Si-OH-Al, sites pontés). Les vibrations des groupes Al-OH et Si-OH structuraux dépendent de la zéolithe utilisée. Pour la ZSM-5, cette région se situe entre 3800 et 3500 cm⁻¹ [44, 48, 49].


Figure 1-17 : Spectres IR de différentes zéolithes [50]

D'après les spectres IR de la Figure 1-17, la position des contributions vOH des groupements Si-OH-Al acides varie en fonction de la nature de la zéolithe entre 3660 et 3500 cm⁻¹. Les contributions entre 3740 et 3720 cm⁻¹ correspondent aux silanols externes et internes de la zéolithe. Des contributions additionnelles peuvent être observées dans certains cas entre 3690 – 3660 cm⁻¹, attribuables aux Al-OH de phase extra-réseau et/ou à des OH présents en surface externe de la zéolithe. Pour les zéolithes ZSM-5, les sites pontés ont un signal à 3610 cm⁻¹ et les aluminols entre 3660 et 3690 cm⁻¹. Hoffman et al ont identifié quatre groupes de silanols (libres, terminaux, géminaux et internes) [51, 52].

b. Effet de la mise en forme

Michels et al [47] ont étudié les propriétés acides d'une zéolithe ZSM-5 conventionnelle et une autre mésoporeuse. Il s'agit de la suite de l'étude sur les propriétés texturales décrite en 2.1. Ces zéolithes ont été mises en forme avec de l'attapulgite (argile, 80 pds% zéolithe - 20 pds% liant). Les spectres IR de la région des hydroxyles de ces mélanges sont visibles en Figure 1-18.



Figure 1-18 : Spectres IR de la région des hydroxyles d'une zéolithe ZSM-5 conventionnelle et d'une ZSM-5 mésoporeuse après mise en forme avec de l'attapulgite sous forme de poudre (CPc et MPC avec C la zéolithe conventionnelle et M la zéolithe mésoporeuse) ou de granule (CGc et MGc) [47]

En comparant les matériaux avant/après mise en forme, une baisse d'intensité au niveau de la bande à 3600 cm⁻¹ caractéristique des sites OH pontants est observée lorsque les poudres sont mises en forme (MGc et CGc). Cette baisse d'intensité est liée à l'ajout d'attapulgite (20%) à la zéolithe car l'attapulgite ne présente pas de contribution à 3600 cm⁻¹. Cette diminution est donc limitée à la dilution de la zéolithe dans le liant. Cependant, les auteurs n'ont pas comparé les résultats avec le spectre théorique de la zéolithe et du liant (addition du spectre de la zéolithe et du liant en proportion). Il sera nécessaire pour notre étude de réaliser, pour chaque analyse, un calcul de spectre théorique.

Michels et al [39] ont également réalisé une autre étude sur une ZSM-5 hiérarchisée de ratio Si/Al = 40 mise en forme avec différents liants dont la silice et l'attapulgite. Les spectres IR de la zone des hydroxyles de ces matériaux sont représentés sur la Figure 1-19. Cependant il manque le spectre IR de la zéolithe hz40 initiale pour comparer les mélanges et les différentes mises en forme. Les contributions à 3600 cm⁻¹ et à 3740 cm⁻¹ sont liées à la zéolithe et représentent respectivement les sites pontants et les silanols externes. Dans les deux cas (liant silice et liant attapulgite), les auteurs constatent une baisse d'intensité de la bande à 3600 cm⁻¹ entre le mélange de poudres et les extrudés qu'ils ont attribué à une neutralisation partielle des sites acides.



Figure 1-19 : Spectres IR de la région des hydroxyles d'une ZSM-5 (Si/Al = 40) hiérarchisée mélangée à de la silice (bleu) et à de l'attapulgite (vert) (ratio 1 :1) ; ligne fine : mélange de poudres, ligne épaisse : extrudés broyés (Normalisation des spectres par rapport à la quantité de zéolithe) [39]

Après traitement des spectres des échantillons MEF (normalisation par la quantité de zéolithe) et comparaison avec les spectres de la zéolithe seule, l'analyse IR de la région des hydroxyles devrait ainsi permettre de suivre l'évolution des groupements OH présents en surface externe de la zéolithe (silanols, aluminols et sites pontés) lors de la mise en forme.

2.2.1.2 Résonance magnétique nucléaire à l'angle magique (RMN MAS)

En RMN du solide, la Rotation à l'Angle Magique (MAS ; Magic Angle Spinning) est utilisée pour palier l'anisotropie de déplacement chimique qui peut conduire à des élargissements du signal. Dans la littérature, des travaux en RMN ²⁷Al et ²⁹Si sont reportés pour caractériser les zéolithes mises en forme.

a. RMN MAS ²⁷Al

Pour l'étude des catalyseurs contenant de la zéolithe, la RMN MAS de l'aluminium est utilisée pour repérer et quantifier les états de coordination de l'aluminium (27 Al). Elle permet la différenciation des aluminium tétracoordinés (Al^{IV}), pentacoordinées (Al^V) et hexacoordinés (Al^{VI}). La référence prise en compte pour les déplacements chimiques de l'aluminium est le nitrate l'Aluminium Al(NO₃)₃ dissout dans l'eau. Avec cette convention, les Al^{VI} résonnent entre -20 et + 10 ppm, les Al^V entre 20 et 40 ppm et les Al^{IV} entre 40 et 70 ppm. Il est alors possible de caractériser qualitativement les différentes espèces d'Al présents dans un matériau à partir de la RMN MAS de l'aluminium [44, 53]. Michels et al [39] ont aussi utilisé la RMN MAS²⁷Al pour compléter leurs analyses de la ZSM-5 hiérarchisée de rapport Si/Al = 40 (Figure 1-20, ratio 1:1 zéolithe/liant et normalisation par la masse de zéolithe). Leurs essais réalisés en mélange ou mis en forme avec la silice (courbes bleues) montrent majoritairement des Al tétracoordinés (54 ppm). Sur la Figure 1-20, les auteurs jugent la baisse des Al^{IV} significative entre le mélange de poudres et les extrudés broyés à base de silice. En conjuguant les spectres IR de la zone des hydroxyles (Figure 1-21) et la RMN MAS ²⁷Al, ils concluent à une désalumination du réseau de la zéolithe. Pour les extrudés à base de zéolithe et d'attapulgite, leurs conclusions sont différentes car il y a bien une baisse de la quantité de sites pontés dans la région des hydroxyles sur le spectre IR (Figure 1-) mais aucune n'a été constatée au niveau des Al^{IV} en RMN MAS ²⁷Al (Figure 1-20). Cependant, la contribution de l'attapulgite devrait se trouver à 0 ppm (Figure 1-21) mais n'apparaît pas sur la Figure 1- ce qui suggère que le spectre du liant a été soustrait à celui présenté. Avec la normalisation par la masse, l'aire totale du signal devrait être équivalente pour les trois spectres (poudre, broyé et extrudé) présentés pour chaque type de liant ce qui n'est pas le cas. Les auteurs ont peut-être également normaliser les spectres sur le maximum des Al^{VI} pour les MEF avec silice et Al^{IV} pour celles avec de l'attapulgite.



Figure 1-20: Spectres RMN MAS ²⁷Al - ZSM-5 Si/Al = 40 + silice (bleu) et + l'attapulgite (vert) ; ligne fine : mélange de poudres, ligne pointillée : mélange de poudres avec de l'eau puis broyage, ligne épaisse : extrudés broyés [39]

Dans leur seconde étude sur la ZSM-5 hiérarchisée, Michels *et al* [47] ont obtenu les spectres RMN MAS ²⁷Al (Figure 1-) des matériaux correspondant aux spectres IR de la Figure 1-. Pour la zéolithe seule, il existe un seul pic à 55 ppm qui correspond aux Al^{IV} (dans le réseau) et il n'y a pas d'Al^{VI} (extra réseau). Le liant seul (APc) ne présente que des Al^{VI} ce qui conforte l'hypothèse de la soustraction du spectre de l'attapulgite sur les spectres RMN MAS ²⁷Al de la Figure 1-. Les auteurs concluent donc que la présence d'un pic à 0 ppm pour les granules correspond aux Al^{VI} présents dans le liant. L'impact de la mise en forme dans ce cas est donc un simple effet de dilution.



Figure 1-21 : Spectres RMN MAS ²⁷Al d'une zéolithe mésoporeuse sous forme de poudre (MPc) et mise en forme en granule avec de l'attapulgite (MGc) et de l'attapulgite seul (APc)[47]

Chen et al [54] se sont intéressés aux interactions entre la zéolithe et le liant dans des matériaux (mélange mécanique et extrudés) à base de zéolithe NaY et de silice. Ils ont réalisé des analyses en RMN MAS ²⁷Al pour caractériser leurs matériaux (Figure 1-22) : soit un mélange mécanique de NaY et de silice (NaY + SiO₂), soit des extrudés à base de NaY et de SiO₂ (NaY - SiO₂). Pour la mise en forme, la silice a été mélangé à une solution d'acide nitrique puis la zéolithe a été ajoutée. Le mélange a été malaxé pendant 20 min puis extrudé (2 mm de diemètre et 6 mm de long). Les extrudés ont séché pendant 8h à 120°C et enfin calciné à 450°C pendant 2h. Les deux types d'Al^{IV} et Al^{VI} présents dans les précédentes 34

études sont visibles sur les spectres des deux matériaux de cette étude (Figure 1-22). Les auteurs proposent, d'après les travaux de van Bokhoven et al. [55], une décomposition du signal caractéristique des Al^{IV} en trois sous-composantes : Al(IV)a, qu'ils attribuent aux Al du réseau, Al(IV)b (Al proches des défauts de la structure de la zéolithe), et Al(IV)c (Al^{IV} distordus ou Al^{V}). Lorsque le mélange de poudre (NaY + SiO₂) est mis en forme (NaY-SiO₂), les auteurs observent une diminution du pic des Al(IV)a. Cette diminution est compensée par l'augmentation du signal des Al(IV)b et du pic des Al(VI)c. D'après les auteurs, ces résultats montrent à la fois une désalumination de la NaY lorsqu'elle est mise en forme et aussi une migration des Al du réseau cristallographique de la zéolithe vers des sites extra réseau et à proximité des défauts [54].



Figure 1-22 : Spectres ²⁷Al MAS RMN (a) extrudés à base de NaY-SiO₂, (b) mélange physique NaY+SiO₂ [54]

Chen [54] et Michels [39], grâce à la RMN MAS ²⁷Al et aux mesures en IR, arrivent tous deux à la conclusion que la mise en forme d'une zéolithe avec un liant silice engendre une désalumination de la structure de la zéolithe. Pour aller plus loin dans la discrimination des Al^{IV} présents, il serait intéressant de réaliser des mesures RMN MQMAS, cependant le temps d'acquisition de ce type d'analyse peut être très long surtout pour des hauts ratio Si/Al (> 40) et encore plus pour des MEF à faible teneur en zéolithe.

b. RMN MAS ²⁹Si

Dans l'étude de Chen [54], les deux matériaux ont également été analysés par RMN MAS ²⁹Si (Figure 1-23). Le déplacement chimique observé sur les spectres RMN MAS ²⁹Si dépend du nombre d'atomes d'aluminium situés dans la deuxième sphère de coordination d'un atome de silicium. La notation Q^m(nAl) sera utilisée dans la suite de ce paragraphe où m correspond au nombre de voisins du silicium (OSi ou OAl) et n le nombre d'aluminium présents dans les m voisins.

En plus du signal correspondant aux Si du liant noté $Q^{4b}(0Al)$ qui apparaît à -112 ppm, les auteurs ont distingué quatre autres types de contribution : le $Q^4(0Al)$ à -106 ppm, le $Q^4(1Al)$ à -100 ppm, le $Q^4(2Al)$ à -96 ppm, le $Q^4(3Al)$ à -92 ppm où le $Q^4(0Al)$ correspond à un atome de Si relié à 4 autres Si par un pont oxygène (O-Si) et les $Q^4(nAl)$ au Si relié à n (de 1 à 3) Al (et 4-n O-Si). En comparant le mélange

mécanique et les objets mis en forme, l'intensité du pic $Q^4(0Al)$ associée à la zéolithe est plus importante dans les extrudés alors qu'il y a une diminution des $Q^4(1Al)$, $Q^4(2Al)$, $Q^4(3Al)$, ce qui confirme l'élimination d'Al dans le réseau de la zéolithe lors de la mise en forme.



Figure 1-23 : Spectres RMN MAS ²⁹Si (a) extrudés à base de NaY-SiO₂, (b) mélange physique NaY+SiO₂ [54]

La RMN MAS ²⁹Si a permis à Chen [54] de consolider ses résultats sur la désalumination de la structure de la zéolithe Y après mise en forme avec de la silice.

L'ensemble de ces résultats montre que la RMN est une technique riche pour la caractérisation des zéolithes mises en forme. La RMN ¹H n'a toutefois pas été utilisée à ce jour, et pourrait apporter des informations complémentaires importantes.

2.2.2 Caractérisations de l'acidité des sites acides

2.2.2.1 Adsorption de molécules sondes suivie par IR

a. Généralités

L'utilisation de molécules sonde en IR permet d'étudier, en plus de la nature des sites acides (Lewis et Brønsted), le nombre, la force et l'accessibilité des sites. Les sondes basiques les plus utilisées sont l'ammoniac, la pyridine, la lutidine (2,6-diméthylpyridine) ou encore la collidine (triméthylpyridine). La lutidine et la collidine sont intéressantes pour caractériser l'acidité de surface externe /mésoporeuse des zéolithes grâce à leur fort encombrement stérique qui ne leur permet pas d'entrer dans les micropores de la zéolithe ZSM-5. Ces sondes sont choisies en fonction de différents critères [44] [56]:

- Leur affinité protonique en tenant compte de la force des sites acides à qualifier
- La stabilité thermique de la molécule
- Son encombrement stérique
- La pression de vapeur à 20°C

L'ammoniac se distingue par sa petite taille qui lui donne accès à un large ensemble des sites acides. La pyridine est plus spécifique et établit des interactions différentes avec les sites acides de Brønsted et de Lewis. Son encombrement stérique peut entraîner des problèmes d'accessibilité pour les zéolithes présentant de petits canaux, voire des problèmes diffusionnels. La pyridine interagit avec les sites de Brønsted d'acidité suffisante pour former un ion pyridinium noté PyH⁺ et donne une contribution à 1545 cm⁻¹ (vCN, v_{19b}). Elle interagit également avec les sites de Lewis pour former des espèces coordinées notées PyL donnant une contribution spécifique à 1450 cm⁻¹ (vCN, v_{19b}).

La Figure 1-24 illustre les spectres IR de différentes structures de zéolithe : Mordenite, ZSM-5, Y (et silice alumine ASA) après adsorption de pyridine. Pour la ZSM-5, les contributions correspondantes aux sites acides de Brønsted et de Lewis sont visibles à 1545 cm⁻¹ et 1450 cm⁻¹ respectivement [57].



Figure 1-24 : Spectres IR de différentes zéolithes après adsorption de pyridine [57]

Les concentrations en sites acides de Brønsted et de Lewis sont converties en μ mol.g⁻¹ en utilisant les coefficients d'extinction molaires déterminés pour chaque type de site acide (B ou L) et nature de zéolithe. Pour la ZSM-5 avec la pyridine comme molécule sonde, le coefficient d'extinction molaire pour les sites acides de Brønsted est de 1,67 μ mol.g⁻¹ et de 2,22 μ mol.g⁻¹ pour les sites acides de Lewis, déterminés par Emeis [57]. Cependant, ces coefficients ne sont pas utilisés par tous les auteurs. Dans la littérature, il existe d'autres coefficients d'extinction molaire [58, 59, 60, 61].

b. Acidités respectives de la surface microporeuse et de la surface externe/mésoporeuse

Dans leurs travaux Thibault-Starzyk et al [62] ont utilisé différentes molécules : la pyridine, la 2,6lutidine et la 2,4,6-collidine qui ont des tailles différentes (rayons de giration de 0,57 ; 0,67 et 0,74 nm respectivement) sur une zéolithe ZSM-5 hiérarchisée avec une taille de micropores de 0,56 nm préparée par désilication. Avant d'être analysés, les échantillons ont été prétraités à 450°C pendant 4h sous vide secondaire. L'adsorption s'est faite à 27°C puis l'évacuation des espèces physisorbées a été réalisée à 150°C.

L'objectif est de déterminer l'indice d'accessibilité. L'indice d'accessibilité d'une zéolithe pour une molécule sonde donnée est défini comme le nombre de sites acides détecté par cette molécule sonde divisé par le nombre maximal de sites acides présents dans la zéolithe et calculé par rapport à la quantité d'aluminium présent dans la zéolithe (1 site acide pour 1 Al).

L'accessibilité de la pyridine est donc donnée ci-dessous :

$$ACIPyr = \frac{BPyr + LPyr}{nAl}$$

Équation 1-2

La pyridine sonde les sites acides de Lewis et de Brønsted. Son ACI est proche de 1 car la pyridine accède à la majorité des sites acides de zéolithe ZSM-5. La concentration en sites acides sondée par la pyridine a été déterminée en utilisant le coefficient d'extinction molaire déterminé par Maache et al pour des Mordénite [63]. Pour la lutidine et la collidine qui ne sondent que les sites de Brønsted ce qui est dû à leur encombrement stérique, leur ACI correspondant est donc le ratio entre le nombre de sites de Brønsted qu'elles détectent sur le nombre total de sites de Brønsted (déterminé avec la pyridine ; B_{Pyr}).

La Figure 1-25 trace les ACI des trois molécules sonde utilisées en fonction de la surface mésoporeuse (les auteurs ont cherché à désilicer les zéolithes pour créer des mésopores). La pyridine sonde une large partie des sites acides de la zéolithe initiale (P). La lutidine qui est bien plus encombrée que la pyridine ne sonde qu'environ 50% des sites alors que la collidine n'en sonde quasiment pas sur la zéolithe mère. Elle est donc trop encombrée pour rentrer dans la microporosité de la ZSM-5, seuls les sites acides présents en ouverture de pores/surface externe peuvent être sondés.



Figure 1-25 : Indice d'accessibilité de la pyridine, lutidine et collidine versus la surface mésoporeuse/externe d'une ZSM-5 [62]

En utilisant des molécules encombrées qui sondent spécifiquement la surface externe de la zéolithe comme la collidine, il est possible d'estimer la répartition des sites acides au sein de la zéolithe soit dans la microporosité soit en surface externe et surface mésoporeuse [64].

c. Effet de la MEF

Michels et al [39], sur l'étude de la ZSM-5 hiérarchisée de rapport Si/Al = 40, ont poursuivi les caractérisations des propriétés acides. Cette zéolithe a été mise sous forme d'extrudés avec différents liants : silice (si), boehmite (bo), attapulgite (at) et kaolin (ka) (50%pds zéolithe – 50%pds liant). Les groupements hydroxyles de ces matériaux ont été analysés par spectroscopie IR (Figure 1-19) et les différents types d'aluminium ont été analysés par RMN MAS ²⁷Al (Figure 1-20). Pour compléter cette étude, l'adsorption de pyridine suivie par IR a été réalisée et les concentrations en sites acides de Brønsted (C_B) sont reportées dans le Tableau 1-5 .

Tableau 1-5 : Concentration de sites acides de Brønsted (CB) d'une zéolithe ZSM-5 de Si/Al = 40 mise en forme en fonction des liants [39]

| | hz40 | hz40-si | hz40-bo | hz40-ka | hz40-at |
|--|------|---------|---------|---------|---------|
| C _B (µmol.g _{zéolithe} ⁻¹) | 212 | 50 | 96 | 190 | 113 |

La désorption de pyridine a été réalisée à 200°C et les coefficients d'extinction molaire utilisés pour quantifier les sites acides sont de 1,67 µmol/g pour les sites acides de Brønsted et 2,94 µmol/g pour les sites acides de Lewis (valeur différente de celle communément utilisée et déterminée par Emeis pour les sites acides de Lewis [57]). Les liants seuls ont été analysés et ils ne possèdent aucun site de Brønsted. En théorie, 50% des sites de Brønsted de la zéolithe devraient se retrouver dans les extrudés mis en forme. Or, ce n'est le cas que pour les extrudés à base de kaolin. Dans les autres cas, il y a une perte de sites acides de Brønsted. Les explications avancées par les auteurs sont soit une désalumination du réseau de la zéolithe ce qui semble cohérent pour les extrudés à base de silice puisqu'il y a une baisse du signal à 3600 cm⁻¹ en IR des hydroxyles (Figure 1-19), soit une neutralisation des sites acides par échange ionique du sodium contenu dans l'attapulgite. La silice utilisée dans cette étude, Sipernat 320D est susceptible de contenir jusqu'à 1% de sodium d'après le fournisseur Evonik. Il est alors également envisageable que dans le cas de l'échantillon hz40-si, il y ait un échange ionique du sodium avec les protons de la zéolithe. Pour les extrudés à base de boehmite, les origines du phénomène leur semblent plus complexes à déterminer car le liant contient de l'aluminium. Il pourrait s'agir, selon eux, d'une neutralisation partielle des sites de Brønsted due à une migration d'espèces Al ioniques [31, 65].

Cette tendance à la baisse de sites acides de Brønsted avec les extrudés à base d'attapulgite se retrouve avec d'autres rapports Si/Al (Tableau 1-6). En effet, pour une ZSM-5 conventionnelle de rapport Si/Al

= 15 (cz15) et une autre de rapport Si/Al = 140 (cz140) mises en forme avec de l'attapulgite (cz15-at et cz140-at), les concentrations en sites acides de Brønsted sont inférieures à celle attendue (< 304 μ mol/g_{zéolithe}).

| Tableau | 1-6: | Concentration | de sites a | cides de | Bronsted (| (C _R) | en fo | nction o | des r | rannorts | Si/A1 | des | zéolithes | [31] | Ľ |
|----------|------|---------------|------------|----------|-------------------|-------------------|-------|----------|-------|----------|--------------|-----|-----------|------|---|
| I abicau | -0. | Concentration | uc sites a | ciucs uc | Dionsteu | UD) | | incuon (| ucsi | apports | DI/II | uco | LCOntines | 191 | |

| | at | cz15 | cz15-at | cz140 | cz140-at |
|--|----|------|---------|-------|----------|
| C _B (µmol.g _{zéolithe} ⁻¹) | 0 | 304 | 189 | 36 | 24 |

Les interprétations avancées par les auteurs pour la baisse de la concentration en sites acides par rapport à celle attendue restent floues. Cependant, l'adsorption de molécules suivie par spectroscopie IR est un moyen très utile pour étudier l'acidité d'une zéolithe car elle apporte de nombreuses informations comme la nature, le nombre, la force et l'accessibilité des sites acides. En revanche, pour une zéolithe avec un haut rapport Si/Al (140), les résultats obtenus sont susceptibles d'être en limite de détection avec une incertitude de mesure importante surtout après dilution par le liant.

2.2.2.2 Désorption programmée en température de NH₃

La désorption programmée en température (TPD) de sonde basique telle que l'ammoniac est une méthode globale pour caractériser l'acidité des solides (alumines, silice-alumine amorphe, zéolithes...). Elle consiste dans un premier temps à saturer la surface du matériau avec la sonde sous des conditions de températures et de pressions partielles contrôlées puis élimination des molécules physisorbées et détermination de la quantité de molécules sorbées.

La quantité de molécules sonde désorbées permet de calculer la concentration en sites acides de l'échantillon, moyennant une hypothèse sur le ratio entre le nombre de molécules adsorbées par site acide (généralement pris comme égal à 1). Les températures de désorption des sites permettent de définir la force des sites. En effet, plus la température de désorption est élevée plus le site acide sera fort car il existe une forte interaction entre le site et la molécule sonde adsorbée. La molécule sonde la plus couramment utilisée est l'ammoniac pour sa forte basicité et sa petite taille. Elle lui permet d'accéder à un large ensemble de pores de la zéolithe.

Dans leur étude sur la caractérisation de l'acidité de granules de ZSM-5 précédemment évoquée, Michels et al [47] ont utilisé la TPD de NH₃ pour mettre en évidence l'éventuel impact de la mise en forme en granules de la ZSM-5 sur l'acidité. D'après la Figure 1-26, le pic à haute température (environ 450°C) diminue que ce soit pour les granules de zéolithes conventionnelle et mésoporeuse. Cette diminution est expliquée par l'effet de dilution dû à l'ajout d'attapulgite dans les granules. A faible température, il n'y a pas de différence notable entre la poudre et la zéolithe mise en forme. Les auteurs ne voient donc pas d'effet de la mise en forme par TPD NH₃ sur la ZSM-5 avec de l'attapulgite.



Figure 1-26 : TPD NH₃ d'une ZSM-5 conventionnelle (C) et mésoporeuse (M) sous forme de poudre (MPc et CPc) et granules (CGc et MGc) [47]

Dans leur étude sur l'effet du liant sur les zéolithes [39], Michels et al ont utilisé la TPD de NH₃ pour caractériser l'acidité de leurs matériaux. Sur la Figure 1-27, sont représentées les TPD NH₃ de la ZSM-5 hiérarchisée mise en forme avec de la silice et avec de l'attapulgite. Pour la silice, entre la zéolithe seule, le mélange mécanique et le mélange à l'eau, peu de différences sont observées. Cependant, pour les extrudés, les auteurs ont remarqué une forte baisse aux environs de 430°C. En recoupant les données d'IR avec la disparition de la bande à 3600 cm⁻¹ (Figure 1-19) et la réduction du pic d'Al^{IV} en RMN MAS ²⁷Al, la baisse de concentration en sites acides de Brønsted (Tableau 1-5, avec silice : 50 µmol/gzéolithe contre environ 212 µmol/gzéolithe attendu) est expliquée par les auteurs comme étant une désalumination du réseau de la zéolithe. Cependant, les causes expliquant ces phénomènes restent peu claires. Pour ce qui est de l'attapulgite, la diminution de sites acides de Brønsted est moins importante que pour la silice (113 µmol/gzéolithe contre environ 212 µmol/gzéolithe attendu, Tableau 1-5). Cette faible diminution n'est pas expliquée par une désalumination du réseau car aucune baisse du pic Al^{IV} n'a été observée en RMN MAS ²⁷Al. Les auteurs pensent à une neutralisation partielle des sites acides due à des échanges ioniques. Il faudrait connaître la teneur en sodium de l'attapulgite ainsi que la part de sodium mobile pour calculer la concentration théorique de sites acides de Brønsted après l'échange ionique suspecté lors de la mise en forme. Un échange avec une solution ammoniacale des extrudés suivi d'une calcination aurait pu valider l'hypothèse de la mobilité du Na de l'attapulgite.

Enfin, les résultats avec le kaolin ne montrent pas de différences par rapport aux propriétés des composants combinés entre eux. En revanche, pour la boehmite, il y a également une forte baisse de la concentration en sites acides de Brønsted (92 μ mol/g_{zéolithe} au lieu d'environ 212 μ mol/g_{zéolithe}). L'origine de cette diminution est, pour les auteurs, plus complexe à identifier puisque l'aluminium est présent également dans le liant. Les auteurs n'apportent pas de conclusion tranchée à ce sujet.



Figure 1-27 : TPD NH₃ de ZSM-5 hiérarchisée de rapport Si/Al = 40 avec de la silice (bleu) ou de l'attapulgite (vert) sous différentes formes : mélange mécanique (ligne fine), extrudés (ligne épaisse), mélange à l'eau (pointillés). Les résultats ont été normalisées par la masse de zéolithe. Le trait gris représente la zéolithe seule [39]

La TPD de NH₃ est une méthode complémentaire à l'adsorption de molécules sondes suivie par IR pour déterminer la concentration en sites acides. Cependant, l'absence de discrimination des sites acides ne permet pas de trancher sur l'origine de la baisse de concentration en sites acides après MEF.

2.2.2.3 Microscopie de fluorescence confocale

L'analyse de la distribution spatiale des sites acides est possible en utilisant la microscopie de fluorescence confocale (CFM). Whiting et al [45, 66] ont utilisé cette technique pour révéler les produits de réaction de l'oligomérisation du thiophène sur leurs matériaux pour cartographier les sites acides en les excitant à une longueur d'onde donnée. Les ondes fluorescées dues aux produits de réaction sont collectées pour un plan donné d'ordonnée z et en utilisant plusieurs plans il est alors possible de reconstruire une image en 3D (Figure 1-, 130 μ m * 25 μ m).



Figure 1-28 : Schéma de la méthode de microscopie de fluorescence confocale pour enregistrer des images de fluorescence 3D et les spectres de fluorescence correspondant sur des extrudés de zéolithe mise en forme. (a) Microscope de fluorescence confocale utilisé pour concentrer le laser sur l'échantillon, (b) lentille microscopique pour concentrer le faisceau entrant sur l'échantillon, (c) les molécules absorbant la lumière sont excitées et émettent une lumière à une longueur d'onde donnée, (d) la lumière émise par un plan simple à une profondeur donnée est enregistrée (e) les différents plans sont ensuite assemblés pour reconstruire une image en 3D[66]

Whiting et al [45] ont étudié l'impact des liants siliciques et aluminiques dans des extrudés à base de ZSM-5. La ZSM-5 utilisée a un rapport Si/Al = 32 et une taille de cristaux d'environ 3 μ m. Les

caractéristiques texturales des matériaux sont présentées dans le Tableau 1-3 dans la partie caractérisations texturales (section 2.1.1). Les auteurs ont utilisé l'oligomérisation du thiophène pour déterminer les variations de l'acidité de Brønsted et les effets de liant entre les différents extrudés préparés. La Figure 1-29 (à gauche) correspond à l'image 3D en CFM de la zéolithe seule. Sur la même figure à droite, il s'agit des images 3D des extrudés de ZSM-5 mis en forme avec de la silice ou de l'alumine.



Figure 1-29 : Images de CFM 3D de la zéolithe seule (gauche)[66] et images 3D CFM (a) Z80-Si, (b) Z80-Al, (c) Z50-Si, (d) Z50-Al, (e) Z20-Si, (f) Z20-Al après oligomérisation du thiophène et excitation simultanée avec un laser à 488 nm et 561 nm (droite) [45]

D'après la Figure 1-29, tous les cristaux de zéolithe présents sur l'image sont fluorescents avec quelques zones plus intenses. Les auteurs expliquent ces zones plus intenses par une concentration résiduelle en sodium plus faible qu'ailleurs d'où une densité de sites acides plus importante. Cette hétérogénéité se retrouve sur la Z80-Si (80% de zéolithe et 20% de silice). La couleur orangée des extrudés Z80-Al (80% de zéolithe et 20% d'alumine) serait due à une conjugaison plus importante des oligomères du thiophène formés pendant la réaction. Pour les extrudés Z50-Si, Z50-Al, Z20-Al et Z20-Si, la diminution croissante de fluorescence est liée à la diminution de la proportion de la zéolithe dans les matériaux.

Dans cette étude, Whiting et al ont étudié une silicalite mise en forme avec de la boehmite. Ils ont observé une acidité, qui n'existent pas sur la zéolithe seule, qu'ils attribuent à une alumination du réseau de la zéolithe due à la présence d'aluminium dans le liant.

Cette technique permet de cartographier les sites acides dans les zéolithes et les matériaux mis en forme. Toutefois, l'exploitation demeure qualitative.

2.3 Evolution des propriétés catalytiques

Les caractérisations présentées jusqu'à maintenant correspondent à des conditions d'analyse parfois très éloignées des conditions opératoires réelles de mise en œuvre des catalyseurs dans les procédés industriels. La caractérisation par réaction modèle ne présente pas cet inconvénient et permet d'accéder à l'activité catalytique, la stabilité et la sélectivité des catalyseurs.

Dans leur étude, Lange et al [67] ont étudié l'impact de la taille des particules (extrudés et extrudés broyés) et de la teneur en zéolithe (20% et 60%) dans des extrudés à base de ZSM-5 et de silice pour la déshydratation du 1-phényl-éthanol. Sur la Figure 1-30, ils mettent en avant une meilleure conversion et une meilleure sélectivité en styrène pour les extrudés broyés que pour les extrudés (teneurs en zéolithe de 20 et 60%). Ce comportement est encore plus prononcé pour les catalyseurs contenant 60% de zéolithe. Les catalyseurs avec la plus faible teneur en zéolithe sont plus actifs et plus sélectifs que ceux à base de 60% de zéolithe. Les auteurs ont ainsi mis en évidence des limitations diffusionnelles dans les matériaux. Ils ont également remarqué une meilleure stabilité de la conversion pour les extrudés broyés que pour les extrudés (contenant 20% de zéolithe). En effet, après 210 h de test, la conversion des extrudés baisse à 45% (conversion initiale :88%) alors que pour les extrudés broyés, elle est maintenue à 88% (conversion initiale :94%). Ces tests ont montré une réelle amélioration de la sélectivité et de la stabilité du catalyseur pour les extrudés avec une faible teneur en zéolithe et/ou des extrudés broyés.



Figure 1-30 : Conversion et sélectivité en styrène des extrudés (symboles ouverts) et des extrudés broyés (symboles fermés) à base de ZSM-5 et de silice (20 pour la déshydratation du 1-phénol-éthanol (20% et 60% de zéolithe dans la silice, WHSV = 30 g_{phényl-éthanol}/g_{zéolithe}.h à 220°C et 1 bar) [67]

Dans leur étude, Michels et al [39] ont évalué l'impact de la mise en forme de zéolithe ZSM-5 conventionnelle et hiérarchisée avec différents liants sur les propriétés catalytiques. Ils ont choisi de tester leurs matériaux avec la réaction Methanol-To-Hydrocarbons (MTH) à deux températures (350°C et 450°C, Figure 1-31, (a) et (b)). Ils ont constaté des durées de vie de catalyseurs (avec une conversion

supérieure à 90%) plus ou moins longues et des sélectivités différentes en fonction du liant utilisé pour la mise en forme. En effet, sur la Figure 1-31, les conversions en fonction du temps des différentes MEF réalisées sont représentées. A 450°C, Figure 1-31 (a), les auteurs ont fixé 90% comme valeur limite de conversion. Les catalyseurs mis en forme avec différents liants (silice, attapulgite, kaolin et boehmite) montrent des stabilités dans le temps différentes : en utilisant de la silice (hz40-si), la durée de vie du catalyseur est inférieure à celle de la zéolithe seule (hz40) alors qu'avec de l'attapulgite (hz40-at), le catalyseur a une durée de vie plus longue (environ 70 h contre 40 pour la zéolithe et 10 pour la silice). Les auteurs ont remarqué que les effets de liant, négatif ou de promotion, suivent les mêmes tendances pour les deux températures (Figure 1-31, (b)). Ces observations entre hz40-si et hz40-at sont en cohérence avec les concentrations en sites acides de Brønsted reportées dans le Tableau 1-5. En effet, hz40-at a une concentration en sites acides de Brønsted plus grande que hz40-si. Cependant, elle n'explique pas une si grande différence de durée de vie du catalyseur. De grandes différences sont également observées par les auteurs pour les sélectivités en produits (Figure 1-31, (c)) des échantillons mis en forme. Elles semblent dépendre du type de liant et varient également avec la température.



Figure 1-31 : Test MTH : Conversion vs temps de réaction à 450°C (a) et 350°C (b), (c) : sélectivités en produits à 350°c et 450°C des catalyseurs mis en forme, P = 1 bar et PPH = 9,5 g_{méthanol}.g_{zeolite}⁻¹.h⁻¹ [39]

Dans le revue de Hargreaves et al [6], les auteurs reportent la mise en évidence du rôle de promoteur d'activité de l'alumine sur des ZSM-5 dans le craquage du n-hexane. Cette étude a été menée par Shihabi et al [68]. En effet (Tableau 1-7), en comparant des zéolithes à même ratio Si/Al avec ou sans liant, l'activité passe de 0,02 à 1,4 pour la ZSM-5 de ratio Si/Al = 13000 lorsque de l'alumine est ajoutée. Les auteurs ont avancé l'hypothèse une alumination de la zéolithe par insortion d'Al dans la structure zéolithique car elle comporte, avant mise en forme, un très faible nombre de sites acides. Ce phénomène d'alumination de la zéolithe a été suggéré par Whiting et al pour une silicalite mise en forme avec de la boehmite [45].

| Tableau 1-7 : Influence de l'alumine comme liant sur l'alumine comme li | activité de ZSM-5 pour | le craquage du n-hexane à 538 | °C dans |
|---|------------------------|-------------------------------|---------|
|---|------------------------|-------------------------------|---------|

l'He [6, 68]

| Zeolite SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | Alumina binder | Steam treatment ^a (h) |) Activity ^{b,c} (α) |
|--|----------------|----------------------------------|---|
| 1600 | No | 0 | 4.0 |
| 1600 | No | 18 | 5.0 |
| 1600 | Yes | 0 | 7.7 |
| 1600 | Yes | 15 | 15.0 |
| 1600 | Yes | 18 | 17.6 |
| 26 000 | No | 0 | 0.02 |
| 26 000 | Yes | 0 | 1.4 |
| | | | |

^{*a*} 760 Torr H₂O 427 °C. ^{*b*} Reported as α activity – the value of the rate constant for the given catalyst relative to that of an equal volume of a standard amorphous silica–alumina catalyst. ^{*c*} Based upon a catalyst bulk density of 0.43 g cm⁻³ in the absence of binder and 0.55 g cm⁻³ in the presence of binder.

Dans l'étude sur la transformation du diméthylether (DME) en oléfines légères (DTO) de Pérez-Uriate et al [69], les auteurs se sont intéressés à une ZSM-5 de ratio Si/Al = 140 mise en forme avec de la boehmite et de la bentonite comme catalyseur. Ils ont mené la réaction à 350°C et 400°C avec une pph de 0,4 g_{zeolite}.h.mol_C⁻¹. Les effets des liants en termes de conversion et de rendement sont reportés sur la Figure 1-32. Les catalyseurs préparés avec de la boehmite (cz-250/boehmite) testés à 350°C (Figure 1-32) montrent une conversion significativement plus grande (39%) que pour les catalyseurs testés dans les mêmes conditions mis en forme avec de la bentonite (25%). De plus, les catalyseurs cz-280-boehmite ont une sélectivité de 64% en oléfines légères avec plus de 30% en propylène alors que pour le cz-280-bentonite leur sélectivité en oléfines légères est de 57%. Cette différence en sélectivité peut s'expliquer, d'après les auteurs, par les propriétés des catalyseurs cz-280-boehmite qui présentent volume mésoporeux plus important (0,51 ml/g contre 0,48 ml/g pour cz-280-bentonite) et une grande acidité (0,33 mmol_{t-BA}/g contre 0,13 mmol_{t-BA}/g pour cz-280-bentonite).



Figure 1-32 : Effet du liant sur une ZSM-5 dans la réaction DTO sur la conversion à t = 0 (X) et sur le rendement en produits (Y) à 350 °C pour une pph = 0,4 g_{zeolite}.h.mol_c-1[69]

Ces exemples illustrent bien l'évolution des propriétés catalytiques des matériaux zéolithiques après mise en forme avec différents liants. De nombreuses observations sont faites sur leurs différences au niveau de la conversion, de l'activité et de la sélectivité mais les explications restent peu claires.

3 Objectifs et stratégie de la thèse

Comme il a été démontré dans ce chapitre dédié à l'état de l'art, peu de littérature existe sur les effets de la mise en forme (dont les conditions opératoires) sur les propriétés de la zéolithe. Cependant cette étape de mise en forme (MEF) est indispensable pour l'industrialisation d'un catalyseur zéolithique. Les objectifs de la thèse sont donc d'identifier et de rationaliser les conséquences physico-chimiques de la mise en forme sur les propriétés des zéolithes en étudiant l'accessibilité et la concentration de leurs sites acides, ainsi que de réunir des éléments de description de la nature de l'interface zéolithe/liant. Pour cela, nous avons mis en œuvre une approche multi-techniques combinant mises en forme modèles tout en faisant varier la nature du liant et de la zéolithe et les conditions de mise en forme, caractérisations texturales, spectroscopiques (infra-rouge, RMN) et de microscopies, avec des caractérisations de l'acidité (adsorption-désorption de molécules sondes suivies par analyses thermiques et spectroscopiques), et tests catalytiques modèles (dont l'isomérisation du m-xylène et le 1,3,5triisopropylbenzène). Pour cela, la zéolithe choisie dans un premier temps est la ZSM-5 (code structural MFI). Le choix s'est orienté vers cette zéolithe car, en ajustant des paramètres lors de la synthèse, il est possible de faire varier la taille des cristaux (d'une centaine de nanomètres à quelques µm) et le ratio Si/Al (de 10 à l'infini). Dans ce travail, les mises en forme modèles ont été préparées à base de zéolithe ZSM-5 / Alumine et ZSM-5 / Silice. Grâce à la variation de la taille des cristaux de cette zéolithe et de son rapport Si/Al, plusieurs systèmes zéolithe / liant ont été étudiés.

Chapitre 2 : Mise en forme des matériaux et méthodes de caractérisation

1 Mise en forme

Tous les échantillons mis en forme préparés dans cette étude sont composés à 50% en masse de zéolithe et 50% en masse de liant. Cette proportion garantit une quantité suffisante de zéolithes pour détecter les modifications qu'elles pourraient subir pendant la mise en forme.

1.1 Paramètres clés de la mise en forme

Plusieurs paramètres clés ont été définis pour optimiser les mises en forme.

1.1.1 Perte au feu

La Perte Au Feu (PAF) correspond à la masse perdue par l'échantillon lors d'une activation dans un four à moufle à 1000°C pendant 4h avec un plateau à 250°C en fin de programme pour éviter une reprise en eau. La perte peut être liée à l'élimination d'eau physisorbée, à de la déhydroxylation, à l'élimination de carbonates, etc. Elle est calculée comme suit :

 $PAF(\%) = \frac{masse \ humide - masse \ seche}{masse \ humide} * 100$

Équation 2-1

La masse humide correspond à la masse de produit introduite dans le four et la masse sèche à celle à la sortie du four.

1.1.2 Densité Remplie Tassée

La DRT (Densité Remplie Tassée) correspond à la masse de produit dans un volume donné. Pour la déterminer, une masse connue de poudre est ajoutée dans une éprouvette graduée et grâce à un Densi-Tap (instrument qui tasse la poudre) le volume occupé par la poudre sera relevé sur l'éprouvette.

 $DRT = \frac{masse \ humide}{volume}$

Équation 2-2

1.1.3 Taux de remplissage

Le taux de remplissage (Tr) correspond au volume de poudre introduit par rapport au volume de la cuve du malaxeur.

$$Tr = \frac{V1 + V2}{Vr}$$

Équation 2-3

V1 et V2 sont les volumes des poudres 1 et 2 (typiquement, le liant et la zéolithe) et Vr le volume de la cuve du malaxeur (80 cm³ pour un Brabender). Il est important de contrôler ce paramètre, car si le taux de remplissage de la cuve est trop faible, le malaxage ne sera pas efficace et la pâte non homogène. Au contraire, s'il est trop grand, toute la poudre ne rentrera pas dans le malaxeur et les proportions prédéfinies ne seront pas respectées.

1.1.4 Taux d'acide et de base, neutralisation

Le taux d'acide (Ta) correspond à la masse d'acide pur (Ma) incorporé pendant la MEF par rapport à la masse de boehmite peptisable où Ca est la concentration en acide et Ms la masse de boehmite corrigée par la PAF.

$$Ta = Ma * \frac{Ca}{Ms}$$
Équation 2-4

Le taux de base Tb est l'équivalent du taux d'acide pour les silices.

Le taux de neutralisation (Tn) qui correspond au nombre de moles de NH₄OH par rapport au nombre de moles d'acide.

1.1.5 PAF acide, PAF basique

La PAF acide, qui correspond à la masse d'eau présente pendant le malaxage acide (eau contenue dans les poudres humides, eau dans la solution acide, eau à ajouter) sur la masse totale (poudres, eau et acide) contenue dans la cuve du malaxeur. Pour la PAF basique, il s'agit du même principe mais pendant le malaxage basique (masse de la base et de l'eau à ajouter).

1.2 Outils de mise en forme

Deux principaux outils ont été utilisés pour mettre en forme les zéolithes : le malaxeur de type Brabender (Figure 2-1) et une extrudeuse à piston (MTS ou ERMA, Figure 2-2).



Figure 2-1 : Malaxeur de type Brabender

Le malaxeur Brabender utilisé est un malaxeur de laboratoire de type Plastograph qui permet d'obtenir une pâte. Les poudres (zéolithe et liant : boehmite, alumine, silice) et les liquides (eau, acide, base) sont ajoutés dans la cuve représentée sur la Figure 2-1 de volume 80 cm³ et dotée de deux bras à came. Il s'agit donc d'un malaxage en batch. Les données d'essais (vitesse de rotation du bras entraîné, température dans la cuve, couple) sont récoltées grâce au logiciel Winmix. Le suivi de la température est assuré par un thermocouple et celui du couple par un capteur dynamométrique.

Pour toutes les mises en forme, la vitesse de rotation du bras moteur est de 10 tr/min pendant 2 min (temps d'ajout des différentes poudres et liquides) et ensuite 50 tr/min pour le reste du malaxage. La durée du malaxage va quant à elle dépendre du type de mise en forme. Pour celles dites classiques (boehmite avec étape de peptisation), le malaxage durera 45 min (30 min de malaxage acide puis 15 min de malaxage basique). Pour les mises en forme avec de l'alumine (boehmite calcinée), il s'agira de la mélanger à de l'eau. Après son passage en pâte, 15 min de malaxage seront nécessaires pour assurer l'homogénéité de la pâte. Pour les mises en forme à base de silice (avec ou sans base), une fois que le mélange de poudres et de liquide sera passé en pâte, l'arrêt du malaxage doit se faire rapidement pour éviter que la pâte ne devienne trop liquide (environ quelques minutes).

Les pâtes obtenues sont sorties de la cuve du malaxeur et sont extrudées grâce à une extrudeuse à piston (Figure 2-2) également appelée rhéomètre capillaire. Cet équipement permet de réaliser des joncs en forçant la pâte à passer au travers d'un orifice calibré (filière) grâce à un piston. Les joncs ainsi obtenus sont ensuite traités thermiquement : séchage à 80°C pendant environ 12h. Ils sont cassés à la main jusqu'à une longueur d'environ 5 mm (extrudés) puis calcinés à 600°C pendant 2h sous flux d'air dans un four tubulaire.



Figure 2-2 : Extrudeuse MTS (à gauche) et ERMA (à droite)

1.3 Zéolithes et liants utilisés

Pour évaluer l'impact de la mise en forme sur les zéolithes, plusieurs types de liants ont été étudiés (Tableau 2-1): de type alumine ou silice. Pour le liant aluminique, le précurseur utilisé est une boehmite (AlOOH) type Pural SB3 (Sasol) ou directement de l'alumine provenant de la calcination de la même boehmite ($600^{\circ}C - 2h$). Cette boehmite industrielle est obtenue par voie alcoxyde (hydrolyse d'alcoolate d'aluminium). Ce procédé permet d'obtenir de la boehmite avec très peu d'impuretés. Pour les liants de type silice, deux précurseurs ont été utilisés : l'Ultrasil (Evonik) et le Nyasil 20 (Nyacol). Leur principale différence est leur teneur en sodium (4750 ppm pour l'Ultrasil et 900 ppm pour le Nyasil 20).

Concernant les zéolithes choisies, elles proviennent de Zeolyst principalement (Tableau 2-1). Pour les ZSM-5 de différentes tailles de cristaux, les rapports Si/Al globaux sont proches (22 pour les grands cristaux, CD03030, et 25 pour les petits cristaux, CBV5020). Pour étudier l'influence du rapport Si/Al de la zéolithe, une série de zéolithes ZSM-5 de rapport Si/Al 15 ; 25 ; 40 ; 140 ; 507 et purement silicique (Silicalite-1) ont été choisies.

| | Nom commercial | Fournisseur | PAF (%) | DRT | Sodium (ppm)ª | Taille particules (nm) ^b |
|----------------------|-----------------------|-------------|---------|------|------------------|--|
| Boehmite | Pural SB3 | Sasol | 26,5 | 0,9 | < 20 | 10 |
| Boehmite calcinée | Pural SB3 calcinée | Sasol | 3,5 | 0,9 | < 20 | 10 |
| Silice- riche Na S1 | Ultrasil | Evonik | 5 | 0,1 | 4750 | < 40 |
| Silice- pauvre Na S2 | Nyasil 20 | Nyacol | 4 | 0,28 | 900 | 17 |
| ZSM-5 - Si/Al = 15 | CBV3024E | Zeolyst | 10,2 | 0,39 | < 20 | 50 – 200 |
| ZSM-5 - Si/Al = 25 | CBV5020 | Zeolyst | 10,4 | 0,74 | 230 | 100 |
| ZSM-5 - Si/Al = 22 | CD03030 | Zeolyst | 10,6 | 0,23 | 209 | 2 – 3 µm |

Tableau 2-1 : Caractéristiques principales des matériaux avant MEF

| ZSM-5 - Si/Al = 40 | CBV8014 | Zeolyst | 9,70 | 0,41 | 29 | 50 – 100 (agglomérats de 50 à 300 μm) |
|-------------------------------------|----------|---------|------|------|------|---|
| ZSM-5 - Si/Al = 140 | CBV28014 | Zeolyst | 4,5 | 0,5 | 60 | 0,5 – 2 μm |
| ZSM-5 - Si/Al = 507 | CBV1002 | Zeolyst | 3,4 | 0,61 | 679 | 1 – 2 μm |
| ZSM-5 – Si/Al = ∞ - Silicalite-1 | ZD08026 | Zeolyst | 3,00 | 0,60 | < 20 | 50 – 150 (agglomérats jusqu'à 20 μm) |

^a déterminée par spectroscopie d'absorption atomique

^b déterminée par microscopie électronique à balayage ou transmission

1.4 Mises en forme réalisées

Dans le cadre de cette thèse, différents types de mise en forme ont été réalisés pour évaluer leur impact sur les propriétés physico-chimiques des zéolithes. La Figure 2-3 détaille les étapes typiques d'une mise en forme de zéolithe avec de la boehmite. Dans un premier temps, les poudres sèches de boehmite et de zéolithe sont mélangées dans la cuve du malaxeur (10 tr/min). Ensuite, la solution d'acide nitrique est ajoutée progressivement à l'aide d'une seringue en environ 2 min. Le taux d'acide est de 4% (masse d'acide pur par rapport à la masse de boehmite peptisable) et correspond à un point de référence pour une mise en forme avec l'alumine. Il s'agit de l'étape de peptisation c'est-à-dire que les particules de boehmite vont se charger positivement à la surface ce qui va engendrer la dispersion des agglomérats de plaquettes de boehmite. Le malaxage est alors dit acide et va durer 30 min à 50 tr/min. Le temps de passage en pâte peut être plus ou moins long suivant les matériaux utilisés. La température est suivie mais subie. En effet, si le couple (travail mécanique mesuré in situ) lors du malaxage est trop important, la température au sein de la cuve va augmenter. Si elle augmente de manière trop importante (au-delà de 50°C), la pâte va sécher pendant le malaxage. Il faudra alors ajouter de l'eau pour la rendre plus fluide, diminuer le couple et stabiliser la température. Ensuite, une fois les 30 min de malaxage acide terminées, la solution basique (NH4OH, 17%) est ajoutée. La quantité de base est ajustée en fonction de la proportion de charges à neutraliser (charges positives à la surface des plaquettes). Le taux de neutralisation correspond au nombre de moles de NH₄OH par rapport au nombre de moles d'acide. Il peut varier de 0 à 100%. Cette étape va permettre de réorganiser les plaquettes de boehmite et va jouer sur les propriétés texturales (notamment la mésoporosité : diamètre des pores et volume). Elle dure environ 15 min, c'est le malaxage basique. Après 45 min de malaxage, la pâte est retirée de la cuve du malaxeur, légèrement modelée en forme de colombin pour être mise dans le fourreau de l'extrudeuse (MTS ou ERMA). La pâte est tassée au fur et à mesure dans le fourreau pour éviter la présence de bulles d'air. Le piston descend à une vitesse de 10 mm/min et va forcer la pâte à passer au travers d'une filière cylindrique de 1,8 mm de diamètre. Une fois cette étape terminée, les extrudés sous forme d'un long profilé sont mis à sécher dans une étuve à 80°C pendant environ 12h. Quand les extrudés sont secs, ils sont cassés pour avoir une longueur d'environ 5-6 mm et sont chargés dans un four tubulaire pour être calcinés. La calcination s'effectue sous flux d'air à 600°C pendant 2h avec une montée en température de 5°C/min.



Figure 2-3 : Etapes de mise en forme : (a) zéolithe et boehmite, (b) zéolithe et silice et (c) MEF sans acide et sans base. Les additifs correspondent à un dérivé de la cellulose et sont optionnels.

La mise en forme décrite précédemment peut être réalisée sans l'étape de peptisation et donc sans neutralisation également. Il s'agit alors simplement de mélanger les poudres à de l'eau jusqu'à obtenir une pâte malléable et homogène, notée dans la suite zéolithe-B de manière générique (B : Boehmite), le nom de l'échantillon de zéolithe considérée étant utilisé comme préfixe. Les échantillons obtenus avec une étape de peptisation seront notés zéolithe-B-a (a : acide). C'est également une mise en forme sans peptisation qui est utilisée pour mettre en forme l'alumine gamma (boehmite calcinée à 600°C pendant 2h, notée zéolithe -Al).

Pour les mises en forme avec de la silice (Ultrasil noté S1 et Nyasil 20 noté S2), le protocole est différent. En effet, il n'y a pas d'étape de peptisation mais uniquement un ajout de base (TEAOH : hydroxyde de tétraéthylammonium à 35%) pour dissoudre partiellement et disperser la silice. Les poudres de zéolithe et de silice (Ultrasil ou Nyasil 20) sont ajoutées dans la cuve du malaxeur puis la solution de TEAOH est introduite. Une fois les poudres passées en pâte, le malaxage est arrêté et la pâte sortie du malaxeur pour aller dans l'extrudeuse. Si le malaxage est trop long, la texture de la pâte devient top liquide et n'est plus extrudable. Pour éviter ce phénomène, il est possible d'ajouter du Méthocel (K15M, The Dow Chemical Company). Il s'agit d'un éther de cellulose qui joue le rôle de rétenteur d'eau. Comme précédemment, cette mise en forme a été réalisée sans base, juste en ajoutant de l'eau à la silice. La nomenclature utilisée pour désigner les différentes mises en forme ainsi que les paramètres de MEF sont détaillés dans le Tableau 2-2.

Chapitre 2

Tableau 2-2 : Récapitulatif des échantillons mis en forme présentés dans l'étude

| | | | | - | | | Та | Тb | Tn | PAFa | PAFb | PAFf | Em |
|--|--------------|-------------------------------|------|---------------|------|----------|--------|-----|-----|------|------|------|-------|
| Ecnantilion | HON | 76011 | en | Liant | | Methocel | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (J/g) |
| | | DRT | PAF | DRT | PAF | | | | | | | | |
| | | (g. <i>cm</i> ⁻³) | (%) | $(g.cm^{-3})$ | (%) | | | | | | | | |
| ZSM-5 Si/Al = 25 + Pural SB3 + HNO ₃ | Z-25-B-a | 0,74 | 10,4 | 0,9 | 26,5 | ı | 4 | | 40 | 45 | 49 | 49 | 1844 |
| ZSM-5 Si/Al = 25 + Pural SB3 + Eau | Z-25-B | 0,74 | 10,4 | 0,9 | 26,5 | ı | 0 | I | ı. | I. | I. | 48 | 991 |
| ZSM-5 Si/Al = 25 + Pural SB3 calcinée + | Z-25-Al | 0,74 | 10,4 | 0,9 | 7,6 | | | | | | | 41 | 657 |
| Eau | | | | | | | | | | | | | |
| ZSM-5 Si/AI = 25 + Ultrasil + TEAOH | Z-25-S1-b | 0,74 | 10,4 | 0,1 | 5 | 1 | I | 7 | ı. | I | 57 | 57 | 34 |
| ZSM-5 Si/Al = 25 + Ultrasil + Eau | Z-25-S1 | 0,74 | 10,4 | 0,1 | 5 | 2% | | 1 | , | 1 | | 48 | 425 |
| ZSM-5 Si/Al = 25 + Ultrasil + TEAOH - échangé après MEF | Z-25-S1-ex-b | | | | | Idem Z-2 | 5-S1-I | .0 | | | | | |
| ZSM-5 Si/Al = 25 + Ultrasil lavé HNO ₃ + TEAOH | Z-25-S1-w-b | 0,74 | 10,4 | 0,1 | S | ı | | 5 | ı | 1 | 57 | 57 | 44 |
| ZSM-5 Si/Al = 25 + Nyasil 20 + TEAOH | Z-25-S2-b | 0,74 | 10,4 | 0,28 | 4 | 1 | I | 2 | ı | ı | 39 | 39 | 95 |
| ZSM-5 Si/Al = 22 + Pural SB3 + HNO ₃ | Z-22-B-a | 0,23 | 10,6 | 6'0 | 26,5 | I | 4 | ı | 40 | 43 | 46 | 46 | 1313 |
| ZSM-5 Si/Al = 22 + Pural SB3 + Eau | Z-22-B | 0,23 | 10,6 | 0,9 | 26,5 | 1 | | ı | 1 | ı | 47 | 47 | 288 |
| ZSM-5 Si/Al = 22 + Pural SB3 calcinée + Eau | Z-22-Al | 0,23 | 10,6 | 6'0 | 3,5 | ı | ı | ı | ı | ı | ı | 44 | 130 |

55

| ſ | V |
|-------|------|
| itur | ann |
| ~~ ~! | Junp |

| | | | | | | | Ta | τp | u | PAFa | PAFb | PAFf | Em |
|--|--------------|--------|-------|-------|------|----------|--------|-----|-----|------|------|------|-------|
| Echantillon | Nom | Zéolit | the | Liant | | Méthocel | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (J/g) |
| ZSM-5 Si/Al = 22 + Ultrasil + TEAOH | Z-22-S1-b | 0,23 | 10,6 | 0,1 | 5 | 1 | 1 | 2 | ı | | 58 | 58 | 43 |
| ZSM-5 Si/Al = 22 + Ultrasil + Eau | Z-22-S1 | 0,23 | 10,6 | 0,1 | 5 | | | | | | I | 55 | 38 |
| ZSM-5 Si/Al = 22 + Ultrasil lavé HNO ₃ + TEAOH | Z-22-S1-w-b | 0,23 | 10,6 | 0,1 | 5 | | I. | 7 | ı | 1 | 58 | 58 | 24 |
| ZSM-5 Si/Al = 22 + Ultrasil + TEAOH échangé après MEF | Z-22-S1-ex-b | | | | | Idem Z-2 | 2-S1-I | | | | | | |
| ZSM-5 Si/Al = 15 + Pural SB3 + HNO ₃ | Z-15-B-a | 0,39 | 10,20 | 0,9 | 26,5 | 1 | 4 | ı | 40 | 43 | 46 | 46 | 1462 |
| ZSM-5 Si/Al = 15 + Pural SB3 calcinée + Eau | Z-15-Al | 0,39 | 10,20 | 0,9 | 4,6 | | | | | | | 41 | 223 |
| ZSM-5 Si/Al = 15 + Ultrasil + TEAOH | Z-15-S1-b | 0,39 | 10,20 | 0,1 | 5 | 1 | ı. | 2 | ı | | 39 | 39 | 29 |
| ZSM-5 Si/Al = 15 + Nyasil 20 + TEAOH | Z-15-S2-b | 0,39 | 10,20 | 0,28 | 4 | | | 2 | | | 57 | 57 | 49 |
| ZSM-5 Si/Al = 40 + Pural SB3 + HNO ₃ | Z-40-B-a | 0,41 | 9,7 | 0,9 | 26,5 | 1 | 4 | ı | 40 | 43 | 46 | 46 | 1152 |
| ZSM-5 Si/Al = 40 + Pural SB3 calcinée + Eau | Z-40-Al | 0,41 | 9,7 | 0,9 | 4,6 | ı | | | | | | 40 | 390 |
| ZSM-5 Si/Al = 40 + Ultrasil + TEAOH | Z-40-S1-b | 0,41 | 9,7 | 0,1 | 5 | 1 | i. | 2 | ı | 1 | 56,2 | 56,2 | 50 |
| ZSM-5 Si/Al = 40 + Nyasil 20 + TEAOH | Z-40-S2-b | 0,41 | 9,7 | 0,28 | 4 | 1 | | 2 | 1 | | 38,8 | 38,8 | 49 |
| ZSM-5 Si/Al = 140 + Pural SB3 + HNO ₃ | Z-140-B-a | 0,50 | 4,5 | 0,9 | 26,5 | 1 | 4 | ı | 40 | 40,9 | 46,1 | 46,1 | 1313 |

| \sim | |
|----------------|--|
| tre | |
| nia | |
| Iai | |
| \overline{O} | |

| | | | | | | | | i | | | ī | | |
|--|------------|--------|----------|-------|------|----------|-----|-----|--------|------|------|------|-------|
| Echantillon | Mom | Zánlit | مط | liant | | Máthoral | a | q | L L | РАҒа | РАҒЬ | PAFT | Ë |
| | | | | | | | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (J/g) |
| ZSM-5 Si/Al = 140 + Pural SB3 calcinée + | Z-140-Al | 0,50 | 4,5 | 6,0 | 4,6 | I | , | ' | | , | , | 37,5 | 443 |
| Eau | | ~ | ` | | ` | | | | | | | ` | |
| ZSM-5 Si/Al = 140 + Ultrasil + TEAOH | Z-140-S1-b | 0,50 | 4,5 | 0,1 | 5 | 1 | ı. | 2 | ı | T | 54,3 | 54,3 | 64 |
| ZSM-5 Si/Al = 140 + Nyasil 20 + TEAOH | Z-140-S2-b | 0,50 | 4,5 | 0,28 | 4 | I | ı | 2 | ı | 1 | 51,4 | 51,4 | 56 |
| ZSM-5 Si/Al = 507 + Pural SB3 + HNO ₃ | Z-507-B-a | 0,61 | 3,4 | 0,9 | 26,5 | I | 4 | ı. | 40 | 42 | 43,9 | 43,9 | 1426 |
| ZSM-5 Si/Al = 507 + Pural SB3 calcinée + Eau | Z-507-AI | 0,61 | 3,4 | 6,0 | 4,6 | | ı | ı | | 1 | | 40,3 | 320 |
| ZSM-5 Si/Al = 507 + Ultrasil + TEAOH | Z-507-S1-b | 0,61 | 3,4 | 0,1 | 5 | ı | I | 2 | I. | I | 57,8 | 57,8 | 43 |
| ZSM-5 Si/Al = 507 + Nyasil 20 + TEAOH | Z-507-S2-b | 0,61 | 3,4 | 0,28 | 4 | 1 | | 2 | | | 55 | 55 | 38 |
| Silicalite-1 + Pural SB3 + HNO ₃ | Z-Sil-B-a | 0,60 | 4 | 0,9 | 26,5 | ı | 4 | ı. | 40 | 45 | 49 | 49 | 1390 |
| Silicalite-1 + Pural SB3 calcinée + Eau | Z-Sil-Al | 0,60 | 4 | 0,9 | 4,6 | | | | | | 39,7 | 39,7 | 750 |
| Pural SB3 + HNO ₃ | L-B-a | I | | 0.9 | 26.5 | I | 4 | ı. | 40 | 61 | 68 | 68 | 832 |
| Pural SB3 + Eau | L-B | 1 | | 0.9 | 26.5 | ı | | | 1 | | | 26,5 | 1215 |
| Pural SB3 calcinée + Eau | L-AI | ı | | 0,9 | 4,6 | 2% | ı | | ı | ı | | 47 | 162 |
| Ultrasil + TEAOH | L-S1-b | ı | | 0,1 | 5 | ı | , | 5 | 1 | | 65 | 65 | 316 |
| Ultrasil + Eau | L-S1 | I | | 0,1 | 5 | 1 | 1 | | ı | 1 | | 62 | 195 |
| Nyasil 20 + TEAOH | L-S2-b | 1 | | 0,28 | 4 | ı | , | 2 | 1 | | 34 | 34 | NC |

2 Techniques de caractérisation

2.1 Propriétés texturales

2.1.1 Physisorption d'azote

Les mesures d'isothermes d'adsorption et désorption d'azote permettent d'obtenir des informations sur le volume poreux, la distribution poreuse et la surface spécifique des solides micro et mésoporeux qu'ils soient sous forme de poudre ou d'extrudés.

Ces mesures reposent sur le phénomène d'adsorption de molécules gazeuses d'azote sur la surface des matériaux par des forces de type Van der Waals. Les équilibres d'adsorption peuvent être étudiés par le tracé d'isothermes qui donnent la quantité de molécules adsorbées en fonction de la pression (P) d'équilibre du gaz au-dessus du liquide. En pratique, la pression relative P/P₀ est utilisée, où P₀ est la pression de vapeur saturante d'azote à 77 K. La détermination de l'isotherme d'adsorption-désorption revient donc à mesurer la quantité de gaz qui s'adsorbe à la surface du solide à une température donnée. Il faut remarquer que l'isotherme de désorption n'est que rarement superposable à l'isotherme d'adsorption, cette irréversibilité de l'adsorption traduit un phénomène d'hystérèse. L'azote est la molécule sonde la plus utilisée pour cette technique mais il est possible d'employer l'argon qui est plus adapté au solide microporeux [44].

La surface spécifique est déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) [70]. Elle se base sur la spécificité de l'adsorption physique : l'adsorption multimoléculaire sur des sites de même énergie. L'ensemble des hypothèses (sites équivalents, pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées, chaque molécule adsorbée peut servir de sites d'adsorption) émises dans cette théorie a permis de déduire la surface spécifique à partir du volume d'azote adsorbé sur la monocouche Vm, grâce à l'équation suivante :

$$S_{BET}(m^2/g) = 4,37 * Vm$$

Équation 2-5

L'incertitude sur la mesure de SBET est d'environ 10% pour des valeurs de SBET proches de 400 m².g⁻¹.

Pour le volume microporeux, la méthode t (de Lippens et De Boer) [71] est utilisée. Elle est basée sur la comparaison entre l'isotherme expérimentale du solide microporeux et l'isotherme de référence (solide non poreux) de même nature chimique. A partir de l'équation de Lippens – De Boer, l'épaisseur de la multicouche peut être calculée.

$$t\left(\mathrm{\AA}\right) = 3,54 * \frac{Va}{Vm}$$

Équation 2-6

où Va correspond au volume d'azote adsorbé à la pression relative P/P0. Le volume microporeux est calculé avec l'équation suivante :

$$V_{\mu}(\boldsymbol{ml},\boldsymbol{g^{-1}}) = \boldsymbol{D} * \boldsymbol{Y}$$

Équation 2-7

où Y est l'ordonnée à l'origine de la courbe du t-plot (et D le facteur de conversion de densité (D = $15,468 \times 10^{-4}$, coefficient pour assurer la conversion du volume gazeux en volume liquide). La gamme de t choisie correspond à un plateau sur la courbe volume adsorbé d'azote en fonction de l'épaisseur t et est comprise entre 0,4 et 0,8 nm. L'incertitude de la mesure sur le Vµ est de 7%.

La surface mésoporeuse/externe est aussi calculée à l'aide de la courbe du t-plot avec l'équation suivante :

$$S_{m\acute{e}so/ext}(m^2,g^{-1})=D*S$$

Équation 2-8

Où S est la pente de la droite du t-plot et D le facteur de conversion de densité ($D = 15,468 \times 10^{-4}$, coefficient pour transformer le volume gazeux en volume liquide).

La déviation entre la courbe (volume adsorbée en fonction de t, épaisseur de la multicouche) expérimentale et la courbe de référence aux faibles pressions va correspondre au remplissage des micropores. L'ordonnée à l'origine extrapolée à partir de la partie linéaire correspond au volume microporeux du solide. La courbe de référence est basée sur des équations empiriques. De plus, cette méthode n'est valable que pour l'azote et pour des valeurs de t inférieure à 3,54 Å (P/P₀ < 0,08).

Les analyses ont été réalisées sur un appareil ASAP 2420 de Micromeritics. Les solides ont été préalablement traités thermiquement à 450°C (1°C/min jusqu'à 100°C avec un palier d'une heure et 5°C/min jusque 450°C) pendant 4h sous vide secondaire (environ 1.10⁻⁵ mbar).

2.1.2 Porosimétrie au mercure

La méthode d'analyse par porosimétrie au mercure a été mise au point par Rittler et Drake en 1945 [72]. Elle est basée sur le comportement non mouillant du mercure vis-à-vis des solides. La pression nécessaire pour forcer le mercure à entrer dans les pores à atteindre sera de plus en plus grande quand la taille des pores va diminuer. Cette analyse permet d'évaluer la taille des pores de 3,7 nm à 7000 nm.

La section des pores est supposée circulaire et le ménisque cylindrique. Le solide est mis sous vide, il y a alors une relation directe entre le rayon du pore (r) et la pression (P) requise pour forcer le liquide non mouillant à rentrer dans le pore. Cette relation s'appelle la relation de Washburn [73]. Elle prend en compte la tension superficielle (γ , moyenne admise 485.10⁻³ N/m) et l'angle de mouillage ($\theta = 140^{\circ}$).

$$r=\frac{2\gamma|\cos\theta|}{P}$$

Équation 2-9

Le volume mésoporeux est obtenu par différence entre le volume injecté à 3,7 nm et 50 nm. Le volume macroporeux, quant à lui, est calculé par différence entre le volume injecté à 50 nm et à 7000 nm.

Les échantillons sont placés à l'étuve à 250°C pendant 4h. L'analyse est effectuée sur un Autopore IV 9520 de chez Micromeritics.

2.1.3 Microscopie

Un microscope électronique utilise un faisceau d'électrons à la place de la lumière comme c'est le cas en microscopie optique. Il utilise alors la dualité onde-particule des électrons.

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise un fin faisceau d'électrons émis par un canon à électrons et qui va balayer la surface de l'échantillon à analyser. Les interactions électron-matière vont être utilisées dans notre cas pour récupérer les émissions d'électrons rétro-diffusés. La MEB a été réalisée sur un appareil Nova Nano SEM en section polie et en mode électrons rétrodiffusés (contraste chimique).

Pour la microscopie électronique en transmission (MET), un échantillon très mince est placé sur le parcours des électrons. Le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Grâce à un jeu de lentilles, l'image transmise va être agrandie puis détectée. L'appareil utilisé est un JEM 2100F. Les échantillons ont été observés en champ clair sur coupes.

Pour observer les matériaux mis en forme, de la MEB sur section polie a été réalisée. Il s'agit de placer quelques extrudés en position verticale dans une résine et de polir la surface de la résine jusqu'à obtenir une section polie de l'extrudé. L'observation a été faite en mode électrons rétrodiffusés sur un appareil Nova Nano SEM.

2.2 Propriétés physico-chimiques

2.2.1 Détermination du rapport atomique Si/Al

Pour évaluer la répartition de l'aluminium au sein des cristaux de zéolithes et repérer un éventuel gradient de concentration, le rapport Si/Al des zéolithes ZSM-5 a été mesuré par spectrométrie photoélectronique X (XPS) et par spectrométrie de fluorescence X (XRF).

2.2.1.1 Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui peut être appliquée aux liquides comme aux solides. Lorsqu'un atome est excité par un photon à rayon X, un électron constitutif de la matière est éjecté. La place vacante laissée par cet électron sera comblée par un électron d'une couche d'énergie supérieure. Il va alors libérer de l'énergie sous forme de photons X. Ce phénomène est appelé fluorescence. L'énergie libérée est caractéristique de chaque élément et va alors permettre son identification. Cette méthode est aussi quantitative (jusqu'à quelques ppm), grâce à l'intensité du pic mesurée par analyse dispersive en longueur d'onde (WPS en anglais) [74]. L'appareil utilisé dans cette étude est un Perform'X de ThermoFisher Scientific.

La XRF permet d'obtenir les concentrations en Silicium et en Aluminium et donc le rapport Si/Al global de la zéolithe.

2.2.1.2 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La XPS est aussi une technique d'analyse élémentaire. Elle permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau. En effet, la profondeur maximale d'analyse est de 10 nm. Tout comme la XRF, après excitation par un photon X, un électron de cœur va être expulsé de son orbitale. Si son énergie est suffisante, l'électron va atteindre la surface. Grâce à la relation suivante, il est possible de déterminer l'énergie de liaison des électrons d'Auger et ainsi d'identifier les éléments présents dans la surface des matériaux :

$E_{liaison} = h\nu - E_{cinétique}$

Équation 2-10

Tous les éléments à partir de l'hélium (Z > 2) peuvent être identifiés ainsi que leur degré d'oxydation et leur environnement chimique. La méthode ne prend pas en compte les hétérogénéités de surface.

L'appareil utilisé est un spectromètre ESCA KRATOS Axis Supra.

Il est alors possible d'obtenir le rapport Si/Al de surface des cristaux de zéolithe. Si les deux valeurs (XRF et XPS) sont différentes alors la répartition de l'aluminium au sein des cristaux de zéolithe n'est

pas homogène. Cette comparaison XPS / XRF ne permet pas d'évaluer une inhomogénéité entre cristaux car le volume analysé est très important vis-à-vis de la taille des cristaux.

2.2.2 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire avec rotation à l'angle magique (RMN MAS)

Le phénomène de résonance magnétique est lié à l'interaction entre les spins et un champ magnétique appliqué. Tous les noyaux ayant un nombre de spin non nul (nombre atomique et nombre de masse non pairs) possèdent un moment angulaire de spin, auquel est associé un moment magnétique. En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques des noyaux ont une orientation aléatoire. Sous l'action d'un champ magnétique B_0 , leur moment magnétique va s'orienter soit parallèlement à B_0 soit antiparallèlement.

Il existe alors une différence d'énergie (ΔE) entre les noyaux résultante de l'orientation de leurs moments magnétiques : alignés avec B₀ (niveau d'énergie le plus bas, α) ou à l'opposé de B₀ (niveau d'énergie le plus élevé, β). Ceci est appelé l'effet Zeeman. La répartition des populations entre le niveau α (N_{α}) et le niveau β (N_{β}) suit la distribution de Boltzmann.

$$\frac{N_{\propto}}{N_{\beta}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}}$$

Équation 2-11

avec k la constante de Boltzmann et T la température.

La différence d'énergie (ΔE) est proportionnelle au champ magnétique B₀ et au rapport gyromagnétique intrinsèque du noyau (γ) :

$$\Delta E = \frac{\gamma h B_0}{2\pi}$$

avec h la constante de Planck.

Pour obtenir un signal RMN, le système doit être perturbé de façon à induire une transition entre ces deux niveaux d'énergie. En appliquant une impulsion radiofréquence (RF) judicieusement choisie à la fréquence de Larmor (fréquence de précession des spins autour de l'axe z sous l'action de B_0) sous la forme d'un champ magnétique B_1 , l'aimantation totale est basculée dans le plan de mesure xy. Une fois placée hors d'équilibre par l'impulsion RF, l'aimantation va reprendre la direction de l'axe z et progressivement retourner à l'équilibre. Ce signal de relaxation y = f(t) de l'aimantation, ou signal de

précession libre (FID ; Free Induction Decay) permettra d'obtenir le spectre RMN (après transformée de Fourier).



Figure 2-4 : Mouvement de précession du moment magnétique autour de l'axe z

Sous l'effet du champ magnétique B_0 , il y a création d'un champ magnétique induit, il s'agit de l'écrantage du nuage électronique. Le champ magnétique « vu » par le noyau (B_{eff}) est :

$$B_{eff} = B_0(1-\sigma)$$

Équation 2-13

où σ correspond à la constante d'écran.

Le déplacement chimique δ correspond à la fréquence de résonance du noyau étudié sous l'effet d'un champ magnétique. Ce déplacement chimique est exprimé en ppm et il dépend de la référence utilisée. Il est calculé comme suit :

$$\delta = \frac{\nu_{\acute{e}chantillon} - \nu_{r\acute{e}f\acute{e}rence}}{\nu_{r\acute{e}f\acute{e}rence}}$$

Équation 2-14

Où $v_{\acute{e}chantillon}$ correspond à la fréquence de résonance de l'échantillon et $v_{r\acute{e}f\acute{e}rence}$ à celle de la référence choisie.

En plus de l'effet Zeeman, il existe d'autres interactions magnétiques du spin avec son environnement comme les interactions de déplacement chimique, dipolaires, scalaires et quadripolaires. Cette dernière ne concerne que les noyaux ayant un spin supérieur à ½ comme par exemple l'Aluminium (²⁷Al). Ces interactions sont anisotropes et dépendent de l'orientation de la molécule dans le champ magnétique.

Pour les liquides, les interactions de caractère anisotrope sont en moyenne nulles grâce au mouvement brownien incessant. Pour les solides, ce phénomène n'existe pas et donne des spectres mal résolus. Pour pallier à l'anisotropie de chaque interaction, l'introduction d'un mouvement artificiel de l'échantillon est nécessaire : il s'agit de la rotation à l'angle magique. L'échantillon tourne donc autour d'un axe orienté à 54,74° (Magic Angle) par rapport à B₀. Cette méthode permet de réduire les élargissements dus à certaines interactions ce qui conduit à une meilleure résolution spectrale.

La RMN-MAS (pour Magic Angle Spinning) de l'aluminium est conventionnellement utilisée pour repérer et quantifier les états de coordination de l'aluminium (²⁷Al). Elle permet la différenciation des aluminium tétracoordinés (Al^{IV}), pentacoordinées (Al^V) et hexacoordinés (Al^{VI}). La référence prise en compte pour les déplacements chimiques de l'aluminium est celle d'un sel entièrement ionisé en solution aqueuse : l'ion $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

L'atome d'aluminium est un noyau quadripolaire (spin 5/2). Dans certaines conditions d'analyse (champ de radio fréquence faible, angle d'impulsion faible et échantillon saturé en eau), la technique de RMN de rotation à l'angle magique (MAS) est une technique quantitative. La décomposition des spectres MAS permet d'accéder directement à la quantité des différentes espèces. Cependant, la séparation des contributions des différentes sites Al, sur le spectre ²⁷Al MAS, est souvent complexe en raison du caractère quadripolaire de l'atome d'aluminium. Aussi, les différentes pourcentages d'Al ne sont donnés qu'à titre indicatif. La comparaison de spectres est plus pertinente.

Potentiellement, la RMN MAS ²⁷Al permet de distinguer trois types de coordinance pour l'aluminium dans les zéolithes dont les déplacements chimiques sont reportés ci-après :

- entre 70 et 50 ppm, les aluminiums tétra-coordinés, notés Al^{IV}. Des silice-alumine amorphes présentent un signal autour de 60 ppm attribué à des Al^{IV} en RMN MAS ²⁷Al [75], et la plupart des alumines de transition donnent lieu à un signal proche de 70 ppm [53], alors que les Al^{IV} au sein de la charpente zéolithique résonnent à 55 ppm [76].
- entre 40 et 20 ppm, des aluminiums considérés comme pentacoordinés, notés Al^V,
- entre 10 et 20 ppm, des aluminiums extra-réseau de type hexacoordinés, notés Al^{VI}.

Les échantillons hydratés (une nuit au saturateur) ont été analysés par RMN MAS de l'aluminium ²⁷Al, en sonde CPMAS 4 mm sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz (9,4 T). La poudre a été introduite dans un rotor de 4mm. La vitesse de rotation a été fixée à 12 kHz. La technique RMN MAS a été réalisée dans des conditions sélectives et quantitatives.

La RMN du proton (RMN MAS ¹H DEPTH, [77]) et la RMN MAS ¹H – ¹H Single Quantum – Double Quantum (SQ-DQ, [78]) ont été obtenues sur un spectromètre Bruker Avance SB 800 MHz au Centre RMN à Très Hauts Champs (CRMN) à Villeurbanne en collaboration avec Anne Lesage et Dorothea Wisser. Pour les spectres RMN MAS ¹H, l'adamantane a été choisie comme référence en déplacement chimique (1,87 ppm). Les échantillons ont été prétraités sous vide secondaire à 300°C pendant 10h avant d'être scellé dans un réacteur en verre. Il a été introduit dans un rotor en zircone de 2.5 mm bouché par un bouchon Vespel® en boîte à gants. La vitesse de rotation de l'échantillon a été fixée à 30kHz.

2.2.3 Spectroscopie Infrarouge (IR) – Analyse IR in situ

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour caractériser la nature des des hydroxyles et l'acidité des zéolithes. Les hydroxyles dont les sites acides de Brønsted sont directement visibles dans le spectre infrarouge (mesure directe), où les vibrations des liaisons OH donnent des bandes caractéristiques. Les sites acides de Lewis ne sont pas détectables directement, il faut utiliser une molécule sonde (mesure indirecte).

La caractérisation de l'acidité nécessite des informations qualitatives sur la nature des sites et des informations quantitatives sur la force et la densité des sites. La basicité de la molécule sonde, la taille de la molécule (pour pénétrer dans les pores), sa réponse spectrale (intensité des bandes et sensibilité de la fréquence de vibration) sont des paramètres importants. La molécule sonde doit être stable sur la surface du catalyseur, ne pas y être hydrolysée ou oxydée et doit pouvoir être adsorbée facilement sur le solide (seules les vapeurs sont introduites dans le bâti).

Il existe de nombreuses molécules sondes basiques pour caractériser par des techniques IR l'acidité des zéolithes. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la pyridine et la 2,6 di-tert-butylpyridine (2,6DTBPy). En jouant ainsi sur le rayon de giration de la molécule sonde, nous pouvons obtenir une information sur l'accessibilité, localisation des sites acides confinés dans la structure micro/mésoporeuse.

Les suivis IR in situ d'adsorption/thermodésorption de molécules sondes ont été réalisés en transmission sur un spectromètre Nexus (ThermoOptek Nicolet) avec une résolution de 4 cm⁻¹, 32 scans et un détecteur DTGS. Avant contact avec la molécule sonde, les échantillons sont mis sous forme de pastille (disque de 16 mm de diamètre et masse d'environ 20 mg) puis prétraités sous vide secondaire pendant 10h à 300°C (ou 450°C pour les MEF). Une fois l'échantillon activé, un premier spectre est enregistré. Le contact avec la molécule sonde est ensuite réalisé à température ambiante. Une fois l'équilibre d'adsorption atteint (suivi par IR), différents points de thermodésorption sont mesurés après 2h à 150°C, 1h à 200, 250 et 300°C. En réalisant la soustraction du spectre de l'échantillon activé aux spectres de thermodésorption, il est possible de déterminer :

- les concentrations en PyH⁺ formés, et sites acides de Lewis en interaction avec la pyridine dans le cas de titrage pyridine [79]
- les concentrations en ions 2,6DTBPyH⁺ formés dans le cas de titrage avec 2,6DTBPy.

Les concentrations initialement obtenues en u.a./g d'échantillon peuvent ensuite être recalculées en μ mol.g⁻¹ en utilisant des coefficients d'extinction molaire de la littérature [57, 58, 80] (Équation 2-15).

 $Concentration \ en \ sites \ acides \ \left[\mu \frac{mol}{g}\right] = \ \frac{signal \ IR \ *Surface_{pastille}}{Masse_{pastille} *Coefficient \ Extinction \ Molaire}$

Équation 2-15

La concentration en BAS sera ramenée par gramme de zéolithe dans les échantillons MEF et la concentration en LAS par gramme d'échantillon.

L'incertitude sur la mesure de la concentration en BAS après thermodésorption à 150°C est de 15%.

2.2.4 Thermo-Désorption Programmée de NH₃ suivie par spectrométrie de masse (TPD-MS)

Cette technique consiste à saturer le volume poreux du matériau avec une sonde, ici l'ammoniac, sous des conditions de températures et de pressions partielles contrôlées et à suivre la variation de masse de l'échantillon pendant l'adsorption et la désorption. La quantité de molécules sonde désorbée permet de calculer la concentration en sites acides de l'échantillon, en faisant l'hypothèse d'une stœchiométrie d'adsorption 1 : 1. La température de désorption des sites permet de définir la force des sites. En effet, plus la température de désorption est élevée plus le site acide sera fort car il existe une forte interaction entre le site et la molécule sonde adsorbée. Les concentrations en sites acides sont calculées à partir de la déconvolution des profils de TPD NH₃.

Les échantillons sont analysés sur un appareil de type Autochem II 2920 qui possède une détection TCD (détecteur de conductivité thermique qui est utilisé pour la quantification des signaux) et est également couplé avec un spectromètre de masse Pfeiffer, afin de vérifier la non-désorption d'autres espèces gazeuses (ex : eau, etc.). Le chaînage utilisé est décrit sur la Figure 2-5. Les échantillons sont prétraités à 500°C sous He pendant 4h. L'incertitude relative de la mesure est 10%. Pour des valeurs inférieures à 100 µmol.g⁻¹, cette incertitude pourra augmenter.



Figure 2-5 : Chaînage utilisé pour la TPD NH₃
3 Evaluation des propriétés catalytiques

3.1 Isomérisation du méta-xylène et analyse DRIFTS operando

3.1.1 Isomérisation du m-xylène

Le test d'isomérisation du méta-xylène est utilisé comme test « molécule modèle ». L'isomérisation du m-xylène est une réaction monofonctionnelle acide, elle présente donc un fort intérêt pour caractériser l'acidité des zéolithes. Elle est également utilisée pour caractériser la structure poreuse des zéolithes ayant des tailles de pores intermédiaires ou élevées [1]. L'isomérisation et la dismutation se produisent sur les sites acides de Brønsted. La transformation met en jeu trois réactions compétitives (Figure 2-6) :

- L'isomérisation du m-xylène en ortho et para-xylène. Cette réaction est considérée comme monomoléculaire
- Un mécanisme dissociatif via une réaction réversible d'alkylation-déalkylation ou dismutation qui conduit à la formation du toluène et des triméthylbenzènes (TMB)
- Une réaction intermoléculaire ou bimoléculaire via une transalkylation (plusieurs mécanismes différents sont reportés dans la littérature [81] [82])

Dans le cas de la ZSM-5, la réaction majoritaire est la réaction monomoléculaire d'isomérisation du méta-xylène en ortho et para-xylène. En effet, il est nécessaire d'avoir de larges pores ou intersections de pores pour permettre la formation des intermédiaires diphénylméthanes des réactions de dismutations et de transalkylation [82]. La taille de pore de la ZSM-5 étant intermédiaire, les sélectivités dépendent en majorité de la porosité : on caractérise ainsi une sélectivité de forme.



Figure 2-6 : Représentation schématique de l'isomérisation du m-xylène [82]

Les tests ont été réalisés sur une unité en lit fixe fonctionnant à pression atmosphérique (Figure 2-7). Le système est constitué d'un réacteur tubulaire comprenant en amont une chambre pour vaporiser le métaxylène suivi du lit catalytique supporté par un fritté. Le test consiste à mettre en contact un catalyseur prétraité, avec une charge hydrocarbonée circulant de haut en bas (down flow) à débit constant en réactif et gaz vecteur (azote). Les produits de la réaction sont directement analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse.



Figure 2-7 : Schéma de principe du test catalytique d'isomérisation du méta-xylène (TC : thermocouple)

Le test est réalisé à 300°C et à pression atmosphérique avec un débit de xylène de 1,8 mL/h et 6,8 NL/h d'azote pour une masse de zéolithe de 50 mg (pastillée et tamisée entre 350 et 500 μ m). Cela équivaut à une WHSV (Weight Hourly Space Velocity, masse débit/masse zéolithe) de 31,1 h⁻¹ par rapport à la zéolithe. Ces conditions ont été déterminées grâce à deux séries de tests à différentes WHSV présentées sur la Figure 2-8. Les conditions opératoires de test ont été choisies afin de s'affranchir des limitations diffusionnelles externes [41]. A iso WHSV = 10,4 h⁻¹, en faisant varier à la fois la masse de catalyseur et le débit de m-xylène, la conversion augmente lorsque le débit de m-xylène augmente. La vitesse de réaction apparente est donc limitée par des transferts externes. Pour la WHSV = 31,1 h⁻¹, la vitesse d'écoulement est plus importante et aucune variation de conversion n'est observée. Il n'y a donc pas de limitations diffusionnelles externes. Cela n'exclut toutefois pas la présence de limitations diffusionnelles au sein de la microporosité.



Figure 2-8 : Détection des limitations diffusionnelles externes

D'un point de vue cinétique, l'évolution de la conversion en fonction du temps de contact est linéaire dans la gamme choisie ce qui est caractéristique d'un ordre 0 par rapport au m-xylène (Figure 2-9). Les conditions opératoires ont été choisies pour être en cinétique initiale à basse conversion, avec une masse de zéolithe de 50 mg et un débit de m-xylène de 1,8 mL.h⁻¹, la WHSV est de 31,1 h⁻¹ (temps de contact égal à 0,032 h).



Figure 2-9 : Variation du temps de contact en isomérisation du m-xylène

Grâce à la chromatographie en phase gazeuse (GC), la conversion (et donc l'activité) et la sélectivité des solides (rapport para/ortho (P/O)) ont pu être quantifiées. La chromatographie en phase gazeuse est de type HP6850 (Agilent) et est connectée en ligne à la sortie du réacteur. L'appareil est composé d'un détecteur FID et d'une colonne polaire de type FFAP (longueur = 50 m, diamètre = 0,32 μ m et d'épaisseur de film = 0,5 μ m).

L'activité catalytique est calculée avec l'équation suivante :

$$Activit\acute{e} \left(mmol. g_{z\acute{e}olithe}^{-1}. h^{-1}\right) = \frac{Conversion (\%) * D\acute{e}bit_{xylène} \left(cm^3. h^{-1}\right) * Densit\acute{e}_{xylène} (g. cm^{-3})}{Masse Molaire_{xylène} (g. mol^{-1}) * Masse_{z\acute{e}olithe} (g)} * 10$$

Équation 2-16

La rapport P/O correspond au rapport entre la quantité produite de para-xylène sur celle de l'orthoxylène.

Avant de tester tous les matériaux, plusieurs tests ont été effectués sur un seul matériau (ZSM-5 Si/Al = 25 + alumine, Z-25-Al) mis en forme pour assurer la répétabilité des résultats et estimer leur précision (Figure 2-10). La moyenne obtenue pour l'activité catalytique de cet échantillon est de 34,9 mmol.g_{zéolithe}⁻¹.h⁻¹ et son écart-type moyen est de 1,72 mmol.g_{zéolithe}⁻¹.h⁻¹.



Figure 2-10 : Répétabilité du test d'isomérisation du m-xylène sur le Z-25-Al

Pour obtenir 95% de la population d'une série, l'intervalle de confiance est déterminée par deux fois l'écart-type, soit \pm 3,45 mmol.g_{zéolithe}⁻¹.h⁻¹. En divisant deux écart-type par la moyenne, l'écart-type relatif du test sur l'activité catalytique est de 10%.

Le TOF (Turn-Over Frequency) des sites acides de Brønsted des zéolithes a été calculé. Il correspond à l'activité catalytique divisée par la concentration en BAS, elle-même déterminée après adsorption de pyridine et thermodésorption à 150°C. Cela suppose que seuls les sites protonant la pyridine et formant un ion pyridinium stable à 150°C sont actifs dans la réaction d'isomérisation du m-xylène.

3.1.2 Analyse DRIFTS operando

La réaction d'isomérisation du m-xylène choisie comme réaction modèle acide a également été utilisée pour caractériser les catalyseurs en conditions *operando*.

L'installation utilisée lors de l'étude *operando* est composée d'une cellule de réaction DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) Praying Mantis de chez Harrick®. Celle-ci est connectée en amont à une arrivée d'argon disposant d'un débitmètre ainsi qu'un pousse seringue servant à injecter le réactif (m-xylène). En aval de la cellule est installée une Chromatographie en Phase Gaz (CPG) en ligne et deux sorties à température ambiante, une sortie gaz pour l'argon et une sortie liquide pour les produits de réaction. Toutes les lignes sont chauffées au minimum à 160°C et sous pression absolue de 1,1 bar.



Figure 2-11 : Montage de la cellule DRIFT pour l'isomérisation du m-xylène operando

La cellule de réaction est constituée d'un creuset cylindrique de 7 mm de hauteur et de 7 mm de diamètre, dans lequel est déposé le catalyseur surmonté d'un dôme équipé de fenêtres en ZnSe qui transmettent dans l'IR. Le catalyseur repose sur une grille se trouvant au fond du creuset. La température du lit catalytique est mesurée grâce à un thermocouple se trouvant à mi-hauteur du creuset.



Figure 2-12 : Représentation schématique de la cellule operando DRIFT

Les entrée et sortie de la cellule sont placées respectivement en dessous du lit et à l'extérieur du lit sur une paroi de la cellule en dessous du niveau du lit.



Figure 2-13 : Réacteur Infrarouge Praying mantis® (image de gauche) avec le chemin optique du faisceau IR au sein de la cellule (image de droite)

Le couplage GC-DRIFT va permettre de caractériser les espèces de surface (DRIFT) ainsi que les produits gazeux en sortie du réacteur (GC). Le spectromètre IR utilisé lors de cette étude est un Bruker Vertex 70 avec un détecteur DTGS. La chromatographie en phase gaz utilisée est un appareil Agilent 7890A en ligne équipé d'une colonne HP-FFAP (longueur 50 m, diamètre interne 0,32 µm et épaisseur de film 0,5 µm) et d'un détecteur FID.

Lors des mesures, le réacteur est chargé avec 50 mg de zéolithe pastillée et tamisée entre 350 et 500 μ m. L'échantillon est prétraité pendant 2h à 300°C avant réaction (introduction du m-xylène). Le débit de m-xylène est de 1,8 mL.h⁻¹ et 115 mL.min⁻¹ d'argon.

3.2 Craquage du 1,3,5-tri-iso-propylbenzène

Le test de craquage du 1,3,5-tri-iso-propylbenzène (TPIBz) a été utilisé comme test « molécule modèle » pour évaluer les performances catalytiques de la surface externe des cristaux de zéolithe en comparaison avec l'activité globale obtenue en isomérisation du méta-xylène. En effet, le rayon de giration de la molécule de TIPBz est plus grand (0,95 nm) que les pores de la ZSM-5 (0,56 nm), ainsi seuls les sites acides de Brønsted localisés en surface externe sont supposés participer à la réaction [83].

Le test est réalisé à 300°C en lit fixe à pression atmosphérique sur poudre pastillée et concassée entre 250 et 500 μ m. Le débit de TIPBz est de 0,03 mL.min⁻¹ et de 60,5 NL.h⁻¹ pour l'azote. La masse de zéolithe testée est de 250 mg. Cela équivaut à une WHSV de 6,15 h⁻¹ par rapport à la zéolithe. Les effluents sont analysés en ligne par une chromatographie en phase gazeuse. L'incertitude sur la conversion est estimée à 15% en relatif.

Chapitre 3 : Propriétés des zéolithes ZSM-5 avant mise en forme

Les zéolithes utilisées dans cette thèse sont des zéolithes ZSM-5 et deux paramètres liés à ces zéolithes ont été examinés en détail :

- l'effet de la taille des cristaux d'une ZSM-5 avec un rapport Si/Al proche (Z-25 : 100 200 nm et Z-22 : 2 3 μm), plus la taille des cristaux est petite et plus l'interface zéolithe-liant est supposée étendue,
- l'effet du rapport Si/Al de la ZSM-5 de 15 à l'infini (Z-x à Z-Sil), plus le rapport Si/Al de la zéolithe est grand et plus l'alumination de la structure est probable.

Dans un premier temps, il apparaît nécessaire de caractériser finement les zéolithes avant leur mise en forme. Ce chapitre sera donc dédié à la caractérisation texturale des zéolithes, à la description de la nature et de l'environnement des sites acides, à leur quantification ainsi qu'à l'évaluation de leur performance catalytique dans une réaction modèle monofonctionnelle acide, l'isomérisation du métaxylène. Le craquage du 1,3,5-triisopropylbenzène sera utilisé pour caractériser l'activité catalytique en surface externe.

Les caractéristiques principales des zéolithes utilisées dans cette étude sont rassemblées dans le Tableau 3-1 en fonction de leur référence commerciale et nom usuel, de leur rapport Si/Al et de leur taille de cristaux. Toutes les zéolithes ont été calcinées à 600°C pendant 2h pour être sous la forme protonique.

| Nom | Référence commerciale | Type usuel de la zéolithe | Na résiduel (ppm) | Rapport Si/Al | Taille des cristaux |
|-------|--------------------------|------------------------------|----------------------|---------------|------------------------|
| Z-15 | CBV3024E | ZSM-5 | < 20 | 15 | 50 – 200 nm |
| Z-22 | CBV5020 | ZSM-5 | 209 | 22 | $2-3\ \mu m$ |
| Z-25 | CD03030 | ZSM-5 | 230 | 25 | 100 – 200 nm |
| Z-40 | CBV8014 | ZSM-5 | 29 | 40 | 50 – 100 nm |
| Z-140 | CBV28014 | ZSM-5 | 60 | 140 | 200 nm |
| Z-507 | CBV1002 | ZSM-5 | 679 | 507 | 0,3 à 4,5 µm |
| Z-Sil | ZD08026 | Silicalite-1 | < 20 | infini | 50 – 100 nm |

Tableau 3-1 : Nomenclature et description des zéolithes MFI provenant de chez Zeolyst utilisées dans l'étude

Les conditions de synthèse et les potentiels post-traitements des zéolithes ne sont pas connus car il s'agit de zéolithes commerciales.

1 Effet de la taille des cristaux de ZSM-5

Pour évaluer l'impact de la taille des cristaux de ZSM-5 sur leurs propriétés, deux zéolithes avec un rapport Si/Al proche (22 versus 25) et des tailles (moyennes) de cristaux différentes ont été choisies. La première zéolithe, Z-25, a un rapport Si/Al global égal à 25, une taille de cristaux d'environ 100 nm et est très agglomérée (voir plus loin, Figure 3-2). La deuxième zéolithe choisie, Z-22, a un rapport Si/Al égal à 22 et une taille de cristaux de l'ordre de 2 µm. Ces deux matériaux proviennent de chez Zeolyst et vont être largement caractérisés par la suite en termes de texture, d'acidité et d'activité catalytique.

1.1 Propriétés texturales des zéolithes

Les propriétés texturales des zéolithes ont été déterminées par physisorption d'azote associée à de la microscopie électronique (à balayage : MEB et en transmission : MET). Les clichés de microscopie (MEB et MET) permettent de décrire la morphologie des cristaux de la zéolithe Z-25 et d'évaluer sa surface externe théorique.

D'après la classification IUPAC, plusieurs types d'isothermes existent et sont caractéristiques des matériaux microporeux, mésoporeux, micro-mésoporeux ou simplement non poreux. Sur la Figure 3-1, les isothermes de physisorption d'azote des zéolithes Z-25 et Z-22 sont présentées. La Z-22 a une isotherme de type I, caractéristique des matériaux purement microporeux. En revanche, l'isotherme de physisorption d'azote de la Z-25 est de type IV caractéristique d'un matériau micro-mésoporeux.



Figure 3-1 : Isothermes de physisorption d'azote de la Z-22 (rouge) et de la Z-25 (bleu)

Le Tableau 3-2 regroupe les propriétés texturales des deux zéolithes. Elles présentent un volume microporeux proche : $0,159 \text{ mL.g}^{-1}$ pour la Z-25 et $0,177 \text{ mL.g}^{-1}$ pour la Z-22. Ces valeurs sont en accord avec la littérature [84]. L'augmentation de la courbe proche de P/P0 = 1 pour la Z-25 implique une

augmentation du volume mésoporeux due à une mésoporosité intercristalline et/ou intracristalline. Cette zéolithe est donc un matériau microporeux et mésoporeux. L'agglomération des cristaux est visible sur les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de la Figure 3-2. Le volume mésoporeux de la Z-25 est significativement plus important que pour la Z-22, respectivement 0,20 mL.g⁻¹ et 0,03 mL.g⁻¹.

| | S _{BET} | S _{ext} (m ² .g ⁻¹) | S _{ext} (m ² .g ⁻¹) | Vμ | V _{meso} | V_{tot} |
|------|------------------|---|---|-----------------------|-------------------|-----------|
| | (m².g⁻¹) | Méthode t-plot | Clichés MEB | (mL.g ⁻¹) | (mL.g⁻¹) | (mL.g⁻¹) |
| Z-25 | 410 | 46 | 54 | 0,159 | 0,20 | 0,36 |
| Z-22 | 410 | 12 | 3,7 | 0,177 | 0,03 | 0,21 |

Tableau 3-2 : Propriétés texturales des zéolithes Z-25 et Z-22

Les autres paramètres clés obtenus à partir de la physisorption d'azote sont la surface BET (S_{BET}), qui est identique pour les deux matériaux (410 m².g⁻¹) et la surface externe. La surface externe sera considérée comme toute surface qui n'est pas microporeuse et va donc dépendre principalement de la taille des cristaux. Elle augmente quand la taille des cristaux diminue. La présence de mésoporosité intercristalline augmente aussi la surface externe.

La surface externe de la zéolithe Z-22 est égale à 12 m².g⁻¹ alors que la Z-25 développe une surface externe de 46 m².g⁻¹.



Figure 3-2 : Clichés MEB (a) et MET (b) de l'échantillon Z-25

La Figure 3-2 (a) représente les clichés de MEB de l'échantillon Z-25. Ils confirment la présence de mésoporosité intercristalline due à l'agglomération des cristaux sous forme de galets de taille comprise entre 4 et 30 µm pour une épaisseur d'environ 1 µm. D'après les clichés MET (Figure 3-2, (b)), les cristaux ont une forme de parallélépipède rectangle de longueur moyenne de 100 nm et de largeur et épaisseur moyenne de 50 nm. Aussi, des mésopores sont visibles et ils ont une taille comprise entre 10 et 15 nm. Ils peuvent être intra ou inter-cristallins. Une ZSM-5 issue de la synthèse est a priori purement microporeuse : la nature des mésopores observés suggère un possible post traitement avec la création de mésopores intra-cristallins. Les traitements post-synthèse appliqués par Zeolyst sur la zéolithe Z-25 ne sont pas connus.

Les clichés de MEB de la Z-22, présentés en Figure 3-3, permettent d'observer que les cristaux sont des prismes hexagonaux en forme de couffin de longueur 2 μ m, de largeur 1 μ m et d'épaisseur 0,5 μ m. Dans ce cas, aucune mésoporosité n'est suspectée ce qui est cohérent avec les résultats de l'isotherme N₂.



Figure 3-3 : Clichés MEB de l'échantillon Z-22

A partir de la morphologie et la taille des cristaux, il est possible d'estimer la surface externe théorique des zéolithes. Song et al [85] ont travaillé sur la Silicalite-1 et ont établi une relation entre la taille des cristaux et la surface externe. La Silicalite-1 possède une structure de type MFI avec un volume de cellule unitaire de 5,21 nm³. Sa formule chimique est : Si₉₆O₁₉₂ ce qui donne une masse molaire de 5856 g.mol⁻¹ pour la cellule unitaire. Dans ce travail, ils ont supposé que la morphologie des cristaux était cubique. Dans notre étude sur la ZSM-5 Z-25 et la Z-22, le modèle a été reproduit pour l'adapter à la morphologie parallélépipédique. La forme des cristaux de la Z-22 et de la Z-25 a en effet été considérée comme un parallélépipède rectangle afin de simplifier les calculs. En faisant l'hypothèse que tous les cristaux sont séparés les uns des autres et en appliquant le modèle de Song, la surface externe de la Z-22 est estimée à 4 m².g⁻¹ contre 12 m².g⁻¹ avec la méthode t-plot et 54 m².g⁻¹ contre 46 m².g⁻¹ pour la Z-25. L'ordre de grandeur trouvé pour les surfaces externes est cohérent. Les calculs sont détaillés dans l'Annexe 1.

Toutefois, en regardant les clichés MEB de la Z-25 et la Z-22 (Figure 3-2 et Figure 3-3), il apparait que l'hypothèse des cristaux séparés les uns des autres est très forte puisque les cristaux de la Z-25 sont très

agglomérés et que les cristaux de Z-22 ne sont pas tous séparés. Les surfaces externes calculées théoriquement peuvent donc être encore plus faibles que celles trouvées précédemment.

Le ratio de surface externe Z-25/Z-22 se situe ainsi entre 4 et 12 selon la méthode employée.

1.2 Nature et environnement des sites acides

Pour relier les propriétés acides et les propriétés catalytiques des zéolithes, il est nécessaire de caractériser la nature et l'environnement de leurs sites acides. Dans un premier temps, le rapport Si/Al global a été comparé au rapport Si/Al surfacique (déterminés par FX et XPS respectivement) pour évaluer le gradient d'aluminium présent au sein des cristaux. Puis, grâce aux spectroscopies RMN MAS et IR, les différentes coordinations de l'aluminium (RMN MAS ²⁷Al) et la nature des hydroxyles de surface (RMN MAS ¹H et IR) ont été déterminées.

1.2.1 Rapport Si/Al

Avant de comparer les propriétés acides de la Z-25 et de la Z-22, il est important de vérifier leur rapport Si/Al global et de surface respectivement par spectrométrie photoélectronique X (XPS, X-Ray photoelectron spectroscopy) et par spectrométrie de fluorescence X (FX). La comparaison des deux valeurs permet de savoir s'il y a un enrichissement ou un appauvrissement de la surface des cristaux en aluminium. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 3-3. Les rapports Si/Al globaux sont conformes aux valeurs données par le fournisseur. Concernant l'analyse par XPS, seule la surface des cristaux sur une profondeur d'environ 10 nm est analysée. Pour les deux zéolithes, le Si/Al surfacique est plus faible que le rapport Si/Al global ce qui suggère un enrichissement en aluminium de la surface du cristal. La distribution en Al est hétérogène à l'échelle du cristal, il existe un faible gradient dans ces cristaux. Les conditions de synthèse (pH, type de structurant...) appliquées pendant la synthèse peuvent expliquer ce phénomène [86].

Tableau 3-3 : Rapports Si/Al global et surfacique

| | Si/Al global fournisseur | Si/Al global (FX) | Si/Al de surface (XPS) |
|------|-----------------------------|----------------------|---------------------------|
| Z-22 | 22 | 21,6 +/- 4,5 | 18,7 +/- 1,3 |
| Z-25 | 25 | 24,7 +/- 5,5 | 22 +/- 1,3 |

1.2.2 Coordination de l'aluminium par RMN MAS ²⁷Al

Des analyses par RMN MAS ²⁷Al ont été réalisées sur les zéolithes complètement hydratées. Cette technique permet de repérer et quantifier les différents états de coordination de l'aluminium (²⁷Al). Ces états de coordination sont reportés pour les déplacements chimiques suivants :

- entre 70 et 50 ppm, les aluminiums tétra-coordinés, notés Al^{IV}. Des silice-alumine amorphes présentent un signal autour de 60 ppm attribué à des Al^{IV} en RMN MAS ²⁷Al [75], et la plupart des alumines de transition donnent lieu à un signal proche de 70 ppm, [53] alors que les Al^{IV} au sein de la charpente zéolithique résonnent à 55 ppm [76].
- entre 40 et 20 ppm, des aluminiums considérés comme penta-coordinés, notés Al^V,
- entre 10 et 20 ppm, des aluminiums extra-réseau de type hexa-coordinés, notés Al^{VI}.

Pour les deux zéolithes, la Figure 3-4 présente un pic autour de 55 ppm. La faible valeur du déplacement chimique dans cette zone suggère la présence essentielle d'Al^{IV} dans le réseau de la zéolithe. Une contribution large centrée 0 ppm peut aussi être considérée liée à des Al hexa-coordinées. L'incertitude de mesure est assez grande sur ce type d'espèces Al^{VI} mais les deux zéolithes sont majoritairement composées d'Al^{IV} (dans leur état hydraté).



Figure 3-4 : Spectres RMN MAS ²⁷Al de la Z-22 (rouge) et de la Z-25 (bleu), spectres non corrigés par la masse, mis à l'échelle par rapport au maximum du pic Al^{IV}

En utilisant la technique Multiple-Quanta MAS (MQMAS), la résolution des spectres ²⁷Al peut largement être améliorée, des espèces non visibles sur le spectre MAS peuvent être distinguées sur le spectre MQMAS [87]. La Figure 3-5 (a), (b) et (c) représentent respectivement les spectres ²⁷Al MAS expérimental (bleu) et calculé (rouge), le spectre ²⁷Al MQMAS calculé et le spectre ²⁷Al MQMAS expérimental.



Figure 3-5 : (a) Spectres ²⁷Al MAS expérimental (bleu) et calculé (rouge) et les quatre espèces d'Al, (b) spectre ²⁷Al MQMAS calculé, (c) spectre ²⁷Al MQMAS expérimental de la Z-22

La décomposition des spectres ²⁷Al MAS et MQMAS a été réalisée à l'aide du logiciel *dmfit* par le modèle « First and Quadripolar Interaction (MAS) » [88]. Les paramètres suivants ont été obtenus à partir du spectre MQMAS : le déplacement chimique (δ_{iso}), la constante quadripolaire (C_Q) et leurs répartitions, regroupés dans le Tableau 3-. Le spectre MQMAS met en évidence quatre sites Al :

- Al tétra-coordinés de réseau Al^{IV}₁ : δ_{iso} =54,0ppm, C_Q=1278 kHz, 74% des Al totaux
- Al tétra-coordinés de réseau Al^{IV}₂ : δ_{iso} =55,5 ppm, C_Q= 1183 kHz, 13% des Al totaux
- Al tétra-coordinés de réseau Al^{IV}₃ : δ_{iso} =57,0 ppm, C_Q= 1315 kHz, 7% des Al totaux
- les Al hexa-coordinés associés à des espèces extra-réseau Al^{VI}₁ (δ_{iso}=-0,8ppm, C_Q=834 Hz, 6% des Al totaux). Ce signal peu quadripolaire peut être associé à des espèces aluminiques extra-réseau ionique.

Dans leur étude, Holzinger et al [89] identifient 10 sites Al^{IV} de réseau différents dans des ZSM-5 avec des δ_{iso} compris entre 52,0 ppm et 58,4 ppm. Deux sites à 54,1 ppm et 55,4 ppm sont cohérents avec nos observations. Il est également possible de comparer les constantes quadripolaires des auteurs avec les nôtres à partir de leur P_Q (paramètre quadripolaire) avec l'équation suivante :

$$C_Q = \frac{P_Q}{\sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}} [89]$$

Avec η le paramètre asymétrique qui sera fixé à 0,5. Les constantes quadripolaires des sites à 54,1 pmm et 55,4 ppm sont respectivement de 1739 kHZ et 1556 kHz. Ces valeurs sont proches de celles obtenues dans notre cas.

La Figure 3-6 représente les spectres ²⁷Al MAS et MQMAS expérimentaux et calculés de la zéolithe Z-25. Le spectre MQMAS met en évidence trois sites Al :

- Al tétra-coordinés de réseau Al^{IV}₁ : δ_{iso} =53,6 ppm, C_Q=1264 kHz, 49% des Al totaux
- Al tétra-coordinés de réseau Al^{IV}₂ : δ_{iso} =55,4 ppm, C_Q= 1200 kHz, 33% des Al totaux
- Al tétra-coordinés de réseau Al^{IV}₃ : δ_{iso} =57,0 ppm, C_Q= 1293 kHz, 18% des Al totaux

Contrairement à la Z-22, aucun site Al^{VI} n'est visible.



Figure 3-6 : (a) Spectres ²⁷Al MAS expérimental (bleu) et calculé (rouge) et les quatre espèces d'Al, (b) spectre ²⁷Al MQMAS calculé, (c) spectre ²⁷Al MQMAS expérimental de la Z-25

Les paramètres principaux des sites aluminiques : le déplacement chimique (δ_{iso}), la constante quadripolaire (C_Q) et leurs répartitions sont regroupés dans le Tableau 3-4. Les constantes quadripolaires sont relativement faibles (autour de 1200 kHz). Cela conforte l'hypothèse que tous les Al^{IV} trouvés sont bien des Al de la charpente de la zéolithe car les Al ne sont pas distordus. Omegna et al [90] montrent que les constantes quadripolaires sont plus élevées dans le cas de silice-alumine amorphes.

| Site Al | Z-22 | | | Z-25 | | |
|-------------------------------|---------------------------|-------------------------|----------|---------------------------|-------------------------|----------|
| | δ _{iso} (ppm) | C _Q (kHz) | I (%) | δ _{iso} (ppm) | C _Q (kHz) | I (%) |
| Al ^{VI} | -0,8 | 834 | 6 | - | - | - |
| Al ^{IV} 1 | 54.0 | 1278 | 74 | 53.6 | 1264 | 43 |
| Al ^{IV} ₂ | 55.5 | 1183 | 13 | 55.4 | 1200 | 39 |
| Al ^{IV} , | 57.0 | 1315 | 7 | 57.0 | 1293 | 18 |

Tableau 3-4 : Paramètres RMN des sites Al calculés à partir de la décomposition des spectres ²⁷Al MAS et MQMAS de la Z-22 et de la Z-25 avec δ_{CS} le déplacement chimique, C_Q la constante quadripolaire, I% la proportion finale du type d'Al

Les différences observées au niveau de la répartition des contributions (74% des Al de la Z-22 sont des Al^{IV_1} contre 43% pour la Z-25) présument d'un comportement en termes de propriétés acides différent pour les deux zéolithes.

1.2.3 Nature des hydroxyles de surface

1.2.3.1 Détermination de la nature des hydroxyles par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour détecter et déterminer la nature des hydroxyles de surface présents dans les zéolithes. Les échantillons ont été préalablement prétraités à 300°C pendant 10h sous vide secondaire afin de révéler les hydroxyles de surface (désorption d'eau physisorbée) et ainsi être proche des conditions de tests catalytiques (isomérisation du m-xylène à 300°C). Pour la ZSM-5, trois contributions majeures existent : la première autour de 3610 cm⁻¹ pour les sites acides pontés (Si-OH-Al), à 3690 – 3660 cm⁻¹ pour les Al-OH (aluminols liés à des espèces extra-réseaux ou à des espèces Al partiellement attachées au réseau présents à la surface externe des cristaux) et enfin à 3745 – 3720 cm⁻¹ pour les silanols (externe à 3740 cm⁻¹ et interne à 3730 cm⁻¹) [51]. Dans certains cas une composante large est observable entre 3700 - 3400 cm⁻¹ en lien avec la présence de nids de silanols (silanol nests) ou de l'eau physorbée [51]. Les zéolithes ont également été prétraitées à 450°C afin de voir l'impact potentiel des conditions d'activation sur la répartition des hydroxyles de surface (Figure 3-7). Les résultats présentés ont été obtenus après déconvolution des spectres IR (avec une fonction Gaussienne/Lorentzienne). Les concentrations en µmol.g⁻¹ de sites pontés et des silanols ont été calculées grâce aux coefficients d'extinction molaire déterminés par Emeis (sites pontés) et Gallas et al (silanols) et qui sont de respectivement 3,7 cm.µmol⁻¹ et 3 cm.µmol⁻¹ [57] [91].



Figure 3-7 : Spectres IR de la zone hydroxyle des zéolithes activée à 300°C (bleu) et à 450°C (rouge) pendant 10h sous vide secondaire, (a) : Z-25 et (b) : Z-22

Les contributions généralement trouvées sur les spectres IR des ZSM-5 sont retrouvées sur la Figure 3-7. En superposant les spectres IR, la différence de température de prétraitement n'a pas modifié la quantité de sites pontés (autour de 3609 cm⁻¹) : la concentration en Si-OH-Al de la Z-25 est de 451 µmol.g⁻¹ à 300°C et 435 µmol.g⁻¹ à 450°C. Au niveau des silanols, plusieurs contributions ont dû être ajoutées pour que les déconvolutions des spectres IR soient justes. Il existe trois contributions distinctes : autour de 3720 cm⁻¹, autour de 3735 cm⁻¹ et 3743 cm⁻¹. Hoffmann et al [51] ont identifié quatre groupes de silanols sur des H-ZSM-5 présentés sur la Figure 3-8. Ils ont attribué la contribution à 3747 cm⁻¹ à des silanols libres ou terminaux qui sont des Si reliées à un OH, à 3742 cm⁻¹ à des silanols géminaux avec un Si relié à deux OH. Les deux derniers signaux sont attribués à des silanols internes. Le premier type de silanol interne (Si-OH à 3730 cm⁻¹) serait relié à des Al tricoordinés qui sont des sites acides de Lewis (LAS). Jacobs et al [52] ont aussi observé la présence d'une bande à 3720 cm⁻¹ et l'ont à des Al qui ne donnent pas naissance à des sites pontés et les attribuent à des LAS. Pour finir, la contribution à 3700 cm⁻¹ a été attribuée à des groupes OH situés au niveau de défauts de la structure de la zéolithe [51]. Dans le cas de la Z-25, à 300°C et 450°C, il est difficile d'attribuer aussi finement les différents groupes de silanols. Dans notre étude, on se limitera à la distinction entre silanols externes autour de 3742 cm⁻¹ et internes autour de 3730 - 3720 cm⁻¹.



Figure 3-8 : Modèle structural de ZSM-5 indiquant les différentes positions des silanols [51]

Pour la Z-22 (Figure 3-7, (b)), la même démarche que pour la Z-25 a été adoptée. La différence de température de prétraitement ne semble pas avoir d'impact sur le spectre IR (incertitude de la mesure d'environ 15%). Au niveau des sites pontés, la variation de la concentration est comprise dans l'incertitude de mesure (852 μ mol.g⁻¹ à 300°C et 764 μ mol.g⁻¹ à 450°C, biais induit par la déconvolution). Au niveau des silanols, deux contributions existent : à 3743 cm⁻¹ et à 3726 cm⁻¹. Tout comme pour la Z-25, la présence de silanols externes à plus haut nombre d'onde et de silanols internes à 3726 cm⁻¹ a été mise en évidence. De plus, il n'y a pas de variation en termes de concentrations de silanols entre le prétraitement à 300°C et celui à 450°C : 50 µmol.g⁻¹.

Du fait de l'invariabilité du nombre de sites pontés à 450°C, cette température sera choisie afin de limiter les perturbations par les OH donneurs de liaison hydrogène à d'éventuelles molécules d'eau résiduelles (Figure 3-9).



Figure 3-9: Déconvolution des spectres IR de la zone hydroxyles des zéolithes activées à 450°C : Z-25 (a) et Z-22 (b). Le spectre rouge correspond au spectre expérimental, le bleu est le spectre calculé total

Les concentrations de chaque type de sites ont été regroupées dans le Tableau 3-5. La bande attribuée aux sites pontés (Si-OH-Al) est visible autour de 3609 cm⁻¹ pour les deux zéolithes. En revanche, la surface de ce pic est deux fois plus importante pour la Z-22 que pour la Z-25. Ce résultat n'était pas attendu puisque les deux zéolithes ont des rapports Si/Al proches. La différence entre les deux zéolithes au niveau des silanols (externes et internes) peut s'expliquer par une plus grande surface externe/mésoporeuse pour la Z-25 (Tableau 3-). La Z-25 a 5 fois plus de silanols en surface externe que la Z-22 ce qui est cohérent avec leur différence de surface externe (rapport de surface externe égal à 3,8). Enfin, la contribution aux alentours de 3500 cm⁻¹ correspond dans les deux cas à des silanols en liaison hydrogène liés à la présence d'eau et est plus intense dans le cas de la Z-22 [51]. Une partie significative des hydroxyles attachés à un atome d'Al de la Z-25 sont des aluminols, signal à 3660 cm⁻¹. Ces aluminols peuvent être soit liés à des Al extra-réseau, soit des Al partiellement attachés au réseau en surface externe des cristaux. Il y en a environ 7,5 fois plus sur la Z-25 que sur la Z-22, même si en

l'absence de coefficient d'extinction molaire pour les espèces Al-OH, il nous est impossible de vérifier une éventuelle correspondance entre l'excédent d'Al-OH sur la Z-25 au regard de l'excédent de sites pontés sur la Z-22.

| | Si-OH (μmol.g ⁻¹) | | Al-OH (u. a./g) | Si-OH-Al (µmol.g⁻¹) |
|-------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| | 3743 cm ⁻¹ | 3730 cm ⁻¹ | 3670 cm ⁻¹ | 3609 cm ⁻¹ |
| Z-25 | 117 | 157 | 158 | 435 |
| Z-22 | 23 | 26 | 12 | 764 |
| Z-25 / Z-22 | 5 | 6 | 13 | 0,56 |

Tableau 3-5 : Quantités déduites des aires sous pic des groupes hydroxyles des zéolithes activées à 450°C

1.2.3.2 Détermination de la nature des hydroxyles par RMN MAS ¹H

Grâce à la RMN MAS ¹H, il est possible de déterminer la nature et de quantifier les OH de surface des zéolithes Z-25 et Z-22. Cette technique a été utilisée en complément de l'IR, car elle n'est pas tributaire des coefficients d'extinction molaires en IR, qui rendent complexes la comparaison de la quantité de types d'OH différents. En revanche, dans la mise de la RMN réalisée ici, la quantité absolue d'OH ne sera pas accessible (contrairement à l'IR). Les échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions que pour la FTIR c'est-à-dire à 300°C sous vide secondaire pendant 10h. Les rotors ont été préparés en boîte à gants afin d'éviter une possible reprise en eau des zéolithes déshydratées. Cette analyse est complémentaire avec la spectroscopie IR.

La nature des OH de surface a été déterminée par RMN ¹H DEPTH. Dans la littérature, les attributions des différents signaux a été établie de la manière suivante [92, 93, 94]:

- 1,3 2,2 ppm : Silanols de surface externe, isolés ou accepteurs de liaisons hydrogène
- 2,6 ppm : Espèces Al extra-réseau Al(OH)_n
- 3,8-4 ppm : Sites pontes Si-OH-Al (sites acides de Brønsted)
- Signaux larges vers 5-6 ppm : Molécules d'eau en liaison hydrogène

En parallèle, au cours de la thèse de Laureline Treps (2017-2020) menée à IFPEN, des modèles de surface externe de ZSM-5 sont élaborés. L'attribution des différents signaux présents sur le spectre est en cours de réalisation par DFT et est à ce jour la suivante :

- 0,7 1,5 ppm : AlOH de surface externe, isolés ou accepteurs de liaisons hydrogène
- 1,5 2,3 ppm : Silanols de surface externe, isolés ou accepteurs de liaisons hydrogène
- 2,6 2,7 ppm : Al(H₂O) de surface externe, dont les OH sont isolés ou accepteurs de liaison hydrogène

- 3,6 4,2 ppm : Si-OH-Al (sites pontés)
- Signaux larges au-dessus de 4,5 ppm : hydroxyles donneurs de liaisons hydrogène.

La différence principale entre la littérature et les calculs DFT, au niveau de l'attribution des signaux, réside dans les groupements Al-OH et Al(H₂O).



Figure 3-10 : Groupements hydroxyles présents à la surface externe d'une ZSM-5, déterminés par DFT (travaux réalisés pr L. Treps, doctorante IFPEN)

Les groupements hydroxyles présents à la surface externe d'une ZSM-5 déterminés par DFT sont représentés sur la Figure 3-10. La Figure 3-11 permet d'illustrer les différences entre les spectres RMN MAS ¹H de la Z-22 et de la Z-25 en les superposant avec les attributions des groupes OH déterminées par DFT.



Figure 3-11 : Comparaison des spectres RMN MAS ¹H de la Z-22 et de la Z-25, corrigés par la masse. L'attribution indiquée provient des calculs DFT.

La Figure 3-12 présente les spectres RMN MAS ¹H de la Z-25 et de la Z-22. Comme observé avec la FTIR (Figure 3-9), il existe une grande différence au niveau des silanols entre la Z-25 et la Z-22. En effectuant une déconvolution de ces spectres à partir du logiciel dmfit, les quantités et proportions des

différents groupes OH ont pu être calculées et sont regroupées sur la Figure 3-13. Les attributions des signaux utilisées sont issues des calculs DFT.



Figure 3-12 : RMN MAS ¹H de la Z-25 (a) et Z-22 (b) après pré-traitement à 300°C et déconvolution correspondante. Le spectre expérimental est en bleu, le spectre calculé en rouge.

La quantité et les proportions de groupes OH pour les zéolithes Z-22 et Z-25 obtenues après déconvolution des spectres RMN MAS ¹H sont présentées sur la Figure 3-13.



Figure 3-13 : Quantité et proportions de groupes OH pour les zéolithes Z-22 et Z-25 obtenues après déconvolution des spectres RMN MAS ¹H

Les silanols ne représentent qu'environ 7% des groupements OH pour la Z-22 contre 31% pour la Z-25. En quantités (ua/g de zéolithe), la Z-25 a 3,9 fois plus de silanols que la Z-22. Cela est cohérent en tendance avec les observations faites en IR des hydroxyles avec un rapport Z-25/Z-22 au niveau des silanols autour de 5 (Tableau 3-). Ce résultat est cohérent avec une plus grande surface externe

développée par la Z-25. La plus grande proportion de sites pontés pour la Z-22 est également cohérente avec les résultats obtenus en IR. En faisant le ratio quantité de pontés en u.a. par gramme de zéolithe, le ratio de sites pontés entre la Z-25 (3805 u.a. /g) et la Z-22 (5909 u.a /g) est de 0,6 en très bon accord avec l'évaluation du même ratio en IR (0,56).

N'étant pas tributaire de coefficients d'extinction molaire, il est possible de calculer des ratios de quantités entre Si-OH-Al et SiOH. Dans le cas de la Z-22, il y a 5,7 fois plus de sites pontés que de silanols alors que pour la Z-25, seulement 0,8 site ponté pour un silanol. Le rapport sites pontés/silanols est de 15,6 pour la Z-22 et 1,6 pour la Z-25. La tendance entre Z-22 et Z-25 est la même en IR et RMN, les différences en termes quantitatifs peuvent provenir de l'incertitude sur les coefficients d'extinction molaire en IR.

Il faut également noter la plus grande proportion en Al(H₂O) sur la Z-25 que sur la Z-22. La Z-25 a environ 1,4 fois plus de Al(H₂O) que la Z-22. Cependant, la Z-22 a 3,8 fois plus d'AlOH d'après les résultats obtenus en RMN MAS ¹H. Ces deux types d'espèces pourraient être attribuées à la contribution à 3670 cm⁻¹ sur le spectre IR sans qu'il soit possible de faire la différence entre Al-OH et Al-H₂O (Figure 3-9). En additionnant les contributions des AlOH et des Al(H₂O), la différence entre la Z-22 et la Z-25 est ainsi moins importante : la Z-22 a 1,3 fois plus d'aluminols (AlOH et Al(H₂O)).

Enfin, la RMN ¹H n'étant pas tributaire de coefficients d'exctinction molaire, il nous est à présent possible de comparer la quantité d'OH pontés excédentaires sur la Z-22, et la quantité d'Al-OH et Al-H₂O excédentaires sur la Z-25. Sur la Figure 3-13, il apparaît clairement que la somme des protons correspondant à ces trois espèces n'est pas conservée entre Z-22 et Z-25. Diviser par deux la contribution des espèces Al-H₂O (chaque aluminium correspondant à deux protons dans ce cas) ne change pas la tendance : en dépit de Si/Al proches, la RMN du proton indique un nombre d'hydroxyles reliés à des atomes d'aluminium largement supérieur dans la Z-22 que la Z-25, hors hydroxyles donneurs de liaisons hydrogène. L'écart pourrait provenir de ces OH donneurs de liaison hydrogène, dont il n'est pas aisé de déterminer la proportion qui sont reliés à un aluminium de surface. L'écart peut également provenir d'atomes d'aluminium qui ne seraient pas directement reliés à un hydroxyle, ce qui est peu probable dans le réseau de la zéolithe, mais possible en position extra-réseau.

En réalisant de la RMN MAS 2D ¹H DQ (*BABA recoupling*), c'est-à-dire de la RMN du proton en deux dimensions, il est possible de déterminer les proximités entre les différents groupes OH. En effet, s'il existe une corrélation entre deux groupements, ils sont alors à proximité l'un de l'autre (quelques Ansgtroms). Sur la Figure 3-14 (a), sont présentées les différentes corrélations qui existent pour la Z-25. Les SiOH corrèlent entre eux (1,8 ; 3,6) ppm, les Al(H₂O) (2,6 ; 5,2) ppm également, ainsi que les sites pontés (3,8 ; 7,6) ppm. La dernière corrélation est entre les Al(H₂O) et les sites pontés (2,6 ; 6,4) et (3,8 ; 6,4) ppm. Pour la Z-22, Figure 3-14 (b), cette corrélation entre les sites pontés et les Al(H₂O)

n'existe pas, ce qui suggère que la majorité des sites pontés n'est pas au voisinage de la surface externe, en accord avec la plus grande taille de particules.



Figure 3-14 : RMN MAS 2D ¹H DQ de la Z-25 et la Z-22

Les spectroscopies IR et RMN confirment les différences existantes entre la Z-22 et la Z-25 au niveau des groupements hydroxyles notamment au niveau des silanols et des sites pontés. La plus faible quantité de sites pontés pour la Z-25 (ratio Z-25/Z-22 en IR et RMN proche de 0,6) peut s'expliquer par une partie des Al donnant lieu à des aluminols de types AlOH ou des espèces Al(H₂O), sans donner lieu à des sites pontés (signal à 3670 cm⁻¹ en IR, (Figure 3-7 (a)). Pour les silanols, la Z-25, qui développe une surface externe de 46 m².g⁻¹, a une quantité de silanols plus importante que la Z-22 due à cette plus grande surface externe. Le même ratio Z-25/Z-22 a été observé en IR et en RMN MAS ¹H. Un comportement différent en termes de propriétés acides de ces zéolithes est donc suspecté.

1.3 Quantification des sites acides

La quantification de la nature des sites OH a été déterminée dans la section précédente. Cette partie va s'intéresser à la répercussion que ces sites OH peuvent avoir sur la quantité de sites acides présents dans les zéolithes Z-25 et Z-22.

La quantification des sites acides peut être réalisée selon plusieurs niveaux d'approximation résumés sur la Figure 3-15 de manière théorique à partir de la maille de la zéolithe. Ce calcul prend en compte la formule de la maille et considère que tous les Al contenus dans la zéolithe forment un site ponté et donne la concentration en sites acides théorique (dont a priori maximale) de la zéolithe (étape (1) sur la Figure

3-15). En corrigeant cette valeur par la proportion d'Al^{IV} trouvée en RMN MAS ²⁷Al, il est possible d'obtenir la concentration acide théorique corrigée en BAS (Brønsted acid sites, étape 2). Expérimentalement, la TPD NH₃ permet d'obtenir la concentration en sites acides globale (LAS – Lewis acid sites - et BAS confondus) après thermodésorption à 150°C (étape (6)). En FTIR, l'analyse directe de la contribution à 3609 cm⁻¹ donne la concentration en sites pontés (Si-OH-Al) de la zéolithe (étape (3)), et la RMN donne une quantification complémentaire selon une approche semblable (étape 3'). A ce stade, nous nous focalisons essentiellement sur les signaux relatifs aux site spontés, même si on ne peut pas exclure une acidité des autres sites de surface. L'adsorption et la thermodésorption à 150°C (étapes (4) et (7)). Enfin l'utilisation d'une molécule sonde plus encombrée que la pyridine (2,6-di-tert-butylpyridine) permet d'obtenir la concentration en BAS sur la surface externe des zéolithes (étape (5)).



Figure 3-15 : Les différentes concentrations en sites acides calculées théoriquement ou expérimentalement

Le Tableau 3-6 regroupe les différentes concentrations en sites acides de la Z-25 et de la Z-22, qui sont discutées dans les sections qui suivent.

Tableau 3-6 : Concentrations en sites acides pour la Z-25 et la Z-22. Les numéros entre parenthèse renvoient à laFigure 3-15.

| | | Incertitudes de la mesure | Z-25 [μmol.g ⁻¹] | Z-22 [μmol.g ⁻¹] | Z-25/Z-22 |
|--|----------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|
| Acidité théorique à partir de la maille de ZSM-5 (1) | | - | 641 | 724 | 0,89 |
| Acidité théorique corrigée par RMN MAS ²⁷ Al (2) | | | 577 | 688 | 0,84 |
| IR zone OH (3) | Si-OH-Al | ± 15% | 435 | 764 | 0,57 |

| RMN MAS ¹ H (3') | Si-OH-Al | | 2621 α* | 4807 α* | 0,55 |
|--------------------------------|--------------------|-------|---------|---------|------|
| | Pic 1 | ± 15% | 130 | 133 | 1 |
| TPD NH ₃ (6) | Pic 2 | | 384 | 527 | 0,73 |
| | Total | ± 15% | 514 | 660 | 0,78 |
| | BAS (4) | ± 15% | 353 | 676 | 0,5 |
| IR pyridine | LAS (7) | ± 15% | 156 | 81 | 1,9 |
| | Totaux | ± 15% | 509 | 757 | 0,7 |
| BAS / OH apparent (IR) | | | 81% | 88% | - |
| IR 2,6-DTBPyridine (5) | BAS _{ext} | ± 15% | 18 | 3 | 6 |

 α : facteur de correction pour obtenir la quantité absolue de sites pontés en RMN MAS ¹H

1.3.1 Acidités théorique et théorique corrigée

En connaissant la formule de la maille de la ZSM-5 ($[H_n][Si_{96-n}Al_nO_{192}]$) et le rapport Si/Al des zéolithes, et en supposant que chaque Al de structure conduit à la formation d'un site acide ponté, il est possible de calculer la concentration totale en sites acides de Brønsted (Figure 3-15, (1)).

$[H_n][Si_{96-n}Al_nO_{192}]$ Équation 1-1

La concentration totale théorique en sites acides pour la Z-25 est de 641 μ mol.g⁻¹ et 724 μ mol.g⁻¹ pour la Z-22. La Z-22 serait donc théoriquement 11% plus acide (en concentration de sites) que la Z-25. La valeur théorique de la Z-22 est très proche de la concentration en sites OH pontés mesurée expérimentalement par IR (764 μ mol.g⁻¹) mais ce n'est pas le cas pour la Z-25 (435 μ mol.g⁻¹) due notamment (mais pas seulement, comme discuté dans la section 1.2.3.2) à une plus grande concentration d'aluminols et Al-H₂O. En considérant le gradient de concentration d'aluminium de la Z-22 déterminé par FX/XPS dans la section 1.2.1, la concentration en sites acides serait de 846 μ mol.g⁻¹ en surface (couche d'une épaisseur de 5 nm correspond à la profondeur d'analyse de la XPS) ce qui est 15% supérieur à l'acidité globale du cristal. Pour la Z-25, l'enrichissement serait de 13%.

Si les résultats obtenus par RMN MAS ²⁷Al sont pris en compte dans le calcul de l'acidité, il est possible de déterminer la concentration théorique corrigée (en prenant en compte la proportion en Al^{IV}, Figure 3-15, (2)) en sites acides de Brønsted. En effet (cf. section 1.2.2), la proportion en Al^{IV} de la Z-25 (90%) et de la Z-22 (95%) a été déterminée et si tous les Al^{IV} sont considérés comme générant des BAS alors les concentrations théoriques en BAS sont respectivement 577 µmol.g⁻¹ et 688 µmol.g⁻¹. Cependant, il est important de garder à l'esprit que les échantillons ont été analysés en RMN MAS ²⁷Al complètement hydratés (limitation de l'analyse). Cet état est probablement très différent de celui des zéolithes activées à 300°C ou 450°C (déshydratées). En effet, l'intensité des signaux Al^{V/VI} peut augmenter au détriment de celui des Al^{IV} en fonction de l'augmentation de la température du traitement thermique. Les mesures

en RMN MAS ²⁷Al sont le plus souvent réalisées sur des échantillons complètement hydratés pour diminuer la force des interactions quadripolaires pour les sites aluminium du réseau. En effet, l'environnement chimique des Al^{IV} devient asymétrique avec la déshydratation des échantillons, la constante quadripolaire augmente et le signal s'élargit jusqu'à parfois disparaître [95, 96, 97].

1.3.2 Acidité globale

La quantité de sites acides de Lewis et de Brønsted stables à 150°C (Figure 3-15, (6)), a été déterminée par thermo-désorption programmée d'ammoniac (TPD NH₃) suivie par spectrométrie de masse (TPD-MS NH₃) [48, 98]. La Figure 3-16 présente les profils de désorption de NH₃ des zéolithes Z-25 et Z-22.



Figure 3-16 : Profils de concentration en sites acides obtenus après TPD NH₃ pour la Z-25 et la Z-22

Sur la Figure 3-16, deux pics sont visibles : le premier autour de 240°C et le deuxième proche de 430°C liés à deux populations de sites acides : faibles et forts respectivement. En intégrant les deux massifs, la concentration totale en sites acides est de 660 μ mol.g⁻¹ pour la Z-22 et 514 μ mol.g⁻¹ pour la Z-25. D'après le Tableau 3-, la différence d'acidité entre la Z-22 et la Z-25 concerne le deuxième pic, au niveau de l'acidité forte. Les sites acides forts représentent 75% des sites pour la Z-25 et 80% pour la Z-22. Il est alors possible de conclure que les sites acides de ces deux zéolithes sont majoritairement des sites forts (capable de retenir l'ammoniac).

Le ratio au niveau de l'acidité entre la Z-22 et la Z-25 est en accord avec les observations faites précédemment dans la description de la nature des groupements hydroxyles (Figure 3-15, (3)). En effet, la Z-22 a une proportion de sites pontés plus importante que la Z-25 même si le ratio observé en TPD NH₃ (0,8) n'est pas quantitativement le même qu'en IR (0,5) ou en RMN (0,6), cela peut aussi être lié au fait que l'analyse ne permet pas de faire la distinction entre sites acides de Brønsted et Lewis. Il faut noter également que la thermodésorption des sites acides commence à 150°C ce qui signifie que les sites

trop faibles désorbant pendant la phase de purge ne seront pas pris en compte dans le calcul de la concentration en sites acides.

1.3.3 Acidité de Brønsted et de Lewis

Il est possible de discriminer les sites acides de Brønsted (BAS, Figure 3-15 (4)) des sites acides de Lewis (LAS) en utilisant la pyridine comme molécule sonde et en suivant sa thermo-désorption par FTIR. La pyridine est connue pour sonder toute la porosité de la ZSM-5 [62]. Après un prétraitement sous vide secondaire à 300°C pendant 10h et le contact avec la pyridine à température ambiante, les zéolithes subissent des paliers de désorption (150°C pendant 2h, 200°C, 250°C et 300°C pendant 1h). La Figure 3-17 montre que tous les sites pontés sont accessibles à la pyridine. En effet, sur le spectre contact avec la pyridine à température ambiante, la contribution à 3609 cm⁻¹ correspondant aux sites pontés a disparu. L'apparition du massif à 3100 cm⁻¹ correspond aux modes de vibration CH de la pyridine [99]. L'absence de bande O-H croissante à plus basse fréquence suggère que les OH pontés transfèrent leur proton à la pyridine, sans générer de nouvel O-H donneur de liaison hydrogène. On peut aussi noter qu'une partie des espèces Al(OH) n'entre pas en interaction avec la pyridine (acidité trop faible).



Figure 3-17 : Spectres IR de la Z-25 activée à 300°C et après contact avec la pyridine à température ambiante

Grâce aux coefficients d'extinction molaire déterminés par Nesterenko et al [58] (le choix du coefficient d'extinction molaire est expliqué dans l'Annexe 2) et l'analyse des contributions à 1545 cm⁻¹ (vibration de la liaison C-C de l'ion pyridinium pour les BAS, v_{19b}) et 1450 cm⁻¹ (allongement liaison C-C dû à la pyridine coordinée, LAS, v_{19b}) sur le spectre IR (Figure 3-18), les concentrations en BAS et en LAS des zéolithes peuvent être déterminées. La contribution à 1490 cm⁻¹ est une superposition de BAS et LAS [49, 57, 99, 100, 101]. Pour les deux zéolithes, elle est donnée en µmol.g⁻¹ respectivement sur la Figure 3-20 et la Figure 3-21 et peut ainsi être comparée à toutes les concentrations présentées dans le Tableau

3-. En fonction des températures de désorption de la pyridine, il est possible de déterminer la force des sites acides. En effet, plus la température de désorption sera haute et plus les sites désorbants seront forts.



Figure 3-18 : Spectres IR de la Z-25 activée et spectres IR soustraits relatifs à la thermodésorption de la pyridine sur l'échantillon Z-25 (Z-25_x°C où x désigne la température de thermodésorption)

1.3.3.1 Acidité de Brønsted

Les concentrations en BAS trouvées en sondant les zéolithes avec de la pyridine sont présentées sur la Figure 3-20 en fonction de la température de désorption. Elles sont largement inférieures à la concentration théorique corrigée par RMN MAS ²⁷Al (Figure 3-15 (2)) pour la Z-25 (353 μ mol.g⁻¹ à 150°C, soit 61% de l'acidité totale prévue) et conformes aux attentes pour la Z-22 (676 μ mol.g⁻¹ soit 98%). Les concentrations en BAS sont cohérentes avec celles des Si-OH-Al (Figure 3-15, (3)) calculée dans la section 1.2.3, on retrouve des ratios de concentrations [BAS]/[Si-OH-Al] de 0,88 et 0,81 (proche de l'unité) pour la Z22 et Z25 respectivement. Ce biais peut être induit par le coefficient d'extinction molaire (Annexe 2). La Figure 3-19 suggère que tous les pontés sont impliqués dans la formation d'ions pyridinium, même après le palier de thermodésorption à 300°C. A l'inverse, les Si-OH (3743 cm⁻¹) ne semblent pas contribuer à l'acidité de Brønsted. Il est plus difficile de se prononcer pour les OH (de type Al-OH, voire Al-H₂O) résonnant à 3670 cm⁻¹.



Figure 3-19 : Spectres IR de la zone OH de la Z-25 activée, après contact avec la pyridine et à la fin des paliers de thermodésorption

Pour ce qui est des ratios en quantités de BAS entre la Z-22 et la Z-25 par IR de pyridine, les résultats trouvés sont en accord qualitatif avec les observations faites en TPD NH₃, et en accord quantitatif (ratio 0,5) avec la quantification des hydroxyles de surface par IR (ratio 0,5) et les résultats en RMN MAS ¹H (ratio 0,6) : la Z-22 est plus acide par gramme en BAS que la Z-25 malgré des rapports Si/Al proches.



Figure 3-20 : Concentrations en BAS obtenues par adsorption/thermodésorption de pyridine à différentes températures

En s'intéressant aux différents paliers de désorption, les sites acides de la Z-25 et la Z-22 apparaissent comme des sites forts puisqu'à 300°C, la quantité de sites encore en interaction avec la pyridine est de, respectivement, 215 μ mol.g⁻¹ (61% des sites sondés) et 564 μ mol.g⁻¹ (83% des sites sondés). Ces quantités sont comparables à celles trouvées en TPD NH₃ sur le deuxième pic aux alentours de 430°C. Les températures de désorption ne sont certes pas les mêmes (la molécule sonde étant différente) mais cela confirme la tendance que les sites acides de ces zéolithes sont majoritairement des sites forts.

Louis et al [102] ont réalisé une étude sur l'influence de la taille des cristaux de ZSM-5 sur leurs propriétés acides. Les zéolithes utilisées sont des ZSM-5 avec des rapports Si/Al proches de 25 et des tailles de cristaux variant de 20 nm à 19 µm (matériaux non commerciaux, séchage à 80°C et calcination à 550°C pendant 6h). Des analyses en adsorption et thermodésorption de pyridine suivie par IR ont été réalisées afin de déterminer le rôle de la taille des cristaux sur la concentration en sites acides de Brønsted. Pour comparer avec nos zéolithes Z-22 et Z-25, il est intéressant de choisir les échantillons qui paraissent les plus proches, nommés MFI-1 (20 – 40 nm) et MFI-2 (2 - 3 µm) dans leur travail. Leur concentration respective en BAS est de 351 µmol.g⁻¹ et 468 µmol.g⁻¹ (concentrations calculées à partir des coefficients d'extinction molaire déterminés par Nesterenko et al [58] et qui sont les mêmes que ceux utilisés dans notre étude). Les auteurs ont conclu à une absence d'impact de la taille des cristaux sur l'acidité, on peut toutefois dire que les gros cristaux (MFI-2) comportent plus de sites acides que les petits (MFI-1), en cohérence qualitative avec nos résultats. Dans notre étude, il semblerait ainsi que la taille des cristaux de ZSM-5 (proportion de Sext/méso/Stotale) ait un impact plus fort sur la concentration en sites acides que dans la référence [102]. Rappelons toutefois que dans notre étude, nous ne connaissons pas les paramètres liés à la synthèse des zéolithes ou à des traitements thermiques ou chimiques post – synthèses (échantillons commerciaux).

1.3.3.2 Acidité de Lewis

La concentration en sites de Lewis (LAS) déterminée par adsorption et thermodésorption de pyridine est présentée sur la Figure 3-21. Dans le cas de la ZSM-5, les LAS sont communément attribués à des défauts de structure de la zéolithe dus à des Al extra-réseau [103]. La concentration en LAS est deux fois plus importante pour la Z-25 que pour la Z-22 (156 µmol.g⁻¹ contre 81 µmol.g⁻¹), alors que d'après la RMN ²⁷Al, la quantité d'Al^{VI} est légèrement plus élevée sur la Z-22 que la Z-25 (section 1.2.2). En revanche, ceci est en accord avec la plus faible concentration en BAS mesurée et la plus grande surface externe développée par la Z-25 (section 1.1) et donc susceptible d'exposer plus de défauts.





Le Tableau 3-7 reporte l'acidité totale sondée par IR pyridine et par TPD NH₃ ainsi que la proportion de LAS. Seulement 7% des sites acides de la Z-22 sont des LAS contre 22% pour la Z-25.

| | Z-25 | Z-22 |
|--|------|------|
| Acidité totale pyridine [µmol.g ⁻¹] | 509 | 757 |
| [LAS]/[acidité totale pyridine] | 31% | 11% |
| Acidité globale en TPD NH ₃ [µmol.g ⁻¹] | 514 | 660 |
| IR total / TPD NH ₃ | 100% | 114% |

Tableau 3-7 : Proportion de LAS par rapport à l'acidité totale sondée en IR pyridine

La concentration en sites acides obtenue en IR pyridine total (BAS + LAS) peut être comparée à celle obtenue en TPD NH_3 .

Le rapport des LAS entre la Z-25 et la Z-22 est de 1,9. Si tous les LAS sont considérés comme des sites aluminium de surface externe, ce rapport devrait être équivalent à celui de la surface externe (section 1.1). Or, le rapport de surface externe est compris entre 4 et 12. Il peut y avoir deux explications : soit la Z-25 a moins de LAS que théoriquement, soit la Z-22 en a plus qu'attendu. Avec le gradient en concentration d'aluminium en surface externe pour la Z-22, il se pourrait que la concentration en LAS à la surface soit plus importante que prévu. De plus, la concentration en LAS pour la Z-22 est relativement faible et l'incertitude de mesure augmente fortement dans ce cas.

1.3.4 Acidité en surface externe

Pour caractériser les propriétés acides de la surface externe / mésoporeuse des zéolithes, il faut utiliser une molécule sonde plus encombrée que la pyridine qui a un rayon de giration plus important que le diamètre des canaux de la ZSM-5 afin de ne sonder que la surface externe/mésoporeuse. Pour cela, une pyridine substituée a été utilisée : la 2,6-di-tert-butylpyridine (2,6-DTBPyr, Figure 3-22).



Figure 3-22 : 2,6-di-tert-butylpyridine utilisée comme molécule sonde

Cette molécule encombrée a un rayon de giration de 0,79 nm contre 0,56 nm au maximum pour les pores de la ZSM-5 (10 MR) et est donc tout à fait adaptée pour caractériser l'acidité en surface externe / mésoporeuse de la Z-25 et la Z-22 puisqu'elle ne rentre pas dans la microporosité [104] [101]. Elle n'interagit qu'avec les BAS et la protonation de la molécule peut être suivie sur la contribution à 1615

cm⁻¹ sur le spectre IR [64]. L'encombrement stérique autour de l'atome d'azote de la molécule ne lui permet pas de sonder les LAS [64]. Le coefficient d'extinction molaire utilisée pour calculer la concentration en BAS de surface externe a été adapté de la littérature [64]. L'affinité protonique de la 2,6-DTBPyr avec les BAS est plus importante que celle de la pyridine, elle pourrait donc sonder des BAS de force acide plus faible. Cela signifie que pour une surface exposée identique à la 2,6-DTBPyr et à la pyridine, la concentration en BAS issue de la 2,6-DTBPyr serait plus grande que celle issue de la pyridine. Cela n'est généralement pas pris en compte dans la littérature.

L'adsorption et la thermodésorption de 2,6-DTBPyr ont été réalisées sur la Z-25 et la Z-22 afin de déterminer la localisation des sites acides : plutôt en surface externe ou dans la microporosité. Sur la Figure 3-23 (spectre contact à température ambiante), il apparaît que seule une faible quantité de sites pontés (bande à 3610 cm⁻¹) de la Z-22 interagit avec la 2,6-DTBPyr. La concentration en BAS après désorption à 150°C est de 3 µmol.g⁻¹ (calculée après soustraction du spectre de référence et intégration de la bande à 1615 cm⁻¹). La grande majorité des BAS se trouve donc dans la microporosité. Sur la Figure 3-23 (b), la bande à 1615 cm⁻¹ correspond à la molécule de 2,6-DTBPyr qui s'est protonée sur un BAS (2,6-DTBPyrH⁺) et celle à 1575 cm⁻¹ correspond à des interactions entre la 2,6-DTBPyr et des silanols [64].



Figure 3-23 : Spectres IR de l'adsorption de 2,6-DTBPyr pour la Z-22 – spectres complets (a) et interaction avec la 2,6-DTBPyr (b)

Pour la Z-25, les résultats de l'adsorption de 2,6-DTBPyr sont regroupés sur la Figure 3-24. Il est possible de voir la perturbation des silanols par la 2,6-DTBPyr (Figure 3-24 (a)). Cette interaction est faible (liaison hydrogène) puisqu'ils sont presque totalement retrouvés après désorption à 150°C. Cette interaction avec les silanols (externes car la molécule ne rentre pas dans la microporosité) est confirmée

sur la Figure 3-24 (b) avec le signal intense à 1575 cm⁻¹ ainsi que celle entre la 2,6-DTBPyr et les BAS avec la forte contribution à 1615 cm⁻¹. La concentration en BAS pour la Z-25 est de 18 μ mol.g⁻¹. Cependant, tout comme pour la Z-22, les sites acides sondés semblent avoir une force acide relativement faible puisque la contribution à 1615 cm⁻¹ commence à diminuer à partir de 250°C.



Figure 3-24 : Spectres IR de l'adsorption de 2,6-DTBPyr pour la Z-25 – spectres complets à gauche et interaction avec la 2,6-DTBPyr à droite

A partir des concentrations obtenues en BAS par adsorption de pyridine et de 2,6-DTBPyr, il est possible de calculer l'indice d'accessibilité des BAS (en 2,6-DTBPyr). Cet indice d'accessibilité (ACI) correspond au rapport des BAS en surface externe sur les BAS totaux, en prenant l'hypothèse que les affinités protoniques de la 2,6-DTBPyr et la pyridine sont proches.

Comme attendu (Tableau 3-8), la Z-25 possède plus de BAS en surface externe que la Z-22. Environ 5% des BAS de la Z-25 sont localisés en surface externe des cristaux alors que seulement moins de 0,5% pour la Z-22. La concentration en BAS en surface externe permet de calculer une densité de sites acides exprimée en μ mol.m⁻² (BAS_{ext}/S_{ext}). En considérant la surface externe obtenue par la méthode t-plot, les densités de sites acides obtenues sont, respectivement pour la Z-25 et la Z-22, de 0,24 μ mol.m⁻² et 0,17 μ mol.m⁻². La densité de sites acides de Brønsted par unité de surface est donc 1,4 fois plus importante pour la Z-25 mais loin du facteur 6 trouvé en densité de sites par unité de masse. De plus, la tendance s'inverse en considérant la surface externe calculée avec la taille des cristaux de zéolithes, la densité de sites acides pour la Z-22 est de 0,57 μ mol.m⁻² contre 0,20 μ mol.m⁻² pour la Z-25.

| | BAS en S _{ext} (μmol.g ⁻¹) | BAS _{totaux} (µmol.g ⁻¹) | ACI (%) |
|---------|--|--|---------|
| Z-25 | 18 | 353 | 5 |
| Z-22 | 3 | 676 | <0,5 |
| Z25/Z22 | 6 | 0,52 | - |

Tableau 3-8 : Concentrations en BAS et indice d'accessibilité

Pour conclure sur la quantification de l'acidité de la Z-25 et de la Z-22, l'analyse multi-techniques réalisée (RMN MAS ¹H, ²⁷Al, FTIR de la zone des hydroxyles, suivi FTIR des adsorptions de pyridine et 2,6DTBPyr, TPD-MS NH₃) a permis de mettre en évidence des différences significatives entre deux zéolithes proches en termes de ratio Si/Al, différences essentiellement imputables à un effet de taille de cristaux. Cependant chaque technique a sa spécificité, en termes d'état de l'échantillon analysé : activé/hydraté, molécule sonde employée, taille, affinité protonique de la sonde utilisée. En effet, à partir de la maille, l'acidité donnée sera celle où tous les Al présents dans la zéolithe seraient pontants et donneraient des sites de Brønsted. Or d'après la RMN MAS ²⁷Al et l'analyse de la zone hydroxyle par FTIR, les Al ne sont pas tous tétraédriques et pontants. La TPD NH₃ permet d'obtenir une concentration globale en sites acides mais ne discrimine pas les BAS et les LAS. L'adsorption de pyridine suivie par FTIR permet cette distinction. Enfin, grâce à la 2,6-DTBPyr il est possible de sonder sélectivement la surface externe des cristaux de zéolithes afin de déterminer la quantité de BAS présents en surface externe par rapport aux BAS totaux mais il faudra également prendre en considération la différence d'affinité protonique entre la pyridine et la 2,6-DTBPyr. Cependant, malgré les différences entre la TPD NH₃ et l'adsorption de molécules sondes suivie par FTIR, ces analyses s'accordent sur les différences d'acidité qu'il existe entre la Z-25 et la Z-22. En effet, sans autre information sur les paramètres de synthèse / post-modification, la taille des cristaux semble avoir un impact sur les propriétés de surface des zéolithes. La Z-22 est plus acide que la Z-25 et la majorité de cette acidité se situe à l'intérieur du cristal alors qu'une part significative de l'acidité de la Z-25 est en surface externe des cristaux ce qui est cohérent car la Z-25 développe plus de surface externe que la Z-22.

1.4 Evaluation des performances catalytiques

1.4.1 Isomérisation du méta-xylène et analyse DRIFTS operando

1.4.1.1 Etude de l'isomérisation du m-xylène

L'évaluation des performances catalytiques des zéolithes a été réalisée avec une réaction modèle monofonctionnelle acide : l'isomérisation du méta-xylène [82]. Elle est connue pour caractériser l'acidité protonique, c'est-à-dire qu'elle ne se produit que sur des BAS [105] [106] et également la

structure poreuse des zéolithes. Trois valeurs caractéristiques vont être utilisées dans la suite de l'étude : l'activité catalytique en mmol.h⁻¹.g⁻¹, la sélectivité para/ortho-xylène (P/O) et le Turn Over Frequency (TOF, molécule.site⁻¹.s⁻¹). Pour déterminer le TOF, la quantité de sites acides utilisée est la quantité de BAS déterminée par adsorption de pyridine. Les conditions opératoires ont été décrites dans le Chapitre 2, section 3.1.1. La masse de zéolithe testée est de 50 mg avec un débit de m-xylène de 1,8 mL.h⁻¹. Cela donne une WHSV de 31,1 h⁻¹. Le test est réalisé à 300°C.

L'activité correspond au nombre de moles de m-xylène convertit par heure et par gramme de zéolithe et est calculée de la manière suivante :

 $Activit\acute{e} \ (mmol.\ g^{-1}.\ h^{-1}) = \ \frac{Conversion\ (\%)*D\acute{e}bit_{xylène}\ (cm^3.h^{-1})*Densit\acute{e}_{xylène}\ (g.cm^{-3})}{Masse\ Molaire_{xylène}\ (g.mol^{-1})*Masse_{z\acute{e}olithe}(g)}*10$

(Équation 3-2)

La sélectivité en isomérisation P/O est le rapport entre les quantités produites de para-xylène et d'orthoxylène.

Pour les deux zéolithes, l'activité reste stable sur la durée du test (190 min). Aucune désactivation significative n'est observée. Pour le reste de l'étude les conversions utilisées correspondront à un temps de réaction égal à 10 min.

La Z-22 étant plus acide (en BAS) que la Z-25 et en prenant en considération que la réaction d'isomérisation du m-xylène ne se produit que sur des BAS, on peut s'attendre à ce qu'elle soit plus active que la Z-25. Cependant, leur activité catalytique en isomérisation du méta-xylène (Figure 3-25) est très différente et est respectivement de 49 mmol.g⁻¹.h⁻¹ et 26 mmol.g⁻¹.h⁻¹ pour la Z-25 et la Z-22 (incertitude relative de 10%). Malgré sa plus faible acidité détectée (IR Pyridine, TPD NH₃), la Z-25 est environ deux fois plus active (par gramme) que la Z-22. A partir de l'activité catalytique et de la concentration en sites acides de Brønsted (déterminée en IR Pyridine avec les coefficients d'extinction molaire de Nesterenko et al [58]), il est possible de calculer le TOF, activité par site acide de la zéolithe à 300°C. Pour la Z-25, il est de 0,044 molécule.site⁻¹.s⁻¹ et de 0,012 molécule.site⁻¹.s⁻¹ pour le Z-22. Il y a donc quasiment 4 fois plus de m-xylène converti par site et par seconde sur la Z-25 que la Z-22. Ceci est contradictoire avec la quantité de BAS déterminés par IR de la pyridine. C'est en revanche compatible avec le fait que la Z-25 a une surface externe plus importante que la Z-22. Ainsi, cette différence de TOF pourrait être expliquée par une partie des sites acides de la Z-22 qui ne contribue pas à l'activité catalytique. Cela peut être dû à un problème de diffusion des xylènes dans les grands cristaux de zéolithes. Deux hypothèses sont alors possibles : soit le méta-xylène ne diffuse pas jusqu'au cœur du cristal, soit ce sont les produits de la réaction qui ne diffusent pas jusqu'à la surface du cristal. Dans le premier cas, il existerait alors seulement une épaisseur du cristal dans laquelle la réaction a lieu. Une étude operando suivie par FTIR de cette réaction sera décrite dans la section 1.4.1.2 afin de définir la proportion « active » du cristal.



Figure 3-25 : Activité catalytique en isomérisation du m-xylène – $m_{zéolithe} = 50$ mg, pph = 31,1 h⁻¹ et T = 300°C

En modifiant la masse de Z-22 testée en isomérisation du m-xylène, les deux zéolithes ont pu être comparées à une conversion donnée (17,4%), et le rapport para/ortho-xylène (P/O) comparé à iso-conversion. Ce rapport P/O va permettre d'exprimer ou non une sélectivité de forme. L'encombrement stérique de la molécule de o-xylène est plus impotant que celui du p-xylène, elle diffuse moins facilement dans les pores de la zéolithe [107]. Il peut donc renseigner si la réaction d'isomérisation se fait principalement en Sext (rapport P/O faible) ou à l'intérieur du cristal (rapport P/O élevé). Pour les zéolithes 10 MR, ce rapport est, en général haut (> 2,4) [108].

Le rapport P/O obtenu de la Z-25 est de 2,7 et celui de la Z-22 égal à 3,7. La Z-22 est donc plus sélective en para-xylène que la Z-25. La Z-25 exposant plus de surface externe, on s'attend à une moindre sélectivité de forme. Cela suggère également que la réaction doit se faire à une épaisseur de pénétration de m-xylène dans le cristal de zéolithe plus importante pour la Z-22 que la Z-25. Les mésopores visibles de la Z-25 sur les clichés de MET sur la Figure 3-2 (b) peuvent également participer à la diminution du P/O pour la Z-25.

Dans la littérature, plusieurs études ont été menées sur l'isomérisation du m-xylène et des P/O ont été calculés pour des ZSM-5 [108] [109]. Cependant, il est difficile de comparer les valeurs de Martens (P/O = 2,8) et de Corma (P/O = 2,3) car les conditions de tests sont différentes (température, conversion, WHSV...). Le rapport P/O de la Z-22 reste tout de même plus élevé que ces valeurs en tendance.

1.4.1.2 Couplage catalyse – caractérisation de surface operando : DRIFT

Précédemment, il a été montré que les zéolithes ZSM-5 : Z-22 et Z-25 avaient des comportements différents en isomérisation du méta-xylène. La Z-25 est deux fois plus active que la Z-22 qui comporte cependant deux fois moins de BAS (détectés par pyridine après thermodésorption à 150°C). L'hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène est qu'une partie des sites acides titrés par la pyridine sur la Z-22 ne participe pas à la réaction d'isomérisation du m-xylène. Il est aussi possible de supposer que la localisation et le confinement ainsi que l'accessibilité des sites acides aient un rôle à jouer sur la réaction.

Afin de mettre en évidence et de comprendre ces différences de comportement observées en isomérisation du m-xylène, une analyse par spectroscopie infrarouge operando couplée à la chromatographie gazeuse a été développée (Chapitre 2, section 3.1.2). Des conditions opératoires similaires à celles appliquées en test catalytique ont été utilisées (section 1.4.1.1). Le réacteur a été chargé avec 50 mg de zéolithe et porté à 300°C sous argon pour activer la zéolithe. Après 2h d'activation, le xylène est introduit dans le réacteur. L'évolution de la surface de l'échantillon est suivie en fonction du temps sous flux par spectroscopie IR (en mode réflexion diffuse, DRIFT), conjointement avec la conversion du m-xylène et sélectivité en para/o-xylène mesurées par chromatographie gazeuse. Les conversions de la Z-25 et de la Z-22 sont respectivement de 15,5% et 9% ce qui correspond à des activités de 46 mmol.g⁻¹.h⁻¹ et de 26 mmol.g⁻¹.h⁻¹. Ces résultats sont cohérents avec les activités en isomérisation du m-xylène de la section 1.4.1.1.

Différents descripteurs ont été utilisés et notamment le taux de recouvrement en xylènes (m/p/o) sur les sites acides pontés qui peut être suivi par spectroscopie IR en analysant la région des hydroxyles. Celuici a été déterminé en fonction du temps de réaction en calculant la diminution relative de la contribution située à 3610 cm⁻¹ comme décrit dans l'

Équation 3-3. Le calcul a été réalisé en utilisant l'intensité de la contribution des sites acides pontés.

$$\theta(t) = 100 imes rac{I_{(t=0)} - I_{(t)}}{I_{(t=0)}}$$

Équation 3-3

Avec $\theta(t)$, le taux de recouvrement en xylène, $I_{(t=0)}$ l'intensité de la contribution à 3610 cm⁻¹ au temps t = 0 (zéolithe activée) et $I_{(t)}$ l'intensité de la contribution à 3610 cm⁻¹ au temps t (zéolithe en cours de réaction).


Figure 3-26 : Spectres IR de la Z-22 après activation à 300°C et après 2h de réaction

Le recouvrement de la contribution liée à des espèces $Al(OH)_n (I_{AlOH})_n$ été retirée de la contribution des espèces pontées à partir du taux de recouvrement estimé à 100% à 200°C (Figure 3-27) afin d'éviter une sous-estimation de sa valeur, puisque dans nos conditions d'analyse, la perturbation de la contribution des aluminols est négligeable après introduction du xylène à 300°C.



Figure 3-27 : Spectres IR de la zéolithe Z-22 activée (spectre rouge, t = 0) et après introduction du xylène pendant t = 10h à 200°C.

Les Figure 3-27 et Figure 3-28 reportent l'évolution dans les spectres IR operando de la zéolithe Z-22 en contact avec le m-xylène pendant 10 h à 200°C et 300°C respectivement. Après introduction du xylène, dans les deux cas, il y a une diminution immédiate du signal des sites pontés suite à la création de liaisons hydrogène avec le xylène. Dans la région 3200 - 2800 cm⁻¹, les contributions spectrales vCH de la phase gazeuse et adsorbée du m-xylène et isomères (p/o) issus de la réaction sont visibles. Les bandes présentes à plus bas nombre d'ondes entre 2100 – 1800 cm⁻¹ correspondent aux premières harmoniques des bandes de structure de la zéolithe ZSM-5. L'absorbance de ces contributions est directement proportionnelle à la quantité de matière traversée par le faisceau IR en réflexion diffuse. En 103 normalisant les spectres obtenus lors des deux expériences (200 et 300° C) par l'aire sous bande dans cette région ($2100 - 1800 \text{ cm}^{-1}$), il est possible de procéder à une quantification des espèces adsorbées en réflexion diffuse.



Figure 3-28 : Spectres IR de la zéolithe Z-22 activée (spectre rouge, t = 0) et après introduction du xylène pendant t = 10h à 300°C.

La Figure 3-29 reporte les évolutions du taux de recouvrement en xylène (calculé d'après l'Équation 3-3) en fonction du temps sous flux de m-xylène pour la zéolithe Z-22 à 200°C et 300°C. A 200°C, aucun produit de réaction gazeux n'est détecté en sortie du réacteur DRIFT. Cette expérience permet ainsi de mesurer la diffusion du m-xylène dans la microporosité. Le coefficient de diffusion apparent a été estimé en utilisant l'Équation 3-4. L'équation est une approximation de la seconde loi de Fick pour des temps de diffusion court (domaine linéaire) [110].

$$\theta(t) = \frac{2}{L} \sqrt{\frac{D_{app}t}{\pi}}$$

Équation 3-4

Avec L la taille des cristaux de zéolithe, D_{app} le coefficient de diffusion apparent, t le temps de diffusion et $\theta(t)$ le taux de recouvrement à l'instant t de diffusion. Dans le cas présent, le coefficient de diffusion apparent du m-xylène à 200°C est de l'ordre de 1,4 x 10⁻¹⁶ m².s⁻¹ pour la zéolithe Z-22. Dans son étude sur le transport des xylènes dans des ZSM-5, Mirth et al [107] ont trouvé un coefficient de diffusion de 5 x 10⁻¹⁸ m².s⁻¹ pour le m-xylène à 200°C. En calculant notre coefficient de diffusion selon la méthode de Mirth et al [107], il est égal à 5,3 x 10⁻¹⁸ m².s⁻¹ et donc proche de la valeur issue de la littérature.

L'évolution des taux de recouvrement à 200°C et 300°C est différente puisque lorsque la réaction se produit (ce qui est le cas à 300°C), le taux de recouvrement diminue. Il passe de 100% après 10h de test

à 200°C à 70% après 10h de test à 300°C. Une hypothèse serait que la réaction d'isomérisation du métaxylène est rapide et ne se produit que dans une épaisseur fine proche de la surface du cristal de zéolithe.



Figure 3-29 : Evolution du taux de recouvrement en xylène en fonction du temps sous flux à 200 et 300°C pour la zéolithe Z-22 (symbole ouvert et plein respectivement)

Après 30 min de réaction à 300°C, 42% des sites pontés sont perturbés (Figure 3-29 (a)). Si tous les sites pontés sont répartis de manière homogène, la proportion du cristal inactive est donc de 58%. Il est alors possible de remonter à une épaisseur active du cristal, en prenant l'hypothèse d'un cristal parallélépipédique. Cette épaisseur serait de 68 nm (calcul détaillé dans l'Annexe 3). A 300°C, au-delà de 30 min, on observe une rupture dans la pente de l'évolution du taux de recouvrement, il augmente ensuite progressivement en fonction du temps sous flux sans que la conversion n'évolue sensiblement (Figure 3-29 (b)). Cela semble indiquer que le cœur du cristal de zéolithe se remplit progressivement de m-xylène et isomères produits lors de la réaction.



Figure 3-30 : Profondeur de pénétration du m-xylène dans la Z-22 après 30 min de réaction

La méthodologie utilisée pour la Z-22 a été transposée à la Z-25 et les spectres IR associés sont présentés sur la Figure 3-31. La réaction a été menée à 300°C pendant 10h.



Figure 3-31 : Spectres IR de la zéolithe Z-25 activée (spectre rouge, t = 0) et après introduction du xylène pendant t = 10h à 300°C.

La Figure 3-32 compare les évolutions du taux de recouvrement en xylène en fonction du temps sous flux à 300°C pour les zéolithes Z-25 et Z-22. Pour les deux zéolithes, le taux de recouvrement des xylènes sur les hydroxyles acides n'est pas total même après 10 h de contact. Tout comme pour la Z-22, une épaisseur de pénétration du m-xylène peut être calculée en fonction du taux de recouvrement. Après 30 min de réaction, la proportion de sites pontés perturbés pendant la réaction est de 65%, 35% du volume du cristal est donc inactif. En dépit d'une proportion d'OH touchés par le xylène plus élevée sur la Z-25, cela correspond à une épaisseur de pénétration de 9 nm, plus faible que sur la Z-22, en raison d'une plus large surface externe exposée par la Z-25 (calculs détaillés dans l'Annexe 3).



Figure 3-32 : Evolution (a) du taux de recouvrement en xylène en fonction du temps sous flux à 300°C pour la Z-22 et la Z-25 et (b) de la conversion à 300°C

Les différences de conversion entre la Z-25 et la Z-22 peuvent en partie être expliquées par une différence de volume actif du cristal de zéolithe. Une forte proportion des hydroxyles pontés de la Z-22 (grands cristaux) ne participent pas à la réaction d'isomérisation du m-xylène. Le volume microporeux de la Z-22 se remplit progressivement en fonction du temps de réaction des isomères du xylène, le taux de recouvrement en espèces sorbées sur les hydroxyles augmente ainsi progressivement sans pour autant gagner en conversion. Les différences de propriétés de surface externe (quantité exposée, espèces de surface : Al(H₂O), Al-OH...) entre Z-22 et Z-25 peuvent expliquer les différences d'épaisseurs actives mesurées en IR operando.

1.4.2 Craquage du 1,3,5-triisopropylbenzène

Afin d'évaluer les performances catalytiques de la surface externe (et mésoporeuse) des zéolithes, le test catalytique du craquage du 1,3,5-triisopropylbenzène (TIPBz) a été utilisé. En effet, la taille de la molécule de TIPBz (0,95 nm) est suffisamment importante pour ne pas rentrer dans la microporosité de la ZSM-5 (à l'instar de la molécule de 2,6DTBPyr). La conversion correspond au nombre de moles de TIPBz converties pendant la réaction. Pour la Z-25, la conversion en TIPBz est de 35% et 28% pour la Z-22, obtenue dans les mêmes conditions. La Z-25 est donc plus active en craquage de TIPBz que la Z-22 en accord avec une plus grande S_{ext}. En revanche, en considérant les différences de surface externe entre les deux zéolithes, une différence plus importante d'activité aurait été attendue.

D'après les résultats de la thermodésorption de la 2,6-DTBPyr en IR, la quantité de BAS en surface externe est de 18 μ mol.g⁻¹ pour la Z-25 et 3 μ mol.g⁻¹ pour la Z-22. Ces concentrations de sites de surface externe potentiellement actifs dans la réaction de craquage du TIPBz sont (en tendance) en accord avec les activités mesurées : Z-25 > Z-22. Cependant les différences d'activité sont assez faibles vis-à-vis des différences de concentrations. La nature et l'environnement des sites acides de surface externe présents sur la Z-25 peuvent également niveler les écarts avec la Z-22. En effet même si des proximités entre espèces Al(H₂O) et sites acides pontés ont été mises en évidence sur la Z-25 (Figure 3-14), traduisant une possible proportion de sites acides pontés proches de la surface externe / bouche de pore susceptible d'entrer en interaction avec le TiPBz, il est possible qu'une partie des BAS de la Z-25 situés en surface externe soient trop faibles pour craquer le TIPBz. D'ailleurs, une grande partie des sites sondés désorbent la 2,6-DTBPyr à 250°C.

Le test d'isomérisation du m-xylène et celui du craquage du TIPBz ont permis de caractériser les propriétés catalytiques des zéolithes Z-25 et Z-22. Compte-tenu de ce qui a été observé dans la section 1.3.3 où il a été montré que la Z-22 a plus de BAS que la Z-25, le résultat attendu était une plus grande activité catalytique globale pour la Z-22 que pour la Z-25. Les résultats ont montré l'inverse puisqu'en isomérisation du méta-xylène, la Z-25 est environ deux fois plus active que la Z-22. L'hypothèse d'un problème de diffusion des xylènes au sein des grands cristaux de zéolithes a été avancée. Dans son étude, Lercher et al [111] ont étudié des cristaux de ZSM-5 (monocristallins et poly-cristallins) pour la sorption

et la diffusion de toluène. Ils ont montré que la vitesse de diffusion du toluène dans les pores de la ZSM-5 dépend du degré d'inter-croissance des cristaux. Plus les cristaux présentent des défauts de macles ou des inter-croissances et plus le coefficient de diffusion est petit. Ces travaux pourraient étayer l'hypothèse d'un problème de diffusion au sein des grands cristaux de zéolithes. En effet, la Figure 3-3 montre un cliché MEB de Z-22 où les inter-croissances sont nombreuses. Pour la conversion en surface externe, la Z-25 est plus active que la Z-22 mais dans des proportions différentes de celles attendues (rapport de surface externe ou rapport de BAS_{ext}). Cependant, encore une fois, il est possible d'expliquer la faible différence entre ces deux zéolithes, une partie des Al en surface externe de la Z-25 sont soit des sites pontés faibles, soit des Al(H₂O).

Dans cette partie, l'effet de la taille des cristaux de zéolithes sur leurs propriétés a été mis en évidence à plusieurs niveaux (Figure 3-33). En termes de texture, les petits cristaux de la Z-25 en s'agglomérant ont généré une porosité intercristalline qui n'existe pas pour la Z-22. De par la faible taille des cristaux, la Z-25 développe entre 4 et 14 fois (cela dépend du mode de calcul) plus de surface externe que la Z-22. Cette plus grande surface externe a un impact sur la nature et l'environnement des sites acides avec environ 2 fois plus de sites acides de Brønsted détectés sur la Z-22 que sur la Z-25. Une partie des Al de la Z-25, situés potentiellement en surface externe, ne forment pas de sites pontés. La quantité de silanols est également différente entre ces deux zéolithes avec un facteur 4 en faveur de la Z-25, cohérent avec la différence de surface externe. Enfin, leur comportement en catalyse n'est pas celui attendu au vu de leurs propriétés acides. La Z-22 plus acide que la Z-25 est deux fois moins active que la Z-25 en isomérisation du xylène. L'existence d'une proportion « utile » du cristal a été mise en évidence par IR operando. La Z-25 est également plus active en craquage du TIPBz que la Z-22 ce qui est cohérent avec sa surface externe plus grande que celle de la Z-22. Malgré des rapports Si/Al proches et une structure zéolithique identique (mais aucune information sur les paramètres de synthèse/post-traitements), ces deux zéolithes ont des comportements très différents. Dans la suite de cette étude, la variation de rapports Si/Al de ZSM-5 sera étudiée sur le même modèle que pour l'étude de l'effet de taille de cristaux de ZSM-5 avec une caractérisation approfondie des propriétés texturales, acides et catalytiques des zéolithes.



Figure 3-33 : Comparaison des propriétés acides et catalytiques de la Z-25 et de la Z-22

2 Effet du rapport Si/Al des ZSM-5 sur leurs propriétés

Le changement de conditions de synthèse de la zéolithe ZSM-5 permet de faire varier le rapport Si/Al d'environ 10 à l'infini (Silicalite-1). Dans cette partie, l'effet du rapport Si/Al sur les propriétés texturales, la nature, environnement et quantité de sites acides ainsi que les performances catalytiques a été étudié. Six zéolithes d'un rapport Si/Al allant de 15 jusqu'à l'infini (purement silicique) ont été caractérisées : Si/Al = 15 ; 25 ; 40 ; 140 ; 507 et silicique. Elles seront annotées respectivement Z-15, Z-25, Z-40, Z-140, Z-507 et Z-Sil. Cette partie ne prendra pas en compte la Z-22 présentée dans la section 1.

Chapitre 3

Tableau 3-9 : Récapitulatif des propriétés des zéolithes

| Techniques | Informations | Z-15 | Z-22 | Z-25 | Z-40 | Z-140 | Z-507 | Z-Sil |
|--------------------------|---|----------|---------|-----------|----------|-------|--------------|----------|
| MEB | Taille des cristaux [nm] | 50 - 100 | 2- 3 µm | 100 - 200 | 50 - 100 | 200 | 0,3 - 4,5 µm | 50 - 100 |
| | Vμ [ml.g ^{.1}] | 0,156 | 0,177 | 0,159 | 0,160 | 0,170 | 0,169 | 0,171 |
| Dhysicorntion N. | S _{BET} [m ² .g ⁻¹] | 414 | 410 | 410 | 457 | 405 | 371 | 483 |
| | Sext/meso [m ² .g ⁻¹] | 42 | 12 | 46 | 69 | 33 | 13 | 37 |
| | %Sext/meso | 10 | 3 | 11 | 15 | 8 | 3 | 8 |
| SdX | Si/Al surfacique | - | 18,5 | 26,5 | 31 | ı | I | |
| FX | Si/Al global | 17,4 | 22 | 25 | 39 | 130 | 507 | infini |
| RMN MAS ²⁷ AI | Aliv | 97 | 95 | 06 | 94 | 100 | 79 | ı |
| | Acidité théorique [μmol.g ⁻¹] | 1042 | 724 | 641 | 407 | 118 | 33 | 0 |
| Maille de la zéolithe | Acidité théorique corrigé par RMN MAS ²⁷ Al [µmol.g ⁻¹] | 740 | 688 | 577 | 383 | 118 | 26 | 0 |
| | Pic 1 [µmol.g ⁻¹] | 241 | 133 | 130 | 66 | 20 | I | ı |
| TPD-MS NH ₃ | Pic 2 [μmol.g ⁻¹] | 538 | 527 | 384 | 334 | 114 | I | ı |
| | Total NH $_3$ [μ mol.g^{-1}] | 779 | 660 | 514 | 400 | 134 | 58 | ı |
| | Si-OH-Al [μmol.g ⁻¹] | 514 | 764 | 435 | 505 | 146 | 0 | ı |
| | Si-OH [µmol.g ⁻¹] | 125 | 50 | 211 | 252 | 96 | 68 | I |
| 9 | Al-OH [u.ag ⁻¹] | 108 | 26 | 197 | 262 | I | 731 | I |
| 4 | BAS Pyridine totaux [μ mol.g ⁻¹] | 506 | 676 | 353 | 325 | 102 | 18 | 0 |
| | BAS2,6-DTBPyr [μmol.g ⁻¹] | ı | 3 | 18 | I | I | I | |
| | LAS Pyridine totaux [μ mol.g ⁻¹] | 85 | 33 | 95 | 34 | 14 | I | 6 |
| | activité [mmol.g ⁻¹ .h ⁻¹] | 81 | 25,8 | 49 | 46 | 0,97 | 0,09 | 0,07 |
| lsomérisation m-xylène | P/O | ı | 3,7 | 2,7 | ı | ı | I | ı |
| | TOF BAS Pyr [molécule.site ⁻¹ .s ⁻¹] | 0,073 | 0,019 | 0,074 | 0,064 | 0,004 | 0,002 | · |

110

2.1 Description des propriétés texturales des zéolithes

Les valeurs caractéristiques des propriétés texturales telles que le volume microporeux, la surface BET ou encore la surface externe ont été déterminées comme précédemment par physisorption d'azote. Les isothermes de sorption d'azote de toutes les zéolithes sont présentées dans la Figure 3-34. Elles sont de type I (selon l'IUPAC) et représentatives de matériaux purement microporeux pour les Z-15, Z-40, Z-140 et Z-507. En effet, le saut à très faible pression est caractéristique de matériaux microporeux. Pour la Z-140 et la Z-507, un deuxième saut est observé autour de $P/P_0 = 0,2$. Ce saut a également été mis en évidence par Rouquerol et al [112]. Dans leur étude, ils montrent que la couche absorbée d'azote subit une transition de phase : elle passe d'une structure désordonnée à une structure plus compacte en augmentant la pression qui permet à une même surface de catalyseur d'absorber davantage d'azote. La forme des isothermes de la Z-25 et de la Z-Sil avec une augmentation rapide du volume absorbé proche de $P/P_0 = 1$ révèle une mésoporosité intercristalline. Pour la Z-15, l'augmentation du volume adsorbé proche de $P/P_0 = 1$ révèle aussi une possible mésoporosité intercristalline. Ces isothermes sont de type IV. L'assemblage des petits cristaux crée un second niveau de porosité.



Figure 3-34 : Isothermes de physisorption d'azote

Les valeurs des paramètres clés des propriétés texturales (volumes et surfaces) ont été rassemblées dans le Tableau 3-9. Les volumes microporeux sont compris entre 0,156 et 0,171 mL.g⁻¹ et ont été obtenus par la méthode t-plot. La surface BET de toutes les zéolithes est du même ordre de grandeur : environ 420 m².g⁻¹, sauf pour la Z-507 qui a une S_{BET} plus faible autour de 370 m².g⁻¹. La surface externe va, quant à elle, dépendre de la taille des cristaux de la zéolithe, plus les cristaux seront grands et sans défauts et plus la surface externe sera faible.

La morphologie et la taille des cristaux des zéolithes ont été déterminées par microscopie électronique à balayage (MEB) à différents grossissements. Il est alors possible de déterminer une surface externe calculée par rapport à la morphologie des cristaux vus en MEB (Figure 3-35).

La Z-15 se présente sous la forme d'amas composés de petits cristaux. Ces petits cristaux ont une taille inférieure à une centaine de nm et sont fortement agglomérés. Les agglomérats ont une taille comprise entre 0,2 et 8 μ m.

La Z-40 se présente sous la forme de grains. Ces grains ont une taille comprise entre 1 et 2 μ m. Les cristaux composants ces grains ont une taille comprise entre 50 et 100 nm et sont fortement agglomérés.

La zéolithe Z-140 présente deux types de morphologies : des grains de taille comprise entre 0,5 et 2 μ m avec en surface une forme d'écaille et des amas compacts de cristaux de différentes formes et de taille inférieure (environ 200 nm).

Les cristaux de zéolithe Z-507 présentent des défauts de macles et des stratifications en surface. La taille des cristaux est comprise entre 0,3 μ m et 4 μ m. A fort grandissement, il est également possible d'observer de la méso et macroporosité au sein des cristaux. Ceci peut être dû aux post-traitements qu'a pu subir la zéolithe pour atteindre un rapport Si/Al = 507 (peut-être par désalumination post synthèse). La S_{BET} de cet échantillon est également légèrement plus faible.

Les cristaux de Silicalite-1 sont plus ou moins agglomérés (agglomérats jusqu'à 20 μ m) et ils ont une forme hexagonale. Leur taille est homogène et est d'environ 50 à 150 nm.



Figure 3-35 : Clichés MEB des zéolithes Z-15, Z-25, Z-40, Z-140, Z-507 et Z-Sil

En simplifiant les morphologies des cristaux des zéolithes à des parallélépipèdes rectangles ou à des sphères, il est possible d'estimer les surfaces externes théoriques. Les hypothèses sont alors que tous les

cristaux ont une taille homogène et ne sont pas agglomérés les uns aux autres. Cela peut en partie expliquer les grandes différences observables dans le Tableau 3-10. Les grands écarts en S_{ext} mesurés par MEB et S_{BET} pour la Z-140 et Z-507 sont probablement liés à la non homogénéité de taille des cristaux (détail des calculs dans l'Annexe 1).

Tableau 3-10 : Comparaison entre surface externe calculée à partir des tailles de cristaux en MEB (L = longueur, l =largeur et h = hauteur du parallépépipède) et surface externe mesurée par physisorption d'azote

| | L (nm) | l (nm) | h (nm) | Rayon sphère (nm) | S _{ext calc} | Sext/méso N2 | S _{ext calc} / |
|-------|--------|--------|--------|----------------------|-----------------------|--------------|-------------------------|
| Z-15 | 50 | 50 | 50 | - | 64 | 42 | 1,5 |
| Z-25 | 100 | 50 | 50 | - | 54 | 46 | 1,2 |
| Z-40 | - | - | - | 25 | 64 | 69 | 0,92 |
| Z-140 | - | - | - | 50 | 16 | 81 | 0,20 |
| Z-507 | - | - | - | 1000 | 7 | 65 | 0,11 |
| Z-Sil | 140 | 90 | 75 | - | 34 | 37 | 0,92 |

En plus d'une différence de rapport Si/Al, les zéolithes utilisées dans cette étude ont des morphologies de cristaux différences : petits ou grands cristaux, grains ou aiguilles, agglomérés ou non. Ceci explique en partie les différences de propriétés texturales. Cependant, leur volume microporeux reste du même ordre de grandeur ainsi que leur surface spécifique. La présence de mésoporosité intercristalline a été notée pour la Z-25 et la Z-Sil.

2.2 Nature et environnement des sites acides

Avant de comparer les propriétés acides et les performances catalytiques des zéolithes choisies pour cette étude, il est important de caractériser précisément la nature (silanols, aluminols, Al extra-réseau, Si-OH-Al) et l'environnement de leurs sites acides.

2.2.1 Rapport Si/Al

Grâce à la FX, il a été possible de vérifier le rapport Si/Al fournit par Zeolyst. En revanche, pour des rapports Si/Al supérieurs à 25, le pourcentage massique en aluminium n'est plus assez élevé pour que la méthode reste pertinente pour cette mesure. En effet, pour des valeurs inférieures à 1,5% en poids d'aluminium, la FX ne permet pas d'obtenir des rapports Si/Al. En revanche, l'analyse élémentaire par ICP (Inductively Coupled Plasma) a une sensibilité plus importante et permet de rechercher des traces d'éléments. Le Tableau 3-11 récapitule les rapports Si/Al des zéolithes qui sont proches de ce qui a été annoncé par le fournisseur.

| | Z-15 | Z-25 | Z-40 | Z-140 | Z-507 | Z-Sil |
|---------------|------|------|------|-------|-------|--------|
| Rapport Si/Al | 17,4 | 24,7 | 39 | 130 | 507 | Infini |

Tableau 3-11 : Rapport Si/Al déterminé par XRF ou ICP

2.2.2 Coordination de l'aluminium par RMN MAS ²⁷Al

De la RMN MAS ²⁷Al a été réalisée sur les zéolithes (complètement hydratées) avant mise en forme afin de déterminer la proportion en Al^{IV}, Al^V et Al^{VI} (Figure 3-36). D'après le Tableau 3-12, pour les zéolithes Z-25, Z-40 et Z-140, la proportion en Al^{IV} est proche des 90%. Il reste cependant relativement difficile de quantifier les Al^V et les Al^{VI}, la proportion est proche des limites de détection.



Figure 3-36 : Spectres RMN MAS ²⁷Al des zéolithes Z-15, Z-25, Z-40 et Z-140

En revanche, pour la Z-507, environ 20% des aluminium sont hexacoordinés. Cela va dans le sens d'un post-traitement de la zéolithe pour obtenir un rapport Si/Al aussi important puisqu'une partie des Al^{VI} peuvent être assimilés à des Al extra-réseau ou à des Al-OH.et expliquerait pourquoi sa S_{BET} est plus faible. Pour la Z-15, environ 30% des Al ne sont pas tétraédriques.

| | Z-15 | Z-25 | Z-40 | Z-140 | Z-507 |
|------------------|------|------|------|-------|-------|
| AI ^{IV} | 71 | 90 | 94 | 100 | 79 |
| AI ^v | 16 | - | - | - | - |
| AI ^{VI} | 13 | 10 | 6 | - | 21 |

Tableau 3-12 : Répartition des coordinations des Al dans les zéolithes

2.2.3 Nature des hydroxyles de surface

Tout comme pour la section 1.2.3, la spectroscopie IR a été utilisée pour détecter et distinguer les différents types de groupements hydroxyles présents à la surface des zéolithes. Pour des raisons de temps, l'analyse RMN ¹H n'a pas pu être généralisée à l'ensemble de ces échantillons. Les zéolithes ont été prétraitées à 450°C sous vide secondaire pendant 10h. Les spectres de zéolithes sont présentés sur la Figure 3-37. La diminution de la quantité de sites pontés avec l'augmentation du rapport Si/Al de la zéolithe est surtout visible à partir de la Z-140. Pour la Z-507 et la Z-Sil, aucun site ponté n'est présent sur le spectre IR.



Figure 3-37 : Spectres IR des zéolithes Z-15, Z-25, Z-40, Z-140, Z-507 et Z-Sil activées à 450°C. Evolution de la quantité de sites pontés en fonction du rapport Si/Al

Les spectres IR ont subi une déconvolution sur la zone hydroxyle afin d'obtenir les différentes contributions des groupements hydroxyles. Pour rappel, la Figure 3-9 (a) montre la déconvolution de la zone hydroxyle de la Z-25 où deux types de silanols (3728 cm⁻¹ et 3743 cm⁻¹) ainsi que des aluminols (3673 cm⁻¹) et des sites pontés (3609 cm⁻¹) sont présents. La Figure 3-38 montre les déconvolutions des spectres IR d'une part des zéolithes Z-15 et Z-40 et d'autre part des zéolithes Z-140 et Z-507.



Figure 3-38 : Déconvolution des spectres IR de la zone hydroxyle des zéolithes Z-15 (a) et Z-40 (b). Le spectre IR rouge correspond au spectre expérimental et le bleu au spectre total calculé.

Pour la Z-15 et la Z-40, les contributions présentées sur la Figure 3-38 correspondent à celles trouvées pour la Z-25 dans la section précédente. Des silanols externes et internes sont présents ainsi que les sites pontés Si-OH-Al. La contribution à 3661 cm⁻¹ pour la Z-15 peut être assimilée à des aluminols et est cohérente avec ce qui a été observé en RMN MAS ²⁷Al (30% des Al ne sont pas tétraédriques). Il est difficile de savoir s'il s'agit de Al-OH ou d'Al(H₂O) (section 1.2.3.2). Des calculs DFT suggèrent également la présence de ces espèces (thèse en cours Laureline Treps, résultats non publiés).

Pour la Z-140, malgré un rapport Si/Al important, il est possible de distinguer des sites pontés et deux types principaux de silanols (Figure 3-39). Pour la Z-507, la quasi-absence d'aluminium ne permet pas de voir la contribution des sites pontés.



Figure 3-39 : Déconvolution des spectres IR de la zone hydroxyle des zéolithes Z-140 (a) et Z-507 (b). Le spectre IR rouge correspond au spectre expérimental et le bleu au spectre total calculé.

En calculant les concentrations en sites pontés (Figure 3-40), il est attendu que la concentration en sites pontés diminue quand le rapport Si/Al augmente. Dans le cas de la Z-15 et Z-40, la diminution attendue

par rapport à l'acidité théorique calculée avec la maille de ZSM-5 n'est pas retrouvée. La Z-15 semble avoir trop peu de sites pontés (514 µmol.g⁻¹) et l'inverse est vrai pour la Z-40 (505 µmol.g⁻¹). En considérant l'ensemble du spectre IR de la Z-15 (Figure 3-38), une contribution apparaît à 3660 cm⁻¹ et correspond à des aluminols. Cette quantité d'aluminols pourrait expliquer la faible concentration en pontés observée sur la Figure 3-40. La Z-40 a une concentration en Si-OH-Al équivalente à celle de la Z-25, ce qui suggère une même concentration en sites acides de Brønsted. Ceci sera à vérifier dans la section suivante (2.3.3.1). Sur la Figure 3-40, la quantité d'OH pontés d'après le spectre IR de la Z-40 est supérieure à la quantité théorique corrigée par RMN MAS ²⁷Al et à la quantité théorique d'après la maille. Ce résultat pose la question d'une part de la précision de cette mesure et d'autre part de la validité du coefficient d'extinction molaire. En effet, cela suggère que pour cet échantillon l'analyse IR surestime la quantité de pontés.



Figure 3-40 : Concentrations en sites pontés des zéolithes Z-15, Z-25, Z-40 et Z-140 obtenues après déconvolution du spectre IR et analyse de la bande à 3609 cm⁻¹

Enfin, pour les concentrations en silanols externes, elles sont susceptibles d'être corrélées à la surface externe des zéolithes. En effet, plus la surface externe est importante, plus la concentration en silanols attendue est élevée. Les zéolithes Z-15, Z-25, Z-40 et Z-140 ont une taille de cristaux comprise entre 50 et 200 nm alors que la Z-507 elle est de 0,3 à 4 μ m. Cependant, la Z-507 a des mésopores qui peuvent contenir des silanols se comportant comme des silanols de surface externe.



Figure 3-41 : Corrélation entre les concentrations en silanols externes et la surface externe/mésoporeuse des Z-15, Z-25, Z-40, Z-140, Z-507 et Z-Sil

Sur la Figure 3-41, une tendance est observée entre la surface externe/mésoporeuse des cristaux de zéolithes et la quantité de silanols externes déterminée par l'analyse de la zone OH des spectres IR. Plus la surface externe/mésoporeuse est grande et plus la quantité de silanols externes augmente.

2.3 Quantification des sites acides

Les méthodes de caractérisation utilisées dans la section 1.3 ont été également employées ici pour définir les propriétés acides des zéolithes.

2.3.1 Acidité théorique

En reprenant la formule de la maille des ZSM-5 ($[H_n][Si_{96-n}Al_nO_{192}]$) et le rapport Si/Al donné par le fournisseur (Zeolyst), il est possible de calculer l'acidité totale théorique des zéolithes sans différencier les sites de Brønsted et de Lewis (Figure 3-15, (1)).

Comme attendu et d'après le Tableau 3-, la Z-Sil ne possède aucun site acide et la Z-507 très peu (environ 33 μ mol.g⁻¹). La Z-15 a une concentration en sites acides environ 40% supérieure à la Z-25 (1042 μ mol.g⁻¹ et 641 μ mol.g⁻¹ respectivement). La concentration en sites acides de la Z-140 est de 118 μ mol.g⁻¹. Des différences de comportement en termes d'acidité et de catalyse sont donc attendues.

En reprenant les résultats obtenus en RMN MAS ²⁷Al, il est possible de déterminer la proportion de sites de Brønsted si tous les Al^{IV} sont considérés en tant que tels (Figure 3-15, (2)). Les différences entre les concentrations en sites acides des zéolithes restent sensiblement les mêmes après la correction de la proportion d'Al^{IV} (Z-15, Z-25, Z-40 et Z-507, respectivement 740 ; 577 ; 383 et 26 µmol.g⁻¹, invariée

pour la Z-140). Tout comme cela a été expliqué dans la section 1.2.2, les échantillons ont été analysés en RMN MAS ²⁷Al complètement hydratés et cet état est probablement très différent de celui des zéolithes activées lors de l'adsorption de molécules sondes ou lors des tests catalytiques. La Figure 3-42 présente la corrélation entre la concentration en sites pontés calculée dans la section précédente et celle obtenue après correction de l'acidité théorique par RMN MAS ²⁷Al. Il existe une corrélation grossière entre la quantité de sites pontés et les BAS th. Pour la Z-15, trop de peu de sites pontés sont vus en IR. Une partie des Al présents dans la zéolithe n'en forment donc pas. Ceci est cohérent avec la forte contribution observée sur le spectre IR (Figure 3-38 (a)) autour de 3660 cm⁻¹ et qui correspond à des espèces aluminols.



Figure 3-42 : Corrélation entre la concentration en sites pontés obtenue après déconvolution du spectre IR des zéolithes activées et intégration de la bande à 3609 cm⁻¹ et la concentration en BAS théorique après correction par la RMN MAS ²⁷Al, la courbe en pointillé représente le coefficient de corrélation égal à 1

2.3.2 Acidité globale

L'acidité globale des zéolithes a été déterminée par TPD NH₃. Sur la Figure 3-43 sont regroupés les profils de concentration des zéolithes et ils sont caractéristiques de ZSM-5 avec deux pics pour les échantillons avec un rapport Si/Al inférieur à 140. La Z-Sil n'a pas été présentée car le signal est trop faible pour être interprété.



Figure 3-43 : TPD NH₃ des zéolithes à Si/Al variable

La distribution en concentration des sites faibles et forts ainsi que la concentration totale sont présentées dans le Tableau 3-. A propos des concentrations totales en sites acides, les valeurs théoriques et celles trouvées en TPD NH₃ sont proches (moins de 15% de différence) pour les Z-40 et Z-140. Pour la Z-507, l'écart entre les deux valeurs est de 57% mais la concentration reste du même ordre de grandeur compte tenu de sa faible valeur (33 µmol.g⁻¹ théoriquement et 58 µmol.g⁻¹ pour la mesure). En revanche, les concentrations en sites acides mesurées par TPD NH₃ pour la Z-15 et la Z-25 sont plus faibles par rapport aux valeurs théoriques d'environ 20 à 25%. Cela peut s'expliquer par des sites acides très faibles qui désorbent avant 150°C. Pour toutes les zéolithes, le pic à plus haute température est plus large que le pic à basse température. La Z-15 et la Z-25 ont environ 25 à 30% de sites acides faibles alors que le Z-40 et la Z-140 seulement 15%. Elles ont donc en théorie moins de sites acides mais ils ont une force acide plus importante. Il est également intéressant de noter que la différence d'acidité entre la Z-25 et la Z-40 n'est plus de 40% comme en théorie mais de seulement 22%. En revanche, pour la Z-140, la température de désorption du deuxième pic est inférieure aux autres zéolithes et est plutôt centrée autour de 380°C. Pour la Z-507, il est difficile de discriminer les deux pics, la concentration totale est donnée ci-dessous.



Figure 3-44 : Concentration globale en sites acides en fonction du rapport Si/Al des Z-15, Z-25, Z-40, Z-140 et Z-507 121

En accord avec leur rapport Si/Al respectif, les zéolithes ont une acidité globale qui décroît avec l'augmentation du rapport Si/Al (Figure 3-43).

2.3.3 Acidité de Brønsted et de Lewis

Comme pour la section 1.3.3, il est possible de discriminer les sites acides de Brønsted (BAS) des sites acides de Lewis (LAS) en utilisant de la pyridine comme molécule sonde et en suivant sa thermodésorption par FTIR.

2.3.3.1 Acidité de Brønsted

Grâce aux coefficients d'extinction molaire déterminés par Nesterenko et al [58] et l'analyse de la bande à 1545 cm⁻¹ sur le spectre IR, la concentration en BAS des zéolithes est donnée en µmol.g⁻¹ sur la Figure 3-45 et peut ainsi être comparée à celle estimée grâce à la maille de la ZSM-5 et aux résultats de RMN MAS ²⁷Al.



Figure 3-45 : Concentrations en BAS déterminée par IR pyridine, en fonction de la température de thermodésorption de la pyridine.

En s'intéressant à la température de désorption de 150°C, qui représente la concentration en BAS maximale sondée par FTIR, il est à noter que la proportion sondée de sites sondés par rapport à la concentration théorique corrigée pour la Z-15 est de 68% et celle de la Z-25 61%. Cela est cohérent avec une partie des Al qui ne donnent pas de sites pontés. Leur concentration en BAS est respectivement de 506 µmol.g⁻¹ et 353 µmol.g⁻¹. Pour la Z-40 et la Z-140, la proportion en BAS sondée est proche des 84-86%. Il est également remarquable que les concentrations en BAS sondés par pyridine sont très proches pour la Z-40 et pour la Z-25 (353 µmol.g⁻¹ pour la Z-25 et 325 µmol.g⁻¹ pour la Z-40). Ceci confirme la tendance observée en TPD NH₃. Ce résultat n'était pas attendu puisque, compte tenu de leur différence

de rapport Si/Al, la Z-25 devrait être théoriquement 40% plus acide que la Z-40. Ces résultats sont reliés à ceux obtenus en FTIR de la zone hydroxyle. En effet, la quantité de sites pontés (Si-OH-Al, à 3610 cm⁻¹) est sensiblement la même pour la Z-25 et la Z-40 ce qui expliquerait cette acidité de Brønsted proche. Pour la Z-507, l'incertitude de la mesure est trop importante pour avoir une idée précise de la concentration en sites acides. Comme attendu pour la Z-Sil, aucune acidité de Brønsted n'est détectée par analyse IR directe (OH) ou indirecte (pyridine).

En termes de force acide, les différentes températures de désorption permettent de différencier les sites les plus forts des plus faibles. En comparant les valeurs obtenues à 300°C en désorption pour les échantillons Z-15, Z-25 et Z-40, lorsque le rapport Si/Al augmente, la force acide augmente également en tendance (les valeurs à 300°C de la Z-140 et de la Z-507 sont en limite de détection et ne permettent pas d'être comparées aux autres zéolithes). Avec l'augmentation du ratio Si/Al, les sites acides sont potentiellement de plus en plus dispersés (dilués dans la matrice zéolithique).

La corrélation entre la concentration en BAS et en Si-OH-Al a été tracée sur la Figure 3-46. La proportion de sites pontés formant un ion pyridinium après contact avec la pyridine (stables en désorption à 150°C) est de 84%. Le fait de ne pas atteindre les 100% peut être lié aux incertitudes sur les coefficients d'extinction utilisés pour les modes de vibration vOH et vCN et décomposition du massif hydroxyle, ou alors qu'une partie des sites acides pontés sont perturbés par la pyridine mais ne conduisent pas à l'ion pyridinium. Toutefois dans cette dernière hypothèse, une bande positive à bas nombre d'onde correspondant aux OH perturbés aurait dû être détectée.



Figure 3-46 : Corrélation entre les BAS déterminés par IR pyridine et les Si-OH-Al déterminés par analyse directe du spectre IR

Il y a une légère différence pour la Z-40 où la proportion sondée est inférieure à 85%. La quantité de pontés est supérieure à celle attendue par rapport à la maille de la zéolithe (383 µmol.g⁻¹ pour la maille et 505 µmol.g⁻¹ pour Si-OH-Al). Cela peut être dû à une incertitude liée au coefficient d'extinction molaire. Pour la Z-15, la proportion de sites sondés est supérieure à 85%. La proportion de sites sondés est quasi-indépendante du rapport Si/Al pour cette série de zéolithes.

2.3.3.2 Acidité de Lewis

En s'intéressant à la bande à 1450 cm⁻¹ sur le spectre IR après thermodésorption de pyridine à 150°C, il est possible de quantifier les sites acides de Lewis présents dans les zéolithes. Ils sont communément attribués à des défauts dans la structure de la zéolithe ZSM-5 et donc à des Al extra-réseau, ou bien à des sites de surface externe [50]. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-47.



Figure 3-47 : Concentrations en LAS des zéolithes Z-15, Z-25, Z-40, Z-140, Z507 et Z-Sil, en fonction de la température de thermodésorption de la pyridine.

Les concentrations en LAS de la Z-15 et la Z-25 sont proches (respectivement 212 μ mol.g⁻¹ et 156 μ mol.g⁻¹ à 150°C).

Tableau 3-13 : Proportion de LAS par rapport à l'acidité totale obtenue par adsorption de pyridine

| | Z-15 | Z-25 | Z-40 | Z-140 | Z-507 | Z-Sil |
|--|------|------|------|-------|-------|-------|
| Acidité totale pyr (µmol.g ⁻¹) | 719 | 509 | 409 | 136 | 18 | - |
| [LAS]/[acidité totale pyr] | 30% | 31% | 20% | 25% | 0% | - |

Le Tableau 3-13 permet de comparer la proportion en LAS par rapport à l'acidité totale obtenue par adsorption de pyridine. Pour la Z-25 et la Z-15, environ 30% des sites acides sont des sites de Lewis, en accord avec une large surface externe. En revanche, pour la Z-40 et la Z-140, la taille des cristaux de zéolithe est du même ordre de grandeur que la Z-15 et la Z-25. Pour la Z-507 et la Z-Sil, il est impossible de conclure à cause de la trop faible quantité de sites acides (voire leur absence).

Pour conclure sur la quantification des sites acides des zéolithes de rapport Si/Al = 15 à l'infini, plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisées tout comme dans la section 1.3 : le calcul théorique à partir de la maille de la zéolithe, la TPD NH₃ et l'adsorption de pyridine suivie par FTIR. Il est à noter que ces méthodes indirectes (molécules sondes) sont en limite de détection pour des rapports Si/Al > 140, mais l'analyse directe des hydroxyles permet d'obtenir des informations sur l'état de surface. Les différences d'acidité liées à l'augmentation du rapport Si/Al ont été confirmées par les analyses. Il reste à voir que la Z-25 ne semble pas aussi acide que prévu puisque sa concentration globale en sites acides (en BAS et LAS) sont proches de celles de la Z-40. Cela reste à confirmer avec l'évaluation des performances catalytiques par l'isomérisation du méta-xylène.

2.4 Evaluation des performances catalytiques des zéolithes

Comme pour l'effet de la taille des cristaux, les performances catalytiques des zéolithes à différents rapports Si/Al ont été évaluées dans la réaction modèle d'isomérisation du m-xylène. Le mode de calcul de l'activité catalytique en isomérisation du méta-xylène a été décrit dans la section 1.4, elle est représentée pour toutes les zéolithes sur la Figure 3-48.



Figure 3-48 : Activité catalytique en isomérisation du méta-xylène

Les zéolithes Z-15, Z-25 et Z-40 ont été testées dans les mêmes conditions opératoires, c'est-à-dire à iso masse de zéolithe, débit de xylène et débit d'azote. Les conditions ont été modifiées pour la Z-140, Z-507 et Z-Sil afin d'obtenir une conversion supérieure à 7% pour la Z-140.

La Z-15 est la zéolithe la plus active avec une activité catalytique de 81 mmol.h⁻¹.g⁻¹, comme attendu. Les activités de la Z-25 et la Z-40, quasiment identiques, confirment leur comportement similaire déjà observé en TPD NH₃ et adsorption de pyridine. La Z-140, avec une concentration en BAS à 300°C de 5 μ mol.g⁻¹ ne permet pas d'isomériser efficacement le m-xylène. L'activité catalytique nulle de la Z-507 et la Z-Sil confirme l'absence d'acidité pour ces deux solides.

Sur la Figure 3-49, il apparaît clairement que l'activité catalytique en isomérisation du m-xylène est directement reliée à la quantité de BAS disponibles dans les zéolithes. Il est également remarquable que la Z-25 et la Z-40 se retrouvent au même endroit sur le graphe. Cela pourrait être lié à des différences de propriétés de surface externe et taille de cristaux, après analyse XPS, les rapports Si/Al de surface de la Z-40 et de la Z-25 sont, respectivement, de 31 et 22. La Z-40 ayant une surface externe supérieure expose un volume actif plus important que la Z-25 par unité de masse de zéolithe.



Figure 3-49 : Corrélation entre l'activité catalytique et la concentration en BAS

Dans le Tableau 3-14, les activités catalytiques (initiales) et la concentration en BAS (IR Pyridine 150°C) ont permis de calculer le TOF (Turn-Over Frequency) des sites acides de Brønsted des zéolithes. Il correspond à l'activité catalytique normalisée par la concentration en BAS. Cela suppose que seuls les sites protonant la pyridine et formant un ion pyridinium stable à 150°C sont actifs dans la réaction d'isomérisation du m-xylène, mais que tous le sont, alors que nous savons de l'analyse operando des zéolithe Z-22 et Z-25 que seule une partie du volume des cristaux contribue à l'activité.

Pour la Z-15, la Z-25 et la Z-40 (testées dans les mêmes conditions), leur TOF est proche, ce qui signifie que les sites acides de ces zéolithes isomérisent le m-xylène à la même vitesse et fonctionnent de manière identique. Pour les zéolithes peu acides, l'incertitude sur la mesure d'activité est forte due à de très faibles conversions.

| | Activité (mmol.g ⁻¹ .h ⁻¹) | [BAS] (µmol.g⁻¹) | TOF (molécule.site ⁻¹ .s ⁻¹) |
|-------|---|------------------|---|
| Z-15 | 81 | 309 | 0,044 |
| Z-25 | 51 | 215 | 0,040 |
| Z-40 | 46 | 199 | 0,039 |
| Z-140 | 1 | 63 | 0,003 (forte incertitude) |
| Z-507 | 0,09 | 11 | 0,001 (forte incertitude) |
| Z-Sil | 0,07 | 0 | - |

Tableau 3-14 : TOF à 300°C des zéolithes seules en isomérisation du m-xylène

En conclusion, les zéolithes ZSM-5 choisies pour cette étude de rapport Si/Al ont des propriétés texturales proches malgré des morphologies et tailles de cristaux différentes. Leur volume microporeux est compris entre 0,156 et 0,177 mL.g⁻¹ et leur surface BET proche de 400 m².g⁻¹. Leur surface externe dépend de la taille des cristaux et décroît quand la taille augmente. L'apparition de mésoporosité intercristalline a également été remarquée pour la Z-25 et la Z-Sil. Les propriétés acides de ces matériaux sont différentes puisque leur rapport Si/Al varie de 15 à l'infini et que l'acidité diminue quand le rapport Si/Al augmente. Cependant, il est à noter que la Z-25 et la Z-40 ont des comportements proches en terme d'acidité et d'activité et qu'il sera intéressant de voir l'évolution de ces propriétés avec la mise en forme. Pour des rapports Si/Al supérieurs à 140, les techniques d'analyse classiques utilisées ci-dessus expriment leurs limites. En effet, pour la TPD NH₃ et l'adsorption de pyridine, les valeurs trouvées pour la Z-140, la Z-507 et la Z-Sil sont dans la limite de détection. Cependant l'analyse IR de la région des hydroxyles permet d'avoir des informations sur l'état de surface des zéolithes.

Conclusion du Chapitre 3

Ce chapitre porte sur la caractérisation fine des propriétés des zéolithes utilisées dans cette thèse avant leur mise en forme avec un liant de type alumine ou silice. Deux effets ont été particulièrement étudiés : l'effet de la taille des cristaux de zéolithe avec un rapport Si/Al proche et l'effet de la variation du rapport Si/Al. Dans un premier temps, la caractérisation de ces zéolithes s'est portée sur les propriétés texturales avec la description des volumes poreux et surfaces (BET, externe, microporeuse). Ensuite, la nature et l'environnement des sites acides ont été décrits afin d'obtenir des informations sur la présence de sites pontés, de silanols et d'aluminols. En utilisant des molécules sonde basiques, la quantification (globale ou discriminante envers les sites de Brønsted et de Lewis) a été possible pour les zéolithes avec un rapport Si/Al inférieur ou égal à 140. Pour la Z-507 et la Z-Sil, les quantités de sites acides sont dans la limite de détection. Enfin, l'évaluation des performances catalytiques des zéolithes a été réalisée en utilisant l'isomérisation du méta-xylène comme réaction modèle pour caractériser leur activité globale, et dans certains cas le craquage du tri-isopropylbenzene dans l'étude de l'effet de taille.

Dans l'étude sur l'effet de la taille des cristaux de zéolithe sur leurs propriétés texturales, acides et catalytiques, il a été mis en évidence que les deux zéolithes Z-25 et Z-22 avaient des comportements différents. Tout d'abord, l'augmentation de la taille des cristaux a eu pour effet de diminuer la surface externe (ou mésoporeuse) développée par la Z-22. La Z-25 développe entre 4 et 13 fois plus de surface externe que la Z-22 (dépendant de la méthode de calcul). Une des conséquences est la différence de proportion silanols/sites pontés qui a été mise en évidence par la FTIR et la RMN MAS ¹H. La concentration en silanols de la Z-25 est 5 fois plus importante que pour la Z-22, ce qui est cohérent avec la surface externe mais elle a deux fois moins de sites pontés. Cela signifie qu'une partie des Al de la Z-25 ne forment pas de Si-OH-Al. Ces Al peuvent former des groupements AlOH, Al(H₂O) ou encore des Si-OH-Al de force faible. Cela est également confirmé par adsorption-thermodésorption de pyridine. La Z-22 a deux fois plus de BAS que la Z-25. Une large majorité des Si-OH-Al ont été sondés par la pyridine, environ 85% à 150°C. Malgré cette différence en BAS, la Z-25 est deux fois plus active en isomérisation du m-xylène que la Z-22. L'analyse operando de l'isomérisation du m-xylène a montré qu'une partie du cristal de la Z-22 ne contribue pas à la réaction d'isomérisation du méta-xylène. Ce problème de diffusion est également détectée sur la Z-25 mais l'effet en termes de volume de cristal inactif impliqué est accentué sur la Z-22.

Dans ce chapitre, il a donc été mis en évidence que la taille des cristaux de ZSM-5 avait un impact sur les propriétés acides et catalytiques. Plus la taille des cristaux augmente, plus les propriétés acides sont importantes mais moins la zéolithe est active en isomérisation du méta-xylène.

La deuxième partie de cette étude s'est focalisée sur les effets de la variation du rapport Si/Al sur les propriétés des zéolithes. Les zéolithes testées sont des ZSM-5 avec des rapports Si/Al de 15 ; 25 ; 40 ;

140 ; 507 et Silicalite-1. Ces zéolithes ont des morphologies et des tailles de cristaux différentes. Comme attendu, l'acidité des zéolithes diminue en tendance quand le rapport Si/Al augmente. La zéolithe Z-40 fait toutefois exception. Cette zéolithe a un comportement proche de la Z-25. Le gradient de concentration en Al avec un enrichissement de la surface peut en partie expliquer ce comportement. De plus dans le paragraphe précédent, il a été rappelé qu'une partie des Al de la Z-25 ne formait pas de sites pontés. La combinaison de ces deux effets d'enrichissement de la surface de la Z-40 en Al et d'une proportion assez importante d'aluminols sur la Z-25 justifie ces comportements similaires.

Les zéolithes ont été caractérisées de manière approfondie, ce qui va permettre de dissocier les effets de la mise en forme des propriétés intrinsèques des zéolithes dans les chapitres suivants.

Chapitre 4 : Evolution des propriétés des matériaux composites zéolithe-alumine après mise en forme

Dans l'industrie, les zéolithes sont communément utilisées comme catalyseurs pour leurs propriétés acides et leur microporosité [2, 10, 11, 17, 113]. Cependant, leur utilisation industrielle requiert qu'elles soient mises en forme avec un liant, le plus souvent inorganique (alumine, silice ou argiles) [6]. En effet, pour des questions de résistance mécanique et de pertes de charge au sein des réacteurs, les zéolithes ne peuvent pas être mises en forme seules. Pendant longtemps, les liants ont été considérés comme inertes. Dans ce chapitre, l'impact du liant de type aluminique sera évalué sur les propriétés de différentes zéolithes. La première partie de cette étude s'intéressera à l'impact de la mise en forme sur les propriétés de la zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al = 25 (Z-25), les effets seront comparés à la zéolithe Z-22, de rapport Si/Al comparable mais une taille de cristaux plus importante (2 μ m contre une centaine de nm). Dans un troisième temps, un autre aspect sera abordé sur une autre série de zéolithes ZSM-5 pour évaluer les modifications après mise en forme en fonction de la variation du rapport Si/Al. L'ensemble des caractéristiques des différentes zéolithes ZSM-5 étudiées a fait l'objet du Chapitre 3.

Dans ce chapitre, nous nous focalisons sur le cas des liants de type alumine. Le précurseur d'alumine utilisé est la boehmite Pural SB3 (fourni par Sasol). La description détaillée des liants est disponible dans l'Annexe 4. De manière conventionnelle, la mise en forme d'une zéolithe avec une alumine est réalisée selon une étape de peptisation à l'acide suivie d'une de neutralisation basique. Le but de la peptisation est de disperser les agglomérats de plaquettes boehmite en chargeant positivement la surface des plaquettes, celui de la neutralisation (partielle ou totale) est de réorganiser les plaquettes de boehmite et de modifier la mésoporosité (Figure 4-1).



Figure 4-1 : Schématisation des étapes de peptisation et de neutralisation lors de la mise en forme d'une zéolithe avec de la boehmite

Pour évaluer l'impact des conditions de MEF, différentes mises en forme ont été réalisées (protocoles détaillés dans le Chapitre 2) :

- Une première mise en forme « classique » avec peptisation et neutralisation (référence Z-X-Ba, B : boehmite et a : peptisation acide) avec X le rapport Si/Al de la zéolithe
- 2) Une deuxième avec simplement de la boehmite et un malaxage avec de l'eau (Z-X-B)
- 3) Et pour simuler un mélange mécanique, une troisième mise en forme a été réalisée avec précalcination de la boehmite en alumine gamma et un malaxage à l'eau (Z-X-Al).

Dans ce chapitre, les propriétés texturales, la nature, l'environnement, la quantité des sites acides ainsi que les performances catalytiques seront évalués pour déterminer les effets de la mise en forme sur les propriétés des zéolithes en fonction de la taille des cristaux et du rapport Si/Al.

Pour la suite de l'étude, les résultats d'analyses réalisées sur l'alumine permettent de considérer que le liant aluminique ne présente pas de microporosité ni d'acidité de Brønsted et son activité en isomérisation du méta-xylène est nulle.

1 Effets du liant de type alumine sur une ZSM-5 de rapport Si/Al = 25

Dans un premier temps, les effets du liant aluminique avec trois types de mises en forme (Z-25-B-a, Z-25-B et Z-25-Al) vont être évalués au niveau des propriétés texturales, acides et catalytiques.

1.1 Evolution des propriétés texturales des matériaux

Les valeurs caractéristiques des propriétés texturales des matériaux comme les volumes poreux (microporeux, mésoporeux et macroporeux), les surfaces (spécifique, microporeuse, externe) et la distribution de taille des pores nécessitent la combinaison de deux techniques d'analyse : la physisorption d'azote ($D_{pore} < 50$ nm) et la porosimétrie au mercure (3,6 nm $< D_{pore} < 7400$ nm) (techniques d'analyse présentées dans la section 2.1 du Chapitre 2). Les propriétés texturales des matériaux ont été divisées en deux parties avec l'analyse de la microporosité d'une part et de la mésomacro porosité d'autre part.

1.1.1 Observation en microscopie électronique en transmission (MET) de l'interface zéolithe - liant

Pour observer l'interface zéolithe – liant, une analyse par microscopie électronique en transmission (MET) a été réalisée sur des coupes d'extrudés pour les échantillons Z-25-B-a et Z-25-Al. Sur la Figure 4-2 (A), qui correspond à l'échantillon Z-25-B-a, il est possible de définir clairement les cristaux de

zéolithe et les plaquettes d'alumine grâce à la cartographie de l'aluminium (en rouge) et du silicium (en vert). Les cristaux de zéolithes sont entourés de plaquettes d'alumine. L'interface entre la zéolithe et le liant est définie comme étant les zones de contact entre les plaquettes d'alumine et les cristaux de zéolithe. Le liant et la zéolithe sont qualitativement bien dispersés cependant l'interface entre le cristal de zéolithe et les plaquettes d'alumine n'est pas très nette. La Figure 4-2 (B) présente la même analyse pour le Z-25-Al, la zéolithe mise en forme avec de l'alumine. Contrairement à la MEF avec l'étape de peptisation acide (Z-25-B-a) où les cristaux sont complètement dispersés dans la matrice aluminique, ici les cristaux de zéolithes ne sont entourés que de quelques plaquettes d'alumine. L'interface est nette et grâce à la cartographie, il est possible de localiser ces plaquettes autour du cristal. Cette méthode permet également de visualiser l'agencement des plaquettes de liant autour des cristaux de zéolithe : les plaquettes d'alumine se mettent à plat sur la surface des cristaux de zéolithe.



Figure 4-2 : Observation de l'interface zéolithe – liant : clichés MET de (A) l'échantillon Z-25-B-a et cartographie chimique obtenues par EDX (Si en vert et Al en rouge) et (B) de l'échantillon Z-25-Al

Cette méthode révèle ainsi une différence de quantité d'interface zéolithe-liant entre le Z-25-B-a et le Z-25-Al.

Les propriétés texturales des matériaux mis en forme sont regroupées dans le Tableau 4-1. La surface spécifique (S_{BET}) peut être calculée théoriquement comme la combinaison linéaire de celle de la zéolithe et de celle du liant (Tableau 4-, Théo L-B-a/L-B). Pour le Z-25-B-a et le Z-25-B, la différence entre la valeur théorique (338 m².g⁻¹) est de 27 m².g⁻¹. Cela représente moins de 10% de différence, dans l'incertitude de la mesure.

L'ensemble des échantillons Z-25-B-a (mise en forme avec peptisation et neutralisation), Z-25-B (mise en forme avec malaxage à l'eau) et Z-25-Al (mise en forme avec Pural SB3 pré-calcinée et malaxage à l'eau) présentent une surface spécifique proche de 307 m².g⁻¹. Il n'y a pas donc d'effet notable de la mise en forme sur la surface spécifique.

| | SBET | Sμ | Sext | V_{μ} | V _{meso} ^a | V _{macro} ^b | Vtotal |
|-------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| | (m ² .g ⁻¹) | (m ² .g ⁻¹) | (m ² .g ⁻¹) | (mL.g ⁻¹) | (mL.g ⁻¹) | (mL.g ⁻¹) | (mL.g ⁻¹) |
| Z-25 | 410 | 364 | 46 | 0,159 | 0,20 | - | 0,359 |
| Z-25-B-a | 311 | 135 | 176 | 0,066 | 0,46 | 0,01 | 0,536 |
| Z-25-B | 307 | 120 | 187 | 0,060 | 0,48 | 0,02 | 0,560 |
| Z-25-Al | 304 | 147 | 157 | 0,062 | 0,37 | 0,19 | 0,622 |
| L-B-a | 266 | 10 | 256 | 0 | 0,83 | 0,01 | 0,84 |
| L-B | 257 | 7 | 250 | 0 | 0,74 | 0,06 | 0,80 |
| L-Al | 217 | 6 | 211 | 0 | 0,52 | 0,15 | 0,67 |
| Théo L- | 338 | 187 | 151 | 0.08 | 0.52 | 0.005 | 0.61 |
| Ba/L-B | 550 | 107 | 101 | 0,00 | 0,52 | 0,005 | 0,01 |
| Théo L-Al | 314 | 185 | 129 | 0,08 | 0,36 | 0,075 | 0,52 |
| Incertitude | ±10% | ±10% | ±10% | ±7% | ±5% | ±10% | ±10% |

Tableau 4-1 : Propriétés texturales des matériaux mis en forme à base de ZSM-5 (Si/Al = 25) avec différents liants B= Boehmite, B-a Boehmite acide, Al alumine)

^a: d'après la physisorption d'azote

^b : d'après la porosimétrie au mercure

1.1.2 Microporosité

Pour les matériaux mis en forme, il est possible de déterminer un volume microporeux théorique. En effet, la microporosité provient exclusivement de la zéolithe introduite lors de la mise en forme, le liant n'étant pas microporeux. Les matériaux ont été préparés avec 50 % en poids de zéolithe ce qui correspond à un volume microporeux théorique égal à la moitié de celui de la zéolithe mère Z-25 (décrite dans le Chapitre 3).

Sur la Figure 4-2, les isothermes d'adsorption d'azote de la zéolithe parent (Z-25) et les MEF associés sont représentatives des matériaux micro-mésoporeux. En effet, le saut de l'isotherme à P/P_0 très faible est caractéristique de matériaux microporeux tels que les zéolithes. Comme présenté dans le Chapitre 3, le saut à P/P0 élevé sans présence de plateau pour la Z-25 est caractéristique de la présence d'une mésoporosité intercristalline due à la petite taille des cristaux de zéolithe. Enfin, pour les échantillons mis en forme, l'adsorption d'azote est progressive jusqu'à un point d'inflexion qui correspond à la fin

de la formation de la monocouche d'azote. Ensuite, l'adsorption d'azote est multicouche avec une augmentation du volume adsorbé jusqu'à saturation (P/P0 = 1). Pour les échantillons Z-25-B-a et Z-25-B, l'hystérésis a une forme triangulaire avec un plateau, ce qui correspond à un type H2. Ce type d'hystérésis est typique de pores de taille non uniforme en forme de bouteille d'encre et/ou interconnectés [114].



Figure 4-2 : Isothermes de physisorption d'azote des matériaux à base de Z-25 avec différents liants : B : Boehmite, Ba : Boehmite acide, Al : Alumine

Le volume microporeux des matériaux a été obtenu par physisorption d'azote en utilisant la méthode du t-plot. Le volume microporeux théorique est de 0,080 mL.g⁻¹. En comparant les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques (Tableau 4-1), le volume microporeux des matériaux est de 0,063 \pm 0,004 mL.g⁻¹ ce qui correspondrait à une perte d'environ 20% de volume microporeux. Cette diminution peut traduire un bouchage de pores la zéolithe à cause du liant, comme observé dans les références [3, 45, 46] ou par amorphisation de la zéolithe pendant les étapes de MEF et de calcination. L'absence de diminution de la surface spécifique observée pour les échantillons Z-25-B-a et Z-25-B permet de rejeter l'hypothèse de l'amorphisation. De plus, d'après l'analyse DRX (Figure 4-3), aucune amorphisation de la zéolithe en n'a été observée. En calculant le diffractogramme théorique à partir de la zéolithe et du liant seuls (L-B-a) et en le comparant aux diffractogrammes des solides MEF, il n'existe pas de différences. Il est alors possible de conclure à un potentiel bouchage partiel de micropores de la zéolithe.



Figure 4-3 : Diffractogrammes des rayons X des matériaux à base de Z-25 avec différents liants : B : Boehmite, B-a : Boehmite acide, Al : Alumine

L'agencement des particules observé sur la Figure 4-2 est différent pour les échantillons Z-25-B-a et Z-25-Al. Cela peut signifier que la perte de volume microporeux n'est pas dû à un blocage physique des pores par des plaquettes d'alumine mais par des espèces solubles de l'aluminium non visibles en EDS (de taille inférieure à quelques nm).

Dans la littérature, de nombreux auteurs ont utilisé la méthode du t-plot pour déterminer le volume microporeux des matériaux mis en forme [39, 45, 46, 115, 116]. Dans leur étude, Nakhaei et al [46] ont mis en évidence un bouchage de la microporosité de ZSM-5 à cause des liants de type silice et alumine. Cependant, des études récentes [117, 118] ont mis en doute l'utilisation de la méthode du t-plot pour caractériser des matériaux micro-mésoporeux. En effet, en fonction de la teneur en volume microporeux (sur le volume micro-mésoporeux total), une sous-estimation de la valeur du V μ est possible. Pour une teneur en V μ de 20% du volume micro-méso, la sous-estimation de la valeur atteint 20% (pour des mésopores de petite taille, < 3,4 nm). Dans notre cas présent, la part de volume microporeux représente entre 15 et 18%, ce qui nous place proche de ce phénomène.

Pour évaluer l'impact de ce phénomène sur nos matériaux, un mélange de poudre de Z-25 et de liant (Pural SB3), à 50% - 50%, a été analysé en physisorption d'azote. Théoriquement, aucun effet ne devrait se produire et 50% du volume microporeux de la zéolithe (0,080 mL.g⁻¹) devrait être obtenu. Or, le volume microporeux de ce mélange de poudre est de 0,071 mL.g⁻¹. Cela représente une baisse de 11%, au-delà de l'incertitude de la mesure. Il y aurait donc bien une sous-estimation du volume microporeux dans le cas des mises en forme. Cependant, les volumes microporeux calculés pour les échantillons Z-25-B-a, Z-25-B et Z-25-Al sont tous inférieurs à celui du mélange de poudre. L'effet de bouchage de pores de la zéolithe et de la sous-estimation du volume microporeux doivent coexister.

En considérant les incertitudes de la mesure par le t-plot et les travaux mettant en doute son utilisation sur des matériaux micro-mésoporeux et même si des reports dans la littérature font référence à un blocage des micropores de la zéolithe par le liant, la baisse observée pour les échantillons Z-25-B-a, Z-25-B et Z-25-Al sera prise en compte comme une tendance et non comme une de perte de volume microporeux de 20%.

1.1.3 Méso – macroporosité

Les volumes mésoporeux et macroporeux sont obtenus à partir de la physisorption d'azote (mésoporosité) et de la porosimétrie au mercure (mésoporosité à partir de 3,7 nm et macroporosité), techniques décrites dans le Chapitre 2, section 2.1.



Figure 4-4 : Porosimétrie au mercure des matériaux à base de Z-25 avec différents liants : B : Boehmite, B-a : Boehmite acide, Al : Alumine

Sur la Figure 4-4, le volume injecté de mercure et la distribution de taille de pores sont donnés pour les échantillons mis en forme. Pour le Z-25-B-a, la distribution de taille de pores est monomodale et centrée sur 10,7 nm. En revanche, pour le Z-25-B, la population est bimodale : 7,5 nm et 14,8 nm. Ces deux populations sont aussi visibles pour le liant seul (L-B, Annexe 4). Cela suggère la présence d'agrégats de plaquettes d'alumine de différentes tailles dans les extrudés. Le liant apporte donc un autre niveau de porosité, en accord avec des résultats précédents (ZSM-5 et liants alumine, silice et argiles), en accord avec les travaux de Michels et al [39]. Ces agrégats de plaquettes de boehmite ne sont pas dispersés correctement lors du malaxage à l'eau. Pour le Z-25-Al, de la macroporosité est largement présente avec une taille de pores autour de 90 nm. La distribution de taille de pores est aussi bimodale avec une première population centrée autour de 8,4 nm. Ce matériau est significativement différent des Z-25-B-

Le volume poreux total est calculé en additionnant les volumes micro-, méso- et macroporeux. Pour les trois MEF, il est compris entre 0,536 et 0,622 mL.g⁻¹ (Tableau 4-1). En revanche, pour la Z-25-Al, une différence majeure avec les échantillons Z-25-B-a et Z-25-B apparait au niveau du volume macroporeux : 0,19 mL.g⁻¹ pour Z-25-Al et 0,01 mL.g⁻¹ pour Z-25-B-a (illustré sur la Figure 4-5). La mise en forme directe avec de l'alumine conduit à des solides moins denses à cause des agrégats. Michels et al [39] ont également observé que les structures denses développaient le moins de volume macroporeux. Dans le cas de leur mise en forme avec de la boehmite et de la zéolithe, ils ont obtenu un volume macroporeux de 0,10 mL.g⁻¹. La différence de volume macroporeux peut être due à des paramètres de mise en forme tels que le travail mécanique lors du malaxage et la pression d'extrusion, ces données ne sont pas accessibles dans la référence [39]. L'impact de l'étape de peptisation n'est pas significatif sur les volumes méso et macroporeux mais il est très fort pour le diamètre des mésopores et pour le critère de monomodalité des méso et macropores.



Figure 4-5 : Volumes méso et macroporeux des échantillons MEF de Z-25 avec différents liants : B : Boehmite, B-a : Boehmite acide, Al : Alumine, déterminés par physisorption d'azote et porosimétrie au Hg

Pour évaluer la dispersion de la zéolithe dans le liant, de la microscopie électronique à balayage (MEB) par polissage ionique (ou sur section polie) sur les extrudés mis en forme a été réalisée (Figure 4-6). Grâce aux cartographies obtenues par EDX (bleu pour Al et jaune pour Si), il est possible de distinguer la zéolithe du liant. Nous pouvons observer que dans le Z-25-B-a (Figure 4-6, (A)), la zéolithe est bien dispersée dans le liant. En chargeant positivement la surface des plaquettes de boehmite, une répulsion s'est créée et les agrégats de boehmite et de zéolithe se sont dispersés plus facilement sous l'effet du travail mécanique apporté par le malaxage [119]. Cependant, à fort grandissement, il reste quelques agglomérats de zéolithes d'une taille comprise entre 3 et 60 µm.

Les clichés MEB de l'échantillon Z-25-B sont présentés sur la Figure 4- (B). Comme sur l'échantillon précédent Z-25-B-a, la matrice se compose d'alumine. De grains d'alumine non peptisés sont visibles 138
en plus grand nombre (en bleu), d'une taille comprise entre 3 et 110 μm ainsi que des amas de zéolithes (20 à 170 μm, en jaune). La zéolithe est moins bien dispersée que pour l'échantillon Z-25-B-a.

Pour l'échantillon Z-25-Al, la dispersion de la zéolithe dans la matrice aluminique est très hétérogène. En effet, sur la Figure 4- (C), de nombreux grains d'alumine non peptisés et d'agglomérats de zéolithe sont visibles. Les agrégats d'alumine ont une taille comprise entre 3 et 100 µm. Contrairement à l'échantillon Z-25-B-a, il y a très peu de liant entre les cristaux de zéolithe (visible à fort grandissement). Il semblerait donc que la dé-agglomération des particules de liant et de zéolithe ne se produise pas pour le Z-25-Al. Il s'agirait donc seulement d'un mélange d'agrégats de zéolithe et d'alumine gamma. Cependant sur les clichés réalisés en MET (Figure 4-1), quelques plaquettes d'alumine entourent les cristaux de zéolithe : à l'échelle nanométrique, une interface peut être suspectée, alors qu'elle n'est pas visible à l'échelle micrométrique.



Figure 4-6 : Clichés MEB en polissage ionique de l'échantillon Z-25-B-a et cartographie EDS (Si en jaune et Al en bleu)

Pour conclure sur les propriétés texturales des échantillons mis en forme avec la boehmite, l'étape de peptisation n'a pas influencé la S_{BET} et les volumes méso/macroporeux. Elle a toutefois un rôle très important pour le diamètre des mésopores et le critère de monomodalité. L'échantillon Z-25-Al a, quant à lui, des propriétés texturales et une dispersion très différentes des deux précédents échantillons. L'influence de la nature du liant lors de la MEF est importante. La boehmite pré-calcinée et la zéolithe

se mélangent très peu lors de la MEF. Cet assemblage explique la création de la macroporosité et la présence de nombreux agrégats d'alumine et de zéolithe dans les extrudés. Les quantités d'interface générées entre la zéolithe et le liant pendant la MEF est inférieure aux Z-25-B-a et Z-25-B. En revanche, pour les trois échantillons analysés, la perte de volume microporeux, si elle est avérée, est très probablement causée par un bouchage des pores de la zéolithe par des plaquettes d'alumine ou des espèces aluminiques solubles.

1.2 Nature et environnement des sites acides

Afin d'évaluer les effets de la MEF sur les matériaux zéolithe-alumine, il est nécessaire de caractériser la nature et l'environnement de leurs sites acides. Pour cela, de la RMN MAS ²⁷Al a été réalisée sur les échantillons hydratés pour déterminer la proportion d'Al^{IV}, Al^V et Al^{VI}. Avec cette technique, les différences entre les échantillons sont très ténues, notamment à cause de la contribution du liant autour de 10 ppm et le deuxième autour de 65 ppm associés respectivement à des Al^{VI} et des Al^{IV}. Les résultats sont disponibles en Annexe 5. De plus, des analyses IR et RMN MAS ¹H des échantillons activés (déshydratés) ont été réalisées afin de visualiser la spéciation en hydroxyles de surface.

1.2.1 Par analyse de la zone hydroxyle par IR

Comme cela a été décrit dans le Chapitre 3, trois contributions sont généralement présentes sur le spectre IR d'une ZSM-5 : à 3610 cm⁻¹ ce qui correspond à des sites pontés (Si-OH-Al), entre 3690 et 3660 cm⁻¹ pour des Al-OH (aluminium extra-réseau ou aluminols) et entre 3745 et 3720 cm⁻¹ pour les silanols (Si-OH, externes ou internes). Cependant, pour les échantillons MEF (Z-22-B-a, Z-25-B et Z-25-Al)), les contributions dues à l'alumine vont se superposer à celles de la zéolithe, c'est-à-dire entre 3800 et 3500 cm⁻¹ [120, 121, 122] (Figure 4-7).



Figure 4-7 : Spectres IR des échantillons activés à 450°C : Z-25 (noir, normalisé à 0.5 g), Z-25-B-a (rouge, normalisé à 1 g), Z-25-B (vert normalisé à 1 g), Z-25-Al (bleu normalisé à 1 g), L-B-a (rose normalisé à 0,5 g) et la différence entre les spectres de Z-25-B-a et ½ Z-25 (bleu clair)

La Figure 4-7 présente les spectres IR des échantillons activés à 450°C de la zéolithe Z-25 (noir), du liant L-B-a (rose), des échantillons Z-25-B-a (rouge), Z-25-B (vert), Z-25-Al (bleu) et enfin de la différence entre les spectres Z-25-B-a et 50% de celui de la zéolithe. En l'absence d'effet de MEF, le spectre du liant L-B-a (rose) et celui de la différence entre Z-25-B-a et 50% de Z-25 (bleu ciel) devraient se superposer. Or, ce n'est pas le cas : deux contributions ont subi une modification après mise en forme, une légère augmentation au niveau des sites pontés (3610 cm⁻¹) et une baisse de la quantité de silanols (3745 cm⁻¹). Une hypothèse pour expliquer ces variations pourrait être une réaction de condensation au niveau des interfaces créées entre les silanols de la zéolithe et des espèces aluminiques provenant du liant et qui formeraient un site ponté. Ces différences sont plus faibles pour l'échantillon Z-25-B et inexistantes pour l'échantillon Z-25-Al.

Afin de quantifier les évolutions des sites pontés vues (Figure 4-7), une déconvolution du spectre IR de l'échantillon Z-25-B-a dans la zone des hydroxyles a été réalisée (entre 3450 et 3850 cm⁻¹) sur la Figure 4-8. S'il est possible de repérer les différentes contributions dues à la zéolithe et à l'alumine, il est difficile de les différencier clairement puisque, par exemple, à 3731 cm⁻¹, la contribution peut être due à des silanols de la zéolithe ou à des OH- μ 1-Al^V de l'alumine [122]. Cela rend l'exploitation de la zone caractéristique des silanols et des aluminols à partir de cette méthode très délicate. C'est pourquoi nous avons restreint les interprétations au suivi de l'absorbance liée aux sites acides pontés (à 3609 cm⁻¹).



Figure 4-8 : Déconvolution du spectre IR sur la zone des hydroxyles de l'échantillon Z-25-B-a activé à 450°C (en jaune le spectre expérimental et en ligne pointillé le spectre calculé)

La concentration en sites pontés exprimée en μ mol.g_{zéolithe}⁻¹ a été obtenue en utilisant le coefficient d'extinction molaire d'Emeis [57]. Elle est de 435 μ mol.g_{zéolithe}⁻¹ pour la Z-25. Les variations d'un échantillon à l'autre sont dans l'incertitude de la mesure (Figure 4-9) si bien qu'il est difficile de conclure de manière formelle, mais, en tendance, une alumination de la zéolithe pour les Z-25-B-a et Z-25-B semble possible car leur concentration est supérieure à celle de la Z-25. Cette tendance n'est pas observée pour l'échantillon Z-25-Al. Ces résultats sont en cohérence avec ceux décrits qualitativement en superposant les spectres IR (Figure 4-7).



Figure 4-9 : Concentrations en sites pontés des échantillons de la série Z-25 obtenues après déconvolution de spectre IR des échantillons activés à 450°C et analyse de la contribution à 3609 cm⁻¹

Les hydroxyles sondés ici sont mesurés sans molécule sonde, ils peuvent se retrouver occlus dans la microporosité bouchée et être inaccessibles à une molécule sonde. Ces résultats seront donc à comparer avec la quantité de BAS obtenus en IR avec adsorption et thermodésorption de pyridine. Il sera alors possible de conclure sur la quantité de sites pontés capables de protoner de par leur force acide et accessibilité la pyridine après thermodésorption à 150°C.

1.2.2 Par RMN MAS ¹H

1.2.2.1 RMN MAS ¹H 1D

Une analyse RMN MAS ¹H a été réalisée sur l'échantillon Z-25-B-a qui a été prétraité à 300°C sous vide secondaire pendant 10h (Figure 4-10, spectre rouge). Le spectre théorique a pu être reconstitué grâce à ceux de la Z-25 seule et du liant L-B-a seul (Figure 4-10, spectre bleu). Le signal à 0 ppm correspond aux μ_1 -Al-OH du liant [123, 124]. Les μ_1 -Al-OH correspondent à un groupement OH relié à un Al. Une contribution significative des arêtes des plaquettes d'alumine pour ce signal est suspectée grâce à une étude expérimentale et théorique menée dans le cadre de la thèse d'Ana Teresa Fialho Batista à IFPEN. Le signal à 1,8 ppm correspond aux silanols de la zéolithe et celui à 4 ppm aux sites pontés (Si-OH-Al) de la zéolithe.



Figure 4-10 : Superposition des spectres RMN MAS ¹H expérimental et théorique du Z-25-B-a

Le Tableau 4-2 reprend toutes les attributions des signaux du liant et de la zéolithe en RMN MAS ¹H.

| Attribution | Déplacement chimique |
|-------------------------------|----------------------|
| µ1-Al-OH (liant) | -0,5 – 0,5 ppm |
| Al-OH (zéolithe) | 0,7 – 1,5 ppm |
| Si-OH (zéolithe) | 1,5 – 2,3 ppm |
| μ ₂ -Al-OH (liant) | 1 – 3 ppm |
| Si-OH-Al (zéolithe) | 3,6 – 4,2 ppm |
| μ3-Al-OH (liant) | 3 – 4 ppm |
| Donneurs liaison hydrogène | 5 – 7 ppm |

Tableau 4-2 : Attribution des signaux en RMN MAS ¹H

Les principales différences entre spectre attendu et spectre réel se situent au niveau des silanols et/ou des μ_2 -Al-OH du liant, et des μ_1 -Al-OH du liant. Il y a une forte baisse de ces deux contributions. La quantité de sites pontés ne semble pas impactée. La Figure 4-11 (a) propose un mécanisme qui pourrait expliquer la diminution de la quantité de silanols et de μ_1 -Al-OH du liant, en invoquant une espèce Al(OH)₃(OH₂) qui serait issue de la dissolution du liant. Selon ce mécanisme hypothétique, un site ponté Si-OH-Al serait formé par une réaction de condensation. La quantité de silanols impliquée dans la formation d'un site ponté (4 pour 1) pourrait expliquer en partie l'absence d'augmentation du signal à 4 ppm sur le spectre expérimental en RMN MAS ¹H de l'échantillon Z-25-B-a. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats observés sur le spectre IR de la zone hydroxyle où, il y avait en tendance, une augmentation de la quantité de sites pontés. La deuxième hypothèse est présentée sur la Figure 4-11 (b) où il y a formation d'une liaison Si-O-Al à partir d'un silanol et d'une espèce Al(OH)₃(OH₂) provenant du liant.



Figure 4-11 : Hypothèse de formation (a) d'un site ponté à partir de nids silanols de la zéolithe et de Al(OH)₃(OH₂) du liant et (b) formation d'une liaison Si-O-Al à partir d'un silanol et de Al(OH)₃(OH₂)

Dans leur étude, Shihabi et al [68] ont mis en forme deux zéolithes ZSM-5 avec de très hauts rapports Si/Al (800 et 13000) avec de l'alumine. Ils ont testé ces matériaux avec la réaction de craquage de n-hexane. L'augmentation de l'activité catalytique après mise en forme et la dépendance à la sélectivité de forme de la réaction les a amenés à conclure à une alumination de la structure de la zéolithe par une Al en position tétraédrique et à exclure la formation d'une phase silice-alumine à la surface de la zéolithe. En utilisant la microscopie de fluorescence, Whiting et al [45] ont mis en évidence l'existence de la formation de BAS pour une silicalite mise en forme avec de l'alumine. La molécule sonde utilisée est le thiophène et va réagir sur les BAS, en réagissant il va produire des oligomères et ces oligomères ont être détectés par UV/Vis et spectroscopie de fluorescence confocale. Dans le cas de la silicalite mise en forme avec de l'alumine, des oligomères ont été détectés. Ces deux études utilisent des méthodes de caractérisation différentes pour mettre en lumière la création de sites acides.

1.2.2.2 RMN MAS 2D 1H DQ

Par RMN MAS 2D ¹H DQ, il est possible de déterminer la proximité entre les différents groupements OH. La Figure 4-12 présente les spectres RMN MAS 2D ¹H DQ de la zéolithe seule Z-25 (a), de l'échantillon Z-25-B-a (b) et du liant seul (L-B-a, (c)). La zéolithe seule a été décrite dans le Chapitre 3 section 1.2.3.2. Pour le liant seul, il existe une corrélation entre les μ_1 -Al-OH (-0,1 ; 2,3) ppm et les μ_2 -Al-OH (2,2 ; 2,3) ppm, à (1,8 ; 3,6) ppm pour les μ_2 -Al-OH et (2.2, 5.5) et (3.3, 5.5) ppm pour les μ_2 -Al-OH et μ_3 -Al-OH. Pour l'échantillon Z-25-B-a, l'autocorrélation à (1,8 ; 3,6) ppm est présente mais il n'est pas possible de savoir s'il s'agit de silanols ou de μ_2 -Al-OH car ces contributions sont présentes à la fois sur le liant et la zéolithe seule. L'autocorrélation pour les sites pontés (4 ; 8) ppm existe encore après mise en forme. La disparition de la corrélation entre les μ_1 -Al-OH (-0,1 ; 2,3) ppm et les μ_2 -Al-OH (2,2 ; 2,3) ppm est cohérente avec le spectre 1D (Figure 4-10, (b)) où une diminution des μ_1 -Al-OH est observée.



Figure 4-12 : Spectres RMN MAS 2D ¹H DQ de (a) la Z-25, (b) de l'échantillon Z-25-B-a et (c) du liant seul (L-B-a) 145

Pour conclure sur la nature et l'environnement des sites acides, peu de différences sont observées en IR des hydroxyles mais en tendance, il est apparu que les échantillons Z-25-B-a et Z-25-B contenaient plus de sites pontés que la zéolithe de départ. L'hypothèse d'une alumination de la structure de la zéolithe pendant la MEF a été avancée. En utilisant de la RMN MAS ¹H, la formation de sites pontés n'a pas été directement mise en évidence mais les diminutions des contributions des silanols et des μ_1 -Al-OH pourraient amener à penser qu'une réaction de condensation se produit entre ces deux espèces pour former une liaison Si-O(H)-Al.

1.3 Quantification des sites acides

La quantification des sites acides a été réalisée par adsorption de molécules sondes : soit par TPD d'ammoniac (TPD NH₃) soit par adsorption de pyridine suivie par FTIR (Chapitre 2).

1.3.1 Acidité globale

Comme présenté dans le Chapitre 3, pour la Z-25, deux pics de désorption sont visibles (Figure 4-13, (a)). Le premier apparait à 250°C et le deuxième à 440°C. La concentration globale en sites acides est de 514 μ mol.g⁻¹. Pour les MEF de liant seul, avec étape de peptisation (L-B-a), sans étape de peptisation (L-B) et avec alumine pré-calcinée (L-Al), les profils sont proches et ne montrent qu'un seul et large pic. Sur la Figure 4- (a), seul le profil de désorption enregistré pour le liant L-B-a est représenté. Sa concentration globale en sites acides est de 415 μ mol.g⁻¹.

Pour les matériaux mis en forme, les courbes théoriques peuvent être calculées à partir de celles du liant et de la zéolithe en les pondérant chacune à 50% pds comme illustré sur la Figure 4-13 (a).



Figure 4-13 : Profils de TPD NH₃ de l'échantillon Z-25-B-a (a) et des échantillons Z-25-B et Z-25-Al (b). Les profils en pointillés correspondent à des profils théoriques calculés à partir du liant et de la zéolithe

Les comparaisons des MEF entre elles et avec leur courbe théorique sont présentées sur la Figure 4-13 (b). Après déconvolution des massifs et prise en compte des incertitudes de mesure (\pm 15%), les concentrations en sites acides pour le Z-25-B-a et le Z-25-B sont très proches (Tableau 4-3, 538 µmol.g⁻¹ et 585 µmol.g⁻¹) et sont respectivement de 16% et 28% au-dessus de leur concentration théorique. L'acidité globale après mise en forme a augmenté pour ces deux échantillons. L'échantillon Z-25-Al, malgré un profil proche des deux précédents échantillons a une concentration en sites plus faible : 477 µmol.g⁻¹, ce qui est supérieure de 9% à la valeur théorique calculée. La TPD NH₃ met donc en évidence une augmentation de l'acidité après mise en forme pour le Z-25-B-a et le Z-25-B mais pas pour le Z-25-Al (dans l'incertitude de la mesure). Il n'est pas possible de distinguer si ce gain en sites acides correspond à des LAS ou à des BAS. Cette augmentation de quantité de sites acides serait cohérente avec la tendance observée pour les sites pontés en IR (section 1.2.1).

| | | TPD NH₃ [µmol/g] ±15% | [total] [µmol/g] | [théorique] [µmol/g] | Exp/th |
|----------|----------------|--------------------------|---------------------|-------------------------|--------|
| Z-25 | Pic 1 Pic 2 | 130 384 | 514 | - | - |
| Z-25-B-a | Pic 1 Pic 2 | 234 304 | 538 | 465 | 1,16 |
| Z-25-B | Pic 1 Pic 2 | 258 327 | 585 | 457 | 1,28 |
| Z-25-Al | Pic 1 Pic 2 | 195 282 | 477 | 437 | 1,09 |
| L-B-a | Pic 1 | 415 | 415 | - | - |
| L-B | Pic 1 | 399 | 399 | - | - |
| L-AI | Pic 1 | 360 | 360 | - | - |

Tableau 4-3 : Concentrations totales en sites acides (sites acides de Brønsted et de Lewis confondus)

Dans l'hypothèse de la coexistence d'un bouchage de la microporosité et le gain d'acidité observé en TPD NH₃, une alumination de la structure de la zéolithe (création de sites acides) lors de la mise en forme peut être suggérée à ce stade de l'étude, une telle ré-alumination étant susceptible de générer des BAS ou des LAS.

1.3.2 Acidité de Brønsted et de Lewis

La pyridine a été utilisée comme molécule sonde en IR pour caractériser l'acidité des solides. Comme dans le Chapitre 3, nous utilisons les coefficients d'extinction molaire de Nesterenko et al. pour la

quantification des sites acides à partir de la zone de vibration de cycle de la pyridine (protonée ou non) [58].

Avant de s'intéresser aux échantillons MEF, il est important de noter que les liants seuls (L-B-a, L-B et L-Al) ne possèdent pas de BAS suffisamment forts pour protoner la pyridine [100]. En effet, comme indiqué sur la Figure 4-14, il n'y a pas de contribution à 1545 cm⁻¹, liée aux modes de vibration de l'ion pyridinium. En revanche, les liants aluminiques possèdent des LAS (signal à 1450 cm⁻¹). La Figure 4-14 ne présente les résultats que pour le L-B mais ces conclusions sont valables pour les échantillons L-B-a et L-Al.



Figure 4-14 : L-B : Soustraction du spectre IR de l'échantillon activé et du spectre IR après thermodésorption de pyridine à 150°C

1.3.2.1 Acidité de Brønsted

La concentration en sites acides de Brønsted (BAS) est exprimée en μ mol.g_{zéolithe}-¹ grâce au coefficient d'extinction de Nesterenko [58] qui est de 1,09 cm. μ mol⁻¹ pour les BAS (méthode décrite dans le Chapitre 2).

La Z-25 a une concentration en BAS de 353 μ mol.g⁻¹. Le liant ne possédant pas de BAS, la concentration en BAS sera exprimée en μ mol.g_{zéolithe}⁻¹ ce qui signifie que les matériaux MEF ont une concentration théorique en BAS égale à 353 μ mol.g_{zéolithe}⁻¹ (ligne pointillée sur la Figure 4-15). Pour les Z-25-B-a et Z-25-B, les résultats sont proches de ceux de la zéolithe avec respectivement 339 et 331 μ mol.g_{zéolithe}⁻¹. Michels et al [39], n'ont pas observé ce phénomène pour une mise en forme de zéolithe ZSM-5 hiérarchisée avec de la boehmite. Les auteurs ont noté une légère diminution de la quantité de BAS (moins de 10%). Ils attribuent ce phénomène à une possible neutralisation partielle des sites de Brønsted par des espèces Al ioniques. Cependant, la variation de concentration reste faible. Martin et al ont également invoqué ce phénomène [65]. En revanche, la concentration en BAS de l'échantillon Z-25-Al est plus faible que celle attendue avec 268 μ mol.g_{zéolithe}-1 (Figure 4-15). Pour cet échantillon, cela représente une baisse de 24% ce qui est audelà de la limite de l'incertitude de la mesure : \pm 15% mais conforte les observations faites en TPD NH₃ où cet échantillon avait déjà une concentration globale en sites acides plus faible que les Z-25-B-a et Z-25-B. Cette diminution pourrait être attribuée à la perte en volume microporeux suspectée en physisorption d'azote.

Si la diminution du volume microporeux observée dans la section 1 est prise en compte, alors une diminution de la quantité de BAS est attendue. En effet, dans le Chapitre 3, l'adsorption de molécules sondes encombrées avait montré qu'une majorité partie des BAS était présente dans la microporosité de la zéolithe. Puisque cette diminution n'est pas observée pour les échantillons Z-25-B-a et Z-25-B, l'hypothèse d'alumination de la structure de la zéolithe est renforcée : la légère perte de volume microporeux serait compensée par une création de sites pontés due à la migration/insertion d'espèces aluminiques du liant vers la structure de la zéolithe. Cette création de sites pontés a été observée sur la Figure 4 pour l'échantillon Z-25-B-a et dans une moindre mesure pour le Z-25-B.



Figure 4-15 : Concentrations en BAS des échantillons de la série Z-25 obtenues après thermodésorption à 150°C de la pyridine suivie par IR. Le trait pointillé désigne la quantité théorique attendue.

Environ 70% des sites pontés observés par analyse directe du spectre IR de tous les échantillons sont sondés par la pyridine (Figure 4-16). Cet écart aux 100% pourrait en partie être dû au choix des valeurs de coefficients d'extinction molaire.



Figure 4-16 : Corrélation entre BAS et Si-OH-Al de la série Z-25

1.3.2.2 Acidité de Lewis

La contribution du liant à l'acidité de Lewis (LAS) est majoritaire par rapport à celle de la zéolithe puisque respectivement leur concentration en LAS est de 553 μ mol.g⁻¹ (valeur moyenne pour L-B-a, L-B et L-Al) et respectivement 156 μ mol.g⁻¹ pour la zéolithe. Contrairement à la concentration en BAS exprimée en μ mol.g_{zéolithe}⁻¹, la concentration en LAS sera exprimée en μ mol.g⁻¹ car elle est due à la fois au liant et à la zéolithe. La ligne pointillée sur la Figure 4-17 correspond à la concentration théorique en LAS (355 μ mol.g⁻¹) que les échantillons mis en forme devraient avoir sans effet de la mise en forme. Les échantillons Z-25-B-a, Z-25-B et Z-25-Al ont respectivement une concentration en LAS égale à 287 μ mol.g⁻¹, 276 μ mol.g⁻¹ et 316 μ mol.g⁻¹. Pour l'échantillon Z-25-Al, la concentration en LAS est proche de la valeur théorique. Pour les deux échantillons à base de boehmite, elle est inférieure d'environ 20%. La perte en LAS (de la zéolithe et du liant) est potentiellement liée au recouvrement mutuel entre la surface de la zéolithe et les plaquettes de liant. Le gain d'acidité observé en TPD-NH₃ n'est donc pas imputable à l'évolution de la quantité de LAS, mais potentiellement de celle en BAS.



Figure 4-17 : Concentrations en LAS de la série Z-25. Le trait pointillé désigne la quantité théorique attendue.

En conclusion, la TPD NH_3 a permis de quantifier de manière globale la concentration en sites acides des matériaux mis en forme de la série Z-25. Par rapport aux valeurs attendues, calculées théoriquement en fonction de la zéolithe et du liant, une alumination de la structure de la zéolithe a été mise en évidence avec une augmentation respectivement de 20 et 30% de la concentration en sites acides pour le Z-25-B- a et le Z-25-B, sans toutefois l'attribuer à des BAS ou à des LAS.

Si la baisse de volume microporeux est considérée, la constance de la concentration en BAS pour les échantillons Z-25-B-a et Z-25-B suggère donc une possible alumination de la structure de la zéolithe, venant compenser la perte d'acidité inhérente au bouchage (faible) de la microporosité. La tendance observée sur l'analyse directe des spectres IR des échantillons activés à 450°C avec l'augmentation de la quantité de sites pontés (même si elle est dans l'incertitude de mesure) semble confirmer ce phénomène. Le mécanisme de migration des Al reste encore à définir. Il est possible d'imaginer qu'un Al du liant vienne combler un défaut de structure de la zéolithe ou encore qu'un « monomère » de liant créée une interaction avec la surface de la zéolithe pour créer un site ponté par une réaction de condensation. L'échantillon Z-25-Al a un comportement proche de ce que la théorie prévoit, sans alumination, mais simplement une perte de volume microporeux s'accompagnant d'une perte d'acidité.

1.4 Evaluation des performances catalytiques par isomérisation du m-xylène

Les performances catalytiques des catalyseurs ont été évaluées en utilisant la réaction monofonctionnelle acide d'isomérisation du m-xylène. Le protocole suivi est le même que pour les zéolithes seules et est décrit dans le Chapitre 2, section 3.1.1. L'activité sera ramenée par gramme de zéolithe puisque la réaction ne se produit que sur des BAS. En effet, les liants seuls ont été testés et leur activité catalytique est nulle.

Compte-tenu de l'erreur expérimentale du test (10% en relatif, Chapitre 2, section 3.1), les solides Z-25-B-a et le Z-25-B ont une activité catalytique comparable à la zéolithe seule Z-25, respectivement 46 mmol. $g_{zéolithe}^{-1}$.h⁻¹ et 53 mmol. $g_{zéolithe}^{-1}$.h⁻¹ (Figure 4-18). En revanche, l'activité du solide Z-25-Al est inférieure de 22% à la zéolithe de départ. Cette diminution est cohérente avec la concentration en BAS plus faible pour cet échantillon (-14% par rapport à la Z-25). Pour les deux MEF réalisées avec la boehmite, cette absence de baisse d'activité est cohérente avec la concentration en BAS équivalente à la zéolithe seule.



Figure 4-18 : Activité catalytique en isomérisation du m-xylène

Le Tableau 4-4 récapitule les propriétés acides qu'il semble intéressant de comparer pour expliquer les différents comportements des catalyseurs.

| | Z-25 | Z-25-B-a | Z-25-B | Z-25-Al |
|---|------|----------|--------|---------|
| Si-OH-Al [µmol.g _{zéolithe} -1] | 435 | 538 | 490 | 440 |
| BAS [µmol.g _{zéolithe} ⁻¹] | 353 | 339 | 331 | 268 |
| Activité [mmol.g _{zéolithe} -1.h-1] | 49 | 46 | 53 | 38 |

Tableau 4-4: Concentrations en sites pontés, BAS et activité catalytique

La corrélation entre l'activité catalytique et la concentration en BAS est présentée sur la Figure 4-19. Elle met en évidence une compensation des effets de mise en forme pour les solides Z-25-B-a et Z-25-B entre le bouchage de la microporosité et l'alumination. Pour l'échantillon Z-25-Al, il existe une proportionnalité entre la baisse de l'activité catalytique et celle de la concentration en BAS. Donc tous les échantillons ont approximativement le même TOF, c'est-à-dire une même activité par site ; la mise en forme peut bloquer/ inhiber des sites acides, mais les sites restants travaillent de la même manière.



Figure 4-19 : Corrélation entre l'activité catalytique et la concentration en BAS

Cette partie traite de l'effet des liants de type alumine sur les propriétés d'une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al = 25 (mise en forme avec de la boehmite et de l'acide, de la boehmite et de l'eau et de la boehmite pré-calcinée et de l'eau). Une diminution de volume microporeux est suspectée pour les trois MEF. Aucune perte/gain d'acidité de Brønsted n'a été mesurée pour la zéolithe mise en forme avec la boehmite, malgré une augmentation de sites pontés vue par analyse des hydroxyles du spectre IR à l'opposé de l'alumine qui perd 14% de BAS. Également, l'activité en isomérisation du m-xylène est proportionnelle au nombre de sites de Brønsted (TOF identique).

Il y a donc une incohérence entre les mesures d'acidité de Brønsted (bien corrélée avec l'activité catalytique) et la baisse du volume microporeux (attribuée à une perte d'accessibilité des sites acides de la zéolithe). L'hypothèse avancée pour consolider les résultats consiste en une alumination de la structure de la zéolithe par des monomères de liant qui pourraient interagir avec des silanols de la zéolithe pour former un site ponté et boucher une partie de la microporosité. Cela créerait ainsi des sites de Brønsted qui compenserait la perte d'acidité due aux bouchages des pores. Ce phénomène pourrait avoir lieu par une migration d'atomes d'aluminium du liant vers la structure de la zéolithe pour ce type de MEF. Il s'agirait donc d'un impact chimique pendant la mise en forme, ne se produisant que lorsque la zéolithe est mise au contact de la boehmite avant calcination, et non lorsque de l'alumine pré-calcinée est employée pour la mise en forme.

Dans cette étude, nous n'avons pas mesuré systématiquement les propriétés mécaniques des matériaux mais la tendance est la suivante : Z-25-B-a > Z-25-B > Z-25-A1 (issu du broyage au mortier des extrudés). Les différentes porosités observées peuvent probablement générer des comportements de tenue mécanique différents.

2 Effets de la taille des cristaux de zéolithe ZSM-5 sur les MEF

Cette seconde partie va s'intéresser à l'impact de la taille du cristal de zéolithe sur les propriétés des matériaux mis en forme avec un liant de type alumine. Dans la section 1, différents effets de la mise en forme ont été mis en évidence sur une ZSM-5 de rapport Si/Al = 25 avec une taille de cristaux d'environ 50 à 100 nm. En utilisant une ZSM-5 avec un rapport Si/Al proche mais une taille de cristaux supérieure (de l'ordre du μ m), il sera alors intéressant de voir si les mêmes effets sont visibles. La zéolithe référencée Z-22 utilisée dans cette section a été largement décrite dans le Chapitre 3. Il s'agit d'une ZSM-5 de rapport Si/Al = 22 avec une taille de cristaux comprise entre 2 et 3 μ m. Seulement deux types de MEF seront présentées dans la suite de l'étude : Z-X-B-a (mise en forme avec de la boehmite et de l'acide) et Z-X-Al (mise en forme avec de la boehmite pré-calcinée et de l'eau). En effet, dans la section précédente, il a été démontré qu'il existait peu d'impact de l'étape de peptisation sur les propriétés acides et catalytiques des matériaux. Les deux MEF seront évaluées au niveau des propriétés texturales, acides et catalytiques.

La MET sur coupe d'extrudés (Figure 4-20) permet d'observer l'interface créée pendant la MEF entre les cristaux de zéolithe (en vert) et les plaquettes d'alumine (en rouge). Dans le cas du Z-22-B-a, de nombreuses plaquettes d'alumine entourent complètement le cristal de zéolithe de manière homogène. Dans le cas de l'échantillon Z-22-Al, le cristal de zéolithe n'est pas complètement entouré de plaquettes d'alumine. Une épaisseur de quelques nm est présente à certains endroits du cristal contrairement au Z-22-B-a. Il y a cependant une création d'interface puisque sur le cliché de la cartographie EDX, de l'aluminium en rouge est au contact de la zéolithe en vert. Il s'agit du même comportement que pour la série Z-25. Malgré l'absence d'un mélange intime pendant la MEF pour le Z-22-Al, des plaquettes d'alumine quittent les agrégats d'alumine pour se mettre à plat sur les cristaux de Z-22.



Figure 4-20 : MET sur coupe de l'échantillon (A) Z-22-B-a et (B) Z-25-Al avec Si en vert et Al en rouge

Entre les échantillons Z-22-B-a et le Z-22-Al, il y a donc une différence en quantité d'interface créée pendant la MEF, comme cela a été démontré pour la Z-25.

2.1 Comparaison des effets sur les propriétés texturales

Pour les matériaux de la série Z-22, en prenant en compte la possible sous-estimation du volume microporeux par t-plot comme expliqué dans la section 0, le volume microporeux est relativement proche de la valeur attendue (-13% pour le Z-22-B-a et -9% pour le Z-22-A1, Figure 4-21).

La légère baisse de volume microporeux observée dans le cas de la série Z-25 est moins importante pour la série Z-22 ce qui suggère que le bouchage des micropores serait facilité par une grande surface externe. En effet, si le bouchage provenait des plaquettes d'alumine visibles en MET (Figure 4-20) qui se positionnent sur les particules de zéolithe, le bouchage devrait être plus facile sur les gros cristaux qui présentent peu de chemins de sortie alternatifs une fois qu'un pore est bouché. Le fait que le bouchage soit plus restreint (voire inexistant) que sur les petits cristaux suggère que ce n'est pas selon ce mécanisme que se produit le bouchage de pore. Il s'agirait plutôt d'une migration de plus petites espèces dans les pores, qui serait facilitée par la grande surface externe des petits cristaux.



Figure 4-21 : Propriétés texturales des échantillons MEF avec la Z-22

L'augmentation du volume macroporeux de l'échantillon Z-22-Al s'explique par l'assemblage des agrégats non peptisés d'alumine et les agglomérats de zéolithe (Figure 4-21). La différence de dispersion entre le Z-22-B-a et le Z-22-Al est visible sur les clichés MEB (Figure 4-22). Cette différence de volumes méso/macro a également été observée pour la série Z-25. Les propriétés texturales des matériaux ont été regroupées dans le Tableau 4-5.

| Tableau 4-5 | : | Propriétés | texturales | des | matériaux | MEF | de l | a | série | Z- | 22 |
|-------------|---|------------|------------|-----|-----------|-----|------|---|-------|-----------|----|
|-------------|---|------------|------------|-----|-----------|-----|------|---|-------|-----------|----|

| | SBET | Sμ | Sext | V_{μ} | $V_{\mu th}$ | Vmeso | Vmacro | Vtotal |
|----------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | (m ² .g ⁻¹) | (m ² .g ⁻¹) | (m ² .g ⁻¹) | (mL.g ⁻¹) |
| Z-22 | 410 | 397 | 13 | 0,171 | - | 0,04 | | 0,21 |
| Z-22-B-a | 354 | 178 | 167 | 0,075 | 0,086 | 0,45 | 0,01 | 0,535 |
| Z-22-Al | 299 | 188 | 111 | 0,079 | 0,086 | 0,30 | 0,33 | 0,709 |

Les clichés de MEB enregistrés après polissage ionique ainsi que les cartographies EDX des échantillons Z-22-B-a et Z-22-Al sont regroupés respectivement sur les Figure 4-22. Les cristaux de Z-22 sont bien dispersés dans la matrice aluminique dans le cas du Z-22-B-a. A fort grandissement, sur la Figure 4-22 (A) à droite, les cristaux de zéolithe sont entourés d'alumine. Cette création d'interface est plus visible que dans le cas de la Z-25 (Figure 4-6) grâce à des cristaux de plus grande taille. Les agrégats d'alumine sont visibles en bleu sur la cartographie EDX de l'échantillon Z-22-Al (Figure 4-22, (B)). A fort grandissement, sur la même figure, l'absence de liant entre les cristaux de zéolithe explique l'augmentation du volume macroporeux observé en porosimétrie au mercure. Cet agencement

d'agrégats et d'agglomérats fragilise le matériau. En effet, même si des analyses de résistance mécanique n'ont pas été réalisées, ces matériaux sont moins solides que le Z-22-B-a (ils se délitent par simple pression au doigt). En revanche, comme il a été démontré sur la Figure 4-6 pour le Z-25-Al, peu d'interface entre les plaquettes d'alumine et la zéolithe est visible en MEB.



Figure 4-22 : MEB et cartographies EDX des échantillons (A) Z-22-B-a et (B) Z-22-Al avec le Si en jaune et l'Al en bleu

Pour conclure sur les effets de la taille de cristaux des zéolithes sur les propriétés des matériaux MEF, il est possible de dire qu'ils sont qualitativement similaires. L'augmentation du volume poreux total est observée entre le Z-X-B-a et le Z-X-Al due à l'assemblage des agrégats d'alumine et des agglomérats de zéolithe. La proportion de volume macroporeux dans les Z-X-B-a représente dans les deux cas seulement 2% du volume poreux total. En revanche, cette proportion augmente fortement dans les MEF Z-X-Al mais dans des proportions différentes. Pour l'échantillon Z-25-Al, le volume macroporeux total de Z-22-Al est supérieur de 24% à celui de Z-25-Al alors que pour les Z-X-B-a il est identique. Cela peut s'expliquer par la différence de taille des cristaux de zéolithe. Plus les agrégats/agglomérats d'alumine et de zéolithe seront de taille importante, plus le volume macroporeux sera grand. Le volume microporeux est moins affecté par la MEF pour la série Z-22. La perte plus marquée de volume

microporeux sur la Z-25 serait due à une migration d'espèces aluminiques dans les pores de la zéolithe favorisée par une plus grande surface externe.

2.2 Comparaison des effets sur les propriétés acides

2.2.1 Nature des hydroxyles de surface

2.2.1.1 Par analyse de la zone hydroxyle par IR

Pour analyser la zone hydroxyle des spectres IR des échantillons Z-22-B-a et Z-22-Al, la méthode décrite dans la section 1.2.1 a été utilisée.

La Figure 4-23 présente les spectres IR des échantillons activés à 450°C de la zéolithe Z-22 (noir), du liant L-B-a (rose), des échantillons Z-22-B-a (rouge) et Z-22-Al (bleu) et enfin de la différence entre les spectres Z-22-B-a et 50% de celui de la zéolithe. Une forte augmentation du signal à 3610 cm⁻¹ atteste d'une création de sites pontés pendant la mise en forme. Le phénomène suggéré pour l'échantillon Z-25-B-a est confirmé pour la mise en forme avec les grands cristaux de zéolithe. Encore une fois, le phénomène semble plus modéré le Z-22-Al.



Figure 4-23 : Spectres IR des échantillons activés à 450°C : Z-22 (noir, normalisé à 0.5 g), Z-22-B-a (rouge, normalisé à 1 g), Z-22-Al (bleu normalisé à 1 g), L-B-a (rose normalisé à 0,5 g) et la différence entre les spectres de Z-22-B-a et ½ Z-25 (bleu clair)

La même méthode que celle utilisée pour l'échantillon Z-25-B-a (section 1.2.1) a été utilisée pour réaliser la déconvolution du spectre IR et quantifier les sites pontés (Figure 4-24).



Figure 4-24 : Spectre IR de la zone hydroxyle du Z-22-B-a prétraité à 450°Cet après déconvolution, le spectre rouge correspond au spectre expérimental et le spectre en pointillé au spectre calculé

La Figure 4-25 présente les concentrations en Si-OH-Al présents dans la Z-22 et dans les MEF associées. Pour calculer cette concentration, la méthode décrite dans la section 1.2.1 a été utilisée.



Figure 4-25 : Concentrations en Si-OH-Al de la série Z-22

La concentration en Si-OH-Al augmente fortement pour le Z-22-B-a par rapport à la Z-22, au-delà de l'incertitude de la mesure. Ceci suggère une alumination de la structure de la zéolithe pendant la MEF. Ce phénomène avait également été suggéré pour le Z-25-B-a (section 1.2.1) mais dans une moindre mesure. Toutes les valeurs sont regroupées dans le Tableau 4-6.

La plus grande surface externe de la Z-25 aurait suggéré que le phénomène d'alumination soit plus important pour le Z-25-B-a. Il est qualitativement possible de dire qu'il y a une possible alumination de la zéolithe avec une migration de l'aluminium du liant vers la zéolithe pendant la MEF avec boehmite

et une étape de peptisation (Z-X-B-a). Ce phénomène ne serait pas cantonné à la surface des cristaux de zéolithe. Le mécanisme serait identique à celui observé pour la Z-25.

Pour l'échantillon Z-22-Al, la concentration en Si-OH-Al correspond à la valeur attendue (en tenant compte de l'incertitude mesure), comme pour le Z-25-Al. Il n'y aurait donc pas d'impact « chimique » lors de la MEF pour cet échantillon.

| | Z-25 | Z-25-B-a | Z-25-Al | Z-22 | Z-22-B-a | Z-22-Al |
|---|------|----------|---------|------|----------|---------|
| Si-OH-Al [µmol.g _{zéolithe} ⁻¹] | 435 | 538 | 440 | 764 | 1063 | 855 |
| Exp / Th | - | 1,2 | 1 | - | 1,4 | 1,1 |

Tableau 4-6 : Comparaison des concentrations en Si-OH-Al pour les séries Z-25 et Z-22

2.2.1.2 Par RMN MAS ¹H

a. RMN MAS 1D ¹H

Une analyse RMN MAS ¹H a été réalisée sur l'échantillon Z-22-B-a dans les mêmes conditions que l'échantillon Z-25-B-a (Figure 4-10, section 1.2.2.1, les mêmes attributions ont été utilisées). La comparaison des spectres théorique et expérimental est présenté sur la Figure 4-26. La principale différence se situe au niveau des sites pontés, dont la quantité augmente sous l'effet de la MEF. Cela est cohérent avec les observations faites dans la section précédente sur l'augmentation de la concentration en Si-OH-Al obtenue d'après le spectre IR. En revanche, aucune baisse du signal à 1,8 ppm et 0 ppm n'est observée. Le phénomène de formation de sites pontés pourrait être différent de celui invoqué pour l'échantillon Z-25-B-a (Figure 4-11) avec une réaction de condensation entre des silanols et des monomères de liant.



Figure 4-26 : Superposition des spectres RMN MAS ¹H expérimental (rouge) et théorique (bleu) du Z-22-B-a

b. RMN MAS 2D ¹H DQ

Comme décrit dans la section 1.2.2.2, de la RMN MAS 2D 1H DQ a été réalisée sur l'échantillon Z-22-B-a. La Figure 4-27 présente les spectres RMN MAS 2D ¹H DQ de la zéolithe seule Z-22 (a), de l'échantillon Z-22-B-a (b) et du liant seul (L-B-a, (c)). La zéolithe seule a été décrite dans le Chapitre 3 section 1.2.3.2. Pour le liant seul, les attributions ont été faites dans la section 1.2.2.2. Pour l'échantillon Z-22-B-a, l'autocorrélation à (1,8 ; 3,6) ppm est présente mais il n'est pas possible de savoir s'il s'agit de silanols ou de μ_2 -Al-OH, comme c'était le cas pour le Z-25-B-a. L'autocorrélation pour les sites pontés (4 ; 8) ppm existe encore après mise en forme. Contrairement à l'échantillon Z-25-B-a, la disparition de la corrélation entre les μ_1 -Al-OH (-0,1 ; 2,3) ppm et les μ_2 -Al-OH (2,2 ; 2,3) ppm n'a pas lieu ce qui est cohérent avec le spectre 1D (Figure 4-26, (b)) où la seule différence était la création de sites pontés.



Figure 4-27 : Spectres RMN MAS 2D ¹H DQ de (a) la Z-22, (b) de l'échantillon Z-22-B-a et (c) du liant seul (L-B-a)

Les résultats obtenus en RMN MAS ¹H confirme la création de sites pontés pendant la mise en forme. L'impact de la mise en forme semble donc plus important sur l'échantillon Z-22-B-a que sur le Z-25-B-a.

2.2.2 Quantification des sites acides

2.2.2.1 Acidité globale

La quantification des sites acides a été réalisée de manière globale par TPD NH₃, comme décrit dans la section 1.3.1 et de manière discriminante pour les BAS et LAS par adsorption-thermodésorption de pyridine suivie par FTIR, comme décrit dans la section 1.3.3.

La Figure 4-28 présente les profils expérimentaux et théoriques des échantillons de la série Z-22. Seul le profil théorique de Z-22-B-a a été reporté sur la figure, celui de Z-22-Al étant très proche. Au niveau des concentrations obtenues après déconvolution des deux pics caractéristiques, l'échantillon Z-22-B-a possède 60% de sites acides de plus que la Z-22. Cette augmentation est principalement localisée sur le premier pic d'acidité faible et il y a un léger décalage vers les plus hautes températures (260°C au lieu de 240°C théoriquement). Au niveau du pic d'acidité forte, le décalage est également présent. Le maximum du pic est aux alentours de 480°C pour Z-22-B-a alors que théoriquement, il devrait se trouver autour de 415°C. Cela signifie que les sites créés sont principalement des sites faibles mais que dans le même temps les sites dits « forts » voient leur force augmenter. Pour l'échantillon Z-22-Al, il y a une légère augmentation de la concentration en sites acides (20%) et le décalage des deux pics vers les hautes températures est observé. Cependant, les températures des maxima des deux pics sont autour de 265°C pour le pic d'acidité faible et 475°C pour celui de l'acidité forte donc légèrement inférieures à celles du Z-22-B-a.



Figure 4-28 : TPD NH₃ de la série Z-22

En comparant les ratios expérience / théorique des séries Z-22 et Z-25 (Tableau 4-7), l'augmentation de la concentration en sites acides par rapport à la zéolithe est significatif pour les Z-22-B-a et Z-25-B-a mais elle est plus marquée pour l'échantillon Z-22-B-a avec une augmentation de l'acidité globale de 60% (seulement 20% pour l'échantillon Z-25-B-a). Ce résultat est cohérent avec ceux de la section précédente même si toutefois, la TPD NH₃ ne permet pas de conclure sur la nature des sites acides créés. L'acidité de l'échantillon Z-22-Al est légèrement supérieure à la valeur attendue. Pourtant, aucune augmentation de la quantité de Si-OH-Al n'a été observée, il pourrait s'agir de sites acides de Lewis en lien avec une mauvaise interface / faible recouvrement de la surface du liant.

| | | TPD NH ₃ [μmol.g ⁻¹] | [total] [µmol.g ⁻¹] | [théorique] [µmol.g⁻¹] | Z-22 Exp/th | Z-25 Exp/th (pour comparaison) |
|----------|----------------|--|------------------------------------|---------------------------|----------------|--|
| Z-22 | Pic 1 Pic 2 | 133 527 | 660 | - | - | - |
| Z-22-B-a | Pic 1 Pic 2 | 332 483 | 865 | 538 | 1,6 | 1,2 |
| Z-22-AI | Pic 1 Pic 2 | 219 386 | 605 | 500 | 1,2 | 1,1 |

Tableau 4-7 : Concentrations en sites acides obtenues par TPD NH₃

2.2.2.2 Acidité de Brønsted et de Lewis

La thermodésorption de pyridine suivie par FTIR nous permet de discriminer les BAS et les LAS. La méthode utilisée est la même que celle décrite dans la section 1.3.3. La Figure 4-29 représente les concentrations en BAS de la série Z-22 après thermodésorption à 150°C. La concentration en BAS de la Z-22 est de 676 µmol.g_{zéolithe}⁻¹, cette valeur correspond donc à la concentration théorique des échantillons Z-22-B-a et Z-22-Al. Pour le Z-22-B-a, elle est de 694 µmol.g_{zéolithe}⁻¹ et est donc proche de celle attendue. L'augmentation de la quantité de sites pontés observée sur l'analyse directe du spectre n'est pas retrouvée. Ces sites peuvent ne pas être assez forts pour protoner la pyridine car proches de la surface et moins confinés. Une légère baisse du volume microporeux combinée à des sites pontés faibles pourrait voir apparaître un phénomène de compensation de perte/gain de sites acides d'où une constance en concentration de BAS. Pour le Z-22-Al, la concentration en BAS est de 512 µmol.g_{zéolithe}⁻¹. Cela représente une baisse de 24% par rapport à la valeur attendue malgré une quantité de pontés vue par IR proches de la Z-22. Cela avait également été constaté pour l'échantillon Z-25-Al.



Figure 4-29 : Concentrations en BAS des échantillons de la série Z-22 après thermodésorption de la pyridine à 150°C

En comparant les concentrations en Si-OH-Al (obtenues par IR) et en BAS (Figure 4-30), nous pouvons observer qu'il existe une corrélation approximative entre ces deux valeurs. Les sites pontés formés pendant la MEF ne semblent pas être capables de protoner la pyridine.



Figure 4-30 : Corrélation entre les sites pontés obtenus par analyse directe du spectre IR de l'échantillon activé et la concentration en BAS obtenue après thermodésorption de pyridine à 150°C de la série Z-22

La concentration en LAS est présentée sur la Figure 4-31, la ligne pointillé rouge correspond à la valeur théorique attendue en prenant en compte la concentration en LAS du liant et de la Z-22 (317 μ mol.g⁻¹). Dans le cas de l'échantillon Z-22-B-a, la concentration en LAS expérimentale correspond à la valeur attendue. Ce résultat indiquerait que l'interface entre le Z-22 et le liant serait très faible et n'est donc pas cohérent avec les observations faites en microscopie et la création de sites pontés vue en IR. Il semblerait plus vraisemblablement que les interfaces créées conduisent à la génération de sites acides de Lewis, compensant ceux perdus par la mise en contact des surfaces d'alumine et de zéolithe. L'augmentation de sites acides de 60% évaluée par TPD-NH₃ serait potentiellement liée à cette nouvelle acidité de Lewis en addition de sites acides de Brønsted faibles. Pour le Z-22-Al, la concentration en LAS est de 178 μ mol.g⁻¹ et représente une baisse de 44% par rapport à la valeur attendue en lien avec la perte de surface observée.



Figure 4-31 : Concentration en LAS après thermodésorption à 150°C

Pour conclure sur les effets de la taille des cristaux de la zéolithe sur les propriétés acides, il a été mis en évidence que la mise en forme avait créé, au-delà de l'incertitude de la mesure, des sites pontés vus en IR et cela a été confirmé par RMN MAS ¹H. En IR pyridine, peu de différences ont été observées en quantité de sites sondés pour les BAS. Les sites créés pendant la MEF sont potentiellement inaccessibles à la pyridine ou trop faibles. La pyridine peut perturber le proton confiné sans le protoner à l'instar de ce qui se passe dans les cages sodalite pour un système USY [60].

2.3 Comparaison des performances catalytiques

Les performances catalytiques des matériaux de la série Z-22 ont été évaluées en isomérisation du métaxylène et en utilisant les mêmes conditions opératoires que pour la série Z-25 (section 1.4). L'activité catalytique du Z-22-B-a est de 24,5 mmol.g_{zéolithe}-¹.h⁻¹ et est inférieure d'environ 5% par rapport à la zéolithe de départ (Figure 4-32). L'incertitude de mesure sur le test catalytique est de 10%, il est possible de dire que la valeur est proche de celle de la Z-22. Ce résultat est cohérent avec la quantité de BAS équivalente à celle de la zéolithe avant mise en forme. Les sites pontés créées pendant la MEF (visibles en IR hydroxyle et en RMN MAS ¹H) ne sont pas accessibles pour la réaction d'isomérisation du mxylène.

Pour le Z-22-Al, l'activité catalytique est de 22 mmol. $g_{zéolithe}$ -¹.h⁻¹, il y a une diminution de l'activité catalytique de 15%. Cette diminution est du même ordre que celle observée pour les BAS. Cette diminution d'activité est donc cohérente avec le fait que l'activité diminue quand la quantité de BAS diminue.



Figure 4-32 : Activité catalytique en isomérisation du m-xylène pour la série Z-22

D'après la Figure 4-33, la corrélation entre l'acidité de Brønsted et l'activité catalytique en isomérisation du m-xylène est visible. Les effets qualitatifs de la MEF sur la série Z-25 et Z-22 sont les mêmes, indépendamment de la taille des cristaux. Les propriétés acides et catalytiques des échantillons Z-X-B-

a sont proches de la zéolithe de départ malgré une création de sites pontés vue par analyse directe du spectre IR (suspectée pour le Z-25-B-a et confirmée pour le Z-22-B-a). Quant aux échantillons Z-X-Al, ils perdent en quantité de BAS et en activité. Cela serait cohérent avec une légère diminution de volume microporeux sans création de sites pontés pour compenser l'effet de bouchage.



Figure 4-33 : Corrélation acidité / activité en isomérisation du m-xylène pour les séries Z-25 et Z-22

Afin d'étudier l'impact de la taille des cristaux de zéolithe sur les propriétés des matériaux mis en forme, la même approche a été appliquée que dans la section 1 concernant la Z-25 (petits cristaux) sur des grands cristaux (Z-22). Dans le Chapitre 3, il a été démontré que les deux zéolithes Z-25 et Z-22 avaient des propriétés intrinsèques très différentes et qu'il était important d'en tenir compte pour les comparatifs entre MEF. Les effets de la MEF sont en revanche qualitativement similaires pour les deux tailles de cristaux. L'alumination de la structure de la zéolithe est apportée comme hypothèse à l'augmentation de la concentration en sites pontés. La constance en quantité de BAS peut s'expliquer par des sites pontés formés trop faibles pour protoner la pyridine ou par une compensation entre le léger bouchage de pores et la formation de sites pontés. Enfin, pour le Z-X-Al, un léger bouchage de la microporosité pourrait expliquer les diminutions observées en BAS et en activité catalytique. Quantitativement, les propriétés acides et catalytiques des mises avec forme avec les grands cristaux de zéolithe semblent plus prononcées que pour les petits cristaux (formation de sites pontés).

3 Effets du liant en fonction du rapport Si/Al de la ZSM 5

Cette troisième partie va s'intéresser aux effets du liant sur des zéolithes ZSM-5 avec des rapports Si/Al variés. Ces résultats seront comparés à ceux de la section 1 afin de déterminer si les effets des liants sont dépendants du rapport Si/Al de la zéolithe. Six zéolithes ont été choisies et elles sont comme au Chapitre 3 notées Z-X où X correspond au rapport Si/Al : Z-15 ; Z-25 ; Z-40 ; Z-140 ; Z-507 et Z-Sil (Silicalite-1). La description des zéolithes utilisées dans cette étude a été présentée dans le Chapitre 3, section 2. Les MEF associées à ces zéolithes seront notées : Z-X-B-a et Z-X-Al. Les propriétés texturales, acides et catalytiques seront décrites en utilisant les mêmes techniques de caractérisations que les sections précédentes.

3.1 Comparaison des effets sur les propriétés texturales

Pour les deux types de MEF, le comportement des matériaux Z-X-B-a et Z-X-Al est le même pour une zéolithe donnée une légère baisse de volume microporeux est suspectée pour les toutes les MEF des zéolithes (Figure 4-34). Le potentiel bouchage de pores ne semble pas régulièrement dépendant du rapport Si/Al des zéolithes.



Figure 4-34 : Evolution du volume microporeux par rapport au théorique (100%) en fonction du rapport Si/Al et du type de MEF

Les volumes mésoporeux et macroporeux ont été déterminés par porosimétrie au Hg et sont présentés sur la Figure 4-35. Pour tous les Z-X-B-a, le volume méso/macroporeux total est compris entre 0,36 mL.g⁻¹ et 0,42 mL.g⁻¹ sauf pour l'échantillon Z-Sil-B-a où il est de 0,46 mL.g⁻¹. La proportion de V_{macro} par rapport au volume méso + macroporeux est très faible, environ 2,5% sauf pour Z-Sil-B-a où elle est de 8,7%.



Figure 4-35 : Volumes mésoporeux et macroporeux des échantillons Z-X-B-a et Z-X-Al

La Figure 4-36 montre un faible grandissement en MEB du Z-Sil-B-a où les amas de cristaux de zéolithe apparaissent en gris clair. Dans ces amas, des macropores sphériques sont visibles et expliquent la plus grande proportion en volume macroporeux de cet échantillon vis-à-vis des autres MEF équivalentes.



Figure 4-36 : Clichés MEB de l'échantillon Z-Sil-B-a

Cette faible proportion de V_{macro} suggère une bonne dispersion des agrégats de boehmite et des agglomérats de zéolithe pendant la MEF. En revanche, pour tous les Z-X-Al, la proportion en V_{macro} est beaucoup plus importante et représente environ 50% du volume méso/macroporeux total. Cette augmentation de V_{macro} est due à l'absence de mélange intime entre les agrégats d'alumine qui ne sont pas peptisés pendant la MEF et donc non dispersés et les agglomérats de zéolithe qui ne sont pas séparés dû à un faible travail mécanique lors du malaxage. Cette macroporosité est visible sur les clichés MEB des échantillons correspondants (Figure 4-37 (b) et Figure 4-38). Le volume méso/macroporeux total est aussi plus important que pour les Z-X-B-a, entre 20% et 37% de plus pour les Z-15-Al, Z-25-Al, Z-40-Al et Z-140-Al et entre 8% et 13% pour les Z-507-Al et Z-Sil-Al.

Le rapport Si/Al ne semble pas avoir d'impact systématique sur le volume poreux total ni sur la proportion de volume méso/macroporeux. Ces derniers dépendent du type de liant utilisé pendant la MEF : soit de la boehmite, soit de l'alumine.

Les clichés MEB réalisés pour tous les échantillons vont permettre d'analyser la dispersion des cristaux de zéolithe dans la matrice aluminique. Sur la Figure 4-37 (a), le cliché MEB est complété par une cartographie EDX afin de distinguer l'alumine (en bleu) de la zéolithe (jaune, riche en Si). La zéolithe apparaît en gris clair et est moins dense que l'alumine. La répartition est plutôt homogène avec par endroits des agrégats de zéolithe de quelques centaines de nm à environ 10 µm et quelques grains d'alumine non/mal peptisés (jusqu'à 50 µm). Pour tous les échantillons Z-X-B-a (Figure 4-38), la répartition de la zéolithe est homogène dans la matrice aluminique.



Figure 4-37 : Cliché MEB et cartographie EDX pour le (a) Z-15-B-a (l'échelle est identique pour les deux images) et (b) le Z-15-Al. Si en jaune et Al en bleu

Pour les échantillons Z-X-Al, la répartition de la zéolithe est très hétérogène (Figure 4-37 (b) et Figure 4-38). Des grains d'alumine non peptisés de grande taille sont mélangés aux agrégats de zéolithe.



Figure 4-38 : Clichés de MEB des échantillons (a) : Z-40-B-a et Z-40-Al, (b) Z-140-B-a et Z-140-Al, (c) Z-507-B-a et Z-507-Al et (d) Z-Sil-B-a et Z-Sil-Al. L'échelle est la même pour les clichés de gauche et de droite

Pour conclure sur les effets de liant en fonction du rapport Si/Al sur les propriétés texturales des matériaux, seul le volume microporeux semble affecté. Il y a un phénomène de bouchage de pores de l'ordre de 12 à 25% excepté pour la Z-Sil. Les volumes méso et macroporeux sont dépendants du type de liant utilisé lors de la MEF. La boehmite permet d'obtenir des extrudés où la zéolithe et l'alumine sont bien dispersés avec peu de macroporosité alors que la boehmite pré-calcinée favorise la formation de macropores qui représentent environ la moitié du volume poreux total. Ces conclusions sont similaires à celles faites dans la section 1.1.

3.2 Comparaison des effets sur les propriétés acides

Comme pour les MEF de la série Z-25, la nature des sites acides des séries Z-15 ; Z-40 ; Z-140 ; Z-507 et Z-Sil a été déterminée en utilisant l'analyse directe du spectre IR de la zone hydroxyle des échantillons activés à 450°C. La quantification des sites acides a été réalisée par TPD NH₃ et par adsorption-thermodésorption de pyridine suivie par FTIR.

3.2.1 Nature des hydroxyles de surface

Pour analyser la zone hydroxyle des spectres IR de tous les échantillons mis en forme, la méthode décrite dans la section 1.2.1 a été utilisée.

La Figure 4-39 présente les spectres IR des échantillons activés à 450°C de la zéolithe Z-15 (noir) et des échantillons Z-15-B-a (rouge) et Z-25-Al (vert). Avec la superposition des trois spectres IR, une augmentation de la quantité de sites pontés est suspectée pour les deux matériaux mis en forme.



Figure 4-39 : Spectres IR des échantillons activés à 450°C : Z-15 (noir, normalisé à 0.5 g), Z-15-B-a (rouge, normalisé à 1 g) et Z-15-Al (vert normalisé à 1 g)

La déconvolution des spectres IR de la zone hydroxyle des échantillons activés (prétraités sous vide secondaire à 450°C) et plus précisément de la bande à 3609 cm⁻¹ a permis de déterminer la concentration en sites pontés des matériaux mis en forme (méthode décrite dans la section 1.2.1). La Figure 4-40 présente la concentration en Si-OH-Al des séries Z-15, Z-25, Z40 et Z-140. Les concentrations en Si-OH-Al ne sont pas présentées ici pour les séries Z-507 et Z-Sil car le signal à 3609 cm⁻¹ est très faible et il est difficile de le quantifier. La tendance à l'augmentation des sites pontés observée sur la superposition des spectres IR pour la série d'échantillons de Z-15 est confirmée. Le phénomène de création de sites pontés ne serait pas cantonné à la mise en forme avec boehmite (Z-X-B-a) comme cela a été le cas pour la série Z-25 et Z-22 (sections 1.2.1et 2.2.1).



Figure 4-40 : Concentrations en Si-OH-Al des séries Z-15, Z-25, Z-40 et Z-140

Pour la série Z-140, la tendance observée est également une légère augmentation de la concentration en sites pontés pour les deux types de MEF. Ce résultat est toutefois à relativiser car l'incertitude de la mesure augmente car les concentrations sont faibles. En revanche, ce phénomène n'est pas observé pour la série Z-40. Les concentrations en sites pontés des échantillons mis en forme sont conformes aux attentes.

3.2.2 Quantification des sites acides

Les propriétés acides des matériaux mis en forme à base de Z-15, Z-25, Z-40 et Z-140 sont regroupées dans le Tableau 4-7.

| | | TPD [μmo | NH₃ I.g⁻¹] | TPD NH₃ globale [µmol.g ⁻¹] | Si-OH-Al [µmol.g _{zéolithe} -1] | BAS [μmol.g _{zéolithe} -1] | LAS [µmol.g ⁻¹] |
|-------|-----------|----------------|---------------|--|---|--|--------------------------------|
| | Z-15 | Pic 1 Pic 2 | 241 538 | 779 | 514 | 506 | 212 |
| Z-15 | Z-15-B-a | Pic 1 Pic 2 | 300 428 | 728 | 612 | 434 | 384 |
| | Z-15-Al | Pic 1 Pic 2 | 270 358 | 628 | 655 | 500 | 373 |
| | Z-25 | Pic 1 Pic 2 | 130 384 | 514 | 435 | 353 | 156 |
| Z-25 | Z-25-B-a | Pic 1 Pic 2 | 234 304 | 538 | 538 | 339 | 287 |
| | Z-25-Al | Pic 1 Pic 2 | 195 282 | 477 | 440 | 268 | 316 |
| | Z-40 | Pic 1 Pic 2 | 66 334 | 400 | 505 | 325 | 84 |
| Z-40 | Z-40-B-a | Pic 1 Pic 2 | 193 305 | 498 | 478 | 268 | 286 |
| | Z-40-Al | Pic 1 Pic 2 | 139 251 | 390 | 554 | 264 | 264 |
| Z-140 | Z-140 | Pic 1 Pic 2 | 20 114 | 134 | 111 | 102 | 34 |
| | Z-140-B-a | Pic 1 Pic 2 | 141 150 | 291 | 160 | 74 | 242 |
| | Z-140-Al | Pic 1 Pic 2 | 123 91 | 214 | 226 | 51 | 142 |

Tableau 4-7 : Récapitulatif des propriétés acides des séries Z-15, Z-25, Z-40, Z-140

3.2.2.1 Acidité globale

La Figure 4-41 présente les profils en TPD NH₃ des séries Z-15 et Z-40. Les concentrations obtenues sont regroupées dans le Tableau 4-7. Pour le Z-15-B-a (Figure 4-41, (a)), en comparant les profils expérimental et théorique, l'acidité de l'échantillon Z-15-B-a est supérieure à ce qui est attendu. La forte proportion d'Al^V et d'Al^{VI} dans la zéolithe mère (déterminée dans le Chapitre 3, section 2.2.2) pourrait suggérer une réinsertion d'Al dans la structure de la zéolithe. Cela se traduit par une augmentation en termes de concentration d'environ 20%. De plus le pic situé à haute température subit un léger décalage vers la droite, les sites acides sont donc plus forts. La même observation peut être faite pour le Z-40-B-a sur la Figure 4-41 (b) : augmentation de 20% de la concentration en sites acides et décalage vers les plus hautes températures. Dans la section 1.3.1, le même résultat était tiré pour le Z-25-B-a (Tableau 4-3). Il y aurait donc un phénomène d'alumination pour les Z-15-B-a, Z-25-B-a et Z-40-B-a. Ce phénomène avait été décrit par l'analyse de la concentration de la zone OH dans la section 3.2.1 pour les Z-15-B-a et Z-25-B-a. L'augmentation de la concentration globale en sites acides du Z-40-B-a

pourrait être due à une création de sites de Lewis, ce qui ne serait pas vu en analysant la concentration en sites pontés.

En revanche, pour les Z-15-Al et Z-40-Al (tout comme le Z-25-Al), le profil expérimental est proche du théorique et d'après les concentrations en sites acides obtenues (en tenant compte de l'incertitude), il n'y a pas de variation entre la théorie et l'expérience.



Figure 4-41 : Profils en TPD NH₃ des séries Z-15 (a) et Z-40 (b)

Les profils obtenus en TPD NH_3 de la série Z-507 ne seront pas utilisés dans cette étude car les concentrations en sites acides de la zéolithe sont trop faibles pour être exploitable. En diluant la zéolithe dans le liant, le profil sera proche de celui du liant seul et aucun effet de MEF ne pourra être distingué. Il en est de même pour la Z-Sil.



Figure 4-42 : Profils en TPD NH₃ de la série Z-140 (à gauche) et de la Z-507 (à droite)

Pour la série Z-140, les profils obtenus pour l'échantillon Z-140-B-a est proche du théorique, celui de l'échantillon Z-140-Al est légèrement en dessous (Figure 4-42). D'après les concentrations obtenues, il
ne semble pas y avoir d'effet d'alumination pendant la MEF. Les concentrations considérées sont peutêtre trop faibles pour mettre en évidence une potentielle augmentation de l'acidité pendant la MEF.

3.2.2.2 Acidité de Brønsted et de Lewis

Les concentrations en BAS déterminées par adsorption de pyridine dans les mêmes conditions qu'en section 1.3.2.1 des séries Z-15, Z-25, Z-40, Z-140, Z-507 et Z-Sil sont présentées sur la Figure 4-43. Les zéolithes Z-X représentent la concentration théorique que devraient avoir les matériaux mis en forme.

Pour la série Z-15, les variations observées entre les Z-15-B-a et Z-15-Al sont comprises dans l'incertitude de mesure comparées à la Z-15. La quantité de BAS n'est pas fortement impactée par le type de liant (boehmite ou boehmite pré-calcinée). L'augmentation de la concentration en sites pontés vue par analyse directe du spectre IR n'est pas retrouvée en BAS. Les mêmes hypothèses que pour le Z-25-B-a peuvent être avancées, avec une formation de BAS trop faible pour protoner la pyridine ou l'existence d'une compensation de l'effet de l'augmentation de la quantité de sites pontés par une légère perte de volume microporeux.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées pour la série Z-40. Enfin pour la Z-140, la diminution des BAS observée pour le Z-140-B-a et le Z-140-A1 n'est pas significative compte-tenu de la faible concentration en sites acides ($< 70 \mu mol.g^{-1}$) mais les tendances observées sont cohérentes avec celles de la série Z-25. Pour la série Z-507, les concentrations sont trop faibles pour observer des différences significatives.



Figure 4-43 : Concentrations en BAS pour les séries Z-X-B-a et Z-X-Al

Pour les séries Z-Sil, la concentration en BAS des Z-Sil-B-a et Z-Sil-Al détectée par IR pyridine est nulle. Cependant, Whiting et al [45] ont mis en évidence une migration de l'aluminium du liant vers de la silicalite grâce à la spectroscopie de fluorescence. Ce phénomène peut également se produire sur les échantillons Z-Sil-B-a et Z-Sil-B mais n'est pas détectable par IR pyridine, ceci est également vrai pour les échantillons Z-507-B-a et Z-507-B.

En comparant les concentrations en sites pontés et en BAS sur la Figure 4-44, il est possible de voir qu'il existe une corrélation. La tendance observée entre les zéolithes et les objets mis en forme est l'augmentation ou la constance de sites pontés vus par analyse directe du spectre IR mais pas d'augmentation de la quantité de BAS. Une création de sites pontés faibles est donc suspectée au cours des mises en forme.



Figure 4-44 : Corrélation entre la concentration en sites pontés et en BAS pour les séries Z-15, Z-25, Z-40 et Z-140

Les concentrations en LAS sont présentées dans la Figure 4-45 pour toutes les séries. La quantité de LAS provient essentiellement du liant (553 μ mol.g⁻¹ pour le L-B-a et 583 μ mol.g⁻¹ pour le L-Al). Pour la série Z-15, la concentration théorique en LAS est de 383 μ mol.g⁻¹. Les Z-15-B-a et Z-15-Al sont proches de cette valeur (Tableau 4-7). Pour les Z-40 et Z-Sil, les valeurs théoriques sont respectivement de 318 μ mol.g⁻¹ et 334 μ mol.g⁻¹. Les MEF associées sont également proches de ces valeurs. Pour les trois séries Z-15, Z-40 et Z-Sil, la MEF ne semble pas avoir d'impact sur la quantité de LAS (la série Z-25 a été détaillée dans la section 1.3.2.2).

Le Z-140-B-a a une concentration en LAS proche de la valeur théorique (242 µmol.g⁻¹ pour 293 µmol.g⁻¹ théoriquement). En revanche, le Z-140-Al a deux fois moins de LAS que ce qui est attendu (142 µmol.g⁻¹). Un recouvrement des cristaux de zéolithes par des plaquettes de liant pourrait expliquer cette différence, également vue pour le Z-507-Al.



Figure 4-45 : Concentrations en LAS pour les séries Z-X-B-a et Z-X-Al

Toutes les propriétés acides des zéolithes et des MEF associées sont rassemblées dans le Tableau 4-7.

Dans cette sous-partie, les propriétés acides des matériaux ont été évaluées de manière directe ou avec une molécule sonde. Pour les analyses IR de la région des hydroxyles, une augmentation de la quantité de pontés a été observée, en tendance, pour les échantillons de la série Z-15, le Z-25-B-a et le Z-40-Al. Pour les échantillons de la série Z-140, la tendance à l'augmentation est également observée mais les concentrations sont relativement faibles. Cela suggère que l'interface créée entre la zéolithe et le liant peut générer des sites pontés lors de la MEF. Le mécanisme avancé est celui d'une réaction de condensation entre les silanols de la zéolithe et des monomères de liant mais reste à confirmer. Cette augmentation de la concentration en sites acides a été détectée par TPD NH₃ ce qui n'est pas le cas par pyridine. Cela laisse à penser que ces sites créés sont faibles et ne protonent pas la pyridine. Le potentiel bouchage de micropores de la zéolithe et donc la perte en sites acides pourrait également être compensé par la création de sites pontés. La création de sites acides pendant la mise en forme semble se produire pour un rapport Si/Al < 40. Cela n'exclut toutefois pas le phénomène pour des rapports Si/Al plus grands car la quantité créée peut être dans l'incertitude de nos mesures.

3.3 Comparaison des effets sur les propriétés catalytiques

Les performances catalytiques de tous les échantillons en isomérisation du m-xylène ont été évaluées, comme pour la section 1.4. Les mêmes conditions opératoires ont été utilisées pour les Z-15-X, Z-25-X et Z-40-X. Elles ont dû être adaptées pour les Z-140-X, Z-507-X et Z-Sil-X car la quantité de sites acides était trop faible pour obtenir une activité : la WHSV a été divisée par 25 pour ces 3 séries d'échantillons (31 h⁻¹ contre 1,2 h⁻¹ en modifiant la masse d'échantillon et le débit de m-xylène).



Figure 4-46 : Activité catalytique en isomérisation du m-xylène pour les séries Z-15, Z-25 et Z-40 (WHSV = 31 h⁻¹, à gauche) et Z-140, Z-507 et Z-Sil (WHSV = 1,2 h⁻¹, à droite)

Pour tous les échantillons des séries Z-15, Z-25, Z-40 et Z-140, les activités catalytiques observées en isomérisation du m-xylène sont en accord avec les concentrations en BAS calculées dans la section précédente (Figure 4-46). L'activité catalytique est directement reliée à la quantité de sites acides.

Pour la série Z-507, il est difficile de conclure compte-tenu du faible niveau d'activité des solides. Cependant, il ne semble pas y avoir d'effets notoires de MEF.

En revanche, pour la série Z-Sil, une augmentation de l'activité a été mise en évidence pour le Z-Sil-Ba et Z-Sil-Al. Plusieurs tests ont été réalisés sur la zéolithe seule et sur les MEF pour savoir si l'écart est significatif. Dans tous les cas, l'activité catalytique des MEF est supérieure à celle de la zéolithe de départ. Elle est de 0,04 mmol.g⁻¹.h⁻¹ pour la zéolithe et 0,24 mmol.g⁻¹.h⁻¹ pour le Z-Sil-Al. Cette augmentation en activité catalytique pourrait être expliquée par une alumination de la structure de la Silicalite-1 par migration d'espèces aluminiques du liant vers la zéolithe. L'absence de preuves avec les techniques de caractérisation classiques (TPD NH₃ et IR pyridine) permettent simplement de conclure que ces méthodes ne sont pas adaptées pour détecter des quantités très faibles de sites acides. L'étude de Whiting et al [45] conforte cette hypothèse car en utilisant la microscopie de fluorescence, les auteurs ont mis en évidence l'existence de la migration d'Al du liant vers une silicalite. En effet, des oligomères du thiophène formés après réaction entre le thiophène et des BAS sur une silicalite mise en forme avec de l'alumine ont été détectés par UV/Vis et spectroscopie de fluorescence confocale. Ces résultats confortent les hypothèses d'alumination formulées jusqu'ici.

La Figure 4-47 permet de mettre en évidence la corrélation qu'il existe entre la quantité de BAS et l'activité catalytique en isomérisation du m-xylène. Plus la quantité de BAS est importante et plus l'activité est importante. Il est toutefois délicat de déduire un TOF de cette courbe, car comme nous l'avons constaté pour les zéolithes Z-22 et Z-25 grâce à l'étude de l'isomérisation en IR operando, 178 l'ensemble des BAS n'est pas impliqué au cours du test catalytique (Chapitre 3, section 1.4.1.2). Il serait intéressant de consolider ces résultats en analysant en IR operando les échantillons à Si/Al variables (rapport Si/Al < 140), et après mise en forme. Cela n'a pas pu être étudié pour des raisons de temps.



Figure 4-47 : Corrélation entre concentration de BAS et activité catalytique en isomérisation du m-xylène pour les séries Z-15, Z-25, Z-40 et Z-140

Les effets de la MEF observés en isomérisation du m-xylène sont cohérents avec la quantification des sites acides observés dans la section 1.4. La création de sites acides a été mis en évidence pour les MEF avec la Silicalite-1 (Z-Sil-X). Ces sites n'étaient pas visibles en IR pyridine (BAS) car trop peu nombreux. Cependant, ils sont suffisamment forts pour catalyser la réaction d'isomérisation du m-xylène.

Cette étude a été réalisée pour déterminer si les effets de liants dépendent du rapport Si/Al de la zéolithe à iso taille des cristaux. Une perte de volume microporeux est suspectée pour tous les échantillons. En termes de volumes méso et macroporeux, le rapport Si/Al n'a pas d'impact systématique. Les différences observées sont dues au type de liant utilisé pendant la MEF. L'augmentation de la concentration en sites pontés par alumination est visible sur le spectre IR des échantillons activés ayant un rapport Si/Al inférieur ou égal à 40, lors des MEF réalisées avec de la boehmite. L'incertitude des mesures d'acidité pour les hauts rapports Si/Al ne permet pas d'exclure l'occurrence de ce phénomène pour ces matériaux. Cette augmentation en sites pontés ne se traduit pas par une augmentation en BAS sondés par pyridine. Les sites créés sont donc soit trop faibles, soit inaccessibles à la pyridine par un potentiel bouchage de pores.

Conclusion du Chapitre 4

Ce chapitre porte sur les effets du liant de type alumine sur la mise en forme des zéolithes ZSM-5. Dans un premier temps, les effets du liant ont été détaillés finement sur une seule zéolithe : la ZSM-5 Si/Al = 25 (Z-25). Trois types de MEF ont été réalisées : deux avec de la boehmite comme liant (avec et sans étape de peptisation) et une dernière avec de la boehmite pré-calcinée (alumine gamma). Les propriétés texturales (volumes micro, méso et macroporeux) des matériaux ont été déterminées par physisorption d'azote et porosimétrie au mercure. Ensuite, la nature et l'environnement des sites acides ont été décrits et la quantité de sites acides a été déterminée. Enfin, les performances catalytiques des matériaux ont été évaluées en isomérisation du m-xylène. L'objet de la deuxième partie était de connaître l'impact de la taille des cristaux de zéolithes sur les effets de liant montré dans la première partie. Pour cela, une zéolithe ZSM-5 avec un rapport Si/Al proche (Si/Al = 22) et une taille de cristaux plus grande (environ $2 - 3 \mu m$) a été choisie. Les méthodes de caractérisation utilisées sont similaires à celles de la première partie. Pour terminer, l'impact du rapport Si/Al sur les effets de la MEF a été investigué. Six zéolithes avec des rapports Si/Al variant de 15 à l'infini (Silicalite-1, MFI purement silicique) ont été choisies pour cette étude.

Les zéolithes mises en forme avec de la boehmite Z-25-B-a et Z-25-B ont des propriétés texturales, acides et catalytiques très proches. L'impact de la peptisation de boehmite sur ces caractéristiques est donc limité. Des analyses de résistance mécanique pourraient être menées pour savoir si l'étape de peptisation augmente la résistance mécanique des catalyseurs. La diminution du volume microporeux des trois matériaux (Z-25-B-a, Z-25-B et Z-25-Al) est suspectée mais difficilement quantifiable. S'il est confirmé, il pourrait être attribué à un bouchage des pores de la zéolithe par des espèces aluminiques issues des plaquettes de liant. L'évolution des volumes méso- et macroporeux pour le Z-25-Al est due au type de liant utilisé présent sous forme de grains d'alumine non peptisés. L'assemblage de ces grains et des amas de cristaux de zéolithe forme de la macroporosité. Enfin, l'alumination de la structure zéolithique pendant la MEF avec de la boehmite (Z-25-B-a et Z-25-B) a été mise en évidence par FTIR mais les sites formés ne sont pas détectés par pyridine : ils sont trop faibles et/ou inaccessibles.

Sur la zéolithe Z-22 (gros cristaux), qualitativement, les mêmes effets observés sur la Z-25 ont été mis en évidence (potentiel bouchage de pores, augmentation de la macroporosité pour le Z-22-Al et alumination pour le Z-22-B-a). Les effets de liant semblent donc indépendants de la taille des cristaux de zéolithe. Les principales différences observées sont dues aux propriétés intrinsèques de la zéolithe mère. En revanche, quantitativement, les effets d'un éventuel bouchage de pores sont plus importants sur les petits cristaux à cause de leur large surface externe mais la création de sites pontés est favorisée pour les grands cristaux. En variant le rapport Si/Al des zéolithes, les mêmes effets que précédemment ont été mis en évidence. La caractérisation des propriétés texturales des matériaux réalisés a montré que la potentielle baisse du volume microporeux ne dépend pas de manière systématique du rapport Si/Al, tout comme les volumes méso et macroporeux. Ils sont essentiellement fonction du liant utilisé. La création de sites pontés a été mise en évidence pour les Z-X-B-a des zéolithes ayant un rapport Si/Al < 40 par analyse IR mais en catalyse, un effet de migration d'Al a été mis en évidence pour les matériaux à base de Silicalite-1. Une augmentation significative de l'activité catalytique des MEF Z-Sil-B-a et Z-Sil-Al a révélé la création de sites acides pendant la MEF non observés en analyse IR (limite de détection). Ces sites acides créés seraient actifs dans la réaction d'isomérisation du m-xylène contrairement aux sites créés lors de la MEF de zéolithes à plus faibles ratio Si/Al. La création de sites pontés lors de la MEF est donc envisageable pour tous les rapports Si/Al mais n'est dans certains cas pas détectable par les méthodes de caractérisation employées dans cette étude : trop faibles en concentration (Si/Al > 140) et/ou en acidité. Pour l'échantillons Z-15-B-a, la présence initiale d'espèces Al partiellement attachées au réseau pour la zéolithe mère (environ 30% d'Al^V et d'Al^{VI}) peut être propice à la création de sites pontés lors de la MEF. Elle pourrait rétablir/réorganiser l'état de surface et ainsi permettre dans le cas de zéolithe à faible ratio Si/Al « défectueuse » de gagner en acidité et en activité potentielle (surtout que ces sites sont localisés en couche externe du cristal).

Pour conclure sur l'impact de la MEF sur des zéolithes ZSM-5 de différentes tailles de cristaux et différents rapports Si/Al, les effets se produisent indépendamment de la taille des cristaux mais avec une intensité plus forte sur les grands cristaux. En revanche, l'alumination de la structure de la zéolithe semble se produire pour tous les rapports Si/Al en n'étant détectable en IR que jusqu'à un rapport Si/Al inférieur à 40.

La mise en forme avec un liant de type alumine (boehmite) a donc, dans notre cas, un léger impact sur la catalyse mais pourrait être un levier potentiel si l'on arrive à renforcer suffisamment la force acide des sites pontés générés pendant la MEF pour les rendre actifs en catalyse.

Chapitre 5 : Evolution des propriétés des matériaux composites zéolithe-silice après mise en forme

Dans ce chapitre nous évaluons l'impact du liant de type silice sur les propriétés des zéolithes, en suivant la même approche que pour le liant alumine : la Z-25 sert de point de comparaison, avant identification d'un éventuel effet de la taille des cristaux par confrontation des résultats avec ceux obtenus avec la zéolithe Z-22, puis étude de l'effet du ratio Si/Al (de 15 à l'infini).

Trois mises en forme avec un liant de type silice ont été réalisées :

- Pour un même liant silice de type Ultrasil noté « S1 » : une mise en forme après ajout d'une solution basique et une autre avec seulement un malaxage à l'eau,
- Avec un autre liant silice de type Nyasil 20 « S2 » : une mise en forme avec un ajout de solution basique.

Le but de l'ajout de la solution basique pendant la mise en forme est d'améliorer la dispersion de la silice pour avoir une répartition homogène entre le liant et la zéolithe (Figure 5-1). La mise en forme réalisée avec de l'eau servira de référence, proche de ce qui est attendu pour un mélange mécanique. La nomenclature utilisée sera la suivante, X étant le rapport Si/Al de la zéolithe :

- Z-X-S1-b : pour les matériaux préparés avec le premier liant silice et le malaxage basique,
- Z-X-S1 : pour les matériaux préparés avec le premier liant et un malaxage à l'eau,
- Z-X-S2-b : pour les matériaux préparés avec le deuxième liant silice et le malaxage basique.

Les matériaux préparés contiennent 50% en masse de zéolithe et 50% en masse de liant silice.



Figure 5-1 : Effet attendu de l'ajout de base pendant la mise en forme pour les matériaux à base de zéolithe et de silice

Dans ce chapitre, les propriétés texturales, la nature, l'environnement et la quantité des sites acides ainsi que les performances catalytiques seront évalués pour déterminer les effets de la mise en forme avec un liant silice sur les propriétés des zéolithes en fonction de la taille des cristaux et du rapport Si/Al. Les liants siliciques sont très peu acides : aucun site acide de Brønsted (BAS) ou de Lewis (LAS) n'est détecté par IR pyridine et ils ne présentent pas d'activité en isomérisation du méta-xylène (Annexe 4).

1 Effets du liant de type silice sur une ZSM-5 de rapport Si/Al = 25

Toutes les caractéristiques des échantillons de la série Z-25 sont regroupées dans le Tableau 5-1.

| Techniques | Informations | Z-25 | Z-25-S1-b | Z-25-S1 | Z-25-S2-b |
|--|---|--------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| МЕВ | Taille des cristaux [nm] | 100 - 200 | - | - | - |
| | Vμ [mL.g ⁻¹] (±7%) | 0,159 | 0,085 (th= 0,088) | 0,084 (th= 0,088) | 0,077 (th = 0,080) |
| | Vµ th [mL.g ⁻¹] | - | 0,088 | 0,088 | 0,080 |
| | V _{méso} [mL.g ⁻¹] (±5%) | 0,20 | 0,39 | 0,30 | 0,24 |
| Physisorption N₂ porosimétrie au Hg | V _{macro} [mL.g ⁻¹] (±10%) | 0 | 0,31 | 0,09 | 0,13 |
| | S _{BET} [m ² .g ⁻¹] (±10%) | 410 | 291 | 296 | 266 |
| | S _{ext} [m ² .g ⁻¹] (±10%) | 46 | 92 | 96 | 99 |
| | Sμ [m².g ⁻¹] (±10%) | 364 | 199 | 200 | 167 |
| RMN MAS ²⁷ Al | Al [™] (%) | 90 | 95 | 89 | 92 |
| | Pic 1 [µmol.g ⁻¹] | 130 | 147 | 171 | 95 |
| | Pic 2 [μmol.g ⁻¹] | 384 | 134 | 123 | 208 |
| | Total NH₃ [µmol.g ⁻¹] (±15%) | 514 | 281 (th = 257) | 294 (th = 257) | 303 (th = 257) |
| | Expérimental / théorique | - | 1,1 | 1,14 | 1,18 |
| IR | Si-OH-Al [µmol.g _{zéolithe} ⁻¹] (±15%) | 435 | 346 | 335 | 492 |
| | Si-OH-Al exp / Si-OH- Al th | - | 0,80 | 0,77 | 1,13 |
| | BAS [µmol.g _{zéolithe} -1] (±15%) | 353 | 244 | 225 | 335 |
| | BAS exp / BAS th | - | 0,7 | 0,64 | 0,95 |

Tableau 5-1 : Propriétés des matériaux mis en forme avec la zéolithe Z-25 et les liants S1 et S2

| | LAS [µmol.g ⁻¹] (±15%) | 156 | 159 (th = 78) | 102 (th = 78) | 81 (th = 78) |
|------------------------|---|-----|------------------|------------------|--------------|
| | BAS + LAS [µmol.g ⁻¹] (±15%) | 509 | 403 | 327 | 416 |
| Isomérisation m-xylène | activité [mmol.g ⁻¹ .h ⁻ ¹] (±10%) | 49 | 23 | 23 | 37 |

1.1 Evolution des propriétés texturales des matériaux

La démarche du Chapitre 4 (section 1.1) est également employée dans cette section.

1.1.1 Microporosité

Les valeurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 5-1 et les isothermes de physisorption d'azote sont en Annexe 6. La silice S1 est en partie microporeuse, ce qui n'est pas le cas de la silice S2. Pour les Z-25-S1-b/Z-25-S1, il y aura une contribution microporeuse du liant S1. Le volume microporeux pondéré de chaque constituant (50 : 50 pds) est donc de 0,088 mL.g⁻¹ pour les échantillons à base de S1 et de 0,080 mL.g⁻¹ pour celui à base de S2.

Le volume microporeux « expérimental » a été obtenu par physisorption d'azote en utilisant la méthode du t-plot. En comparant les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales, la différence obtenue est contenue dans l'incertitude de mesure et est inférieure à 5%. La mise en forme avec un liant de type silice n'a donc pas d'impact sur le volume microporeux. Aucun phénomène de bouchage des pores de la zéolithe n'a été mis en évidence.

Au niveau de la S_{BET}, la mise en forme n'a pas d'impact notable. Pour le liant S1, la S_{BET} théorique est de 293 m².g⁻¹ (50% de la zéolithe et 50% du liant), pour le S2 elle est de 269 m².g⁻¹. Les valeurs expérimentales sont proches des valeurs théoriques (Tableau 5-1). La surface microporeuse (Sµ) est obtenue en soustrayant la surface externe (S_{ext}) à la S_{BET}.

L'analyse DRX (Figure 5-2) des échantillons est relativement compliquée puisque la contribution de la silice amène une déformation du signal entre 15 et 35° (2 θ). Le diffractogramme théorique calculé (50% de celui de la zéolithe et 50% de celui de S1 seul) est proche des résultats expérimentaux. Il n'y a donc pas de modification de la nature cristalline de la zéolithe, comme observé avec le liant alumine.



Figure 5-2 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons de la série Z-25

1.1.2 Méso – macroporosité

Les volumes mésoporeux et macroporeux sont obtenus à partir de la physisorption d'azote ($V_{méso}$) et de la porosimétrie au mercure ($V_{méso}$ 3,7 - 50 nm et V_{macro}).



Figure 5-3 : Porosimétrie au mercure des échantillons de la série Z-25

La Figure 5-3 présente le volume de mercure injecté en fonction du diamètre médian des pores ainsi que la distribution de tailles des pores (en insert). La distribution de taille de pores est bimodale pour l'échantillon Z-25-S2-b, la première est centrée autour de 6,5 nm et la seconde à 66,5 nm. Les petits pores sont dus au liant seul (Annexe 6).

La différence majeure entre les échantillons Z-25-S1 et Z-25-S1-b se situe au niveau du volume macroporeux ; 0,09 mL.g⁻¹ et 0,31 mL.g⁻¹ respectivement. Les différences observées peuvent être dues aux conditions de la mise en forme (perte au feu des pâtes et pression d'extrusion).

Lors de la mise en forme, le couple développé pendant le malaxage va traduire son efficacité. En augmentant, il va permettre de disperser les agglomérats et le mélange des différentes poudre (puis pâte) sera plus intime. La perte au feu de la pâte va également jouer un rôle puisque plus la pâte sera sèche et plus le couple augmentera. Les pertes au feu (PAF) des pâtes sont différentes pour les deux échantillons : 56% pour l'échantillon Z-25-S1-b et 45% pour l'échantillon Z-25-S1. Les conséquences de cette différence est visible directement sur la Figure 5-4 (b). La pression lors de l'extrusion est également relevée et elle est présentée sur la Figure 5-. Plus la pâte sera sèche et plus la pression augmente.



Figure 5-4 : Evolution de la pression d'extrusion (a) et du couple (courbe bleue) lors du malaxage, la courbe rouge correspond à l'évolution de la température (b) pour les échantillons Z-25-S1-b et Z-25-S1

Sous l'effet de la pression lors de l'extrusion de la pâte, un phénomène d'exsudation est parfois observé. Il s'agit de la phase liquide qui migre vers l'extérieur de la pâte [38]. Il est à l'origine de la formation de « bouchons » de pâte et de blocage de l'extrudeuse. Pour l'éviter, un additif (Methocel, dérivé de la cellulose agissant comme un rétenteur d'eau) est ajouté pendant la mise en forme. Du Methocel a été ajouté pendant le malaxage de l'échantillon Z-25-S1. L'action combinée du Methocel et d'une pâte plus sèche a permis l'augmentation de la pression d'extrusion de l'échantillon Z-25-S1 (multipliée par 3, Figure 5-4 (a)), comme expliqué dans l'étude de Benbow et al. [125]. Lors de l'extrusion de l'échantillon Z-25-S1, la macroporosité a probablement été écrasée.

Pour l'échantillon Z-25-S1, la distribution de taille des pores est monomodale et est centrée autour de 36,5 nm. Pour le Z-25-S1-b, un épaulement vers 26 nm sur le pic centré à 52 nm suggère une première population de mésopores et une autre population de « petits » macropores. L'énergie spécifique importante appliquée durant le malaxage à l'échantillon Z-25-S1 (425 J.g⁻¹, seulement 34 J.g⁻¹ pour

l'échantillon Z-25-S1-b) a permis une meilleure homogénéisation au sein de la pâte et une distribution plus étroite de la taille des pores pour celui-ci.

La Figure 5-5 regroupe les volumes mésoporeux et macroporeux des échantillons mis en forme. Entre les échantillons Z-25-S1-b et Z-25-S1, la différence se situe principalement au niveau du volume macroporeux, abordé précédemment. Leurs volumes mésoporeux sont du même ordre de grandeur. Le volume mésoporeux de l'échantillon Z-25-S2-b est quant à lui plus petit : 0,24 mL.g⁻¹. Le volume mésoporeux dépend de la source de silice utilisée pendant la MEF. Avec la source S1, il est possible de développer un volume mésoporeux plus important qu'avec le S2, à iso-conditions de mise en forme.



Figure 5-5 : Volumes méso- et macroporeux des échantillons issus de la MEF de la zéolithe Z-25 avec silice

Pour évaluer la dispersion de la zéolithe dans le liant, de la microscopie électronique à balayage (MEB) sur section polie d'extrudés mis en forme a été réalisée.



Figure 5-6 : Clichés MEB sur section polie de Z-25-S1-b (A), Z-25-S1 (B) et Z-25-S2-b (C)

Les clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons Z-25-S1-b, Z-25-S1 et Z-25-S2-b ont été regroupés sur la Figure 5-6. Les deux échantillons Z-25-S1-b et Z-25-S1 sont composés d'une matrice silicique (en sombre), de gros agrégats de zéolithes (de 5 à 160 μ m, en clair) et de grains de silice (quelques μ m et 70 μ m). L'échantillon Z-25-S2-b est composé d'une matrice de silice présentant à la fois des micro-grains et un liant englobant les cristaux/amas de zéolithe. La répartition est sensiblement la même que pour les deux échantillons précédents.

La différence majeure entre les échantillons Z-25-S1-b et Z-25-S1 se situe au niveau de la macroporosité (plus importante pour l'échantillon Z-25-S1-b) et est expliquée par un meilleur travail mécanique lors du malaxage et une pression d'extrusion plus importante pour le Z-25-S1. L'effet de l'ajout d'une solution basique lors de la mise en forme avec S1 semble moins impactant que celui du Methocel. Il faudrait préparer un échantillon Z-25-S1-b avec ajout de Methocel pour comparer. Le Z-25-S1 sans Methocel est difficile à préparer car le phénomène d'exsudation est inévitable et ne permet pas d'obtenir des extrudés avec une tenue mécanique suffisante. Contrairement aux échantillons mis en forme avec de la boehmite (ou de la boehmite pré-calcinée), aucune perte de volume microporeux n'a été mise en évidence. Dans notre étude, le bouchage partiel de la microporosité est alors dépendant de la nature du liant et des conditions opératoires. De plus, le volume mésoporeux est également dépendant du type de silice.

1.2 Nature et environnement des sites acides

1.2.1 Etat de coordination des Al

Les conditions d'analyse et les différents états de coordination de l'Al ont été détaillés dans le Chapitre 2.

Les liants S1 et S2 ne contenant pas d'Al, les signaux visibles sur les spectres RMN MAS ²⁷Al des échantillons Z-25-S2-b, Z-25-S1-b et Z-25-S1 de la Figure 5-7 sont exclusivement dus à des aluminiums issus de la zéolithe Z-25. Les trois spectres sont comparables, ils présentent tous deux signaux : le premier centré à 55 ppm et le deuxième très fin à 0 ppm. Le premier signal, autour de 55 ppm, correspond aux Al tétraédriques de la zéolithe [53, 76]. Le deuxième pic à 0 ppm est attribué d'Al^{VI} extra-réseau. Ce signal très fin est caractéristique d'espèces Al^{VI} ioniques, complexées ou mobiles [126, 127] et n'est pas présent sur le spectre RMN MAS ²⁷Al de la zéolithe seule (Chapitre 3, section 1.2.2).



Figure 5-7 : Spectres RMN MAS ²⁷Al des Z-25-S2-b, Z-25-S1-b et Z-25-S1, non corrigés par la masse et avec un nombre de scans différent

Les proportions Al^{IV} sont reportées dans le Tableau 5-. Elles sont toutes du même ordre de grandeur pour les trois échantillons : environ 90 – 95 % d'Al tétraédriques et 5 – 10% d'Al octaédriques et correspondent aux propriétés de la zéolithe seule.

1.2.2 Nature des hydroxyles

La nature et l'environnement des hydroxyles des échantillons MEF ont été déterminés en utilisant l'analyse de la zone hydroxyle des spectres IR (Chapitre 3, section 1.2.3.1).

Comme cela a été présenté dans le Chapitre 3 section 1.2.3.1, trois contributions sont généralement attribuées pour une zéolithe ZSM-5 : à 3610 cm⁻¹ pour les sites pontés (Si-OH-Al), entre 3690 et 3660

cm⁻¹ pour des Al-OH (aluminium extra-réseau ou aluminols) et entre 3745 et 3720 cm⁻¹ pour les silanols (Si-OH, externes ou internes) [51]. Différents silanols sont présents sur le liant seul : géminaux, terminaux, isolés ou en liaison hydrogène, comme présentés dans la littérature [128]. Pour les liants S1 et S2, trois contributions ont été trouvées : à 3745 cm⁻¹, 3740 cm⁻¹ et 3680 cm⁻¹ (Annexe 4), conformément aux observations généralement faites dans la littérature pour la silice [128]. La Figure 5-8 (a) présente les spectres IR de la Z-25 (ramenée à 50%), de l'échantillon Z-25-S1-b, du liant seul L-S1-b et la différence entre le Z-25-S1-b et la zéolithe ramené à 50%. Sur le spectre de différence, une légère baisse du signal à 3610 cm⁻¹ est observée. Cela signifie que des sites pontés ont été consommés pendant la MEF. Sur la Figure 5-8 (b), la même méthode a été utilisée pour l'échantillon Z-25-S2-b. La conclusion est opposée, une légère augmentation de la quantité de sites pontés est observée. Les effets de la MEF sont donc différents en fonction du type de silice. Dans les deux cas, on peut néanmoins remarquer une augmentation du massif des silanols après mise en forme. Il est cependant difficile de dire si cette augmentation est relative à la zéolithe ou à la dispersion du liant silice.



Figure 5-8 : (a) : Spectres IR de : Z-25 (noir, normalisé à 0,5 g), Z-25-S1-b (rouge, normalisé à 1 g), L-S1-b (bleu normalisé à 0,5 g) et la différence entre les spectres de Z-25-S1-b et ½ Z-25 (vert), (b) Spectres IR de : Z-25 (noir, normalisé à 0,5 g), Z-25-S2-b (rouge, normalisé à 1 g), L-S2-b (bleu normalisé à 0,5 g) et la différence entre les spectres de Z-25-S2-b et ½ Z-25 (vert)

La méthode d'analyse de la zone des hydroxyles des échantillons a été développée dans le Chapitre 4, section 1.2.2.1. La déconvolution du spectre IR de l'échantillon Z-25-S1-b est présentée sur la Figure 5-9. La même stratégie que pour la Chapitre 4 sera utilisée pour comparer les échantillons mis en forme entre eux, passant par la quantification de la contribution à 3610 cm⁻¹.



Figure 5-9 : Déconvolution du spectre IR sur la zone des hydroxyles de l'échantillon Z-25-S1-b

La concentration en sites pontés est exprimée en μ mol.g_{zéolithe}-¹ grâce au coefficient d'extinction molaire de Nesterenko et al [58]. Les concentrations en Si-OH-Al sont présentées sur la Figure 5-10 pour la Z-25 et pour les échantillons mis en forme avec les deux sources de silice. La Z-25 a une concentration en sites pontés de 435 μ mol.g⁻¹ et elle correspond à celle attendue pour les échantillons Z-25-S1-b, Z-25-S1 et Z-25-S2-b (ramenée par gramme de zéolithe). En effet, cette contribution n'est due qu'à la zéolithe. Une baisse de la quantité de sites pontés est significative pour les échantillons Z-25-S1-b et Z-25-S1. Cela est en accord avec les observations faites sur la Figure 5-8 (a). Elle pourrait être due à un échange ionique entre des cations Na de la silice et des protons de la zéolithe [129, 130]. En effet, la silice S1 contient environ 4750 ppm de sodium. Cette hypothèse sera développée ultérieurement dans la section 1.5. Cet effet ne concerne pas l'échantillon Z-25-S2-b. La concentration en sodium de la silice S2 est moindre, environ 900 ppm (soit 5 fois moins de sodium que dans S1). Pour l'échantillon Z-25-S2-b, la quantité de pontés augmente en tendance (également en accord avec les observations de la Figure 5-8 (b)).



Figure 5-10 : Concentrations en sites pontés de la Z-25 et des échantillons mis en forme avec les liants silices

Ce phénomène pourrait être expliqué par une réaction entre des monomères de silice, dispersé par la base lors de la MEF, et des Al de la zéolithe qui ne sont pas dans une position régulière de réseau, par exemple au voisinage de défauts dans le solide ou au voisinage de la surface externe (Figure 5-11).



Figure 5-11 : Formation d'un site ponté à partir de monomère de silice et d'Al de la zéolithe au voisinage d'un défaut de structure

Ces concentrations seront à comparer avec celles des BAS obtenues à partir de l'adsorption et la thermodésorption de pyridine.

1.3 Quantification des sites acides

La quantification des sites acides a été réalisée par l'adsorption de molécules sondes, par TPD d'ammoniac puis par adsorption de pyridine suivie par FTIR (Chapitre 2, section 2.2.3).

1.3.1 Acidité globale

Les profils de TPD NH₃ de la zéolithe Z-25 et des échantillons mis en forme sont présentés sur la Figure 5-12. Les profils de TPD NH₃ des S1 et S2 ne sont pas dissociables du bruit, ces liants ne présentent aucune acidité. Le profil théorique (50% de la concentration en sites acides de la zéolithe) est présenté en pointillé sur la Figure 5-12 et est identique pour tous les échantillons réalisés à base de silice.



Figure 5-12 : TPD NH₃ pour la Z-25 et les échantillons mis en forme avec les liants silices

D'après la Figure 5-12, les profils des échantillons mis en forme présentent tous deux pics : un à faible température centré autour de 250°C attribué à une acidité faible et un deuxième pic centré autour de 400 (MEF avec liant S1) et 450°C (MEF avec liant S2) attribué à une acidité forte [49]. Les échantillons Z-25-S1-b et Z-25-S1 ont des profils similaires mais différents du profil théorique notamment sur le deuxième pic. La température de désorption du deuxième pic est plus faible de 40°C par rapport à la théorie. Cela signifie que les sites acides sont moins forts qu'attendu. Le comportement de l'échantillon Z-25-S2-b est conforme à celui attendu pour un mélange mécanique de Z-25 et L-S2-b.

Les concentrations en sites acides ont été obtenues après déconvolution des profils présentés sur la Figure 5-12 et sont regroupées dans le Tableau 5-1. Les liants seuls n'étant pas acides, la valeur théorique correspond à 50% de la concentration globale en sites acides de la Z-25 (257 μ mol.g⁻¹). L'échantillon Z-25-S2-b a une concentration en sites acides légèrement supérieure à celle attendu (+18%, incertitude de la mesure autour de 15%). Les concentrations des sites acides dans les échantillons Z-25-S1-b et Z-25-S1 sont similaires (résultat attendu puisque leur profil est identique) et proches de la valeur théorique attendu. La répartition entre le pic 1 et le pic 2 est différente de celle de la zéolithe de départ où 75% des sites correspondent à des sites forts. Cela n'est pas le cas pour les Z-25-S1-b et Z-25-S1. La concentration en sites acides du second pic correspond à 40 - 50% de la concentration totale. Il semblerait que l'échange Na⁺/H⁺ touche les sites acides les plus forts.

1.3.2 Acidité de Brønsted et de Lewis

Avant de s'intéresser aux échantillons MEF, il est important de noter que les liants seuls (L-S-1-b, L-S1 et L-S2-b) ne présentent pas d'acidité de Brønsted, ni de Lewis. La seule acidité présente dans les matériaux sera liée à celle de la zéolithe de départ (Z-25).

La concentration en sites de Brønsted a été obtenue par la méthode décrite dans le Chapitre 2.

La pyridine sonde tous les sites pontés présents dans l'échantillon Z-25-S1-b. La Figure 5-13 montre le spectre activé de l'échantillon Z-25-S1-b et celui après contact avec la pyridine à température ambiante. Le signal à 3610 cm⁻¹ disparaît ce qui signifie que tous les sites pontés sont perturbés par la pyridine. Ceci est vrai également pour les échantillons Z-25-S1 et Z-25-S2-b. L'apparition du massif à 3100 cm⁻¹ correspond aux modes de vibration CH de la pyridine et NH de l'ion pyridinium [99]. On peut remarquer qu'une partie des silanols ne sont pas perturbés par l'introduction en excès de la pyridine. Ces silanols internes ne sont probablement pas accessibles.



Figure 5-13 : Spectres IR activé (450°C) et contact de la pyridine (Tamb) de l'échantillon Z-25-S1-b

La concentration en sites de Brønsted a été obtenue par la méthode décrite dans le Chapitre 2. Les sites acides de Brønsted provenant exclusivement de la zéolithe Z-25, la concentration en BAS_{th} est égale à $353 \mu mol.g_{zéolithe}$ ⁻¹. Les concentrations en BAS des échantillons mis en forme avec la silice sont présentées sur la Figure 5-14.



Figure 5-14 : Concentrations en BAS des échantillons Z-25-S1, Z-25-S1-b et Z-25-S2-b

Elles sont de 244 μ mol.g_{zéolithe}⁻¹, 225 μ mol.g_{zéolithe}⁻¹ et 335 μ mol.g_{zéolithe}⁻¹ pour respectivement le Z-25-S1-b, Z-25-S1 et Z-25-S2-b (Tableau 5-1). En ce qui concerne la mise en forme avec le liant L-S2-b (avec une concentration en sodium inférieure au liant S1), une augmentation en sites pontés Si-OH-A1 est observée, sans perte d'acidité BAS. Les sites pontés créés sont probablement trop faibles pour protoner la pyridine ou inaccessibles.

La baisse de concentration en BAS pour les échantillons mis en forme avec la silice S1 est de 30 à 35%. Cette baisse de BAS est en accord en tendance avec les observations faites dans la section 1.2.2 (diminution de la concentration en Si-OH-Al) qui suggère un échange ionique entre les cations Na⁺ du liant et les protons de la zéolithe, cependant la diminution en Si-OH-Al après la MEF avec L-S1-b est plus faible que celle vue pour la concentration en BAS. Pour l'échantillon Z-25-S2-b, la concentration en BAS est légèrement inférieure à la valeur attendue, 335 μ mol.g_{zéolithe}⁻¹ pour 353 μ mol.g_{zéolithe}⁻¹, la différence est contenue dans l'erreur de la mesure. Les sites pontés créés pendant la MEF et observés sur la Figure 5- (b) ne se sont pas traduits par une augmentation en BAS. Il s'agit probablement de sites faibles.

La quantité de LAS (déterminée en utilisant la méthode décrite dans le Chapitre 2, section 2.2.3) pour les échantillons Z-25-S1-b, Z-25-S1 et Z-25-S2-b correspond à 50% de celle de la zéolithe Z-25 car les LAS ne proviennent que de la zéolithe. Elle est de 78 µmol.g⁻¹. Les échantillons Z-25-S1 et Z-25-S2-b ont une concentration en LAS équivalente à la théorie (Figure 5-15). La quantité de LAS de l'échantillon Z-25-S1-b est deux fois plus importante que la théorie. Cette augmentation de LAS pourrait être en lien avec l'apparition du pic fin à 0 ppm en RMN MAS ²⁷Al (Figure 5-7). Aussi, l'adsorption de pyridine sur des cations en position d'échange dans des structures zéolithiques peut conduire à des contributions spectrales entre 1438 et 1452 cm⁻¹ qui recouvrent celles d'espèces Al à caractère Lewis [131]. Cependant, elle devrait également être visible pour l'échantillon Z-25-S1.



Figure 5-15 : Concentrations en LAS de la série Z-25 avec les liants S1 et S2

La Figure 5-16 montre qu'il existe un biais entre les échantillons MEF et la zéolithe parent : une partie des OH créés ne conduisent pas à la formation d'ion PyH⁺.



Figure 5-16 : Corrélation entre quantités de BAS et de Si-OH-Al de la série Z-25, la quantité de BAS est déterminée par IR pyridine et la quantité de Si-OH-Al est déterminée par analyse directe de la bande à 3609 cm⁻¹ sur le spectre IR activé des échantillons

L'effet de la teneur en cations Na⁺ est sensible avec l'utilisation de la silice S1 qui en contient 4750 ppm et de manière plus faible pour S2. Elle a un fort impact sur la quantité de BAS présents après la mise en forme.

La Figure 5-17 illustre le phénomène d'échange ionique suspecté pour l'échantillon Z-25-S1-b. La silice S1 contient 4750 ppm de Na ce qui correspond à une concentration en cations sodium de 207 μ mol.g_{S1}⁻¹ ([Na⁺]) et l'échantillon Z-25-S1-b contient théoriquement 353 μ mol.g_{zéolithe}⁻¹ de BAS (BAS_{th}). Si tous les cations sodium du liant sont supposés mobiles et capables de s'échanger avec les protons acides de la zéolithe, la concentration en sites acides de l'échantillon devrait être de 146 μ mol.g_{zéolithe}⁻¹ ([BAS_{th}] – [Na⁺] = [BAS_{échange total}], Figure 5-17). Or, la concentration en BAS expérimentale est de 244 μ mol.g_{zéolithe}⁻¹ (BAS_{exp}, Tableau 5-1). La concentration BAS_{exp} est supérieure à la concentration BAS_{échange total}. L'échange ionique n'est donc pas total entre les cations sodium et les protons des sites acides. Le taux d'échange est d'environ 53% ([BAS_{th} – BAS_{exp}]/[Na⁺]). Une partie du sodium reste sur le liant silice.



BAS_{échange total} / BAS_{exp} = 0,60 → échange ionique partiel



Ce taux d'échange ne prend pas en considération la répartition de l'échange des protons avec les cations Na au sein du cristal de zéolithe (en croûte, près de la surface ou de manière homogène).

Cette hypothèse d'échange ionique entre les cations Na du liant et les protons de la zéolithe est renforcée par l'absence de baisse de BAS pour le Z-25-S2-b. Le liant S2 ne contenant qu'environ 900 ppm de cations Na, cela correspond à une concentration de 39 μ mol.g_{S2}⁻¹ [Na⁺]. En reprenant le raisonnement précédent (Figure 5-) et 53% de taux d'échange (hypothèse reprise pour la silice S2), cela équivaudrait à 332 μ mol.g_{zéolithe}⁻¹ pour les BAS_{échange 53%}. La concentration en BAS_{exp} est de 335 μ mol.g_{zéolithe}⁻¹. La différence observée confirme la tendance à la baisse mais reste dans l'incertitude de la mesure (±15%). Pour une hypothèse où le taux d'échange est de 100%, la différence serait également dans l'incertitude de la mesure.

Deux scénarios peuvent être envisagés pour le Z-25-S1-b au niveau de l'échange ionique entre les cations Na et les protons de la zéolithe (Figure 5-18). Dans les deux cas, l'aluminium est supposée réparti de manière homogène dans le cristal et la géométrie parallélépipédique a été choisie pour représenter le cristal de zéolithe.

Le scénario 1 considère que les cations sodium s'échangent avec tous les protons acides qu'ils rencontrent pour former une épaisseur n du cristal où il n'y a plus de BAS. A partir de la perte en BAS, il est possible d'estimer l'épaisseur de cette couche en faisant l'hypothèse que la perte de BAS est uniquement due à l'empoisonnement par le sodium. Sur la base d'un modèle géométrique parallélépipédique du cristal de zéolithe, cette épaisseur est de 4 nm (calcul détaillé dans l'Annexe 3).

Le deuxième scénario considère que les cations sodium s'échangent de manière homogène dans tout le cristal, à hauteur de 30% de perte en BAS.



Figure 5-18 : Scénarios extrêmes pour l'échange ionique entre la zéolithe Z-25 et le liant S1

Pour conclure sur la quantification des propriétés acides des échantillons mis en forme avec les deux types de silice, les deux techniques employées (TPD NH₃ et IR pyridine) ont permis de faire l'hypothèse

d'une migration de sodium du liant S1 vers la zéolithe avec un échange ionique Na⁺/H⁺. La forte teneur en cations sodium de la silice S1 a un fort impact sur les BAS car les propriétés acides ont diminué d'environ 30%. La teneur en cations sodium est donc un facteur important à prendre en considération pour la mise en œuvre de catalyseurs zéolithiques.

1.4 Evaluation des performances catalytiques par isomérisation du m-xylène

Les performances catalytiques des catalyseurs ont été évaluées en utilisant la réaction monofonctionnelle acide d'isomérisation du m-xylène. Le protocole suivi est le même que pour les zéolithes seules et est décrit dans le Chapitre 2, section 3.1.1. Les liants seuls ont été testés et leur activité catalytique est nulle.

Après des tests de répétabilité, l'erreur relative du test est estimée à 10% (Chapitre 3, section 3.1.1). La Figure 5-19 regroupe les activités en isomérisation du m-xylène pour la zéolithe Z-25 et les échantillons mis en forme avec la silice. L'activité catalytique des échantillons Z-25-S1-b et Z-25-S1 est identique et est de 23 mmol.g_{zéolithe}-¹.h⁻¹. Cela représente une baisse d'activité de 50% par rapport à la zéolithe seule. La perte d'acidité en BAS observée dans la section précédente est de 30% pour ces échantillons compte tenu de l'effet du sodium. L'impact de la MEF semble donc plus important pour les propriétés acides.



Figure 5-19 : Activité catalytique en isomérisation du m-xylène des échantillons de la série Z-25

En supposant une distribution homogène du sodium dans l'échantillon Z-25-S1-b (scénario 2, Figure 5-17) et une contribution du volume total du cristal de zéolithe, la différence entre les propriétés acides et catalytiques ne peut être expliquée que par un empoisonnement sélectif des BAS participant à la réaction. Le scénario 1 (Figure 5-17) semble plus plausible. En considérant que :

- i) la répartition des Al est homogène dans tout le cristal (acceptable d'après les analyses XPS de la Z-25),
- ii) la pyridine sonde le cristal entier de zéolithe (mis en évidence sur la Figure 5-) avec une répartition homogène des BAS,
- iii) l'échange au sodium se fait préférablement sur une épaisseur de cristal proche de la surface externe (scénario 1 de la Figure 5-17)

Il est possible d'expliquer les différences entre les propriétés acides et catalytiques si l'isomérisation du m-xylène se produit sur une épaisseur « active » du cristal, différente de celle de l'échange avec le sodium.

La réaction d'isomérisation du m-xylène réalisée operando sur la zéolithe seule, Z-25, (Chapitre 3, section 1.5) a permis d'établir un modèle selon lequel la réaction se produisait sur une profondeur de pénétration de 9 nm, 35% du volume total du cristal ne contribue pas à la réaction. Si l'échange au sodium se fait en surface préférablement, alors l'épaisseur de cristal contaminée est de 4 nm. Cela réduit donc l'épaisseur active du cristal de zéolithe à 5 nm et à un volume de cristal ne contribuant pas à la réaction de 65% pour l'échantillon Z-25-S1-b. Compte tenu des incertitudes sur les mesures de pénétration du m-xylène et de l'épaisseur de la couche d'empoisonnement au sodium, ce résultat semble cohérent avec la perte d'activité (les calculs sont disponibles dans l'Annexe 3). La représentation du phénomène de contamination par le Na est présentée sur la Figure 5-20.



Figure 5-20 : Pénétration du m-xylène dans la Z-25 et scénario 1 pour la contamination au Na

L'activité catalytique de l'échantillon Z-25-S2-b est inférieure de 24% à celle de la Z-25. L'impact du sodium est pourtant limité sur les propriétés acides (-5% sur les BAS, section précédente). Le fait que l'effet soit plus fort en catalyse qu'en acidité avec le liant S2 conforte également le modèle de la Figure 5-20 relatif à un échange en croute du sodium, impactant plus quantitativement le volume active en catalyse que le volume (total) sondé par la pyridine. En faisant le calcul inverse à celui fait pour le liant S1, l'épaisseur de sodium nécessaire à la baisse de 24% de l'activité correspond à 1,5 nm en termes de

profondeur contaminée par le sodium pour S2, soit à une perte en BAS de 14%. Cette baisse est dans l'incertitude de la mesure pour l'IR pyridine.

Sur la Figure 5-21, la corrélation entre l'activité catalytique et la quantité de BAS est claire : plus les échantillons ont de BAS, plus l'activité catalytique augmente. Cela avait déjà été mis en évidence dans le Chapitre 4 avec les matériaux zéolithe – alumine. Cependant, tous les points des matériaux mis en forme avec de la silice se retrouvent sous la courbe de la zéolithe mère, cela traduit un effet de la MEF plus fort sur l'activité catalytique que sur la mesure de BAS. Cela est cohérent avec d'une part une couche active du cristal en isomérisation du m-xylène et d'autre part un échange au sodium préférentiel sur une couche de surface.



Figure 5-21 : Corrélation entre l'activité catalytique et la concentration en BAS

Pour conclure sur les propriétés catalytiques des matériaux mis en forme avec de la silice, la teneur en sodium du liant est un élément déterminant puisqu'il agit comme poison sur les BAS. Les échantillons Z-25-S1-b et Z-25-S1 ont un comportement similaire et perdent environ 50% de leur activité. Le modèle proposé combinant l'épaisseur de cristal contaminée par le sodium et la profondeur de pénétration du m-xylène (issue du Chapitre 3) suppose que seule une faible épaisseur du cristal serait réellement active pour la réaction catalytique (environ 5 nm). Dans la section 1.5, la réversibilité de l'échange au sodium sera étudiée sur le Z-25-S1-b par échange ionique après mise en forme et par lavage du liant avant mise en forme.

1.5 Effet du Na sur les propriétés acides et catalytiques- élimination du sodium avant MEF et réversibilité de l'échange ionique

Dans cette partie, deux stratégies vont être suivies pour évaluer l'élimination du sodium présent dans le liant et réversibilité de l'échange ionique qui se produit pendant la mise en forme entre les protons acides de la zéolithe et les cations sodium du liant (Figure 5-22).



Figure 5-22 : Stratégies pour éliminer/échanger le sodium pendant la MEF : 1) lavage du liant S1 avant MEF, 2) échange ionique après MEF

La première stratégie consiste à éliminer le sodium du liant avant l'étape de mise en forme. Pour cela, la silice S1 a subi un lavage à l'acide (HNO₃, 1M, à température ambiante). Ce lavage a été répété 5 fois avec un rapport volume de solution sur masse de solide (V/m) égal à 10. Le mélange est laissé à barboter pendant 15 min puis centrifugé. Après les 5 lavages acides, le pH des solutions issues de la centrifugation est redescendu à pH = 7 avec des lavages successifs à l'eau permutée avec, entre chaque, une étape centrifugation. Le gâteau (pâte humide de liant S1) est ensuite séché une nuit à l'étuve à 100°C. Après les lavages à l'acide, la quantité de sodium résiduelle est de 73 ppm. Il reste donc environ 1% de la quantité de sodium initiale (4750 ppm). Cette méthode est donc efficace pour éliminer le sodium avant MEF. Une mise en forme a été réalisée dans les mêmes conditions que le Z-25-S1-b pour obtenir la version lavée, sans cations sodium, appelée Z-25-S1-w-b.

La seconde méthode va tester la réversibilité de l'échange ionique Na⁺/H⁺ car elle est réalisée après la mise en forme et la calcination de l'échantillon. Les extrudés de Z-25-S1-b-ex sont mis dans un ballon avec une solution 1M de nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) avec un rapport volume solution/masse d'extrudés = 10. Le ballon est ensuite monté sous reflux à 80°C pendant 2h avec une légère agitation. Cette opération est réalisée 3 fois avec un lavage à l'eau permutée des extrudés. L'agitation ayant détruit une partie des extrudés, une étape de centrifugation a été rajoutée pour récupérer la partie en poudre. Après les 3 échanges ioniques (sans calcination intermédiaire), les extrudés sont lavés à l'eau et ensuite mis à sécher à l'étuve à 100°C pendant une nuit. Ils subissent ensuite une calcination à 600°C pendant

2h pour obtenir la forme protonique de la zéolithe. L'échantillon est nommé Z-25-S1-b-ex. Contrairement à l'étape précédente, les extrudés ont subi une détérioration pendant les échanges ioniques et ont perdu en résistance mécanique mais aucune perte de volume microporeux n'a été observée après cette étape.

Le Tableau 5-2 regroupe les propriétés acides et catalytiques des matériaux après lavages à l'acide du liant et après échange ionique (post MEF). Pour le Z-25-S1-w-b, la quantité de BAS obtenue par IR pyridine se rapproche de la valeur théorique. Il en est de même pour l'activité catalytique (Figure 5-). Les propriétés acides et catalytiques de la zéolithe ont été retrouvées. De plus, le volume microporeux n'a pas été affecté par la MEF (0,089 mL.g⁻¹ pour 0,088 mL.g⁻¹).

Tableau 5-2 : Vµ, BAS et activité catalytique avant / après lavages du liant et avant/après échange ionique

| | Z-25 | Z-25-S1-b | Z-25-S1-w-b | Z-25-S1-b-ex | Z-25-S2-b |
|---|-------|-----------|-------------|--------------|-----------|
| Vμ (mL.g ⁻¹) | 0,156 | 0,085 | 0,089 | 0,084 | 0,077 |
| BAS [µmol.gzéolithe ⁻¹] | 353 | 244 | 296 | 414 | 335 |
| Activité [mmol.g _{zéolithe} ⁻¹ .h ⁻¹] | 49 | 24 | 46 | 46 | 37 |

En isomérisation du m-xylène, les performances catalytiques sont proches de celles de la zéolithe de départ (Figure 5-23) pour les deux échantillons. Les échanges ioniques sont donc efficaces pour éliminer le sodium après mise en forme même si les extrudés ont été détériorés pendant l'expérience. L'échange ionique est donc réversible comme précisé dans l'étude de Beyer et al [132].



Figure 5-23 : Activité catalytique des matériaux Z-25-S1-w-b et Z-25-S1-b-ex comparée aux Z-25, Z-25-S1-b et Z-25-S1-b et

Pour conclure sur les effets du liant de type silice sur la mise en forme d'une ZSM-5 de rapport Si/Al = 25, l'ajout de la base pendant la MEF a un rôle mineur sur les propriétés acides et catalytiques. Contrairement aux mises en forme réalisées avec de l'alumine dans le chapitre précédent, aucune baisse de volume microporeux n'a été observée pour les deux types de silice. La différence majeure des deux silices S1 et S2 concerne leur teneur en cations sodium, et a un rôle majeur sur les propriétés acides et catalytiques du matériau. L'échange ionique entre les cations Na⁺ et les protons acides de la zéolithe a été mis en évidence et entraîne une diminution de la concentration en BAS et de l'activité catalytique. Un modèle géométrique est proposé, basé sur une géométrie parallélépipédique du cristal de Z-25 où seul un faible volume du cristal contribue à la réaction catalytique (sur une profondeur d'environ 5 nm, Chapitre 3). Ce modèle permet d'expliquer la perte d'activité plus importante que celle de l'acidité. Ce fonctionnement a été confirmé en réalisant des rétro-échanges Na⁺/H⁺ qui permettent une restauration de l'acidité et de l'activité.

Dans la section suivante, la Z-22 sera étudiée pour évaluer l'impact du liant silice sur des grands cristaux de zéolithe.

2 Effets de la taille des cristaux de zéolithe ZSM-5 sur les MEF

Cette seconde partie va s'intéresser à l'impact de la taille du cristal de zéolithe sur les propriétés des matériaux mis en forme avec de la silice. Les propriétés des matériaux mis en forme avec la Z-22, largement décrite dans le Chapitre 3, seront comparées à celles obtenues pour les matériaux mis en forme avec des petits cristaux de zéolithes. Le Tableau 5-3 regroupe les propriétés des matériaux mis en forme dans cette section.

| Tableau 5-3 : Propriétés texturales, acides et catalytiqu | es des matériaux mis en forme avec la Z-22 et les liants S1 et |
|---|--|
|---|--|

S2

| Techniques | Informations | Z-22 | Z-22-S1-b | Z-22-S2-b |
|---|---|-------------|-----------------------|-----------------------|
| МЕВ | Taille des cristaux [nm] | 2 – 3 μm | - | - |
| Physisorption N ₂ et porosimétrie au Hg | Vμ [mL.g ⁻¹] (±7%) 0,171 | | 0,093 (th = 0,093) | 0,086 (th = 0,086) |
| | V _{méso} [mL.g-1] (±5%) | 0,03 | 0,57 | 0,24 |
| | V _{macro} [mL.g-1] (±10%) | 0 | 0,01 | 0,33 |
| | S _{BET} [m ² .g ⁻¹] | 410 | 297 (th = 291) | 269 (th = 269) |

| | (±10%) | | | |
|--------------------------|--|------------------------|----------------|----------------|
| | S _{ext} [m ² .g ⁻¹] (±10%) | 13 77 | | 77 |
| | Sμ [m².g ⁻¹] (±10%) | 397 | 220 (th = 216) | 192 (th = 201) |
| RMN MAS ²⁷ Al | AI ^{IV} | 95 | 88 | - |
| TPD-MS NH₃ | Pic 1 133 [μmol.g ⁻¹] | | 184 | 135 |
| | Pic 2 [μmol.g ⁻¹] | 527 | 267 | 365 |
| | Total NH ₃ [μmol.g ⁻¹] (±15%) 660 | | 451 (th = 330) | 500 (th 330) |
| | Expérimental / théorique | tal / théorique - 1,36 | | 1,52 |
| IR | Si-OH-Al [µmol.g _{zéolithe} -1] (±15%) | 764 | 857 867 | |
| | Si-OH-Al exp / Si-OH-Al th - 1,27 | | 1,27 | 1,28 |
| | BAS [µmol.g _{zéolithe} ⁻¹] (±15%) | 676 | 571 | 761 |
| | BAS exp / BAS th | - | 0,85 | 1,13 |
| | LAS [µmol.g ⁻¹] (±15%) | 81 | 75 (th = 41) | 47 (th = 41) |
| | BAS + LAS [μmol.g ⁻¹] (±15%) 757 646 | | 808 | |
| Isomérisation m-xylène | activité [mmol.g g _{zéolithe} ⁻¹ .h ⁻ ¹] (±10%) | 26,7 | 9,8 | 17,5 |

2.1 Comparaison des effets sur les propriétés texturales

Les propriétés texturales des échantillons Z-22-S1-b et Z-22-S2-b ont été déterminées par physisorption d'azote et porosimétrie au mercure. Les isothermes de physisorption d'azote sont présentées en Annexe 6. L'isotherme N₂ de la Z-22 est caractéristique d'un matériau purement microporeux (type I) alors que celles des échantillons MEF sont typiques de matériaux micro-mésoporeux (type IV). Le Tableau 5-3 regroupe toutes les propriétés texturales des matériaux.

La Figure 5-24 présente le pourcentage de volume microporeux des matériaux par rapport à la théorie et les volumes méso et macroporeux. Le Vµ théorique de l'échantillon Z-22-S1-b est de 0,093 mL.g⁻¹, il prend en compte la microporosité de la silice S1 et celui du Z-22-S2-b est de 0,086 mL.g⁻¹. Dans les deux cas, aucune baisse de volume microporeux n'a été observée après MEF. Ce résultat avait également été noté dans la section précédente pour les mises en forme avec des petits cristaux de zéolithe.



Figure 5-24 : Propriétés texturales de la série Z-22

Le volume mésoporeux est aussi différent entre le Z-22-S1-b et le Z-22-S2-b, respectivement 0,57 mL.g⁻¹ et 0,24 mL.g⁻¹. Ce résultat a également été observé précédemment et il est ici dans les mêmes proportions. En effet, en tenant compte de la mésoporosité intercristalline de la Z-25, absente pour la Z-22, la différence de volume mésoporeux est identique pour les échantillons mis en forme avec des grands et petits cristaux de zéolithe. Il est donc dépendant de la nature de la silice mais si les petits cristaux de zéolithes se dispersent pendant la MEF, la mésoporosité intercristalline associée va disparaître. Cela a été vérifié en réalisant des mises en forme des liants seuls : le volume mésoporeux du L-S1-b est de 0,704 mL.g⁻¹ contre 0,290 mL.g⁻¹ pour le L-S2-b.

Le volume macroporeux est supérieur pour le Z-22-S1-b par rapport au Z-22-S2-b, 0,40 mL.g⁻¹ et 0,22 mL.g⁻¹ respectivement. Cette tendance avait été également observée pour les échantillons à base de petits cristaux mais pour des valeurs de volumes macroporeux plus petits. Une partie de la macroporosité provient également du L-S1-b (0,20 mL.g⁻¹) et est absente pour le L-S2-b. Cela suggère que 0,20 mL.g⁻¹ de macroporosité est créée pendant la MEF due probablement à des assemblages de grains de silice et d'amas compacts de zéolithe.

Pour confirmer l'hypothèse de la section 1.1.3 sur le rôle du travail mécanique et de la pression d'extrusion sur le volume macroporeux, l'expérience a été reproduite pour la Z-22. La pression d'extrusion et l'énergie spécifique sont du même ordre de grandeur (Figure 5-25). Le volume macroporeux de ces deux échantillons est respectivement 0,44 mL.g⁻¹ et 0,45 mL.g⁻¹ pour le Z-22-S1-b et Z-22-S1. L'hypothèse est donc vérifiée.



Figure 5-25 : Pression d'extrusion et énergie de malaxage des échantillons Z-22-S1-b et Z-22-S1

La mise en forme ne semble pas avoir d'impact sur la S_{BET} . Les valeurs expérimentales correspondent aux valeurs théoriques (Tableau 5-3). Il en est de même pour les Sµ. Cela conforte l'hypothèse d'un léger bouchage de pores pour les matériaux préparés avec alumine où la Sµ était en tendance inférieure à la valeur théorique.

Les clichés MEB de l'échantillon Z-22-S1-b et Z-22-S2-b sont présentés sur la Figure 5-26 (A). L'échantillon Z-22-S1-b est composé d'une matrice de silice où se retrouve des cristaux de zéolithe sous la forme de bâtonnets (couffins coupés par la coupe en section polie) de 100 nm à 2,5 μ m. Les cristaux ont tendance à former des amas de cristaux d'une taille comprise entre 0,5 et 15 μ m. Les cristaux de zéolithe apparaissent en blanc sur les clichés. Des grains de silice apparaissent également sur les clichés en gris clair. Ils mesurent de quelques μ m à 100 μ m pour certains. Les clichés MEB de l'échantillon Z-22-S2-b sont présentés sur la Figure 5-26 (B). Les extrudés sont constitués d'une matrice silicique apparaissant en gris et de cristaux de zéolithe en blanc/gris clair. La silice se présente sous la forme de grains agglomérés entre eux de manière aérée. Deux types de grains de silice apparaissent : des grains dont la taille est comprise entre 20 et 10 nm et d'autres plus grands (50 à 150 nm). Les cristaux de zéolithe sont répartis de manière homogène dans le liant.



Figure 5-26 : Clichés de MEB Z-22-S1-b (A) et Z-25-S2-b (B)

Pour conclure sur les propriétés texturales de la Z-22 mise en forme avec de la silice, les effets observés sont identiques à la section précédente. Aucun bouchage de la microporosité n'a été mis en évidence et les volumes méso et macroporeux dépendent de la nature de la silice utilisée pendant la MEF. Ces phénomènes semblent donc indépendants de la taille des cristaux de zéolithe.

2.2 Nature et environnement des sites acides

La Figure 5-27 (a) présente les spectres IR de la Z-22 (ramenée à 50%), de l'échantillon Z-22-S1-b, du liant seul L-S1-b et la différence entre le Z-22-S1-b et le liant ramené à 50%. La même stratégie que dans la section 1.2.1 a été employée. Les contributions entre 3660 et 3745 cm⁻¹ sont principalement dues au liant S1 avec les différents groupements silanols (faible concentration en silanols pour la zéolithe Z-22). La contribution majoritaire de la zéolithe correspond aux sites pontés à 3610 cm⁻¹ (Chapitre 3, section 1.2.3). Sur le spectre différence, une augmentation du signal à 3610 cm⁻¹ est observée. Cela signifie que des sites pontés ont été créés pendant la MEF. Sur la Figure 5-8 (b), la même méthode a été utilisée pour l'échantillon Z-22-S2-b. La conclusion est similaire. Contrairement à ce qui a été observé pour la série Z-25, l'impact de la teneur en cations Na semble limité sur la quantité de sites pontés visibles par analyse directe du spectre IR. La taille des cristaux étant plus grande sur la Z-22, la surface d'échange avec le sodium est potentiellement plus restreinte que sur la Z-25.

La réaction supposée entre des espèces aluminiques hors du réseau de la zéolithe et des monomères de silice pour l'échantillon Z-25-S2-b semble être valable pour les deux matériaux Z-22-S1-b et Z-22-S2-b (Figure 5-27).



Figure 5-27 : Spectres IR de : Z-22 (noir, normalisé à 0,5 g), Z-22-S1-b (rouge, normalisé à 1 g), L-S1-b (bleu normalisé à 0,5 g) et la différence entre les spectres de Z-22-S1-b et ½ Z-22 (vert), (b) Spectres IR de : Z-22 (noir, normalisé à 0,5 g), Z-22-S2-b (rouge, normalisé à 1 g), L-S2-b (bleu normalisé à 0,5 g) et la différence entre les spectres de Z-22-S2-b et ½ Z-22 (vert)

La déconvolution du spectre IR de l'échantillon Z-22-S1-b est disponible dans l'Annexe 6. La Figure 5-28 montre les concentrations en Si-OH-Al présents dans la Z-22 et dans les MEF associées. Pour calculer cette concentration, la méthode décrite dans la section 1.2.2 a été utilisée.



Figure 5-28 : Concentrations en Si-OH-Al déterminée par analyse de la bande à 3610 cm⁻¹ du spectre IR des échantillons activés de la série Z-22

La concentration théorique en Si-OH-Al des échantillons Z-22-S1-b et Z-22-S2-b est proche de celle de la Z-22, comme attendu (dans l'incertitude de la mesure de 15%). En tendance, l'augmentation des sites observée sur la Figure 5-27 semble se confirmer.

2.3 Quantification des sites acides

La quantification des sites acides a été réalisée de manière globale par TPD NH₃, comme décrit dans la section 1.3.1 et de manière discriminante pour les BAS et LAS par adsorption-thermodésorption de pyridine suivie par FTIR, comme décrit dans la section 1.3.2.

2.3.1 Acidité globale

Les profils de TPD NH_3 des échantillons sont présentés sur la Figure 5-28, le profil théorique est représenté en pointillé.

Pour les échantillons mis en forme, les profils sont découpés en deux pics : une acidité faible et une acidité forte, comme sur la zéolithe de départ (Chapitre 3, Z-22). Il apparaît clairement que les profils expérimentaux des Z-22-S1-b et Z-22-S2-b sont au-dessus du théorique. Cela suggère une concentration en sites acides globale plus grande que ce que prévoit la théorie. Un léger décalage des pics d'acidité faible et forte vers de plus hautes températures (environ +20°C chacun) suggère que la force des sites acides des matériaux mis en forme augmente après MEF.



Figure 5-28 : TPD NH₃ de la série Z-22

Après la déconvolution des pics, les concentrations obtenues sont regroupées dans le Tableau 5-3 et sont respectivement 451 μ mol.g⁻¹ et 500 μ mol.g⁻¹ pour le Z-22-S1-b et le Z-22-S2-b ce qui représente une augmentation de 30 et 50%. L'acidité globale des matériaux augmente après mise en forme. Cette technique ne détermine pas s'il s'agit de BAS ou de LAS même si une augmentation des sites pontés a été observée sur la Figure 5-27 par IR.

2.3.2 Acidité de Brønsted et de Lewis

Comme mentionné dans la section 1.3.2, l'adsorption et la thermodésorption de pyridine suivie par FTIR a permis de discriminer les BAS et les LAS.

Les concentrations en BAS des échantillons Z-22-S1-b et Z-22-S2-b sont présentées sur la Figure 5-29. La quantité de BAS de l'échantillon Z-22-S1-b est 15% inférieure à celle de la Z-22. En tenant compte des résultats obtenus pour la Z-25, il est possible de dire qu'en tendance, la concentration en BAS semble impactée par la teneur en sodium du liant. Cela n'est pas le cas pour le Z-22-S2-b qui a une concentration en BAS équivalente à celle attendue. La création de sites pontés observée dans la section précédente ne s'est pas traduite par une augmentation en BAS. Les sites formés semblent donc trop faibles pour protoner la pyridine.


Figure 5-29 : Concentrations en BAS après thermodésorption à 150°C

En reprenant le scénario 1 utilisé dans la section 1.3.3 sur le modèle de couche de l'empoisonnement au sodium et la géométrie parallélépipédique du cristal, l'épaisseur de migration du Na dans la zéolithe Z-22 grands cristaux serait de 23 nm lors de la MEF résultant en l'échantillon Z-22-S1-b (Figure 5-30). Cette valeur est plus importante que celle obtenue pour la Z-25 (4 nm, Figure 5-18). La taille des cristaux étant plus grande, l'incertitude de la valeur est plus élevée mais la longueur de migration reste minime compte tenu de la taille des cristaux. En prenant le plus petit côté, l'épaisseur de pénétration représente 4% de la longueur totale.



Figure 5-30 : Epaisseur de migration du sodium dans l'échantillon Z-22-S1-b

La Figure 5-31 montre qu'il existe un biais entre les échantillons MEF et la zéolithe parent : une partie des OH créés ne conduit pas à la formation d'ion PyH⁺ notamment pour l'échantillon Z-22-S1-b.



Figure 5-31 : Corrélation entre les sites pontés et la concentration en BAS de la série Z-22

La quantité de LAS a été déterminée en utilisant la méthode décrite dans le Chapitre 2. La concentration théorique est égale à 41 µmol.g⁻¹. Les concentrations des échantillons mis en forme sont présentées sur la Figure 5-32. L'échantillon Z-22-S2-b a une concentration en LAS équivalente à la théorie. La valeur obtenue pour l'échantillon Z-22-S1-b est deux fois plus importante que la théorie. Cela pourrait être également en lien avec l'apparition d'un pic fin autour de 0 ppm en RMN MAS ²⁷Al (Annexe 6). Cependant, la quantité de LAS étant faible, l'incertitude de la mesure est élevée et il ne sera pas possible de conclure sur leur évolution au cours de la MEF. L'augmentation de l'acidité globale vu en TPD NH₃ n'est pas retrouvée pour les LAS. Il semblerait donc que des sites acides de Brønsted ne sont pas sondés par la pyridine.



Figure 5-32 : Concentration en LAS après thermodésorption de la pyridine à 150°C

Pour conclure sur les propriétés acides de l'échantillon Z-22-S1-b, la formation de sites pontés vus par IR n'a pas généré de nouveaux BAS capables de protoner la pyridine. Pour l'échantillon Z-22-S2-b, l'augmentation de la valeur de BAS est contenue dans l'incertitude de la mesure (+12%) mais est, en tendance, en accord avec ce qui a été observé sur la Figure 5-27 (b) avec une augmentation de sites pontés. La forte diminution des propriétés acides (Si-OH-Al et BAS) due à l'échange ionique entre les cations sodium de la silice S1 et la Z-25 de la section précédente n'a pas été retrouvée ici avec l'échantillon mis en forme avec des grands cristaux de zéolithe (Z-22-S1-b). Il semblerait donc que l'impact de la teneur en sodium soit moins important sur les grands cristaux de zéolithe que sur les petits.

2.4 Comparaison des performances catalytiques

Les performances catalytiques des matériaux de la série Z-22 ont été évaluées en isomérisation du métaxylène et en utilisant les mêmes conditions opératoires que pour la série Z-25 (section 1.4). La Figure 5-33 regroupe les activités catalytiques de la zéolithe Z-22 et des mises en forme associées réalisées avec les deux types de liant silice.



Figure 5-33 : Activité catalytique en isomérisation du m-xylène pour la série Z-22

Dans les deux cas, une perte d'activité catalytique est observée. Pour le Z-22-S1-b, la perte est très importante avec environ 62% d'activité en moins, largement supérieure à la baisse de concentration en BAS (-16% par rapport à la valeur attendue). En isomérisation du m-xylène operando (Chapitre 3, section 1.5), seulement 42% du cristal de la Z-22 contribue potentiellement à la réaction. Cela représente une profondeur de pénétration du m-xylène de 68 nm (Figure 5-34). En combinant cet effet à celui de la migration du sodium, l'épaisseur active du cristal en isomérisation du m-xylène serait de 45 nm (épaisseur contaminée par le sodium = 23 nm, calcul détaillé dans l'Annexe 3 à partir de la baisse en BAS). Selon ce scénario, la proportion de cristal réellement active est seulement de 25% (volume actif en xylène avec une épaisseur de pénétration de 68 nm en soustrayant le volume inactif dû à la couche de sodium) et serait en accord avec les baisses en activités observées.



Figure 5-34 : Epaisseur de pénétration du m-xylène et épaisseur active de la zéolithe dans l'échantillon Z-22-S1-b

Pour l'échantillon Z-22-S2-b, malgré une concentration en BAS équivalente à celle de la zéolithe, une baisse de l'activité est observée : -32% par rapport à la valeur attendue. Une fois de plus, les propriétés catalytiques sont plus impactées par la MEF que les propriétés acides. Ce phénomène a également été observé pour l'échantillon Z-25-S2-b. Les hypothèses avancées sont la pénétration du m-xylène dans le cristal plus difficile après MEF due à l'interface créée entre les cristaux de zéolithe et le liant ou l'échange d'une partie des cations Na présents dans le liant S2.

2.5 Effet du Na sur les propriétés acides et catalytiques – élimination et réversibilité de l'échange

Dans cette partie, les deux stratégies développées dans la section 1.5 vont être utilisées pour éliminer le sodium du liant S1 ou évaluer la réversibilité de l'échange ionique Na⁺/H⁺ dans l'échantillon Z-22-S1b (Figure 5-35). Les protocoles opératoires sont également similaires.



Figure 5-35 : Stratégies pour éliminer/échanger le sodium pendant la MEF

Le Tableau 5-3 regroupe les valeurs des volumes microporeux, des concentrations en BAS et de l'activité catalytique en isomérisation du m-xylène. Comme pour la série Z-25, le volume microporeux n'est pas impacté par l'échange ionique au nitrate d'ammonium (Z-22-S1-b-ex). Il ne l'est pas non plus pour le Z-22-S1-w-b. Les lavages à l'acide du liant avant MEF ont permis de récupérer les 15% de BAS

qui manquait au Z-22-S1-b. Cette baisse d'acidité mesurée est donc significative et est liée à l'effet de la teneur en sodium du liant. L'activité catalytique a été récupérée après les échanges ioniques pour l'échantillon Z-22-S1-b. L'activité catalytique de l'échantillon Z-22-S1-w-b est proche de la valeur attendue mais légèrement en dessous de l'incertitude de la mesure. Une analyse supplémentaire permettrait de vérifier cette valeur car la teneur résiduelle en cations sodium dans le liant seul est inférieure à 100 ppm et ne devrait pas impactée l'activité catalytique (comme cela a été vu pour le Z-25-S1-b-w, Tableau 5-2).

Lors des échanges ioniques au nitrate d'ammonium, les extrudés ont été détériorés dus à l'agitation dans le ballon du montage à reflux ce qui altère leur résistance mécanique.

| | Z-22 | Z-22-S1-b | Z-22-S1-w-b | Z-22-S1-b-ex | Z-22-S2-b |
|---|-------|-----------|-------------|--------------|-----------|
| Vµ (mL.g ⁻¹) | 0,171 | 0,089 | 0,095 | 0,091 | 0,081 |
| BAS [µmol.gzéolithe ⁻¹] | 676 | 571 | 674 | 607 | 761 |
| Activité [mmol.g _{zéolithe} ⁻¹ .h ⁻¹] | 26 | 9,8 | 23 | 27 | 17,5 |

Tableau 5-3 : Vµ, BAS et activité catalytique avant / après lavages du liant et avant/après échange ionique

Dans le cas des séries Z-25 et Z-22, les deux stratégies adoptées permettent d'éliminer efficacement les effets de la teneur en sodium du liant S1.

La Figure 5-36 compare les corrélations des activités catalytiques et de la concentration en BAS pour les échantillons préparés avec les deux tailles de cristaux. Pour les mises en forme associées à une zéolithe, il existe un biais entre la quantité de BAS et l'activité catalytique par rapport à la zéolithe de départ.



Figure 5-36 : Corrélation acidité / activité en isomérisation du m-xylène pour les séries Z-25 et Z-22

3 Effets du liant en fonction du rapport Si/Al de la ZSM 5

Cette troisième partie va s'intéresser aux effets du liant pendant la MEF sur des zéolithes ZSM-5 avec des rapports Si/Al variés. Ces résultats seront comparés à ceux de la section 1 afin de déterminer si les effets de liants sont dépendants du rapport Si/Al de la zéolithe. Cinq zéolithes ont été choisies et elles seront notées Z-X où X correspond au rapport Si/Al : Z-15 ; Z-25 ; Z-40 ; Z-140 ; Z-507. Les MEF associées à ces zéolithes sont notées Z-X-S1-b et Z-X-S2-b. Les matériaux Z-140-S2-b et Z-507-S2-b n'ont pas été préparés. Sur ces deux échantillons de zéolithe très pauvres en sites acides en effet, nous avons estimé que les incertitudes sur les mesures élevées des propriétés acides et catalytiques mises en évidence dans le chapitre précédent ne permettront pas de discriminer les mises en forme réalisées avec S1 et S2. Les propriétés texturales, acides et catalytiques sont décrites en utilisant les mêmes techniques de caractérisations que dans les sections précédentes.

3.1 Comparaison des effets sur les propriétés texturales

Le pourcentage de V μ (section 0) est reporté pour les MEF de chaque zéolithe sur la Figure 5-37. Pour tous les échantillons présentés sur la Figure 5-37, le volume microporeux n'est pas impacté par la mise en forme, que ce soit pour le liant S1 ou S2 et pour tous les rapports Si/Al des zéolithes.



Figure 5-37 : Evolution du volume microporeux en fonction du rapport Si/Al et du type de MEF

Les volumes mésoporeux et macroporeux, déterminés par physisorption d'azote ($V_{méso}$) et par porosimétrie au Hg, sont présentés sur la Figure 5-. Pour les matériaux réalisés avec la silice S1, le volume mésoporeux est compris entre 0,25 et 0,44 mL.g⁻¹. Les échantillons Z-15-S1-b et Z-507-S1-b ont des comportements différents des autres avec un $V_{méso}$ plus faible autour de 0,25 mL.g⁻¹. Le volume mésoporeux lié à S1 semble plus variable que pour le liant S2 où toutes les valeurs sont autour de 0,25 mL.g⁻¹. Le volume macroporeux varie entre 0,26 et 0,40 mL.g⁻¹. Ces valeurs extrêmes sont associées respectivement aux échantillons Z-507-S1-b et Z-15-S1-b. Dans la section 1.1.3, les variations de volumes macroporeux dues au travail mécanique lors du malaxage et à la pression d'extrusion avaient été mises en évidence pour un même type de mise en forme. Ici, la zéolithe varie ainsi que son état d'agglomération. Plusieurs paramètres sont donc à prendre en considération pour la variation de ce volume macroporeux. Les clichés de microscopie électronique à balayage pourront renseigner sur cet état d'agglomération.



Figure 5-38 : Volumes mésoporeux et macroporeux des Z-X-S1-b (a) et Z-X-S2-b (b)

Pour les mises en forme réalisées avec la silice S2 (Figure 5-38), les mêmes conclusions que pour le liant S1 peuvent s'appliquer : le volume mésoporeux dépend de la silice (pour la MEF avec S2, environ 0,24 mL.g⁻¹) mais le volume macroporeux dépend de la zéolithe, des conditions de malaxage et de pression d'extrusion.



Figure 5-39 : Clichés MEB et cartographie EDX pour l'échantillon Z-15-S1-b

Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons Z-15-S1-b et Z-15-S2-b sont présentés sur la Figure 5-39 (A) et (B). La cartographie EDX permet de discerner la zéolithe en 217

bleu et le liant en jaune. La matrice est silicique et est composée d'un mélange homogène d'amas de cristaux de zéolithe et de grains de silice. La taille des amas de cristaux peut atteindre 10 μ m et celle des grains de silice 40 μ m.



Figure 5-40 : Clichés MEB (A) pour les échantillons Z-40-S1-b et le Z-40-S2-b et (B) pour les échantillons Z-140-S1-b et Z-507-S1-b

Pour les échantillons avec un rapport Si/Al supérieur à 40, les cartographies EDX ne seront pas présentées car la quantité d'Al diminuant dans la zéolithe, il n'est plus possible de faire la différence entre la zéolithe et le liant de cette manière. Les clichés MEB des échantillons Z-40-S1-b et Z-40-S2-b sont présentés sur la Figure 5-40 (A) et les échantillons Z-140-S1-b et Z-507-S1-b sur la Figure 5-40 (B). Les mêmes conclusions que pour la série Z-15 sont valables pour les autres échantillons.

Pour conclure sur cette partie, les propriétés texturales semblent plus impactées par la nature de la silice utilisée que par le rapport Si/Al des zéolithes employées. Pour le volume microporeux, aucune baisse n'a été observée indépendamment du rapport Si/Al. Le volume mésoporeux est dépendant de la nature de la silice et est également indépendant du rapport Si/Al. Ces résultats sont cohérents avec ceux observés dans la section précédente pour les petits cristaux de zéolithe.

3.2 Nature des hydroxyles de surface

La nature des sites acides des séries Z-15, Z-25 et Z-40 a été déterminée en utilisant l'analyse directe du spectre IR des échantillons activés à 450°C (Chapitre 2 et section 1.2.2). Les échantillons Z-140-S1-b et Z-507-S1-b ne sont pas présentés car la quantité de sites pontés est trop faible pour être quantifiée par déconvolution du spectre IR. La Figure 5-41 regroupe les concentrations en Si-OH-Al des échantillons. En présence de liant S1, riche en cations Na, la baisse de Si-OH-Al est observée pour toutes les mises

en forme de zéolithes à Si/Al variables et semble valider le phénomène d'échange ionique Na⁺/H⁺. Cette diminution n'est pas visible pour les échantillons mis en forme à base de silice S2 (une augmentation étant mesurée pour la zéolithe Z-40), tout comme pour les Z-22 et Z-25.



Figure 5-41 : Concentrations en Si-OH-Al des séries Z-15, Z-25 et Z-40

3.3 Quantification des sites acides

La quantification des sites acides a été réalisée de manière globale par TPD NH₃, comme décrit dans la section 1.3.1 et est présentée en Annexe 6. La quantification de manière discriminante pour les BAS et LAS a été réalisée par adsorption-thermodésorption de pyridine suivie par FTIR, comme décrit dans la section 1.3.2.

3.3.1 Acidité de Brønsted et de Lewis

Comme mentionné dans la section 1.3.2, l'adsorption et la thermodésorption de pyridine suivie par FTIR a permis de discriminer les BAS et les LAS. Les résultats issus de l'échantillon Z-507-S1-b ne seront pas présentés car ils sont dans l'incertitude de la mesure.

La Figure 5-42 présente les concentrations en BAS des séries Z-15, Z40 et Z-140. Pour toutes les mises en forme réalisées avec le liant S1, une baisse de la quantité de BAS est observée. L'échange ionique Na⁺/H⁺ semble se produire pour l'ensemble des matériaux. Cette baisse est comprise entre 30 et 54% et augmente lorsque le rapport Si/Al des zéolithes augmente. Cela est cohérent avec une quantité de sites acides qui peut potentiellement être neutralisée, cet effet est néanmoins plus difficile à mettre en évidence pour les hauts rapports Si/Al (l'incertitude de mesure augmente) pour les hauts rapports Si/Al. Cette baisse est beaucoup plus limitée voire inexistante avec le liant S2.



Figure 5-42 : Concentrations en BAS pour les séries Z-15, Z-40 et Z-140

Les résultats trouvés pour la concentration en BAS sont cohérents avec ceux de la concentration en Si-OH-Al (section 3.2) en termes d'impact du liant S1 sur les propriétés acides. Les échantillons Z-15-S2b et Z-40-S2-b ont des concentrations en BAS proches de la valeur théorique, comme le Z-25-S2-b.

La Figure 5-43 montre qu'il existe un biais entre la quantité de sites pontés et la quantité de BAS pour les mises en forme avec les liants S1 et S2.



Figure 5-43 : Corrélation entre la concentration en sites pontés et en BAS pour les séries Z-15, Z-25, Z-40 et Z-140

3.3.1.1 Acidité de Lewis

Les concentrations en LAS (déterminées en utilisant la méthode décrite dans le Chapitre 2) sont présentées sur la Figure 5-44. L'échantillon Z-140-S1-b n'est pas présenté ici car sa concentration de LAS est proche de 0. Pour la série Z-15, la concentration théorique en LAS est de 106 µmol.g⁻¹, celle de l'échantillon Z-15-S2-b est proche du théorique. La concentration des échantillons Z-15-S1-b, Z-40-S1-b et Z-40-S2-b sont supérieures aux attentes. Pour la série Z-40, il est difficile de conclure, compte tenu des valeurs faibles, l'incertitude reste élevée. Pour le Z-15-S1-b, une partie des BAS pourrait être compensée en LAS.



Figure 5-44 : Concentrations en LAS pour les séries Z-X-B-a et Z-X-Al

Toutes les propriétés acides et catalytiques des zéolithes et des MEF associées sont rassemblées dans le Tableau 5-4.

| | | TPD NH₃ [μmol.g ⁻¹] | Si-OH-Al [µmol.g ⁻¹] | BAS [µmol.g ⁻¹] | LAS [µmol.g ⁻¹] | Activité catalytique [mmol.g _{zéolithe} -1.h ⁻¹] |
|-------|------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| Z-15 | Z-15 | 779 | 514 | 506 | 212 | 81 |
| | Z-15-S1-B | 404 | 357 | 331 | 151 | 43 |
| | Z-15-S2-b | 445 | 468 | 426 | 99 | 78 |
| Z-25 | Z-25 | 514 | 435 | 353 | 156 | 49 |
| | Z-25-S1-b | 281 | 381 | 244 | 158 | 24 |
| | Z-25-S2-b | 303 | 492 | 335 | 81 | 37 |
| Z-40 | Z-40 | 400 | 505 | 325 | 84 | 46 |
| | Z-40-S1-b | 225 | 291 | 150 | 79 | 18 |
| | Z-40-S2-b | 229 | 551 | 311 | 78 | 33 |
| Z-140 | Z-140 | 134 | 146 | 102 | 34 | 1 |
| | Z-140-S1-b | 69 | - | 52 | 0 | 0,04 |

Tableau 5-4 : Récapitulatif des propriétés acides des séries Z-15, Z-25, Z-40, Z-140 et Z-507

Dans cette partie de quantification des sites acides, il a été difficile de définir les propriétés acides des échantillons réalisés avec des zéolithes ayant des rapports Si/Al > 140. Les valeurs obtenues sont souvent comprises dans l'incertitude de mesure. Le rôle de la teneur en sodium du liant a été mise en évidence

quel que soit le rapport Si/Al car la quantité de BAS a diminué dans chaque cas. L'effet semble dépendant du rapport Si/Al dans le sens où il augmente quand le rapport Si/Al augmente.

3.4 Comparaison des effets sur les propriétés catalytiques

Les performances catalytiques des matériaux des séries Z-15, Z-40, Z-140 et Z-507 ont été évaluées en isomérisation du méta-xylène et les activités sont regroupées dans le Tableau 5-4. Les conditions opératoires sont identiques à celles de la section 1.4 pour les séries Z-15 et Z-40 mais ont dû être adaptées pour les séries Z-140 et Z-507 afin d'obtenir un niveau de conversion suffisant (8% pour la série Z-140, développées dans le Chapitre 3). La Figure 5-45 regroupe les activités catalytiques des échantillons mis en forme avec les deux types de liant silice.

Dans tous les cas de mises en forme avec le liant S1, l'activité catalytique diminue drastiquement (-50%). Même si pour les Z-140-S1-b et Z-507-S1-b les activités de départ sont très faibles, la tendance est à la baisse. Ce résultat est cohérent avec les diminutions de BAS observées dans la section précédente.



Figure 5-45 : Activité catalytique en isomérisation du m-xylène pour les séries Z-15, Z-25 et Z-40 (WHSV = 31 h⁻¹, à gauche) et Z-140, Z-507 et Z-Sil (WHSV = 1,2 h⁻¹, à droite)

Pour les échantillons mis en forme avec le liant silice S2, l'activité catalytique est impactée par la mise en forme avec une baisse de l'ordre de 25 à 30% pour les Z-25-S2-b et Z-40-S2-b malgré une quantité de BAS équivalente à celle de la zéolithe. Comme expliqué pour l'échantillon Z-25-S2-b (section 1.4), la pénétration du m-xylène dans les cristaux de zéolithe peut potentiellement être plus difficile et/ou une partie des cations Na du liant S2 peuvent également s'échanger avec les protons de la zéolithe dans une épaisseur très fine du cristal de zéolithe sans que cela soit quantifiable et ainsi diminuer l'activité catalytique du matériau. Cette diminution n'est pas visible sur le Z-15-S2-b. La quantité importante de BAS disponible pour la réaction pourrait compenser le faible échange entre les cations Na et les protons de la zéolithe. Pour conclure sur cette section, la Figure 5-46 fait le lien entre la quantité de BAS et l'activité catalytique en isomérisation du m-xylène des différentes zéolithes mises en forme avec deux liants de type silice en faisant varier le rapport Si/Al des zéolithes où un léger biais entre la quantité de BAS et l'activité est observée. Dans tous les cas de mises en forme avec le liant S1, une diminution des propriétés acides et catalytiques a été mise en évidence, imputable à un échange ionique entre les cations sodium du liant et les protons acides de la zéolithe. Pour le Z-25-S1-b, ce phénomène s'est avéré être réversible après des rétro-échanges Na⁺/H⁺. L'échange ionique semble donc exister pour tous les rapports Si/Al mais son impact est plus important quand le rapport Si/Al augmente. Pour les mises en forme avec le liant S2, les propriétés acides ne semblent pas impactées (ou le sont mais dans l'incertitude de la mesure). En revanche, pour les rapports Si/Al supérieurs à 15, l'activité catalytique diminue. L'échange ionique entre les cations sodium présents dans le liant (certes en moins grand nombre) et les protons acides de la zéolithe semble se produire.



Figure 5-46 : Corrélation BAS et activité catalytique en isomérisation du m-xylène pour les séries Z-15, Z-25, Z-40 et Z-140

4 Discussion des résultats des Chapitres 4 et 5

Des effets de mise en forme divergents ont été trouvés entre les liants alumine et silice. L'échange ionique Na⁺/H⁺ avec le liant silice riche en cations Na⁺ a un impact négatif sur les propriétés acides et catalytiques des matériaux après MEF. Le potentiel bouchage de pores de la zéolithe a été suspecté uniquement pour les matériaux à base d'alumine. Cependant, un effet en commun a été mis en avant : la création de sites pontés pour les deux types de MEF.

Le type de mécanisme supposé pour chaque est différent mais la création existe à la fois pour la silice et pour l'alumine. La création de sites pontés pour le liant alumine pourrait être due à une migration de monomères de liant et, par une réaction de condensation avec des silanols de la zéolithe, formeraient des sites pontés (Figure 5-47 (a)). Dans le cas de la silice, des Al en surface externe ou hors du réseau de la zéolithe pourraient réagir avec des monomères de silice pour former un site ponté (Figure 5-47 (b)).



Figure 5-47 : Formation d'un site ponté à partir de (a) de silanols de la zéolithe et d'un monomère de liant alumine (µ1-OH-Al) et (b) d'un monomère de silice et d'Al de la zéolithe au voisinage d'un défaut de structure

Les mises en œuvre pour cette formation de sites sont différentes mais la conséquence est identique. Toutefois, ces sites formés ne sont pas suffisamment acides pour être sondés par la pyridine en IR et ne se traduit donc pas par une création de BAS en formant un ion pyridinium. De plus, ils ne sont pas suffisamment actifs pour augmenter l'activité catalytique en isomérisation du m-xylène.

Cette création de sites pontés est un levier pour la catalyse car en rendant ces sites acides actifs, les performances du matériau seraient augmentées pour une même quantité de zéolithe.

Les corrélations entre l'activité catalytique et la quantité de BAS pour les matériaux mis en forme avec les liants silice et alumine avec les zéolithes Z-15, Z-25, Z-40 et Z-140 sont présentées sur la Figure 5-48. Pour les échantillons mis en forme avec de la boehmite et de l'alumine, les propriétés acides et catalytiques sont bien corrélées, c'est-à-dire que l'activité catalytique est directement reliée à la quantité de BAS. Pour les échantillons mis en forme à base de silice, dans tous les cas (exception de l'échantillon Z-15-S1-b), l'activité catalytique est inférieure à ce que prévoit la courbe à partir des zéolithes mères (courbes en pointillé rouge). Cela confirme le biais qui existe à cause de l'échange ionique au sodium contenu dans les liants S1 et S2. Pour les échantillons à base de Z-140, les activités catalytiques sont trop faibles pour être comparées. Les propriétés acides et catalytiques des matériaux préparés dans cette thèse semblent plus impactées par le liant de type silice que par le liant de type alumine.



Figure 5-48 : Corrélation entre l'activité catalytique en isomérisation du m-xylène et la quantité de BAS sondés par IR pyridine pour les MEF avec alumine et silice et les rapports Si/Al variant de 15 à 140. Les courbes en pointillé rouge correspondent aux propriétés des zéolithes mères Z-15, Z-25 et Z-40.

Conclusion du Chapitre 5

Ce chapitre porte sur les effets du liant de type silice sur des ZSM-5 avec différentes tailles de cristaux et différents rapports Si/Al, selon une approche similaire à celle du chapitre 4. Trois types de MEF ont été préparés : deux avec de la silice S1 (avec et sans ajout de base) et une dernière avec de la silice S2.

Les effets de la MEF avec un liant de type silice observés sur la Z-25 sont très intimement liés à la quantité de cations sodium présent dans le liant de départ. Pour les matériaux réalisés avec le liant S1 (Z-25-S1-b et Z-25-S1), le rôle de l'ajout de base lors de la MEF est limité sur les propriétés texturales. Il a été mis en évidence que le volume macroporeux de ces matériaux dépendait de l'énergie de malaxage et de la pression d'extrusion et que le volume mésoporeux dépendait principalement du type de silice. Les propriétés acides (BAS) et catalytiques des échantillons Z-25-S1-b et Z-25-S1 diminuent après mise en forme à cause d'un échange ionique Na⁺/H⁺ entre le liant et la zéolithe (impact chimique). Un modèle géométrique où la couche de migration du sodium proche de la surface externe (tous les protons acides de la zéolithe sont échangés) a été mis en œuvre et seulement 35% du cristal de zéolithe contribue à la réaction d'isomérisation du m-xylène. La réversibilité de cet échange ionique a été mis en évidence par des rétro-échanges Na⁺/H⁺. Pour l'échantillon Z-25-S2-b, les propriétés texturales sont proches des valeurs attendues. La création de sites pontés faibles lors de la MEF a été mise en évidence. La concentration en BAS n'a pas été significativement impactée par l'échange ionique mais l'activité catalytique est, cependant, moins élevée qu'attendue. Cela confirme un potentiel effet d'échange ionique invisible sur les propriétés acides mais suffisant pour impacter l'activité catalytique. Il resterait à investiguer l'influence de cet échange au sodium sur les LAS et notamment le rôle du pic fin à 0 ppm (Al^{VI}) en RMN MAS ²⁷Al.

Dans la seconde partie, l'effet de la teneur en sodium des liants S1 et S2 a été confronté à la variation de la taille des cristaux de zéolithes. Seules deux mises en forme ont été réalisées (échantillons Z-22-S1-b et Z-22-S2-b). Dans les deux cas, même si les cations Na⁺ échangent une partie des sites Si-OH-Al initiaux, une création de sites pontés a été mise en évidence sans se traduire par une augmentation de la quantité de BAS capables de protoner la pyridine. L'effet négatif de l'échange ionique Na⁺ - H⁺ a été mis en évidence mais seulement sur les propriétés catalytiques. Son impact est plus important sur les petits cristaux de zéolithe que sur les grands cristaux.

La troisième partie du chapitre portait sur l'impact de la variation du rapport Si/Al de zéolithes ZSM-5 pour les mises en forme avec les liants S1 et S2. Les zéolithes choisies ont un rapport Si/Al compris entre 15 et 507. Comme précédemment, l'effet de la teneur en sodium sur les propriétés acides et catalytiques a été mis en évidence avec le liant S1. Les propriétés acides diminuent après mise en forme. Cet impact semble augmenter quand le rapport Si/Al de la zéolithe augmente, en cohérence avec le fait que moins de protons sont disponibles pour l'échange ionique. L'activité catalytique a également

diminué. Pour le liant S2, les propriétés acides ne sont pas modifiées mais une baisse d'activité catalytique est observée pour tous les échantillons Z-X-S2-b sauf pour le Z-15-S2-b. L'échange ionique est donc soupçonné mais dans une moindre mesure par rapport au liant S1.

Pour conclure sur les effets du liant de type silice sur les zéolithes ZSM-5 de différents rapports Si/Al et de différentes tailles de cristaux, la teneur en sodium du liant silice est le facteur le plus important à prendre en considération. Il impacte directement les propriétés acides et catalytiques des matériaux mis en forme. L'existence du phénomène est indépendante de la taille des cristaux de zéolithe et du rapport Si/Al mais son importance dépend de ces facteurs. Pour un même rapport Si/Al, les petits cristaux sont plus impactés que les grands du fait de l'échange ionique principalement dans le volume externe des cristaux. Ensuite, plus le rapport Si/Al augmente et plus l'effet est négatif. Il a été également mis en évidence que ce phénomène est réversible (avec un échange ionique au nitrate d'ammonium) ou évitable (en lavant à l'acide la silice avant mise en forme).

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié la mise en forme de zéolithes avec des liants de type alumine et silice pour différentes conditions opératoires afin d'évaluer son impact sur les propriétés des zéolithes après mise en forme. Pour cela, une approche multi-techniques a été mise en place pour caractériser finement les propriétés texturales, physico-chimiques et catalytiques des matériaux modèles ainsi préparés, ainsi que des zéolithes mère avant mise en forme. Les effets de la mise en forme ont été évalués sur des ZSM-5 de rapport Si/Al de 15 à l'infini et deux tailles de cristaux (100 - 200 nm et $2 - 3 \mu$ m pour un même rapport Si/Al). Les matériaux réalisés ont été classés en deux groupes : ceux mis en forme avec de l'alumine et ceux mis en forme avec de la silice (Figure C-1).



Figure C-1 : Mises en forme réalisées dans cette thèse

La caractérisation des zéolithes mères a permis de mettre en évidence les différences en termes de propriétés acides et catalytiques des zéolithes ayant un rapport Si/Al très proche Z-22 (Si/Al = 22 et grands cristaux) et Z-25 (Si/Al = 25 et petits cristaux) (Figure C-2). Les quantités de sites pontés, déterminées par RMN MAS ¹H et IR de la zone hydroxyle, et de sites acides de Brønsted, déterminées par IR pyridine, sont deux fois plus importantes sur la Z-22 que sur la Z-25, ce qui se répercute directement sur les quantités respectives de BAS. Une partie non négligeable des Al de la Z-25 est impliquée dans la formation d'aluminols (Al-OH, Al(H₂O)) dont l'acidité est plus faible par rapport aux sites pontés (Si-OH-Al). La Z-22 était donc attendue plus active en isomérisation du m-xylène que la Z-25. L'inverse a toutefois été observé : la Z-25 est plus active que la Z-22. Ce phénomène a été en partie expliqué grâce au suivi operando en IR de la réaction d'isomérisation du m-xylène. Tous les sites pontés ne contribuent pas à la réaction et donc seule une partie du cristal est efficace. Cela a permis de définir une profondeur de pénétration du m-xylène dans les cristaux de zéolithe après 30 min de test. Elle est respectivement de 68 nm et 9 nm pour la Z-22 et la Z-25. La proportion de cristal ne contribuant pas à la réaction est plus importante pour la Z-22 que pour la Z-25.



Figure C-2 : Comparaison des propriétés acides et catalytiques des zéolithes Z-22 et Z-25

Une fois les zéolithes mères finement caractérisées, elles ont été mises en forme avec un liant de type alumine. Trois types de matériaux ont été préparés pour la Z-25 (Figure C-1), deux avec de la boehmite avec/sans peptisation et une avec de l'alumine. L'étape de peptisation ayant une influence principalement sur le diamètre des pores et leur distribution en taille, mais moins sur les autres propriétés des solides mis en forme, les matériaux Z-X-B n'ont pas été reproduits pour les autres zéolithes. Au niveau des propriétés texturales, tous les matériaux préparés sont susceptibles d'avoir subi un bouchage partiel de la microporosité. Le volume macroporeux est dépendant du type de liant, la présence de grains d'alumine de grande taille et d'amas de cristaux dans les mises en forme Z-X-Al favorisent son augmentation. Les effets de la mise en forme sur les propriétés texturales ne semblent donc pas dépendants de manière systématique du rapport Si/Al de la zéolithe mais dépendants de la nature du liant. En ce qui concerne les propriétés acides et catalytiques des matériaux, un phénomène d'alumination de la structure de la zéolithe a été démontré pour les mises en forme à base de boehmite et ayant un rapport Si/Al < 40. Toutefois, il n'est pas exclu pour des hauts rapports Si/Al. Les variations de la quantité de sites pontés peuvent se situer dans les incertitudes de mesures des techniques de caractérisation employées. Il a été mis en évidence par une augmentation de la quantité de sites Si-OH-Al (vue par IR des hydroxyles). Il se produit pour les mises en forme de petits et grands cristaux de zéolithe mais pour la création de sites pontés son effet est plus marqué sur les grands cristaux. Quant au potentiel bouchage de la microporosité, il semble plus impactant pour les petits cristaux dû à une meilleure interaction entre les surfaces externes des cristaux de zéolithes et des espèces aluminiques provenant du liant.

Le dernier chapitre de cette thèse a porté sur la mise en forme de zéolithes avec des liants de type silice. Deux silices différentes (S1 et S2) ont été utilisées avec deux différences majeures : leur teneur en cations sodium (%Na S1 > %Na S2) et leur volume mésoporeux après mise en forme ($V_{méso}$ S1 > $V_{méso}$ S2). Trois types de mises en forme ont été réalisés pour la Z-25, deux avec la silice S1 (avec ou sans base, Figure C-1) et une autre avec la silice S2 (avec base). L'ajout de base lors de la MEF n'a pas eu d'impact fort sur les propriétés texturales, acides et catalytiques, c'est pourquoi elle n'a pas été reproduite pour les autres zéolithes. En termes de propriétés texturales, contrairement aux mises en forme réalisées avec de l'alumine, aucun bouchage de la microporosité n'a été mis en évidence, quel que soit la zéolithe (rapport Si/Al ou taille). Le volume mésoporeux des matériaux est quant à lui, dépendant de la silice employée. Le facteur le plus important à prendre en compte dans les mises en forme à base de liant de type silice est sa teneur en cations Na⁺. Le phénomène d'échange ionique entre les protons des BAS et les cations Na⁺ du liant a été mis en évidence pour toutes les zéolithes avec la silice S1. Cela a eu pour effet de diminuer drastiquement les propriétés acides et catalytiques des matériaux mis en forme avec S1. L'existence du phénomène est indépendante de la taille des cristaux de zéolithe et du rapport Si/Al mais son importance dépend de ces facteurs. Pour un même rapport Si/Al, les petits cristaux sont plus impactés que les grands. Ensuite, plus le rapport Si/Al augmente et plus l'effet est négatif, en cohérence avec le plus petit nombre de sites acides qui peuvent être empoisonnés au regard du réservoir en sodium constant que constitue le liant silicique. Il a été également mis en évidence que ce phénomène est réversible (avec un échange ionique au nitrate d'ammonium) ou évitable (en lavant à l'acide la silice avant mise en forme). Le modèle géométrique développé sur la Figure C- a été complété pour la Z-25 et la Z-22 avec l'hypothèse que tous les cations sodium s'échangeaient préférentiellement proche de la surface de la zéolithe (Figure C-).



Figure C-3 : Modèle géométrique de migration du sodium et de la profondeur de pénétration du m-xylène

Ces travaux ont donc montré l'existence d'effets de la mise en forme sur les zéolithes qui sont dépendants principalement de la nature du liant utilisée. Les propriétés texturales, acides et catalytiques peuvent être largement impactées après mise en forme d'où l'importance de décrire ces phénomènes.

Pour compléter ces travaux, des caractérisations complémentaires pourraient être menées, notamment en AFM-IR (atomic force microscope infrared-spectroscopy) [133, 134] et en microscopie de fluorescence [45, 66, 135, 136], afin de cartographier la localisation des sites acides, en comparant les solides de départ aux solides mis en forme. Des travaux préliminaires de microscopie de fluorescence ont été menés sur certains des échantillons préparés dans cette thèse par l'équipe de M. Roeffaers (KU Leuven), démontrant le potentiel de la technique, mais requérant des analyses plus poussées pour l'identification claire de l'effet de liant [137]. Pour aller plus loin sur les travaux entamés sur l'isomérisation du m-xylène, il serait intéressant d'identifier les limitations diffusionnelles mises en évidence au sein des cristaux de zéolithe et d'être capable de quantifier leurs effets sur les matériaux mis en forme. Il faudrait également mieux définir le mode de bouchage des pores observé sur les mises en forme à base d'alumine. Des études sur d'autres structures zéolithiques pourraient être envisagées (Bêta, USY) pour évaluer la similarité ou non des effets de la mise en forme trouvés sur les zéolithes ZSM-5. Dans cette thèse, la caractérisation des propriétés acides des zéolithes à haut rapport Si/Al s'est avérée problématique à cause des limites de détection des techniques (TPD NH₃, IR pyridine). Cela peut être le cas pour des catalyseurs où la teneur en masse zéolithe est faible. Il pourrait être également intéressant de développer d'autres méthodes de caractérisation pour les définir. La rationalisation à l'échelle atomique de l'ensemble des phénomènes observés pourrait être aidée par une étude dédiée en modélisation moléculaire, étude engagée à IFPEN dans le cadre de la thèse de Laureline Treps. Enfin, les effets de la mise en forme sur les propriétés des zéolithes pourraient être un point de départ pour définir un catalyseur où ces effets seraient soit limités dans le cas d'altérations de propriétés (échange ionique), soit utilisés (alumination de la structure de la zéolithe).

Références bibliographiques

- [1] Marcilly C., *Catalyse acido-basique: Application au raffinage et à la pétrochimie*, Editions Technip, **2003**.
- [2] Vermeiren W., Gilson J.-P., Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry, *Top Catal*, 2009, 52(9), p. 1131.
- [3] Mitchell S., Michels N.-L., Pérez-Ramírez J., From powder to technical body: the undervalued science of catalyst scale up, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(14), p. 6094.
- [4] Bingre R., Louis B., Nguyen P., An Overview on Zeolite Shaping Technology and Solutions to Overcome Diffusion Limitations, *Catalysts*, 2018, 8(4), p. 163.
- [5] Akhtar F., Andersson L., Ogunwumi S., Hedin N., Bergström L., Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders, J. Eur. Ceram. Soc., 2014, 34(7), p. 1643.
- [6] Hargreaves, J. S. J., Munnoch A.L., A survey of the influence of binders in zeolite catalysis, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3(5), p. 1165.
- [7] Argauer R.J., Kensington M., Landolt G.R., Aubudon N.J., *Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same*, US3702886, **1972**.
- [8] Pelrine B.P., Synthesis of Zeolite ZSM-5, US4100262, 1978.
- [9] Kokotailo G.T., Lawton S.L., Olson D.H., Meier W.M., Structure of synthetic zeolite ZSM-5, *Nature*, 1978, 272(5652), p. 437.
- [10] Martínez Sánchez P.C., Pérez Pariente J., Zeolites and ordered porous solids: Fundamentals and applications, Editorial Universitat Politècnica de València, **2011**.
- [11] Guisnet M., Gilson J.-P., Zeolites for cleaner technologies, Imperial College Press, 2005.
- [12] Weitkamp J., Puppe L., Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications, Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- [13] Grose, W. R., Flanigen, E. M., Crystalline Silica, US4061724, 1977.
- [14] W. Loewenstein, The Distribution of Aluminium in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates, *Am. Miner.*, **1954**, *39*.
- [15] Barrer R.M., The Sorption of Polar and Non-Polar Gases by Zeolites, Proceed. Royal Soc. A: Math., Phys. Eng. Sci., 1938, 167(930), p. 392.
- [16] http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI, consulté le 4 février 2019.
- [17] Upadek H., Kottwitz B., Schreck B., Zeolites and novel silicates as raw materials for detergents, *Tenside Surfact. Det.*, **1996**, *33*, p. 385.
- [18] Dyer A., An introduction to zeolite molecular sieves, J. Wiley, 1988.
- [19] Nagy J.B., Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials, DecaGen, 1998.

- [20] Guillon E., Leflaive P., Traitement des essences aromatiques pour la pétrochimie, *Techniques de l'ingénieur*, **2011**, *J5920*.
- [21] Bronsted J.N., Acid and Basic Catalysis., Chem. Rev., 1928, 5, p. 231.
- [22] Bell R.P., Acids and Bases, Their Quantitative Behaviour., Metheuen & Co, 1969.
- [23] Jensen W.B., The Lewis Acid-Base Concepts, an Overview, John Wiley & Sons, 1980.
- [24] Santos V., *Caractérisation et modification de l'acidité résiduelle en zéolithes cationiques: Thèse de doctorat*, **2008**.
- [25] Rey J., Raybaud P., Chizallet C., Ab Initio Simulation of the Acid Sites at the External Surface of Zeolite Beta, *ChemCatChem*, 2017, 9(12), p. 2176.
- [26] Gorte R.J., Surface Acidity, *Handbook of Porous Solids*, F. Schth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002, p. 432–464.
- [27] van Bokhoven J.A., van der Eerden A.M.J., Koningsberger D.C., Three-coordinate aluminum in zeolites observed with in situ x-ray absorption near-edge spectroscopy at the Al K-edge: Flexibility of aluminum coordinations in zeolites, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125(24), p. 7435.
- [28] Li S., Zheng A., Su Y., Zhang H., Chen L., Yang J., Ye C., Deng F., Brønsted/Lewis acid synergy in dealuminated HY zeolite: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(36), p. 11161.
- [29] Leroux A., Microcalorimetry Methods to Study the Acidity and Reactivity of Zeolites, Pillared Clays and Mesoporous Materials, *Top Catal*, **2002**, *19*, p. 205.
- [30] Devyatkov S., Kuzichkin N.V., Murzin D.Y., On comprehensive understanding of catalyst shaping by extrusion (p. 57), *Chimica oggi*, **2015**.
- [31] Michels N.-L., From Powder to Technical Body: Structured Zeolite Catalysts with Enhanced Functionality: Thèse de doctorat, ETH, 2014.
- [32] Marafi M., Stanislaus A., Furimsky E., Hydroprocessing of Petroleum, *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*, Elsevier, **2010**, p. 17–49.
- [33] Cassiano Gaspar S., Mise en forme par extrusion de supports de catalyseurs à base d'alumine et à microstructure multi-échelles effet de la composition granulaire et du liant sur les propriétés des matériaux: Thèse de doctorat, INSA Lyon, 2013.
- [34] Iveson S.M., Litster J.D., Hapgood K., Ennis B.J., Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review, *Powder Technology*, **2001**, *117(1-2)*, p. 3.
- [35] Wildeboer W.J., Litster J.D., Cameron I.T., Modelling nucleation in wet granulation, *Chem. Eng. Sci.*, 2005, 60(14), p. 3751.
- [36] Schulze D., Powders and bulk solids: Behavior, characterization, storage and flow, Springer, 2008.
- [37] Newitt D.M., Conway-Jones J.M., A contribution to the theory and practice of granulation, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **1958**, *36*, p. 422.
- [38] Benbow J.J., Bridgwater J., Paste Flow and Extrusion, Clarendon Press, 1993.

- [39] Michels N.-L., Mitchell S., Pérez-Ramírez J., Effects of Binders on the Performance of Shaped Hierarchical MFI Zeolites in Methanol-to-Hydrocarbons, *ACS Catal.*, **2014**, *4*(8), p. 2409.
- [40] Koopmans R., Défauts d'extrusion, Techniques de l'ingénieur, 2002, AM3657 VI.
- [41] Le Page J.F., Catalyse de contact Conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels, Technip, **1978**.
- [42] Scherer G.W., Theory of Drying, J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73(1), p. 3.
- [43] Chemkhi S., Séchage d'un milieu déformable non saturé Modélisation du couplage hygromécanique: Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, **2008**.
- [44] Lynch J., Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels Manuel pratique de caractérisation, Technip, **2001**.
- [45] Whiting G.T., Meirer F., Mertens M.M., Bons A.-J., Weiss B.M., Stevens P.A., de Smit E., Weckhuysen B.M., Binder Effects in SiO2 and Al2O3 -Bound Zeolite ZSM-5-Based Extrudates as Studied by Microspectroscopy, *ChemCatChem*, 2015, 7(8), p. 1312.
- [46] Nakhaei P. A., Housaindokht M.R., Study of activity, products selectivity and physico-chemical properties of bifunctional Fe/HZSM-5 Fischer–Tropsch catalyst: Effect of catalyst shaping, J. Nat. Gas Sci. Eng., 2013, 14, p. 29.
- [47] Michels N.-L., Mitchell S., Pérez-Ramírez J., Hierarchically Structured Zeolite Bodies: Assembling Micro, Meso, and Macroporosity Levels in Complex Materials with Enhanced Properties, *Adv. func. Mater.*, 2012, 22, p. 2509.
- [48] Jin F., Li Y., A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule, *Catal. Today*, **2009**, *145(1-2)*, p. 101.
- [49] Topsoe N., Pedersen K., Derouane E.G., Infrared and Temperature-Programmed Desorption Study of the Acidic Properties of ZSM-5 Type Zeolites, *J. Catal.*, **1981**, *70*, p. 41.
- [50] Bordiga S., Lamberti C., Bonino F., Travert A., Thibault-Starzyk F., Probing zeolites by vibrational spectroscopies, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(20), p. 7262.
- [51] Hoffmann P., Lobo J.A., Identification of diverse silanols on protonated ZSM-5 zeolites by means of FTIR spectroscopy, *Micro. Meso. Mat.*, **2007**, *106(1-3)*, p. 122.
- [52] Jacobs P.A., Ballmoos R. von, Framework hydroxyl groups of H-ZSM-5 zeolites, J. Phys. Chem., 1982, 86, p. 3050.
- [53] Chandran C.V., Kirschhock C.E.A., Radhakrishnan S., Taulelle F., Martens J.A., Breynaert E., Alumina: discriminative analysis using 3D correlation of solid-state NMR parameters, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48(1), p. 134.
- [54] Chen N.-Y., Liu M.-C., Yang S.-C., Sheu H.-S., Chang J.-R., Impacts of Binder-Zeolite Interactions on the Structure and Surface Properties of NaY–SiO 2 Extrudates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, 54(34), p. 8456.
- [55] van Bokhoven J.A., Roest A.L., Koningsberger D.C., Miller J.T., Nachtegaal G.H., Kentgens A.P.M., Changes in Structural and Electronic Properties of the Zeolite Framework Induced by 235

Extraframework Al and La in H-USY and La(x)NaY: A 29 Si and 27 Al MAS NMR and 27 Al MQ MAS NMR Study, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104(29)*, p. 6743.

- [56]Knozinger H., Handbook of Heterogeneous Catalysis, Handbook of Heterogeneous Catalysis, 1997, 2, p. 707.
- [57] Emeis C.A., Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Adsorption, J. Catal., 1993, 141, p. 347.
- [58] Nesterenko N.S., Thibault-Starzyk F., Montouilliout V., Yushchenko V.V., Fernandez C., Gilson J.-P., Fajula F., Ivanova I.I., The use of the consecutive adsorption of pyridine bases and carbon monoxide in the IR spectroscopic study of the accessibility of acid sites in microporous/mesoporous materials, *Kinet Catal*, **2006**, *47(1)*, p. 40.
- [59] Tamura M., Shimizu K.-i., Satsuma A., Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides, *Applied Catalysis A: General*, 2012, 433-434, p. 135.
- [60] Khabtou S., Chevreau T., Lavalley J.C., Quantitative infrared study of the distinct acidic hydroxyl groups contained in modified Y zeolites, *Micro. Mat.*, **1994**, *3(1-2)*, p. 133.
- [61] 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), p. 107.
- [62] Thibault-Starzyk F., Stan I., Abelló S., Bonilla A., Thomas K., Fernandez C., Gilson J.-P., Pérez-Ramírez J., Quantification of enhanced acid site accessibility in hierarchical zeolites – The accessibility index, J. Catal., 2009, 264(1), p. 11.
- [63] Maache M., Janin A., Lavalley J.C., Benazzi E., FT infrared study of Brønsted acidity of Hmordenites: Heterogeneity and effect of dealumination, *Zeolites*, 1995, 15(6), p. 507.
- [64] Góra-Marek K., Tarach K., Choi M., 2,6-Di- tert- butylpyridine Sorption Approach to Quantify the External Acidity in Hierarchical Zeolites, J. Phys. Chem. C, 2014, 118(23), p. 12266.
- [65] Martin A., Berndt H., Lohse U., Wolf U., Effect of Si: Al ratio and type of binder on the catalytic properties of HZSM-5 catalysts, *Faraday Trans.*, 1993, 89(8), p. 1277.
- [66] Whiting G.T., Meirer F., Valencia D., Mertens M.M., Bons A.-J., Weiss B.M., Stevens P.A., Smit E. de, Weckhuysen B.M., Selective staining of Bonsted acidity in zeolite ZSM-5-based catalyst extrudates using thiophene as a probe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, p. 21531.
- [67] Lange J.-P., Mesters C.M., Mass transport limitations in zeolite catalysts: The dehydration of 1phenyl-ethanol to styrene, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, *210(1-2)*, p. 247.
- [68] Shihabi D., Garwood W.E., Chu P., Miale J.N., Lago, R. M., Chu, C. T.-W., Chang C.D., Aluminum insertion into high-silica zeolite frameworks II. Binder activation of high-silica ZSM-5, *J. Catal.*, 1985, 93(2), p. 471.
- [69] Pérez-Uriarte P., Gamero M., Ateka A., Díaz M., Aguayo A.T., Bilbao J., Effect of the Acidity of HZSM-5 Zeolite and the Binder in the DME Transformation to Olefins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, 55(6), p. 1513.

- [70] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60(2), p. 309.
- [71] Lippens, B., De Boer J., Studies on pore systems in catalysts V. The t method, J. Catal., 1965, 4(3), p. 319.
- [72] Ritter H.L., Drake L.C., Pressure Porosimeter and Determination of Complete Macropore-Size Distributions. Pressure Porosimeter and Determination of Complete Macropore-Size Distributions, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **1945**, *17(12)*, p. 782.
- [73] Washburn E.W., The Dynamics of Capillary Flow, Phys. Rev., 1921, 17(3), p. 273.
- [74] J. P. Eberhart, Structural and Chemical Analysis of Materials, John Wiley & Sons, Ltd, 1993.
- [75] Crépeau G., Montouillout V., Vimont A., Mariey L., Cseri T., Maugé F., Nature, structure and strength of the acidic sites of amorphous silica alumina: an IR and NMR study, *J. Phys. Chem. B*, 2006, *110(31)*, p. 15172.
- [76]Nagy J.B., Gabelica Z., Debras G., Derouane E.G., Gilson J.-P., Jacobs P.A., 27Al-n.m.r. characterization of natural and synthetic zeolites, *Zeolites*, **1984**, *4*(2), p. 133.
- [77] Feng J., Reimer J.A., Suppression of probe background signals via B(1) field inhomogeneity, *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. 1997)*, **2011**, *209(2)*, p. 300.
- [78] Brown S.P., Spiess H.W., Advanced Solid-State NMR Methods for the Elucidation of Structure and Dynamics of Molecular, Macromolecular, and Supramolecular Systems, *Chem. Rev.*, 2001, 101(12), p. 4125.
- [79] Che M., Védrine J.C., Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [80] Thibault-Starzyk F., Maugé F., Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [81] Morin S., Ayrault P., Gnep N.S., Guisnet M., Influence of the framework composition of commerical HFAU zeolites on their activity and selectivity in m-xylene transformation, *App. Catal. A*, **1998**, *166(2)*, p. 281.
- [82] Stéphane Morin, Mécanismes d'isomérisation des xylènes sur zéolithes et solides mésoporeux: Thèse de doctorat, Université de Poitiers, **1997**.
- [83] Morales-Pacheco P., Domínguez J.M., Bucio L., Alvarez F., Sedran U., Falco M., Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5triisopropylbenzene, *Catalysis Today*, 2011, 166(1), p. 25.
- [84] Remy M.J., Poncelet G., A New Approach to the Determination of the External Surface and Micropore Volume of Zeolites from the Nitrogen Adsorption Isotherm at 77 K, J. Phys. Chem., 1995, 99(2), p. 773.
- [85] Song W., Justice R.E., Jones C.A., Grassian V.H., Larsen S.C., Size-Dependent Properties of Nanocrystalline Silicalite Synthesized with Systematically Varied Crystal Sizes, *Langmuir*, 2004, 20(11), p. 4696.

- [86] Danilina N., Krumeich F., Castelanelli S.A., van Bokhoven J.A., Where Are the Active Sites in Zeolites?: Origin of Aluminum Zoning in ZSM-5, J. Phys. Chem. C, 2010, 114(14), p. 6640.
- [87] Frydman L., Harwood J.S., Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117(19), p. 5367.
- [88] Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calvé S., Alonso B., Durand J.-O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G., Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, 40(1), p. 70.
- [89] Holzinger J., Beato P., Lundegaard L.F., Skibsted J., Distribution of Aluminum over the Tetrahedral Sites in ZSM-5 Zeolites and Their Evolution after Steam Treatment, J. Phys. Chem. C, 2018, 122(27), p. 15595.
- [90] A. Omegna, J. A. van Bokhoven, R. Prins, Flexible Aluminium Coordination in Alumino-Silicates. Structure of Zeolite H-USY and amorphous Silica-Alumina, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*.
- [91] Gallas J.P., Lavalley J.C., Burneau A., Barres O., Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 4. Infrared study of dehydroxylation by thermal treatments, *Langmuir*, 1991, 7(6), p. 1235.
- [92] Freude D., Enhanced resolution in the 1H NMR spectra of zeolite H-ZSM-5 by heteronuclear dipolar-dephasing spin-echo MAS, *Chemical Physics Letters*, 1995, 235(1-2), p. 69.
- [93] Deng F., Yue Y., Ye C., 1H/27Al TRAPDOR NMR studies on aluminum species in dealuminated zeolites, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 1998, 10(3), p. 151.
- [94] Seiler M., Wang W., Hunger M., Local Structure of Framework Aluminum in Zeolite H–ZSM-5 during Conversion of Methanol Investigated by In Situ NMR Spectroscopy, J. Phys. Chem. B, 2001, 105(34), p. 8143.
- [95] Klein P., Pashkova V., Thomas H.M., Whittleton S.R., Brus J., Kobera L., Dedecek J., Sklenak S., Local Structure of Cationic Sites in Dehydrated Zeolites Inferred from 27 Al Magic-Angle Spinning NMR and Density Functional Theory Calculations. A Study on Li-, Na-, and K-Chabazite, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120(26)*, p. 14216.
- [96] Holzinger J., Nielsen M., Beato P., Brogaard R.Y., Buono C., Dyballa M., Falsig H., Skibsted J., Svelle S., Identification of Distinct Framework Aluminum Sites in Zeolite ZSM-23: A Combined Computational and Experimental 27 Al NMR Study, J. Phys. Chem. C, 2018.
- [97] Zhao Z., Xu S., Hu M.Y., Bao X., Peden C.H.F., Hu J., Investigation of Aluminum Site Changes of Dehydrated Zeolite H-Beta during a Rehydration Process by High-Field Solid-State NMR, J. Phys. Chem. C, 2015, 119(3), p. 1410.
- [98] Anderson J., Reactions on ZSM-5-type zeolite catalysts, Journal of Catalysis, 1979, 58(1), p. 114.
- [99] Buzzoni R., Bordiga S., Ricchiardi G., Lamberti C., Zecchina A., Bellussi G., Interaction of Pyridine with Acidic (H-ZSM5, H-β, H-MORD Zeolites) and Superacidic (H-Nafion Membrane) Systems: An IR Investigation, *Langmuir*, **1996**, *12*, p. 930.

- [100] Parry, E., P., An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids. Characterization of Surface Acidity, J. Catal., 1963, 2, p. 371.
- [101] Freitas C., Barrow N.S., Zholobenko V., Accessibility and Location of Acid Sites in Zeolites as Probed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance, *Johnson Matthey Technology Review*, **2018**, *62(3)*, p. 279.
- [102] Louis B., Vicente A., Fernandez C., Valtchev V., Crystal Size–Acid Sites Relationship Study of Nano- and Micrometer-Sized Zeolite Crystals, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115(38)*, p. 18603.
- [103] Zecchina A., Bordiga S., Spoto G., Scarano D., Petrini G., Leofanti G., Padovan M., Otero Arean C., Low-temperature Fourier-transform Infrared Low-temperature Fourier-transform Infrared Investigation of the Interaction of CO with Nanosized ZSM5 and Silicalite, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, 88, p. 2959.
- [104] Olson D.H., Kokotallo G.T., Lawton S.L., Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5, J. Phys. Chem., 1981, 85, p. 2238.
- [105] Ward J.W., The nature of active sites on zeolites X. The acidity and catalytic activity of X zeolites, J. Catal., 1969, 14, p. 365.
- [106] Nayak V.S., Choudhary V.R., Isomerization of m-xylene on H-ZSM-5, Applied Catalysis, 1982, 4(4), p. 333.
- [107] Mirth G., Cejka J., Lercher J.A., Transport and Isomerization of Xylenes over HZSM-5 Zeolites, *Journal of Catalysis*, **1993**, *139*, p. 24.
- [108] Martens J. A., Perez Pariente J., Sastre E., Corma A. Jacobs P. A., Isomerization and disproportionation of m-xylene, *App. Catal.*, **1988**, *45*, p. 85.
- [109] Llopis F., Sastre G., Corma A., Isomerization and disproportionation of m-xylene in a zeolite with 9- and 10-membered ring pores: Molecular dynamics and catalytic studies, *Journal of Catalysis*, **2006**, *242(1)*, p. 195.
- [110] Ruthven D.M., Diffusion in type A zeolites: New insights from old data, *Micro. Meso. Mat.*, 2012, *162*, p. 69.
- [111] Muller G., Narbeshuber T., Mirth G., Lercher J.A., Infrared Microscopic Study of Sorption and Diffusion of Toluene in ZSM-5, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 7463 - 7439.
- [112] Llewellyn P.L., Coulomb J.P., Grillet Y., Patarin J., Andre G., Rouquerol J., Adsorption by MFI-type zeolites examined by isothermal microcalorimetry and neutron diffraction. 2. Nitrogen and carbon monoxide, *Langmuir*, **1993**, *9*(7), p. 1852.
- [113] Smirniotis P.G., Davydov L.E., Ruckstein E.L., Composite Zeolite-Based Catalysts and Sorbents, *Catal. Rev.*, **1999**, *41(1)*, p. 43.
- [114] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure & Appl. Chem.*, 1985, 57, p. 603.

- [115] Pérez-Ramírez J., Mitchell S., Verboekend D., Milina M., Michels N.-L., Krumeich F., Marti N., Erdmann M., Expanding the Horizons of Hierarchical Zeolites: Beyond Laboratory Curiosity towards Industrial Realization, *ChemCatChem*, **2011**, *3(11)*, p. 1731.
- [116] Whiting G.T., Chowdhury A.D., Oord R., Paalanen P., Weckhuysen B.M., The curious case of zeolite-clay/binder interactions and their consequences for catalyst preparation, *Faraday discussions*, **2016**, *188*, p. 369.
- [117] Galarneau A., Mehlhorn D., Guenneau F., Coasne B., Villemot F., Minoux D., Aquino C., Dath J.-P., Specific Surface Area Determination for Microporous/Mesoporous Materials: The Case of Mesoporous FAU-Y Zeolites, *Langmuir*, **2018**, *34(47)*, p. 14134.
- [118] Galarneau A., Villemot F., Rodriguez J., Fajula F., Coasne B., Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials, *Langmuir*, 2014, 30(44), p. 13266.
- [119] Euzen P., Raybaud P., Krokidis X., Toulhoat H., Le Loarer J.-L., Jolivet J.-P., Froidefond C., Alumina - Handbook of Porous Solids, *Schuth, Sing, Weitkamp (Eds.) Willey-VCH, Weinheim*, 2002, p. 1591–1677.
- [120] Knözinger H., Ratnasamy P., Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites, *Catalysis Reviews*, **1978**, *17(1)*, p. 31.
- [121] BUSCA G., Lorenzelli V., Escribano V.S., Guidetti R., FT-113 study of the surface properties of the spinels NiAl2O4 and CoAl2O4 in relation to those of transitional aluminas, *Journal of Catalysis*, **1991**, *131(1)*, p. 167.
- [122] DIGNE M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Toulhoat H., Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of gamma-alumina surfaces, *J. Catal.*, **2004**, *226(1)*, p. 54.
- [123] Delgado M., Delbecq F., Santini C.C., Lefebvre F., Norsic S., Putaj P., Sautet P., Basset J.-M., Evolution of Structure and of Grafting Properties of γ-Alumina with Pretreatment Temperature, J. Phys. Chem. C, 2011, 116(1), p. 834.
- [124] Taoufik M., Szeto K.C., Merle N., Del Rosal I., Maron L., Trébosc J., Tricot G., Gauvin R.M., Delevoye L., Heteronuclear NMR spectroscopy as a surface-selective technique: A unique look at the hydroxyl groups of γ-alumina, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2014, 20(14), p. 4038.
- [125] Benbow J.J., Oxley E.W., Bridgwater J., The extrusion mechanics of pastes The influence of paste formulation on extrusion parameters, *Chem. Eng. Sci.*, **1987**, *42*, p. 2151.
- [126] William E. E. Stone, Gamal M. S. El Shafei, Jesus Sanz, and Suzy A. Selim, Association of soluble aluminum ionic species with a silica-gel surface: a solid-state NMR study, *J. Phys. Chem.*, 1993, *97*, p. 10127.
- [127] Kao H.-M., Chen Y.-C., 27 Al and 19 F Solid-State NMR Studies of Zeolite H-β Dealuminated with Ammonium Hexafluorosilicate, J. Phys. Chem. B, 2003, 107(15), p. 3367.

- [128] Tsuchiya I., Infrared Spectroscopic Study of Hydroxyl Groups on Silica Surfaces, J. Phys. Chem., 1982, 86, p. 4107.
- [129] Romero M.D., Calles J.A., Rodríguez A., Lucas A. de, Acidity modification during the agglomeration of ZSM-5 with montmorillonite, *Micro. Mat.*, **1997**, *9*(5-6), p. 221.
- [130] Guisnet M., Cormerais F.-X., Chen Y.-S., Perot G., Freund E., Effect of sodium content on the activith of ZSM—5 zeolite, *Zeolites*, **1984**, 4(2), p. 108.
- [131] Ward J.W., A spectroscopic study of the surface of zeolite Y: The adsorption of pyridine, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, *28(2)*, p. 269.
- [132] Beyer H.K., Karge H.G., Bordély G., Solid-state ion exchange in zeolites: Part I. Alkaline chlorides/ZSM-5, *Zeolites*, 1988, 8, p. 79.
- [133] Aramburo L.R., Karwacki L., Cubillas P., Asahina S., Winter D.A.M. de, Drury M.R., Buurmans I.L.C., Stavitski E., Mores D., Daturi M., Bazin P., Dumas P., Thibault-Starzyk F., Post J.A., Anderson M.W., Terasaki O., Weckhuysen B.M., The porosity, acidity, and reactivity of dealuminated zeolite ZSM-5 at the single particle level: The influence of the zeolite architecture, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2011, 17(49), p. 13773.
- [134] Fu D., Park K., Delen G., Attila Ö., Meirer F., Nowak D., Park S., Schmidt J.E., Weckhuysen B.M., Nanoscale infrared imaging of zeolites using photoinduced force microscopy, *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2017, 53(97), p. 13012.
- [135] Roeffaers M.B.J., Sels B.F., Uji-i H., Blanpain B., L'hoëst P., Jacobs P.A., De Schryver F.C., Hofkens J., De Vos D.E., Space- and Time-Resolved Visualization of Acid Catalysis in ZSM-5 Crystals by Fluorescence Microscopy, *Angew. Chem.*, 2007, *119(10)*, p. 1736.
- [136] Roeffaers M.B., Hofkens J., Cremer G. de, Schryver F.C. de, Jacobs P.A., Vos D.E. de, Sels B.F., Fluorescence microscopy: Bridging the phase gap in catalysis, *Catalysis Today*, 2007, *126(1-2)*, p. 44.
- [137] Kennes K., Demaret C., van Loon J., Kubarev A.V., Fleury G., Sliwa M., Delpoux O., Maury S., Harbuzaru B., Roeffaers M.B.J., Assessing Inter and Intra-particle Heterogeneity in Alumina-poor H-ZSM-5 Zeolites, *ChemCatChem*, **2017**, *9*(18), p. 3440.
- [138] BUSCA G., Lorenzelli V., Ramis G., Willey R.J., Surface sites on spinel-type and corundumtype metal oxide powders, *Langmuir*, **1993**, *9(6)*, p. 1492.
- [139] Morterra C., Magnacca G., A case study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catalysis Today*, **1996**, *27(3-4)*, p. 497.
- [140] Pecharromán C., Sobrados I., Iglesias J.E., González-Carreño T., Sanz J., Thermal Evolution of Transitional Aluminas Followed by NMR and IR Spectroscopies, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103(30), p. 6160.

Annexe 1 : Détermination de la relation entre surface externe des cristaux de zéolithe et dimensions des cristaux

Dans leur étude, Song et al [85] ont cherché à corréler la surface externe de Silicalite-1 avec la taille de leurs cristaux (Figure A1-). Pour cela, ils ont synthétisé des cristaux de Silicalite-1 de différentes tailles (de quelques dizaines de nm à plusieurs microns).



Figure A1-1 : Corrélation entre la surface externe et la taille des cristaux de Silicalite-1 [85]

Les auteurs ont cherché à déterminer la surface externe en m².g⁻¹ des Silicalite-1 qu'ils avaient synthétisé uniquement à partir de la taille de leurs cristaux. Pour faciliter leurs calculs, ils ont choisi une forme cubique pour représenter leurs cristaux. Dans notre étude, les couffins de la zéolithe Z-22 ont été simplifiés en parallélépipèdes rectangles (Figure A1-2), idem pour la zéolithe Z-25. Afin d'adapter leur méthode à nos cristaux parallélépipédiques, seule la formule du volume du cristal a dû être modifiée. La formule de la cellule unitaire de Silicalite-1 est 96 Si : 192 O, cela donne une masse molaire de 5856 g.mol⁻¹ et son volume est de 5,21 nm³. Pour 1 g de Silicalite-1, la masse molaire du cristal de zéolithe se calcule comme suit :

$$Masse \ molaire_{cristal} = \frac{Volume_{cristal}}{Volume_{cellule \ MFI}} * \ Masse \ molaire_{cellule} = 1124 * \ V_{cristal}$$

Dans notre cas, le volume du cristal correspond au volume du parallélépipède rectangle (L*l*h). Ensuite, la surface externe d'un cristal correspond à la surface du parallélépipède :

$$S_{ext\ cristal} = 2 * L * l + 2 * h * L + 2 * h * l$$

Pour 1 g de Silicalite-1, le nombre de cristaux présents se calcule grâce au nombre d'Avogadro ($\mathcal{N}a$):

$$N_{cristaux} = \frac{\mathcal{N}a}{1124 * V_{cristal}}$$

La surface externe en $m^2.g^{-1}$ s'obtient enfin :

$$S_{ext} = N_{cristaux} * Sext_{cristal}$$



Figure A1-2 : Formes des cristaux de Z-22 et Z-25 schématisées pour adapter les calculs de Song et al [85] à nos matériaux

Annexe 2 : Choix des coefficients d'extinction molaire pour la quantification des sites acides par IR pyridine

Dans la littérature, de nombreux coefficients d'extinction molaire sont disponibles pour calculer la concentration en sites acides de Brønsted et de Lewis en µmol.g⁻¹ à partir d'expériences d'adsorption/désorption de pyridine suivies par IR [57, 57, 58, 59, 60, 61]. En modifiant le coefficient utilisé, la valeur de la concentration peut varier du simple au double. Dans un premier temps, notre choix s'était porté sur les coefficients déterminés par Emeis [57]. Les coefficients d'extinction molaire sont de 2,22 cm.µmol⁻¹ pour les LAS et de 1,67 cm.µmol⁻¹ pour les BAS. Dans son étude, Emeis détermine également un coefficient d'extinction molaire pour la contribution des sites pontés (Si-OH-AI) à 3609 cm⁻¹ : 3,7 cm.µmol⁻¹. A partir du spectre IR de l'échantillon activé de la zéolithe Z-25 (Figure A2-50, spectre bleu), la quantité de sites pontés Si-OH-Al calculée (Equation 2-15 disponible dans le Chapitre 2) est de 435 µmol.g⁻¹. Sur le spectre IR après contact avec la pyridine (Figure A2-50, spectre rouge), le signal à 3609 cm⁻¹ a disparu. Cela signifie que tous les sites pontés sont en interaction avec la pyridine et forment un ion pyridinium. Après thermodésorption à 150°C (Figure A2-50, spectre vert), aucun signal à 3609 cm⁻¹ n'est revenu. Cela signifie que tous les sites pontés sont encore en interaction avec la pyridine. La concentration en sites pontés et en BAS devrait être proches.



Figure A2-50 : Spectres IR de la zone OH de la Z-25 activée, après contact avec la pyridine et après thermodésorption à 150°C

En utilisant le coefficient d'extinction molaire d'Emeis (1,67 cm. μ mol⁻¹), la concentration en BAS calculée est de 215 μ mol.g⁻¹. La différence entre les BAS et les sites pontés est importante puisque seulement 50% des sites pontés formeraient un ion pyridinium. Ce résultat n'est pas cohérent avec ce

qui est observé sur les spectre IR (Figure A2-50). En choisissant le coefficient d'extinction molaire déterminé par Nesterenko et al [58] sur des zéolithes Mordénite, qui est de 1,02 cm.µmol.g⁻¹, la concentration en BAS de la Z-25 est de 353 µmol.g⁻¹. 81% des sites pontés sont donc sondés avec la pyridine en utilisant ce coefficient d'extinction molaire. Etant plus proche de ce qui est observé expérimentalement, le coefficient d'extinction molaire (pour les BAS) déterminé par Nesterenko et al sera utilisé dans ces travaux de thèse. Pour être cohérent, le coefficient d'extinction molaire qu'ils ont déterminé pour les LAS sera également utilisé (0,97 cm.µmol⁻¹).
Annexe 3 : Détermination de la profondeur de pénétration du m-xylène dans le cristal de zéolithe et pour la contamination au sodium : modèles géométriques

1- Détermination de la profondeur de pénétration du m-xylène dans les cristaux de zéolithe Z-25 et Z-22

Grâce à l'isomérisation du m-xylène suivie operando, la quantité de sites pontés contribuant à la réaction a pu être déterminée (Chapitre 3). Pour la Z-22, après 30 min de réaction, 42% des sites pontés sont perturbés, pour la Z-25, la proportion est de 65%.

Le volume des cristaux a pu être calculé pour la Z-22 et la Z-25, dans l'hypothèse où les cristaux sont des parallélépipèdes rectangles (Figure A3-1).



Figure A3-1 : Géométrie des cristaux des zéolithes Z-22 et Z-25

En prenant l'exemple de la zéolithe Z-22, le volume d'un cristal est égal à $1,00*10^9$ nm³. En faisant l'hypothèse que tous les Al sont répartis de manière homogène dans le cristal et que seulement 42% des sites pontés contribuent à la réaction, alors 58% du volume du cristal n'est pas impliqué dans la réaction (V_{cristal inactif} = 5,8*10⁸ nm³). L'objectif avec la formule suivante est de trouver l'épaisseur de pénétration du m-xylène (e) qui corresponde au volume inactif de cristal :

$$V_{cristal\ inactif} = (L - 2e) * (l - 2e) * (h - 2e)$$

Équation 5 : Calcul du volume de cristal de zéolithe inactif

On peut donc en déduire e (en nm) en résolvant cette équation avec un solveur:

$$(2000 - 2e) * (1000 - 2e) * (500 - 2e) = 5.8*10^{8}$$

La Figure A3-2 illustre la profondeur de pénétration du m-xylène pour les deux zéolithes Z-22 et Z-25 qui sont respectivement de 68 nm et 9 nm.



Figure A3-2 : Epaisseur de pénétration du m-xylène dans les cristaux de Z-22 et Z-25

2- Détermination de l'épaisseur de cristal contaminée par les cations Na⁺

Lors des mises en forme avec le liant de type S1 (avec une forte teneur en cations Na⁺), un échange ionique Na⁺/H⁺ a été mis en évidence. Deux scénarios ont été avancés : soit la migration du Na⁺ se fait sur une couche proche de la surface externe où tous les BAS sont échangés, soit la migration se fait de manière homogène dans tout le cristal de la zéolithe. Le scénario 1 a été privilégié. La détermination de l'épaisseur de cristal contaminée a utilisé la même démarche que dans la section 1, c'est-à-dire à partir de la proportion de BAS perdus après la mise en forme. En prenant l'exemple de l'échantillon Z-25-S1-b (mise en forme de la Z-25 avec le liant S1), la quantité de BAS après mise en forme est de 244 µmol.g⁻¹, soit une baisse de 31% par rapport à la théorie. Toujours en faisant l'hypothèse que la répartition de l'aluminium est homogène dans le cristal (donc des BAS également), la profondeur de pénétration du sodium peut être calculée à partir du volume perdue du cristal (31%) et de l'Équation 5 (Figure A3-3).





Figure A3-3 : Epaisseur de cristal de zéolithe où tous les BAS sont échangés avec des cations Na⁺

3- Combinaison de l'épaisseur de pénétration du m-xylène et de l'épaisseur contaminée par le sodium

Lors de l'isomérisation du m-xylène pour les matériaux mis en forme avec le liant S1, deux effets négatifs se cumulent : tous les sites acides ne contribuent pas à la réaction (section 1) et une partie du cristal est contaminée par un échange ionique au sodium (section 2). L'épaisseur réellement active en m-xylène dans ce cas est égale à la profondeur de pénétration du m-xylène moins la couche contaminée en sodium (Figure A3-4). En soustrayant le volume de la couche contaminée à celui de l'épaisseur de pénétration du m-xylène déterminée dans la section 1, il est possible de donner la proportion de cristal qui contribue à la réaction d'isomérisation du m-xylène : 25% pour la Z-22 et 35% pour la Z-25.



Figure A3-4 : Epaisseur réellement utile en isomérisation du m-xylène

Annexe 4 : Description des propriétés physicochimiques et catalytiques des liants mis en forme

Les liants seuls ont été mis en forme dans l'optique de servir de références ("blancs") afin de déduire des courbes théoriques correspondantes aux mises en forme réalisées en laboratoire.

Les différentes poudres utilisées sont décrites dans le Tableau A4-1.

| | Fournisseu r | PA F (%) | DR T | Sodiu m (ppm) | Taille particule s (nm) | Nom utilisé | Mises en forme associées | |
|------------------------------|-----------------|----------------|---------|---------------------|-------------------------------|----------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Pural SB3 | Sasol | 26,5 | 0,9 | < 20 | 10 | В | L-B-a | Pural SB3 + étape de peptisation |
| | | | | | | | L-B | Pural SB3 + eau |
| Pural SB3 calciné e | Sasol | 3,5 | 0,9 | < 20 | 10 | Al | L-Al | Pural SB3 calcinée + eau |
| Ultrasil | Evonik | 5 | 0,1 | 4750 | < 40 | S1 | L-S1- b | Ultrasil + solution basique |
| | | | | | | | L-51 | Ultrasii + eau |
| Nyasil 20 | Nyacol | 4 | 0,28 | 900 | 17 | S2 | L-S2- b | Nyasil 20 + eau |

Tableau A4-1 : Caractéristiques des liants et leurs mises en forme associées

Les propriétés texturales des matériaux ont été caractérisées par physisorption d'azote et porosimétrie au mercure en suivant les mêmes méthodes que celles décrites dans le Chapitre 2. La Figure A4-1 présente les isothermes de physisorption d'azote. Pour les mises en forme avec le liant S1, aucune différence n'est visible sur les isothermes.



Figure A4-1 : Isothermes de physisorption d'azote des liants mis en forme seuls

Les surfaces BET des liants L-B-a et L-B sont du même ordre de grandeur : 260 m².g⁻¹. Pour le liant L-Al, elle est légèrement inférieure avec 217 m².g⁻¹. Les liants de type silice L-S1-b, L-S1 et L-S2-b développent respectivement 173, 181 et 128 m².g⁻¹.

Les liants de type alumine (L-B-a, L-B et L-Al) ne présentent pas de microporosité, c'est également le cas pour la silice S2. En revanche, la silice S1 a un faible volume microporeux : 0,014 mL.g⁻¹. Ce volume microporeux a été pris en compte dans le calcul du volume microporeux des zéolithes mises en forme avec le liant S1. La Figure A4-2 présente les résultats obtenus après la porosimétrie au mercure des liants mis en forme seuls.



Figure A4-2 : Volume de Hg injecté et distribution de la taille des pores par porosimétrie au Hg des liants mis en forme seuls

Les volumes méso et macroporeux des liants seuls sont présentés sur la Figure A4-3, issus de la physisorption d'azote et de la porosimétrie au mercure. Pour les mises en forme avec S1 et S2, les volumes mésoporeux dépendent de la silice utilisée. Pour les mises en forme L-B-a et L-B, leur volume mésoporeux est proche mais légèrement inférieur pour le L-B. L'augmentation du volume macroporeux qu'il subit à cause de l'agencement de grains d'alumine mal peptisés en nombre plus important se fait au détriment du volume mésoporeux. Ce phénomène est encore accentué pour le L-Al.



Figure A4-3 : Volumes méso et macroporeux des liants mis en forme seuls déterminés par physisorption d'azote et porosimétrie au mercure

La Figure A4-4 présente les clichés de microscopie électronique à balayage des liants mis en forme seuls. Pour les liants de type alumine, les différences sont importantes. La texture de l'échantillon L-B-a (A) est très dense et la matrice est homogène. Pour l'échantillon L-B (B), deux phases sont visibles dans les extrudés : la première en gris qui représente la matrice homogène et la deuxième en gris plus clair qui sont des grains d'alumine mal peptisés dont la taille varie entre quelques microns et 150 μ m. L'échantillon L-Al (C) est quant à lui uniquement composé de grains d'alumine mal peptisés agglomérés (de quelques microns à 150 μ m). L'agencement des grains crée une très forte porosité avec des pores pouvant atteindre 200 μ m. Les échantillons L-S1-b et L-S1 ((D) et (E)) ont une texture à peu près similaire. Les extrudés présentent une matrice au sein de laquelle des grains plus denses sont visibles (grains denses en gris plus clair). La taille des grains peut varier de quelques microns à 40 μ m. Pour le L-S2-b (F), les extrudés se présentent sous la forme de grains agglomérés entre eux de manière très aérée. Deux types de micro grains sont observés : de petites taille (20 à 40 nm) et d'autres de taille plus élevée (50 à 150 nm) en plus gris plus clair.



Figure A4-4 : Clichés de microscopie électronique à balayage sur section polie d'extrudés des liants mis en forme seuls

Les différents types d'Al présents dans les liants L-B-a, L-B et L-Al ont été déterminés par RMN MAS ²⁷Al. Deux pics sont visibles sur les spectres RMN. Le premier centré vers 0 ppm qui correspond à des Al^{VI} et le deuxième centré autour de 65 ppm et qui correspond au Al^{VI}. En termes de proportions, les Al^{IV} représentent environ 20% des Al et les Al^{VI} 80%.



Figure A4-5 : Spectres RMN MAS ²⁷Al des liants seuls

Le spectre RMN MAS ¹H du liant L-B-a prétraité à 300°C est présenté sur la Figure A4-6 et permet de différencier les différents groupements OH présents à la surface de l'alumine. La déconvolution du spectre a été réalisée avec le logiciel Dmfit. La contribution autour de -0,5 ppm correspond à des OH- μ 1-Al^{IV}, entre 0,8 et 2,0 ppm il s'agit des OH- μ 2-Al et entre 3 et 5 ppm de OH- μ 3-Al. Ces attributions sont issues de l'équipe de Taoufik et al [124].



Figure A4-6 : RMN MAS ¹H du liant L-B-a prétraité à 300°C



Les spectres IR des liants sont présentés sur la Figure A4-7.

Figure A4-7 : Spectres IR des liants mis en forme seuls actives à 450°C (a) liants de type silice, (b) liants de type alumine

Les spectres des liants S1 et S2 ne présentent que des groupements silanols dans un massif autour de 3730 cm⁻¹ [128] (Figure A4-7, (a)). Les liants de type alumine présentent un large massif entre 3500 et 3850 cm⁻¹ (Figure A4-7, (b)). Les groupements attribués par Busca et al [138] et par Morterra et al [139] sont au nombre de 6 et présentés sur la Figure A4-8.



Figure A4-8 : Schémas des différents groupements hydroxyles attribués par Busca et al [138] et par Morterra et al

Les propriétés acides mesurées par TPD NH₃ ont été récapitulées sur la Figure A4-9. Ces échantillons ont subi les mêmes prétraitements que les objets mis en forme avec de la zéolithe. Les mises en forme réalisées avec les liants S1 et S2 ne montrent aucune acidité en TPD NH₃. En revanche, les profils de TPD NH₃ des liants de type alumine (L-B-a, L-B et L-Al) montrent un pic d'acidité faible centré autour de 260°C. Leur concentration respective est de 415, 360 et 339 μ mol.g⁻¹ pour le L-B-a, L-B et L-Al. En tenant compte d'environ 15% sur l'incertitude de la mesure, les liants L-B-a et L-B ont une concentration équivalente alors que le liant L-Al a une concentration légèrement inférieure, potentiellement expliquée par une S_{BET} plus faible.



Figure A4-9 : (a) Profils en TPD NH₃ des liants mis en forme seuls et (b) Concentrations en LAS après adsorption et thermodésorption de pyridine suivie par IR, palier à 150°C

Après adsorption et thermodésorption de pyridine suivie par FTIR, aucun liant n'a présenté d'acidité de Brønsted. Les liants de type alumine ont, quant à eux, présenté une acidité de Lewis (Figure A4-9, (b)). Pour ces trois types de mises en forme, leur concentration est similaire et proche de 222 µmol.g⁻¹.

En catalyse, les six matériaux ont été testés dans les mêmes conditions que les zéolithes seules, c'est-àdire avec une masse de 50 mg et un débit de m-xylène de 1,8 mL.h⁻¹ à 300°C. Aucune activité catalytique n'a été observée.

Annexe 5 : Caractérisations complémentaires des échantillons mis en forme avec l'alumine

1- RMN MAS²⁷Al

Les différents états de coordination des atomes d'aluminium ont été détaillés dans le Chapitre 2, section 2.2.

Le spectre RMN MAS ²⁷Al du liant donne deux signaux larges principaux : le premier autour de 10 ppm et le deuxième autour de 65 ppm associés respectivement à des Al^{VI} et des Al^{IV}. Une faible contribution est vue autour de 30 ppm et est attribuée à des Al^V [53, 140].

Sur la Figure A5-1, les spectres en RMN MAS ²⁷Al des échantillons MEF sont présentés. Trois espèces sont visibles sur le spectre. Le dédoublement du pic au niveau des Al^{IV} (à 65 ppm et 55 ppm) signifie qu'il existe deux types d'Al^{IV}. En utilisant de la MQ-MAS, il a été possible de différencier et quantifier ces deux espèces. Ensuite, un pic majoritaire d'Al^{VI} est visible autour de 0 ppm. En termes de proportion, les Al^{VI} représentent environ 75% des Al et 25% pour les Al^{IV}. En s'intéressant aux spectres RMN MAS ²⁷Al de la zéolithe et du liant sans MEF, il est possible de comprendre le dédoublement des pics car les Al^{IV} de la zéolithe ont un pic à 55 ppm (Chapitre 3, Z-25) et ceux du liant à 65 ppm.



Figure A5-1 : RMN MAS ²⁷Al des mises en forme de Z-25 avec différents liants : B : Boehmite, B-a : Boehmite acide, Al : Alumine

Avec cette technique, les différences entre les échantillons sont très ténues. Il serait intéressant de réaliser des mesures en MQ-MAS afin de discriminer les différents états de coordination des atomes d'aluminium.

2- Nature des OH par IR

La Figure A5-51 montre les déconvolutions utilisées pour déterminer la quantité de sites pontés grâce à la contribution à 3609 cm⁻¹ des échantillons Z-25-B et Z-25-Al.



Figure A5-51 : Spectres IR théorique (en pointillé) et expérimental (ligne rouge continue) de l'échantillon Z-25-B avec la déconvolution (gauche) et Z-25-Al (droite)

3- Comparaison résultats Z-Sil-B-a et Z-Sil-B en catalyse

La Figure A5-3 reporte les tests de reproductibilité en isomérisation du m-xylène de l'échantillon z-Sil-Al.



Figure A5-3 : Reproductibilité de l'activité de l'échantillon Z-Sil-Al en isomérisation du m-xylène

Annexe 6 : Caractérisations complémentaires des matériaux mis en forme à base de silice

1- Physisorption d'azote

Sur la Figure A6-1, les isothermes de la zéolithe parent (Z-25) et les MEF associées sont présentées. Elles sont toutes caractéristiques des matériaux micro-mésoporeux, classées type IV par l'IUPAC. En effet, le saut de l'isotherme à très faible P/P₀ est une caractéristique des matériaux microporeux tels que les zéolithes. Pour les matériaux mis en forme, l'adsorption progressive d'azote jusqu'à un point d'inflexion correspond à la fin de l'adsorption de la monocouche d'azote. L'adsorption est ensuite multicouche ce qui augmente le volume adsorbé pour atteindre sa valeur maximale à P/P₀ = 1. La désorption de l'azote dans les mésopores n'est pas réversible, une hystérésis est observée dans les quatre cas.



Figure A6-1 : Isothermes de physisorption d'azote

La Figure A6-2 présente les isothermes de la série Z-22 mise en forme avec de la silice. L'isotherme N_2 de la Z-22 est caractéristique d'un matériau purement microporeux (type I) alors que celles des échantillons MEF sont typiques de matériaux micro-mésoporeux (type IV).



Figure A6-2 : Isothermes N2 de la série Z-22

2- Etat de coordination des Al par RMN MAS ²⁷Al

Le spectre RMN MAS ²⁷Al du Z-22-S1-b est présenté sur la Figure A6-3. Deux signaux majoritaires sont visibles : le premier centré à 55 ppm et le deuxième à 0 ppm. Les déplacements chimiques sont identiques aux échantillons à base de petits cristaux avec des Al tétraédriques à 55 ppm qui représentent 88% des espèces et des Al octaédriques à 0 ppm. En revanche, la finesse du pic est caractéristique d'espèces Al^{VI} ioniques ou mobiles [126].



Figure A6-3 : Spectre RMN MAS ²⁷Al de l'échantillon Z-22-S1-b

L'analyse n'a pas été effectuée pour le Z-22-S2-b mais le même résultat est attendu.

3- Déconvolution de spectres IR

La Figure A6-4 montre un exemple de déconvolution du spectre IR de l'échantillon activé Z-22-S1-b.



Figure A6-4 : Spectre IR de la zone hydroxyle de l'échantillon Z-22-S1-b prétraité à 450°Cet après déconvolution. Le spectre rouge correspond au spectre expérimental, le spectre en pointillé au spectre calculé.

4- Acidité globale par TPD NH₃

Les profils de TPD NH_3 des échantillons de la série Z-15 et Z-40 sont présentés sur la Figure A6-5. Comme déterminé dans les sections précédentes, le profil théorique correspond à 50% de celui de la zéolithe utilisée et est représenté en pointillé.

Pour la série Z-15, les profils des échantillons Z-15-S1-b et Z-15-S2-b sont proches du théorique (Tableau A6-1). Une diminution de la température d'environ 20°C du deuxième pic d'acidité du Z-15-S1-b peut toutefois être notée. Elles sont dans le cas des liants S1 et S2 proches des valeurs attendues.



Figure A6-5 : Profils en TPD NH₃ des séries Z-15 (à gauche) et Z-40 (à droite)

Pour la série Z-40, le profil de l'échantillon Z-40-S2-b est conforme aux attentes. Celui de l'échantillon Z-40-S1-b est supérieur au théorique pour l'acidité faible et est décalé au niveau de l'acidité forte. La répartition en forces des sites acides semble modifiée après mise en forme. En termes de concentrations, les deux échantillons sont proches de la valeur attendue.



Figure A6-6 : Profils en TPD NH₃ de la série Z-140 (à gauche)

Le profil TPD NH_3 du Z-140-S1-b est présenté sur la Figure A6-6. Comme pour le Z-40-S1-b, il semblerait que l'acidité du Z-140-S1-b se déplace vers des températures de désorption plus faibles et donc perde en force. Comme pour les séries de la Z-15 et de la Z-40, la concentration en sites acides correspond à la valeur attendue.

L'échantillon Z-507-S1-b n'est pas représenté car le signal de la zéolithe seule n'étant pas détectée, celui de l'échantillon mis en forme est également dans le bruit.

| | | TPD NH₃ [μmol.g⁻¹] | [total] [µmol.g ⁻¹] | [théorique] [µmol.g ⁻¹] | Exp/th |
|------------|----------------|-----------------------|------------------------------------|--|--------|
| Z-15 | Pic 1 Pic 2 | 241 538 | 779 | - | - |
| Z-15-S1-b | Pic 1 Pic 2 | 211 174 | 404 | 390 | 1 |
| Z-15-S2-b | Pic 1 Pic 2 | 174 271 | 445 | 390 | 1,1 |
| Z-25 | Pic 1 Pic 2 | 130 384 | 514 | - | - |
| Z-25-S1-b | Pic 1 Pic 2 | 147 134 | 281 | 257 | 1,1 |
| Z-25-S2-b | Pic 1 Pic 2 | 95 208 | 303 | 257 | 1,2 |
| Z-40 | Pic 1 Pic 2 | 66 334 | 400 | - | - |
| Z-40-S1-b | Pic 1 Pic 2 | 159 66 | 225 | 200 | 1,1 |
| Z-40-S2-b | Pic 1 Pic 2 | 58 171 | 229 | 200 | 1,15 |
| Z-140 | Pic 1 Pic 2 | 20 114 | 134 | - | - |
| Z-140-S1-b | | 69 | 69 | 67 | 1 |

Tableau A6-1 : Concentrations en sites acides obtenues en TPD NH₃ pour les séries Z-15, Z-25, Z-40, Z-140