



HAL
open science

Dynamique multi-échelle et échange inter-porosité par relaxométrie RMN au sein de zéolithes mésoporisées

Jean-Baptiste Pigot

► **To cite this version:**

Jean-Baptiste Pigot. Dynamique multi-échelle et échange inter-porosité par relaxométrie RMN au sein de zéolithes mésoporisées. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : 2020SORUS424 . tel-03579475

HAL Id: tel-03579475

<https://theses.hal.science/tel-03579475v1>

Submitted on 18 Feb 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse présentée par

Jean-Baptiste PIGOT

Pour obtenir le titre de

Docteur de Sorbonne Université

École Doctorale 388 : Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

**DYNAMIQUE MULTI-ÉCHELLE ET ÉCHANGE INTER-POROSITÉ
PAR RELAXOMÉTRIE RMN
AU SEIN DE ZÉOLITHES MÉSOPORISÉES**

Date de soutenance : 2 juillet 2020

Membres du jury

Rapporteurs	M. Benoit COASNE	Université Grenoble Alpes
	M. Jean-Christophe PERRIN	Université de Lorraine
Président	M. Jean-Baptiste d'ESPINOSE de LACAILLERIE	ESPCI Paris
Examineurs	M ^{me} Sabine BOUGUET-BONNET	Université de Lorraine
	M ^{me} Corinne RONDEAU-MOURO	INRAE Rennes
	M. Cédric LORTHIOIR	Sorbonne Université Paris
Directrice	M ^{me} Anne-Laure ROLLET	Sorbonne Université Paris
Co-encadrant	M. Andrey ANDREEV	TOTAL Feluy
Invité, co-encadrant	M. Pierre LEVITZ	Sorbonne Université Paris

Résumé

Les zéolithes sont très utilisées lors des procédés de craquage pour le raffinage du pétrole. Leurs pores inférieurs à 2 nm contiennent les sites actifs, et la création d'une porosité supérieure peut permettre de favoriser la diffusion moléculaire vers ces sites réactionnels permettant l'acte catalytique cible. La dynamique du cyclohexane confiné dans une zéolithe de type faujasite présentant une porosité bimodale a été étudiée grâce à la relaxométrie RMN qui sonde les mouvements translationnels et rotationnels compris entre la nanoseconde et la dizaine de microsecondes. L'utilisation d'une rampe d'adsorption sous atmosphère contrôlée permet de maîtriser le taux de remplissage au sein des systèmes modèles étudiés.

La mesure du temps de relaxation transversale T_2 en fonction de la température a permis de montrer la transition d'un échange rapide (une seule contribution à température ambiante) vers un échange lent (deux contributions à 240 K). Les cartes de corrélation 2D ont mis en évidence un transfert d'aimantation entre micropores et mésopores à 240 K, témoin de l'échange moléculaire pour un temps de 2 ms. En parallèle, la température caractéristique d'échange a été évaluée à 200 K en utilisant la théorie d'échange rapide.

Les contributions des micropores et des mésopores ont pu être distinguées grâce aux profils RMND. Les simulations numériques réalisées ont confirmé le comportement algébrique de la relaxation dans les micropores. En faisant varier le fluide sondé, la température et le taux de remplissage, nous avons pu restreindre les possibilités d'un modèle expliquant la diffusion dans les zéolithes.

Abstract

Zeolites are widely used during cracking processes for oil refining. Their pores with a diameter less than 2 nm contain active sites, and by creating a second porosity we could improve molecular diffusion for reaching this reaction sites which allow catalytic process. Dynamics of confined cyclohexane in a faujasite-type zeolite with a bimodal porosity has been studied thanks to NMR relaxometry by probing translational and rotational movements between nanosecond and the ten microseconds. We used an adsorption ramp under controlled atmosphere in order to monitor the filling factor within model systems studied.

Transverse relaxation time T_2 has been measured as a function of temperature, and showed the transition from a fast exchange situation (one contribution at room temperature) to a slow exchange situation (two contributions at 240 K). 2D correlation maps highlighted a magnetization transfer between micropores and mesopores at 240 K. This proves that there is a molecular exchange during a time of 2 ms. We also found that the exchange temperature, characteristic of the transition, has been evaluated at 200 K using fast exchange theory.

Contributions of micropores and mesopores have been distinguished thanks to NMRD profiles. Numeric simulations confirmed algebraic law of relaxation in micropores. We observed the influence of various parameters by varying probed molecule, temperature and filling factor, and made it possible to restrict the number of possibilities to find a model explaining diffusion in zeolites.

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu ma directrice de thèse Anne-Laure Rollet pour m'avoir permis d'intégrer son équipe au sein du laboratoire PHENIX de Sorbonne Université. Je lui témoigne toute ma gratitude pour sa confiance tout au long de ces trois années, mais aussi pour ses conseils et nos discussions (scientifiques ou non).

Je remercie vivement Andrey Andreev, mon encadrant côté TOTAL qui a été extrêmement présent du début à la fin de ma thèse bien que j'aie passé la plupart de mon temps à PHENIX. Merci à lui pour son accueil lors de mes visites à Feluy, pour avoir facilité mon intégration et pour son aide précieuse.

Un grand merci à mes autres encadrants Pierre Levitz (directeur du laboratoire PHENIX) et Vincent Livadaris (TOTAL) pour leur confiance et pour leur temps lors des réunions régulières qui m'ont permis de faciliter l'organisation de mon travail. Leur implication dans ce projet est réelle et leurs connaissances ont été d'une grande importance pour l'avancement de mes travaux.

Merci à Messieurs Benoit Coasne et Jean-Christophe Perrin d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse ainsi qu'aux autres membres du jury, Mesdames Sabine Bouguet-Bonnet et Corinne Rondeau-Mouro et Messieurs Jean-Baptiste d'Espinose et Cédric Lorthioir.

Je souhaite exprimer mes remerciements à Jean-Pierre Korb pour les nombreux échanges très enrichissants autour de la RMN. Merci Jean-Pierre pour ta patience, ton expérience et ta gentillesse.

Je remercie également Guillaume Mériguet qui a souvent participé aux réunions mais pas seulement. Tu as notamment été d'une grande aide pour la programmation sur les appareils Bruker, et pour les expériences de relaxométrie en général.

Merci aussi à Laurent Michot, directeur du laboratoire après Pierre Levitz, pour les discussions très instructives grâce à ses vastes connaissances dans le domaine des matériaux poreux multi-échelle.

Merci à l'Institut des Matériaux de Paris Centre pour l'utilisation de la plateforme de Relaxométrie RMN où j'ai passé de nombreuses heures...

Je souhaite remercier vivement toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin aux expérimentations réalisées pendant cette thèse. Merci donc à Xavier Jaurand, Hervé Vezin,

Frédéric Averseng, J. Beau Webber, Flavien Guenneau, Andreï Nossov, Christophe Cucuzella, Benjamin Nicot, Olivier Serve et Mikail Dogdu.

Merci à Aude Michel-Tourgis, Frédéric Gélébart, Delphine Talbot, Sandrine Leclerc et Amandine Anfry pour leur disponibilité, l'aide apportée concernant l'utilisation d'appareils ou encore pour les commandes passées.

Je veux aussi remercier le service administratif du laboratoire PHENIX, Gérard Guillard, Lise Michelot, Brigitte Carrez et Stéphanie Grison pour leur réactivité et leur disponibilité, notamment pour l'organisation des missions.

Evidemment, je remercie grandement tous mes collègues pour l'excellente ambiance, les repas, les apéros, les soirées, les week-ends, j'en passe et des meilleurs ! Cette énumération est aléatoire, vous ne m'en voudrez pas, merci donc à Sofia, Sonia, Bruno, Mesut, Seb, Clément, Vivien, Enzo, Imane, Karol, Alex, Jesse, Claire, Charlotte, les Pauline, Emilie, Laura et tous les autres que j'oublie...

Enfin je souhaite remercier toute ma famille et mes proches pour leur soutien inconditionnel. Vous êtes à mes yeux la chose la plus importante qui soit, merci d'être là.

Avec une pensée pour Gilo et la famille Bernard...

Introduction

L'industrie pétrolière est la première source de production d'énergie primaire au monde. En 2017, 32 % de l'énergie mondiale consommée provenait du pétrole [1]. Même si d'autres énergies plus propres comme la biomasse, l'éolien, le nucléaire ou encore l'énergie solaire sont en progression constante, l'exploitation des produits pétroliers restera indispensable dans les décennies à venir. Après l'extraction de cette roche liquide noire et afin de bénéficier des ressources qu'elle apporte, il faut procéder au raffinage, c'est-à-dire l'ensemble des traitements du pétrole brut permettant d'obtenir des produits utilisables et commercialisables comme les carburants, les huiles, les matières plastiques, etc.

L'une des étapes de fabrication de carburant à partir de pétrole consiste à transformer les composés hydrocarbures grâce au craquage catalytique. Ce procédé nécessite des matériaux spécifiques pour effectuer la catalyse hétérogène (solide/liquide) et ainsi accélérer les réactions chimiques qui brisent les molécules. Les zéolithes, qui contiennent les sites actifs pour les réactions de craquage, sont largement utilisées dans les catalyseurs pour ce type de procédé. La microporosité des zéolithes (pores inférieurs à 2 nm de diamètre), leur acidité ainsi que leur stabilité thermique leur permet d'avoir une excellente activité catalytique. Afin d'améliorer les performances de ces matériaux, ils sont modifiés chimiquement pour créer des mésopores (pores de 2 à 50 nm de diamètre) qui jouent le rôle d'autoroute et facilitent le transport moléculaire vers les sites actifs situés dans les micropores. Ces matériaux zéolitiques, qui présentent plusieurs tailles de pores, sont dits hiérarchisés ou multi-échelle. Cependant, ni la compréhension ni la caractérisation détaillée des mécanismes de diffusion moléculaire au sein de ces matériaux ne sont atteintes.

C'est dans ce contexte que cette thèse doit permettre de répondre aux questions suivantes : quelle est l'accessibilité aux sites actifs dans ces catalyseurs poreux multi-échelle ? Quel est le rôle de l'interconnectivité des pores sur la diffusion moléculaire ? Quelle est la dynamique moléculaire aux différentes échelles spatiales et temporelles ? Pour cela, l'approche utilisée sera essentiellement basée sur l'étude de la dynamique moléculaire dans des zéolithes de type faujasite par la relaxométrie RMN. L'intérêt de cette technique réside dans le fait qu'elle permet de travailler sur une grande gamme de fréquence et donc de temps (de la nanoseconde à la centaine de microsecondes) pour sonder différents types de mouvements moléculaire (rotations, translations, échanges). La géométrie multi-échelle des matériaux étudiés sera caractérisée grâce à la tomographie électronique et aux isothermes d'adsorption. La combinaison de ces techniques et de la RMN apportera des éléments de réponses aux

questions posées pour ainsi mieux décrire la structure des catalyseurs poreux multi-échelle ainsi que le trafic moléculaire qui en résulte.

Au-delà des questions fondamentales posées pour la compréhension des phénomènes de transport, l'intérêt industriel de cette étude repose dans les méthodologies mises en place pour tester la diffusion inter-porosité des matériaux zéolitiques. L'un des objectifs de ce travail est d'élaborer un outil basé sur des critères simples pour la prédiction de l'interconnectivité des catalyseurs pour le craquage.

Ce manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres. Le premier introduit le contexte du sujet en présentant le craquage catalytique, les zéolithes utilisées pour cette étape du raffinage et les phénomènes de diffusion dans ce type de matériaux. Dans le deuxième chapitre, les systèmes modèles étudiés ainsi que les méthodes de caractérisations utilisées seront détaillés. La préparation des échantillons sera expliquée dans le troisième chapitre ainsi que la relaxométrie RMN, son intérêt et les méthodologies expérimentales mises en place. Les deux derniers chapitres seront consacrés aux résultats en distinguant l'étude de l'échange moléculaire entre les porosités de la faujasite (chapitre 4), et l'analyse de la dynamique des molécules ayant lieu dans chacune de ces porosités (chapitre 5).

Ce travail de thèse fait l'objet d'une collaboration entre *TOTAL RAFFINAGE CHIMIE* et le laboratoire *PHENIX* (UMR 8234) à Sorbonne Université sous la forme d'une bourse CIFRE.

SOMMAIRE

Introduction	6
CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ÉTUDE, ADSORPTION ET DIFFUSION DANS LES MATÉRIAUX POREUX : CAS DES ZÉOLITHES POUR LE CRAQUAGE CATALYTIQUE	14
Table des matières	15
1. Le craquage catalytique	16
a. Introduction.....	16
b. Principe et catalyseurs utilisés	16
i. Craquage en lit fluidisé	16
ii. Hydrocraquage.....	18
c. Modification des catalyseurs.....	19
i. Optimisation des zéolithes	19
ii. Exemple de sélectivité lors du craquage	22
2. Les matériaux poreux.....	24
a. Généralités	24
i. Définition et classification	24
ii. Informations macroscopiques	24
iii. Morphologie et topologie	25
iv. Matériaux poreux à structures hiérarchiques.....	26
b. Les zéolithes	27
i. Définition	27
ii. Structure et propriétés	27
iii. La faujasite et ses applications	30
3. Diffusion moléculaire dans les matériaux poreux.....	32
a. Les processus de diffusion	32
i. Lois de diffusion	32
ii. Diffusion dans les mésopores et macropores	33
iii. Diffusion dans les micropores	36
b. Diffusion moléculaire dans les zéolithes de type faujasite.....	38

Bibliographie du chapitre 1.....	43
CHAPITRE 2 : CHOIX DES SYSTEMES MODELES ET CARACTÉRISATIONS	47
Table des matières	48
1. Systèmes modèles	49
a. Adsorbants : matériaux poreux	49
i. MCM-41	49
ii. Les faujasites CBV 300 et CBV 712	50
b. Adsorbats : choix des molécules sonde	52
2. Caractérisations des systèmes	53
a. Microscopie électronique à balayage	53
i. Principe et protocole	53
ii. MCM-41	55
iii. Faujasite	57
b. Tomographie électronique.....	58
i. Principe et protocole	58
ii. Images MET de la CBV 712	60
iii. Reconstruction 3D de la CBV 712	61
c. Isothermes d'adsorption	62
i. Généralités sur le phénomène d'adsorption	63
ii. Modèles d'adsorption	66
iii. Adsorption dans les zéolithes.....	70
iv. Principe et protocole	73
v. CBV 300.....	76
vi. CBV 712	79
Annexe : Images MEB complémentaires	86
Bibliographie du chapitre 2.....	90
CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIES ET PREUVES DE CONCEPT pour l'étude du transport moléculaire et de l'échange inter-porosité	92
Table des matières	93
1. Préparation des échantillons.....	94

a.	Protocoles d'adsorption.....	94
i.	Cyclohexane.....	94
ii.	Dodécane.....	96
iii.	Eau.....	96
b.	Taux de remplissage.....	97
c.	Échantillons préparés.....	99
2.	La Résonance Magnétique Nucléaire pour l'étude du transport et de l'échange moléculaire.....	100
a.	Principe général de la RMN.....	100
b.	Relaxation nucléaire.....	101
i.	Activation des spins du matériau étudié par un champ magnétique.....	102
ii.	Excitation des noyaux par un champ électromagnétique radiofréquence.....	103
iii.	Mesure du temps de retour à la situation d'équilibre.....	103
c.	La relaxation pour l'étude de la dynamique.....	105
i.	Fonction d'autocorrélation et densité spectrale.....	105
ii.	Profil de relaxation RMN.....	107
iii.	Relaxation dipôle-dipôle.....	108
iv.	Relaxation quadrupolaire.....	110
d.	Appareils, expériences et méthodologies.....	111
i.	Mesure de T_1	112
ii.	Mesure de T_2	113
iii.	Cartes de corrélation 2D $T_2 - T_2$	116
iv.	Mesure d'un profil RMND.....	119
e.	Exploitation des courbes d'aimantation.....	121
f.	Relaxation RMN pour l'étude de la dynamique dans les zéolithes et autres matériaux poreux.....	125
	Bibliographie du chapitre 3.....	128
	CHAPITRE 4 : ÉTUDE DE L'ÉCHANGE MOLECULAIRE INTER-POROSITE DANS LA FAUJASITE MULTI-ÉCHELLE.....	130

Table des matières	131
1. Effet du taux de remplissage des pores sur T_2	132
a. Temps de relaxation du cyclohexane dans la CBV 712.....	132
b. Spectroscopie RME	134
i. Principe et protocole	134
ii. Spectres RME des faujasites	135
2. Effet de la température sur T_2 et tests 2D $T_2 - T_2$	139
a. Effet de la température sur T_2	139
i. Saturation complète.....	140
ii. Remplissage partiel	145
iii. Transformation de phase du cyclohexane	148
iv. Diagrammes d'Arrhenius	152
b. Cartes 2D $T_2 - T_2$ du cyclohexane dans la CBV 712.....	154
c. Études complémentaires : cas du dodécane et de l'eau	158
i. Dodécane	159
ii. Eau	162
3. Test d'évaluation de l'échange.....	165
a. Théorie de l'échange rapide.....	165
b. Application au cyclohexane dans la CBV 712	168
4. Conclusions.....	170
Annexe A : Mesures RME.....	172
Annexe B : Courbe de calibration de la température du minispec.....	173
Bibliographie du chapitre 4.....	174
CHAPITRE 5 : ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE AU SEIN DE FAUJASITES MULTI-ÉCHELLE.....	175
Table des matières	176
1. Dynamique du cyclohexane	177
a. Comportements en phase bulk et confiné.....	177
b. Comportement dans les mésopores.....	182
c. Profils de relaxation ^2H	186

2. Effet de la molécule sonde	187
a. Dodécane.....	187
b. Eau	189
c. Étude en température	190
d. Effet de l'extraction du fer	195
3. Étude par simulation numérique de la courbe de dispersion du cyclohexane dans la faujasite Y.....	198
a. Extraction du sous réseau poreux de diffusion	199
b. Description de la simulation numérique.....	200
c. Étude d'un cas simple : la diffusion sur une surface plane et simulation de la densité spectrale $J_R(\omega)$	203
d. Simulation de la courbe de dispersion dans le réseau poreux de la faujasite Y pour un couplage dipolaire I-S : cas du cyclohexane.....	204
e. Conclusion	206
Bibliographie du chapitre 5.....	208
Conclusions générales et perspectives.....	210

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ÉTUDE, ADSORPTION ET DIFFUSION DANS LES MATÉRIAUX POREUX : CAS DES ZÉOLITHES POUR LE CRAQUAGE CATALYTIQUE

Le raffinage du pétrole est un ensemble de procédés complexes qui comprennent de nombreuses étapes et nécessitent l'utilisation de matériaux appropriés. Dans ces travaux, nous nous intéresserons aux processus physico-chimiques qui entrent en jeu lors d'une de ces étapes : le *craquage catalytique*. Le but est de comprendre les phénomènes de diffusion, c'est-à-dire comment les molécules peuvent atteindre les sites actifs du catalyseur pour ensuite procéder à l'acte catalytique. Le principe et les différents types de craquage seront expliqués dans la première partie de ce chapitre introductif, puis, nous évoquerons la partie active des matériaux utilisés dans ce procédé, à savoir les *zéolithes*. Elles sont largement employées pour la catalyse hétérogène grâce notamment à leur réseau microporeux. Ces matériaux sont modifiés pour créer des pores plus gros et ainsi faciliter l'accessibilité aux sites actifs localisés dans les micropores. L'un des objectifs est alors de mieux comprendre le rôle de cette seconde porosité sur le transport moléculaire dans les zéolithes multi-échelle utilisées pour le craquage. Afin d'appréhender la dynamique moléculaire dans ces matériaux hiérarchisés, nous verrons dans la dernière partie de ce chapitre les différents phénomènes de diffusion qui peuvent avoir lieu dans les réseaux poreux de diverses tailles.

Table des matières

1. Le craquage catalytique	16
a. Introduction.....	16
b. Principe et catalyseurs utilisés	16
i. Craquage en lit fluidisé	16
ii. Hydrocraquage.....	18
c. Modification des catalyseurs.....	19
i. Optimisation des zéolithes	19
ii. Exemple de sélectivité lors du craquage	22
2. Les matériaux poreux.....	24
a. Généralités	24
i. Définition et classification	24
ii. Informations macroscopiques	24
iii. Morphologie et topologie	25
iv. Matériaux poreux à structures hiérarchiques.....	26
b. Les zéolithes	27
i. Définition	27
ii. Structure et propriétés	27
iii. La faujasite et ses applications	30
3. Diffusion moléculaire dans les matériaux poreux.....	32
a. Les processus de diffusion	32
i. Lois de diffusion	32
ii. Diffusion dans les mésopores et macropores	33
iii. Diffusion dans les micropores	36
b. Diffusion moléculaire dans les zéolithes de type faujasite.....	38
Bibliographie du chapitre 1.....	43

1. Le craquage catalytique

a. Introduction

L'ensemble des procédés permettant de transformer le pétrole brut en des produits plus légers et commercialisables (carburants, bitumes, lubrifiants, etc.) est le raffinage. Le pétrole brut subit dans un premier temps des distillations successives (atmosphérique puis sous vide) afin de séparer les coupes légères, moyennes et lourdes. Les gaz, les essences et le naphta (mélange d'hydrocarbures légers) représentent les coupes légères. Les coupes moyennes sont composées de kérosène et de gazole. Enfin, les fiouls et les résidus lourds (huiles, bitumes) correspondent aux coupes lourdes [2]. Une fois ces distillations faites, on peut transformer les produits pour améliorer la qualité des coupes obtenues et cela passe par différentes opérations possibles. Les processus d'hydrotraitement et d'hydrodésulfuration des coupes naphta et kérosène, par exemple, permettent de fractionner ces produits en coupes encore plus légères et de réduire leur teneur en soufre [3].

La demande mondiale en produits légers s'élève à environ 40 % de la demande totale de produits raffinés. Or, les procédés de séparation conduisent à une production majoritaire de coupes lourdes (environ 40 % du pétrole brut) et moyennes (environ 35 % du pétrole brut), les coupes légères n'étant obtenues qu'à hauteur de 20 à 25 % [4]. Les raffineries se sont donc adaptées pour répondre à cette demande et augmenter leur production de produits moyens et légers. Pour cela, elles ont développé des processus de conversion comme les réactions de craquage qui permettent d'obtenir des coupes légères à partir des longues chaînes d'hydrocarbures.

b. Principe et catalyseurs utilisés

Il existe deux principaux types de craquage pour transformer les produits lourds en coupes plus légères : l'hydrocraquage et le craquage en lit fluidisé. Les deux procédés utilisent généralement des zéolithes comme catalyseur et produisent principalement des gaz, des carburants et des fiouls.

i. Craquage en lit fluidisé

Le FCC¹ est un procédé industriel breveté en 1928 par Eugène Houdry. Il est encore utilisé de nos jours, principalement pour la production d'essence, mais des gaz peuvent également être obtenus. Les produits lourds à longues chaînes d'hydrocarbures sont placés en présence d'un catalyseur. En chauffant jusqu'à 500 °C à pression atmosphérique, les

¹ FCC : Fluid Catalytic Cracking

grosses molécules sont cassées en molécules plus petites. En général, le produit de départ est un gazole sous vide appelé VGO². Le principe du FCC est basé sur l'utilisation d'un lit fluidisé de catalyseur qui circule entre le réacteur et un régénérateur. Lorsque les matières premières sont envoyées dans le réacteur à très haute température, elles entrent en contact avec le catalyseur qui se comporte comme un fluide grâce à la présence de vapeur. On parle de lit fluide car le catalyseur s'écoule continuellement entre le réacteur et le régénérateur. Cette technique nécessite l'incorporation d'un régénérateur car il peut se former du coke dans le catalyseur, c'est-à-dire une matière organique qui empoisonne la structure du matériau et limite ses capacités [5]. Le régénérateur permet de brûler le coke formé pour réactiver le catalyseur avant de le réintroduire dans le réacteur.

Les produits craqués en FCC sont ensuite envoyés dans une colonne de distillation pour séparer les produits désirés. Le craquage en lit fluide engendre deux types de craquage : primaire et secondaire. Le craquage primaire concerne la transformation du gazole en essence ou en gaz (alcènes). Les réactions secondaires d'isomérisation et de cyclisation conduisent à la formation d'isoparaffines à partir d'alcènes.

Les catalyseurs principalement utilisés dans les réacteurs FCC contiennent des zéolithes [6]. Ce sont des matériaux composés d'aluminosilicates qui forment des réseaux de pores de l'ordre du nanomètre (micropores). Nous évoquons ici plusieurs types de zéolithes qui seront expliqués plus en détail dans la suite de ce chapitre (cf. 2.b). La zéolithe Y est utilisée car sa structure présentant des pores de 0,74 nm (ainsi que les plus petits) permet aux cycles aromatiques présents dans le VGO de diffuser et d'entraîner leur craquage. D'autre part, il est possible de sélectionner uniquement des molécules linéaires (figure 1.1) grâce à la zéolithe ZSM-5 (structure MFI³) composée de chaînes de pores de 5,5 Å de diamètre. La structure de la ZSM-5 empêche le craquage de cycles aromatiques ou d'autres molécules non linéaires, et autorise seulement le passage de molécules plus petites, l'hexane dans ce cas précis. Favoriser le craquage de l'hexane permet d'obtenir plus d'alcènes qui ont un meilleur indice d'octane que les coupes recueillies avec les catalyseurs FCC conventionnels. L'indice d'octane caractérise la capacité d'un produit à s'auto-enflammer. L'heptane qui s'auto-enflamme facilement a un indice d'octane de 0 tandis qu'il est de 100 pour l'iso-octane qui est résistant à l'auto-inflammation. Augmenter l'indice d'octane est donc une façon de limiter les risques d'auto-allumage des produits obtenus.

² VGO : Vacuum Gas Oil

³ MFI : Mobil-type five

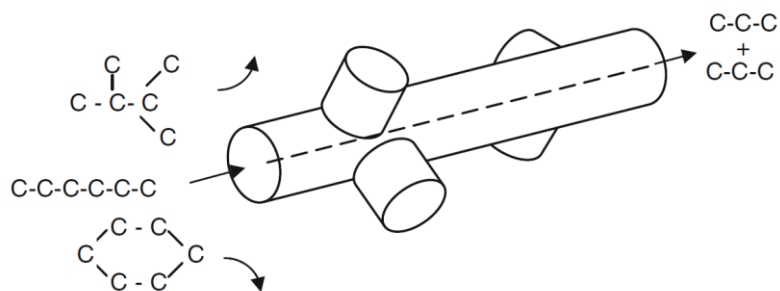


Figure 1.1 : Représentation schématique de la sélectivité du craquage avec la zéolithe ZSM-5 [7]

Par ailleurs, les catalyseurs utilisés en FCC sont modifiés pour former une matrice et ainsi améliorer certaines propriétés. Un liant permet d'assembler les particules de zéolithe et d'avoir une meilleure cohésion. Un enduit est également ajouté pour préserver la forme du catalyseur. On utilise généralement une argile comme le kaolin pour obtenir de meilleures propriétés mécaniques. Enfin, on peut ajouter quelques ppm de métaux qui aident à la combustion du CO et du CO₂ dans le régénérateur [8].

ii. Hydrocraquage

Le principe de l'hydrocraquage est sensiblement le même que celui du craquage en lit fluidisé. L'objectif est de craquer les grosses molécules d'hydrocarbures dans le but d'obtenir des produits plus légers. Comme dans le cas du FCC, les produits transformés en hydrocraquage proviennent du VGO et permettent d'obtenir des coupes qui servent à la production de kérosène et d'essence. L'hydrocraquage consiste à chauffer entre 250 °C et 420 °C mais la différence avec le craquage en lit fluidisé est que l'on travaille cette fois à haute pression d'hydrogène (40 à 200 bar) [9]. La présence d'hydrogène entraîne des réactions d'hydrogénation qui éliminent les impuretés comme le soufre ou l'azote et stabilisent les produits craqués. De plus, contrairement au FCC, l'hydrocraquage se fait en lit fixe et non en lit fluidisé. Cela nécessite donc d'arrêter l'hydrocraqueur pour renouveler le catalyseur.

Les catalyseurs utilisés pour l'hydrocraquage ont donc une fonction « craquage » et une fonction « hydrogénation ». La fonction « craquage » est assurée par un support acide qui est généralement une zéolithe accompagnée d'un *binder* (liant) comme l'alumine pour améliorer la stabilité mécanique du matériau (comme dans le cas du FCC). Concernant la fonction « hydrogénation », elle est assurée par un métal noble (palladium, platine) ou non noble (molybdène, tungstène) [10], ou des bimétaux comme CoMo ou NiMo. Le ratio entre les fonctions « craquage » et « hydrogénation » peut être ajusté pour optimiser l'activité catalytique et également avoir une sélectivité des produits.

Les zéolithes, qui sont les matériaux utilisés dans cette thèse et concernent cette étape d'hydrocraquage, suscitent beaucoup d'intérêt dans le monde de la recherche car ces techniques sont à l'origine d'une grande partie de la production mondiale de carburants, de gaz, et de fiouls. Nous donnerons par la suite plusieurs pistes explorées dans la littérature afin d'améliorer l'activité des catalyseurs pour le craquage catalytique, et ainsi les rendements pour la production de produits commercialisables.

c. Modification des catalyseurs

Le but des processus de craquage est d'obtenir des coupes utiles à la fabrication de produits exploitables. Pour cela, il existe plusieurs techniques qui font appel à différents types de catalyseurs mais ceux employés lors des réactions de craquage pour le raffinage du pétrole sont presque exclusivement des zéolithes. Nous verrons que certaines zéolithes sont utilisées pour la catalyse hétérogène car ce sont des « acides solides » (cf. 2.b.iii). De nombreuses études se sont penchées sur les relations entre l'acidité et la réactivité des zéolithes [11] et comment améliorer l'activité des catalyseurs pour la catalyse hétérogène d'une façon générale [12], mais un autre problème concerne l'accessibilité aux sites réactionnels. En effet, l'activité catalytique du matériau est d'autant plus importante que la diffusion moléculaire pour atteindre les sites actifs, situés dans les pores du réseau zéolitique, est facilitée [18]. Afin d'optimiser le transport moléculaire dans les zéolithes, les industriels ont cherché à créer une porosité supplémentaire qui joue le rôle d'autoroute menant aux chemins pour atteindre les sites réactionnels. Ainsi, les catalyseurs obtenus présentent différentes tailles de porosité à savoir le réseau zéolitique (nanomètre), et des pores plus gros (dizaine voire centaine de nanomètres) qui doivent faciliter la diffusion vers les sites catalytiques.

i. Optimisation des zéolithes

Différentes stratégies ont été mises en place afin d'améliorer les performances des catalyseurs industriels via l'optimisation du transport moléculaire. Une première approche pour augmenter l'efficacité catalytique a été de synthétiser des zéolithes comprenant des pores de plus de 10 Å pour faciliter la diffusion des molécules. Dès la fin des années 1980, les premiers tamis moléculaires permettant d'accueillir des molécules d'un diamètre de 12 à 13 Å sont synthétisés comme la VPI-5 [13] ou la JDF-20 [14]. Malheureusement, ce type de matériaux ne permet pas une utilisation à grande échelle en raison de leur mauvaise stabilité thermique et d'une acidité trop faible [15].

Pour trouver des matériaux plus intéressants à l'échelle industrielle, il faut alors se tourner vers les techniques créant une porosité supplémentaire à une échelle supérieure au réseau zéolitique, parmi lesquelles on distingue les méthodes post-traitement des méthodes utilisant

des gabarits. En effet, l'utilisation de *templates* permet de fabriquer des zéolithes hiérarchisées (plusieurs échelles de pores), on parle alors de synthèse *bottom-up*. Cela signifie que l'on fait croître des objets nanométriques qui vont s'assembler pour finalement former une nanostructure. L'utilisation de gabarits en carbone, par exemple, permet d'obtenir des cristaux zéolitiques de tailles nanométriques avec une distribution de taille de pore contrôlée par la matrice choisie. Les pores de taille plus importante, appelés mésopores (cf. 2.a.i), résultent alors de l'assemblage de plusieurs cristaux zéolitiques formant des espaces intercrystallins (figure 1.2).

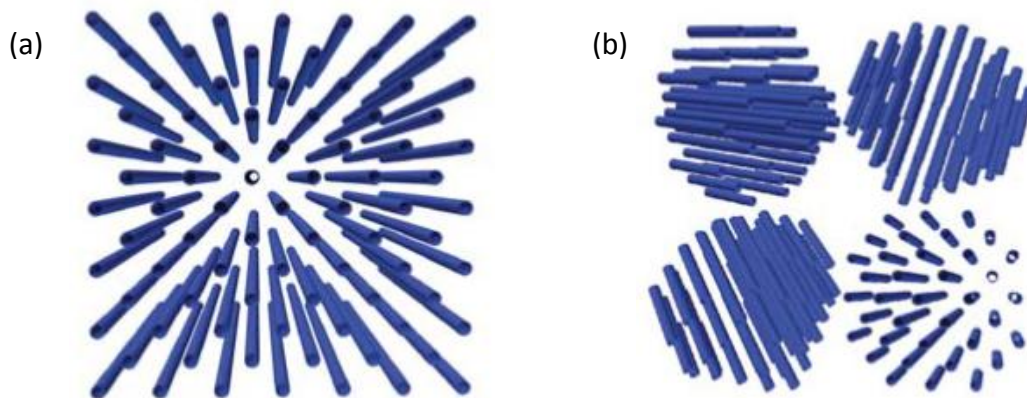


Figure 1.2 : Réseau d'une zéolithe formant des petits pores (a) et nanocristaux de zéolithes formant des mésopores intercrystallins (b) [16]

En appliquant la même approche mais en modifiant les conditions de cristallisation, il est possible de poursuivre la croissance des cristaux zéolitiques en dehors de la matrice de carbone et ainsi former de plus gros réseaux de petits pores connectés entre eux. Le gabarit est ensuite éliminé par combustion ce qui crée la seconde échelle de pores, intracrystalline cette fois.

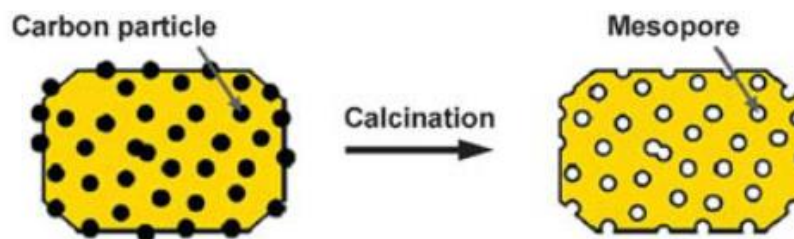


Figure 1.3 : Acquisition de grands pores intracrystallins après calcination de la matrice de carbone [16]

Contrairement aux techniques *bottom-up*, les synthèses dites *top-down* sont des méthodes post-traitement. Le principe est donc d'éliminer de la matière cristalline initialement présente.

Historiquement, la méthode la plus utilisée, proposée par Marcilly dans les années 80, est un processus de désalumination qui consiste en un traitement hydrothermique suivi d'un lavage à l'acide [17]. La première étape (*steaming*) se fait en présence de vapeur d'eau à haute température. Le fait de chauffer à plus de 500 °C permet l'hydrolyse des liaisons de la structure de la zéolithe. Des atomes d'aluminium sont alors extraits du réseau cristallin pour former des réseaux extra charpente (cf. 2.b.iii). Grâce à cette hydrolyse continue, la charpente est attaquée petit à petit, laissant apparaître des pores de taille mésoscopique, en pointillés sur la figure 1.4. La grille représente la charpente zéolitique, les points noirs sont les atomes d'aluminium de la charpente tandis que ceux extraits du réseau sont indiqués en blanc.

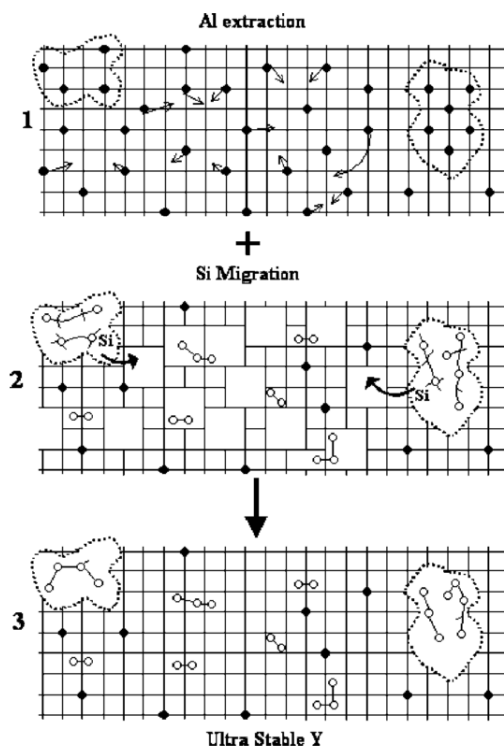


Figure 1.4 : Processus de formation des mésopores par traitement hydrothermique [18]

Le problème du traitement à la vapeur d'eau est l'amorphisation partielle de la charpente zéolitique. Cela apporte en plus des débris amorphes dans les micropores et les mésopores ce qui entraîne un blocage des sites actifs. Afin d'y remédier, on procède à la seconde étape (*leaching*) qui consiste à nettoyer les pores par lixiviation acide. Pour cela, on utilise des acides concentrés, notamment l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou encore l'acide citrique [19]. Cette étape a une importance considérable sur l'efficacité des catalyseurs puisqu'elle élimine toutes les espèces non souhaitées et permet ainsi d'augmenter le volume accessible pour le craquage catalytique.

La désalumination est la méthode employée pour mésoporiser la zéolithe Y. Une autre possibilité pour créer des mésopores est de désilicater la zéolithe par des traitements utilisant des solutions basiques mais cette technique est plutôt utilisée dans le cas de la ZSM-5 [20].

Il a été prouvé que la mésoporosité de la zéolithe Y, créée par les traitements hydrothermique et acide, améliore le transport moléculaire dans la zéolithe pure [21]. Cependant, il est important de préciser que dans certain cas, la formation de mésopores peut être un frein à la diffusion moléculaire. En effet, des cavités isolées du réseau zéolitique peuvent se former ce qui empêche aux mésopores de participer à l'optimisation du transport moléculaire [22].

ii. Exemple de sélectivité lors du craquage

La mésoporisation permet non seulement d'améliorer la diffusion des fluides dans les catalyseurs mais apporte aussi une sélectivité sur les produits obtenus. L'exemple ci-dessous traite du craquage du squalane, une molécule linéaire qui a pour formule chimique $C_{30}H_{62}$. Les taux de conversion et les proportions des coupes obtenues avec deux types de zéolithes Y sont comparés. La première zéolithe (HY) contient majoritairement des micropores, et quelques mésopores de 15 à 30 nm de diamètre. La seconde zéolithe Y (HY-més) a subi un traitement basique afin d'ajouter une gamme de mésopores plus petits (2 à 10 nm). Les résultats montrent une différence significative au niveau des molécules obtenues (figure 1.5). En effet, la zéolithe HY apporte en majorité des coupes C_6-C_{10} tandis que les produits moyens ($C_{11}-C_{15}$) sont dominants avec la zéolithe HY-més. On peut expliquer ces variations par le fait que la zéolithe HY-més limite fortement le craquage secondaire responsable de la formation de gaz. Ainsi, on favorise l'acquisition des coupes moyennes. La mésoporisation de la zéolithe Y est donc ici un moyen de sélectionner les produits obtenus.

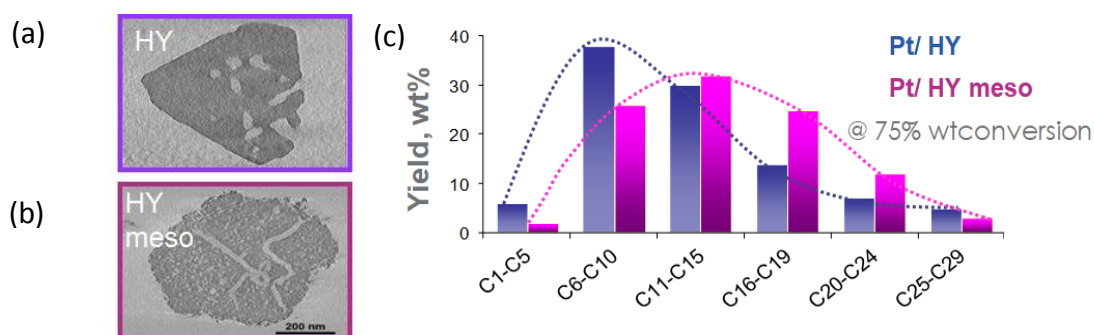


Figure 1.5 : Images MET⁴ d'un catalyseur non mésoporisé HY (a) et d'un catalyseur mésoporisé HY-més (b), et histogramme des produits obtenus avec ces deux catalyseurs (c) (figure adaptée de [23])

⁴ Microscopie Electronique en Transmission

Les processus de mésoporisation décrits précédemment peuvent améliorer les performances catalytiques des zéolithes. Cependant, le fait de créer du vide réduit automatiquement la surface du matériau qui est due essentiellement au réseau zéolitique et comprend les sites réactionnels pour le craquage des molécules. Il est donc important de trouver le bon compromis entre la taille (ou la quantité) des mésopores qui augmentent le coefficient de diffusion et la surface microporeuse permettant la catalyse (figure 1.6).

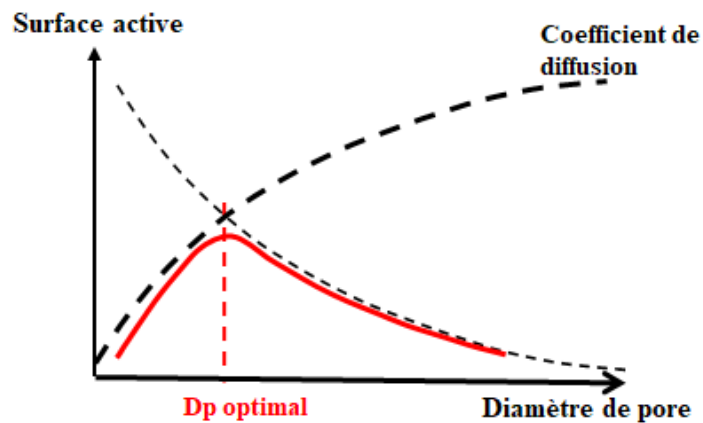


Figure 1.6 : Graphique théorique de l'influence du diamètre des pores sur la surface active du matériau et le coefficient de diffusion

Bien que les processus de craquage employés dans l'industrie pétrolière soient connus depuis plusieurs décennies, la recherche continue de se développer sur les matériaux utilisés et les phénomènes mis en jeu. Les problèmes de diffusion dans les zéolithes sont au cœur de ce travail de thèse, et nous tenterons de comprendre en quoi l'apport d'une mésoporosité permet une amélioration du transport moléculaire. Avant d'évoquer les différents processus de diffusion, il est nécessaire de définir les matériaux poreux et leurs caractéristiques, et plus particulièrement les zéolithes qui composent les systèmes étudiés dans cette thèse.

2. Les matériaux poreux

a. Généralités

i. Définition et classification

Un matériau poreux est une matrice solide dans laquelle il y a des espaces vides appelés pores. Ces espaces poreux, plus ou moins connectés entre eux, forment un réseau et peuvent être occupés par un fluide capable de s'écouler à l'intérieur du réseau par divers processus de diffusion (cf. 3.a). Les pores se présentent sous différentes formes, à savoir des cavités, des canaux ou encore des interstices et sont classés selon leur taille. On les distingue par trois catégories différentes d'après l'IUPAC⁵ [24], les micropores, les mésopores et les macropores :

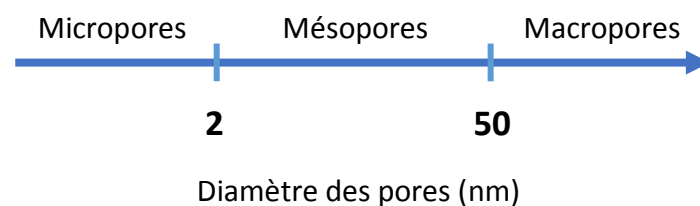


Figure 1.7 : Classification IUPAC des pores selon leur taille

La taille des pores a évidemment un impact sur le comportement des fluides diffusant à l'intérieur. Un fluide s'écoulera en effet beaucoup plus rapidement dans les pores de grande taille qui forment la macroporosité que dans les pores de petite taille formant la microporosité. L'étude de la géométrie des matériaux poreux conduit à diverses informations qui peuvent être séparées en trois classes : les informations macroscopiques, la morphologie et la topologie.

ii. Informations macroscopiques

Un matériau poreux peut être décrit de façon macroscopique grâce à la porosité et la surface spécifique. Les pores peuvent varier par leur taille mais également par leur forme et leur interconnectivité. Un pore peut être fermé et donc isolé, ou bien ouvert et communiquant avec la surface externe. Un milieu poreux est généralement très complexe du fait de ses différentes caractéristiques. Une propriété importante pour le caractériser est la porosité φ qui est le rapport entre le volume de pores (V_{pores}) et le volume total du milieu (V_{total}) [25] :

⁵ IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

$$\varphi = \frac{V_{pores}}{V_{total}} \quad (1.1)$$

La porosité représente donc la quantité de vide par rapport au volume total du matériau et c'est une valeur numérique qui est comprise entre 0 et 1 ou exprimée en pourcentage. Cette valeur de porosité a une influence directe sur la perméabilité, l'aptitude du matériau à laisser passer un fluide lorsqu'un champ de gravité ou un gradient de pression est appliqué. La seconde information macroscopique que l'on peut déterminer dans l'étude de la géométrie d'un système poreux est la surface spécifique S_V . Elle est directement liée à la porosité puisque c'est le rapport entre la superficie de la surface réelle (différente de la surface apparente) et la masse de l'objet. Elle est donc généralement exprimée en $m^2.g^{-1}$ et logiquement, une grande surface spécifique implique une porosité importante. Seuls les pores ouverts, dans lesquels les fluides peuvent diffuser, participent à la surface réelle et donc à la surface spécifique. Dans le cadre des réactions de craquage, la surface spécifique est une caractéristique prépondérante qui est directement liée à la performance catalytique du matériau puisque les sites actifs se trouvent dans la surface microporeuse. Les informations macroscopiques comme les surfaces spécifiques et les volumes poreux peuvent être déterminées expérimentalement par des mesures d'adsorption ou numériquement à partir d'images acquises par microscopie électronique. Ces deux approches seront détaillées dans le chapitre 2 qui concerne la caractérisation des systèmes.

iii. Morphologie et topologie

Lorsqu'on étudie un matériau poreux, il peut être intéressant de déterminer avec précision les formes et les tailles des pores qui le constituent, c'est-à-dire sa morphologie. La morphologie peut être définie comme la forme et l'aspect visuel des domaines de phase dans des objets de type polymères, composites ou cristallins [26]. C'est donc une évaluation qualitative de la forme tridimensionnelle d'une surface qui doit permettre de répondre à la question « *à quoi cela ressemble ?* ». Les caractéristiques de la morphologie qui peuvent être étudiées sont la courbure et la rugosité des pores. En effet, si la taille d'un pore a un impact sur la diffusion du liquide dans ce pore, il en est de même pour la forme des cavités. Les informations qualitatives concernant la morphologie peuvent être obtenues par microscopie électronique tandis que pour quantifier la rugosité en déterminant par exemple les hauteurs de marche, il faut utiliser la microscopie à force atomique.

La grande complexité des matériaux poreux peut aussi être illustrée par la topologie, étymologiquement l'étude (*logia* en grec) d'un lieu (*topos* en grec). Le problème mathématique des sept ponts de Königsberg (aujourd'hui la ville de Kaliningrad) qui est à

l'origine de la topologie a été résolu par Euler (1707 – 1783) en introduisant la théorie des graphes. Le problème consistait à déterminer s'il existe ou non, dans le réseau de nœuds connectés entre eux représenté en figure 1.8, un chemin permettant de passer une seule fois sur chaque pont et de revenir au point de départ. Euler a montré que ce problème n'a pas de solution car il faudrait que chaque nœud comporte un nombre pair de ponts pour permettre ce chemin. La caractérisation topologique d'un réseau de pores repose ainsi sur ce principe et elle donne des informations sur le voisinage de chaque point ou nœud du système étudié. La façon dont les pores sont reliés et connectés entre eux définit donc la topologie du réseau.

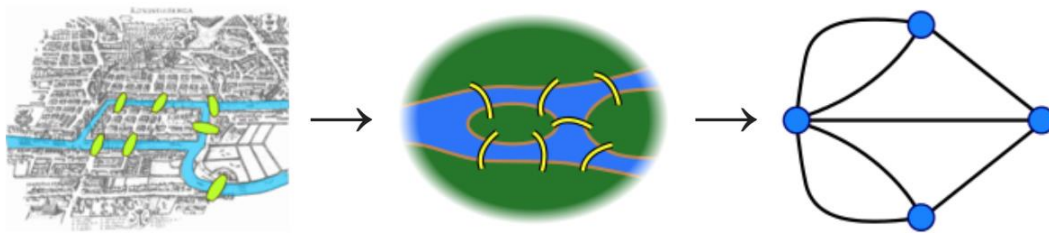


Figure 1.8 : Représentation du problème des sept ponts de Königsberg [27]

La morphologie et la topologie apportent des informations sur la dimensionnalité de l'objet (1D, 2D ou 3D), le « squelette » et la connectivité des pores. Dans l'étude de la géométrie d'un système poreux, les informations macroscopiques (porosité et surface spécifique) sont les moins difficiles à obtenir. Les caractéristiques concernant la morphologie et surtout la topologie du système sont plus délicates à déterminer.

iv. Matériaux poreux à structures hiérarchiques

Les matériaux poreux sont très largement utilisés dans l'industrie et sont donc beaucoup étudiés, notamment leur structure qui peut être modifiée selon la fonction souhaitée. La classification des matériaux poreux se fait en fonction de la taille des pores mais un matériau peut très bien présenter plusieurs tailles de pores. On appelle ce type de système un « matériau poreux à structure hiérarchique » et on considère une structure comme hiérarchique dès la présence de deux tailles de porosité. Il existe de nombreux matériaux à distribution bi voire tri-modale, notamment à l'état naturel comme les os ou le bois qui sont des matériaux hiérarchisés car organisés à plusieurs échelles [28]. Depuis plusieurs décennies, l'intérêt pour la synthèse et les applications de matériaux poreux à structures hiérarchiques a considérablement augmenté dans de multiples domaines (énergie, optique, biochimie, etc.).

Les méthodes employées pour la synthèse de matériaux poreux à structures hiérarchiques sont diverses mais les grandes voies de synthèse utilisent des gabarits pour partitionner l'espace réactionnel. On peut distinguer les gabarits « mous », qui ont des associations et des

séparations dynamiques, des gabarits « durs » préformés. Parmi les gabarits *mous*, ceux employés pour former des micropores sont des molécules telles que les cations tétraalkylammonium utilisés pour la synthèse de zéolithes [29]. Pour les mésopores, on utilise des micelles comme des tensioactifs moléculaires ou des polymères à bloc amphiphiles [30]. Concernant les macropores, il est possible de recourir à des organogélateurs, l'eau, des microémulsions, etc. [31]. Du côté des gabarits *durs* préformés, on retrouve les billes de latex ou de silice, les alumines ou encore les colloïdes, poreux ou non, pour la formation de mésopores et de macropores [32]. En combinant ces gabarits, il est possible de coupler la chimie colloïdale avec des procédés de mise en forme. Par exemple, en mariant un gabarit micellaire (mésoporeux) avec des billes de latex (macroporeux), on obtient une porosité bimodale [33].

Comme indiqué précédemment, les applications pour ces types de matériaux sont très variées, allant de l'énergie (conversion solaire, batteries, supercondensateurs) [34] jusqu'aux procédés de séparation (préconcentrateurs) [35] en passant par l'optique (capteurs, guide d'ondes) [36]. Dans le cas du raffinage des produits pétroliers brut, nous avons vu que les catalyseurs utilisés contiennent des zéolithes à plusieurs porosités (structure hiérarchique) qui favorisent les réactions de craquage.

b. Les zéolithes

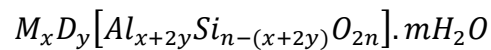
i. Définition

Étymologiquement, zéolithe vient du grec *zeô* (« bouillir ») et *lithos* (« la pierre »), littéralement « pierre qui bout » [37]. C'est un minéral naturel appartenant au groupe des silicates obtenu par réaction entre des roches ou des cendres volcaniques et les eaux souterraines alcalines. La première zéolithe fut découverte en 1756 par le minéralogiste Axel Frederik Cronstedt qui montra par la suite qu'elles sont constituées d'aluminosilicates hydratés et de terres alcalines. Elles sont très rarement pures car contaminées par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes. Sous leur forme naturelle, les zéolithes sont donc impropres aux applications industrielles en raison de leur impureté et de leur non uniformité. Il existe 48 zéolithes naturelles mais on en décompte presque 200 supplémentaires créées par voie de synthèse. Les zéolithes sont également appelées *tamis moléculaires* en raison de leur microporosité [8].

ii. Structure et propriétés

Contrairement aux zéolithes naturelles, les zéolithes synthétiques sont très pures et présentent une structure uniforme. Les seules matières nécessaires à leur synthèse (non naturelle) sont la silice et l'alumine, le cation généralement utilisé étant le sodium mais on trouve aussi les contre-ions K^+ , Ba^{2+} , Ca^{+2} , etc. Nous verrons par la suite qu'il est possible de

fabriquer des structures zéolitiques naturellement inconnues, qui peuvent maximiser l'efficacité des opérations auxquelles elles sont destinées. Les zéolithes sont des matériaux cristallins qui présentent une structure à base de tétraèdres, composés de quatre atomes d'oxygène entourant un cation, liés entre eux [38]. Ces réseaux contiennent des cavités sous formes de chaînes et de pores. Ce sont donc des aluminosilicates poreux et cristallins dans lesquels le bloc principal [TO₄] est un tétraèdre avec un cation Si⁴⁺ ou Al³⁺ (atome T) au centre et quatre oxygènes aux sommets. La formule chimique générale des zéolithes synthétiques est la suivante [39] :



Où *M* est un cation échangeable qui peut être alcalin (Na⁺, K⁺), alcalino-terreux (Ca²⁺, Mg²⁺), ou un proton qui compense une charge induite par un tétraèdre AlO₄⁻, avec une valence *q* égale à 1 ou 2.

Toutes les zéolithes sont construites par un enchainement de tétraèdres [TO₄] qui vont former différentes structures de bases appelées SBU⁶. Il existe 23 SBU qui sont à l'origine de toutes les structures connues de zéolithes. La figure 1.9 illustre plusieurs unités de construction secondaires où chaque sommet est un tétraèdre [TO₄] et chaque arête correspond à un pont [T-O-T]. On note une unité [m^xn^yp^z] avec m, n et p le nombre d'arêtes dans chaque cycle qui intervient respectivement x, y et z fois dans la cage [40]. La cavité β, par exemple, présente 6 faces de 4 arêtes et 8 faces de 6 arêtes, elle est notée 4⁶6⁸.

⁶ SBU : Secondary Build Units

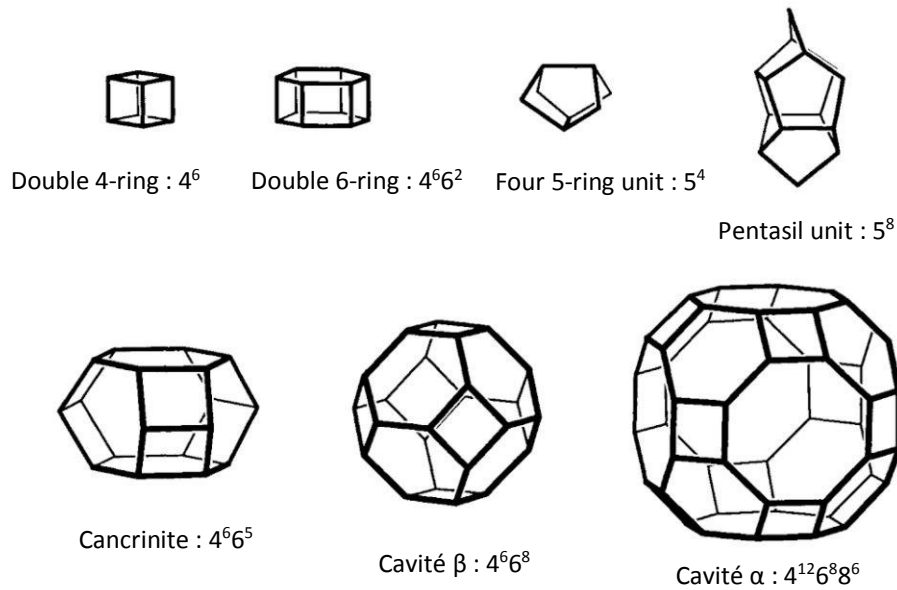


Figure 1.9 : Quelques unités de construction secondaire (SBU) et leur symbole [41]

La figure 1.10 donne quatre exemples de zéolithes construites à partir des différentes SBU. Les zéolithes de type ZSM présentent des pores cylindriques de moins d'un nanomètre de diamètre. La faujasite présente une toute autre géométrie qui sera détaillée dans la partie suivante. Cette image illustre le fait qu'il est possible de contrôler la taille des pores obtenus ainsi que la dimensionnalité (1D ou 2D pour la ZSM et 3D dans le cas de la faujasite) et l'interconnectivité des pores du réseau. La synthèse des zéolithes est un sujet largement étudié par la communauté scientifique encore aujourd'hui. Ce sont des matériaux incontournables grâce à leur richesse et leur diversité pour des fonctionnalités variées.

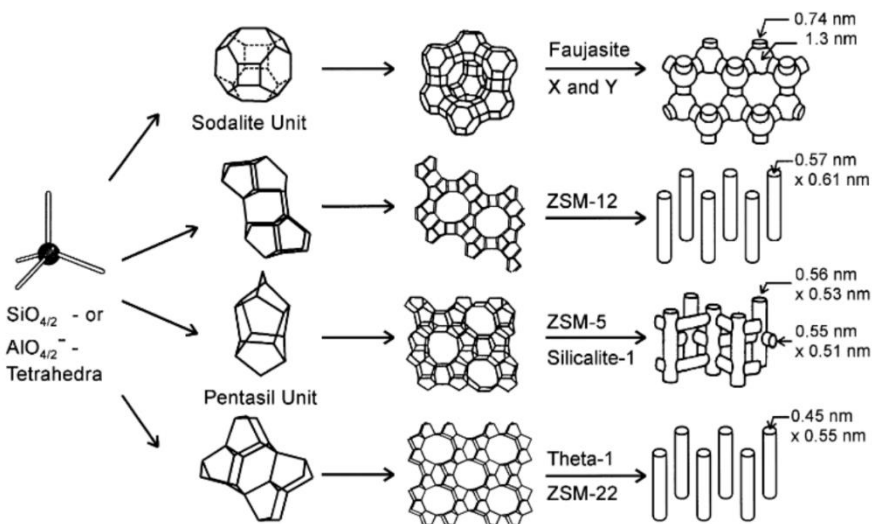


Figure 1.10 : Quatre exemples de zéolithes construites à partir des SBU résultant elles-mêmes de l'assemblage de tétraèdres [42]

Les zéolithes possèdent de nombreuses propriétés, notamment une grande capacité d'adsorption. Elles sont en effet capables d'adsorber des molécules organiques et minérales en phase gaz sans modification structurale. De plus, leur grande surface spécifique (jusqu'à plusieurs milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$! [43]) amplifie l'efficacité d'adsorption et de stockage de ces matériaux. Comme indiqué plus haut, les micropores des zéolithes apportent également un rôle de tamis moléculaire grâce au réseau cristallographique régulier. Elles permettent ainsi de séparer sélectivement un gaz d'un liquide ou même deux gaz l'un de l'autre [44]. Enfin, la propriété des zéolithes utile pour les applications liées à cette thèse, et plus particulièrement concernant la faujasite, est l'acidité qui en fait un excellent catalyseur pour les réactions de craquage en pétrochimie.

iii. La faujasite et ses applications

La faujasite (FAU⁷) est construite à partir de cavités α et β , et de prismes hexagonaux (figure 1.11). Elle fut découverte en 1842 sous sa forme naturelle en Allemagne, mais sa synthèse fut développée seulement dans les années 1960 [45]. La formule chimique de la faujasite est $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{3,5} [\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] ; 32(\text{H}_2\text{O})$ [46]. Les cavités α de la faujasite qui sont aussi appelées *supercage* ont un diamètre de 0,74 nm tandis que les cavités β , ou cage *sodalite*, présentent un diamètre de 0,66 nm. Ce réseau de pores permet à des molécules de moins d'un nanomètre de s'insérer dans les supercages, ce qui explique la grande capacité d'adsorption de ces matériaux.

⁷ FAU : code international de la faujasite

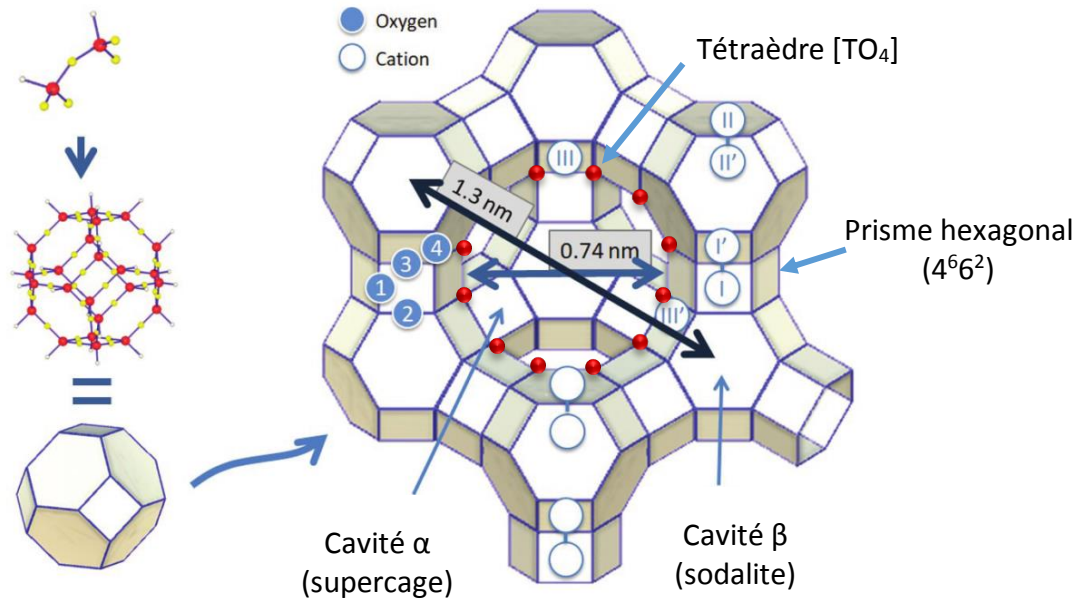


Figure 1.11 : Structure cristalline de la faujasite [47]

La faujasite est un type de zéolithe très largement utilisé en industrie, particulièrement pour le raffinage du pétrole. La majorité de l'essence produite dans le monde est obtenue par craquage catalytique, procédé qui fait appel à la faujasite ultrastable Y. La teneur en aluminium est le paramètre clé qui contrôle plusieurs propriétés des zéolithes, avec une grosse influence sur l'activité catalytique. Cette teneur peut varier d'un atome d'aluminium par atome de silicium à 0 atome d'aluminium. On parle de zéolithe X quand le rapport Si/Al est compris entre 1 et 1,5, et de zéolithe Y si ce rapport est supérieur à 1,5. La zéolithe purement silicée (Si/Al > 100) est appelée silicalite [48]. Les ions Al^{3+} nécessitent la présence de charges compensatrices dans le solide. Les cations, qui jouent le rôle de charge « balance », se trouvent dans les micropores. Généralement, les ions NH_4^+ ou Na^+ compensent la structure. Ces charges ne sont pas greffées à la structure mais liées au réseau par forces coulombiennes. Dans le cas particulier où la charge balance est simplement un proton, les zéolithes sont appelées « acides solides ». C'est un cas qui a une importance considérable pour l'utilisation des zéolithes comme catalyseurs pour le raffinage. De plus, la présence d'ions Al^{3+} apporte une instabilité dans la maille à cause de la légère différence du rayon ionique entre Al^{3+} et Si^{4+} . Les ions Al^{3+} ont alors tendance à migrer à l'extérieur de la maille en formant des octaèdres appelés EFAL⁸. Inévitablement, il y a plus de chances de trouver ces cations « extra-charpente » si la quantité d'ions Al^{3+} est élevée mais aussi si la zéolithe a subi un traitement thermique [49].

⁸ EFAL : Extra Framework Aluminum

Les zéolithes sont donc composées de charges compensatrices qui peuvent agir comme des centres de Brönsted ou de Lewis lors de la catalyse hétérogène. Les sites de Brönsted sont attribués aux protons des ponts OH entre les tétraèdres Al et Si, tandis que les sites de Lewis sont associés aux EFAL. La fonction acide de la zéolithe est déterminante pour le craquage des molécules et dépend notamment du rapport Si/Al. En théorie, la force d'un site acide Si-OH-Al dépend de l'électronégativité des cations, Si^{4+} ou Al^{3+} , présents dans la seconde sphère de coordination du pont OH. La force augmente lorsqu'il y a 6 atomes Si^{4+} dans cette sphère [49], donc elle augmente avec le rapport Si/Al, la littérature donnant un maximum pour un ratio proche de 7 [50].

Cette thèse ne porte pas sur la fonction acide des zéolithes mais plutôt sur les processus qui permettent aux molécules d'atteindre les sites actifs de la faujasite. L'objectif est de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la diffusion moléculaire dans chaque échelle de porosité et entre celles-ci.

3. Diffusion moléculaire dans les matériaux poreux

La catalyse pour le raffinage du pétrole est un phénomène multi-échelle ce qui accroît sa complexité. En effet, les réactions chimiques mises en jeu ont lieu à l'échelle nanométrique tandis que les réacteurs mesurent jusqu'à plusieurs dizaines de mètres de hauteur. Dans ce contexte, l'efficacité catalytique dépend de nombreux paramètres à toutes les échelles, du site catalytique (< nm) jusqu'au réacteur (m) en passant par le grain de zéolithe (μm). Deux aspects principaux peuvent alors être étudiés à savoir l'activité catalytique et le transport moléculaire pour atteindre ces sites actifs. C'est la deuxième partie qui nous intéresse dans cette thèse, c'est-à-dire la compréhension des phénomènes physiques qui vont favoriser ou non la diffusion moléculaire, et d'une façon plus générale l'étude de la dynamique.

a. Les processus de diffusion

i. Lois de diffusion

La diffusion peut être définie comme la propagation ou la dispersion d'un matériau liquide ou gazeux [51]. Autrement dit, la diffusion moléculaire est le transport des molécules qui résulte de leurs mouvements. Ce transport a lieu lorsque le gradient de concentration d'une espèce dans un mélange diffère de sa valeur d'équilibre. Ce phénomène est exprimé par la première loi de Fick qui décrit la diffusion de la matière dans un milieu binaire en reliant le flux diffusif J au gradient de concentration ∇C [52] :

$$J = -D\nabla C \quad (1.2)$$

Le signe négatif dans l'équation indique que le flux se déplace des concentrations élevées vers les régions de faibles concentrations, D étant le coefficient de diffusion également appelé diffusivité. Fick a aussi montré que pour la diffusion dans un pore de côtés parallèles à diffusivité constante, cela conduit à l'équation de conservation suivante plus connue sous le nom de seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (1.3)$$

Près de 20 ans avant les expériences de Graham et Fick, le botaniste Robert Brown avait donné une description détaillée d'un phénomène qui s'est révélé proche de la diffusion [53]. En observant une suspension de grains de pollen, il avait noté que les grains contenaient des particules qui subissaient une succession de mouvements rapides et a priori aléatoires : le mouvement brownien. Désormais, nous savons que ce comportement résulte des interactions entre les particules et les molécules du fluide environnant. La corrélation entre la diffusion et le mouvement brownien a été mis en évidence par Einstein qui a démontré la relation suivante :

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (1.4)$$

Cette dernière équation exprime le fait que le déplacement quadratique moyen des particules $\langle r^2(t) \rangle$ varie linéairement avec le coefficient de diffusion moléculaire D et le temps t .

D'une façon générale, la diffusion d'un liquide ou d'un gaz dépend logiquement de la géométrie et des propriétés physiques du système dans lequel il diffuse. Cela va créer plus ou moins de résistance à la diffusion car les forces qui contrôlent l'adsorption ne sont pas les mêmes selon la taille des pores. C'est pourquoi nous distinguerons ici la diffusion dans les pores de tailles mésoscopique et macroscopique de la diffusion dans les micropores.

ii. Diffusion dans les mésopores et macropores

Les différents processus de diffusion dépendent des interactions mises en jeu qui peuvent avoir lieu entre deux molécules diffusives ou entre une molécule et la paroi d'un pore. La figure 1.12 illustre les possibles régimes de diffusion dont nous détaillons les mécanismes par la suite.

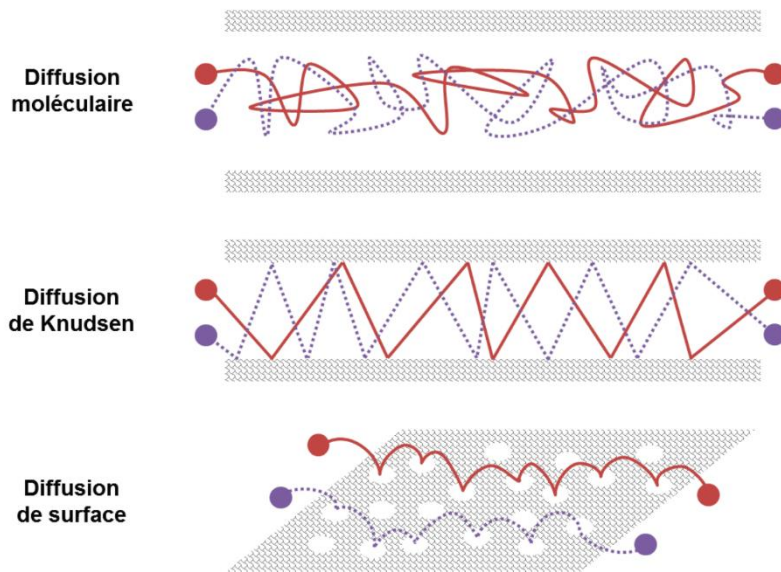


Figure 1.12 : Représentation de trois régimes de diffusion distincts pouvant avoir lieu dans les mésopores et les macropores [54]

Dans les pores de grande taille comparée à la taille des molécules adsorbées, la diffusion de celles-ci est régie principalement par des forces intermoléculaires. En particulier dans les macropores où le rôle de la surface est mineur. Les mécanismes de diffusion sont alors très proches d'une *diffusion bulk* ou *diffusion moléculaire*, c'est-à-dire gouvernés par les processus de diffusion classiques expliqués ci-dessus à partir des lois de Fick. Dans ce régime, la seule résistance au flux de matière provient de la collision entre les molécules et on peut exprimer la diffusion comme ceci :

$$D = \frac{D_m}{\tau} \quad (1.5)$$

Où D_m est la diffusion moléculaire bulk et τ est la tortuosité, facteur que l'on décrira par la suite (cf. partie iii).

Dans les pores de tailles intermédiaires (mésopores), plusieurs mécanismes entrent en jeu selon la géométrie des pores considérés. Dans le cas de longs pores cylindriques, on peut utiliser différents modèles pour la prédiction de la diffusion. La *diffusion de Knudsen* propose une description de la diffusion d'espèces dans ce type de pores ou à basse pression. Les collisions entre molécules sont négligeables et seules les collisions entre une molécule et la surface sont prises en compte. En diminuant la taille des pores, elles deviennent de plus en plus nombreuses et la distance entre deux collisions devient plus courte que le libre parcours

moyen d'une molécule de gaz [55]. Dans ce régime, la diffusion ne dépend que de la taille des pores d , de la masse moléculaire m et de la vitesse moléculaire moyenne v :

$$D_K = \frac{2dk_B T}{mv} \quad (1.6)$$

Or, on peut exprimer la vitesse moléculaire moyenne comme ceci :

$$v = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.7)$$

D'où, l'expression générale de la diffusion de Knudsen :

$$D_K = d \left(\frac{\pi k_B T}{2m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.8)$$

Avec : D_K : diffusion de Knudsen ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

v : vitesse moléculaire ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

d : diamètre du pore (m)

k_B : constante de Boltzmann ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température (K)

m : masse moléculaire (kg)

Une autre contribution de la diffusion dans les mésopores et les macropores est la *diffusion de surface*. Contrairement aux processus précédents, on s'intéresse ici à la diffusion de la phase adsorbée, c'est-à-dire en surface. Les molécules adsorbées ont elles aussi une mobilité même si elle est bien moins importante que pour la phase gazeuse. Cependant, la densité de la phase adsorbée peut être bien supérieure ce qui rend sa diffusion non négligeable. Il faut alors prendre en compte la quantité de pores dans le solide, et on peut exprimer la diffusion totale comme la somme des diffusions de Knudsen et de surface [52] :

$$D = D_K + K \left(\frac{1 - \varphi}{\varphi} \right) D_S \quad (1.9)$$

Avec : K : constante de Henry

φ : porosité

D_S : diffusion de surface

Enfin, la diffusion dans les mésopores peut être perturbée par les effets de capillarité du système. En effet, en raison d'effets de tension de surface, l'équilibre de pression de vapeur

peut diminuer et ainsi permettre la condensation d'un gaz dans un pore à une pression plus faible que la pression de vapeur saturante en phase bulk [56]. Ce phénomène, qui a généralement lieu dans des pores longs et fins (d'où le terme « capillaire »), peut avoir une réelle influence sur la diffusion et ainsi complexifier la compréhension des processus diffusifs dans les réseaux poreux.

iii. Diffusion dans les micropores

Lorsqu'une molécule est de taille comparable aux pores du réseau qu'elle explore, on est dans un régime de *diffusion configurationnelle* ou *diffusion intracrystalline*. C'est le cas dans la plupart des zéolithes qui présentent une structure cristalline microporeuse. Les forces de surface deviennent prédominantes et une molécule adsorbée ne peut s'échapper du champ de force de la surface même si elle est au centre du pore. Le comportement est assez similaire à la diffusion de surface puisque la distance entre une molécule et la surface est faible donc les molécules sont en quelque sorte adsorbées physiquement.

Les interactions qui entrent en jeu dans ce processus ont donc majoritairement lieu entre la molécule qui diffuse et la paroi d'un pore. C'est pourquoi la diffusion dans les micropores dépend grandement de la géométrie du matériau, la taille des pores étant le premier élément géométrique qui entre en compte. Qualitativement, on peut estimer que la transition d'une diffusion de Knudsen vers une diffusion configurationnelle apparaît lorsque la taille de la molécule approche la taille des pores. Mais la quantification est très délicate car les valeurs exactes des diamètres des pores et des molécules sont difficiles à évaluer avec précision. Effectivement, le diamètre des pores déterminé expérimentalement par les mesures d'adsorption peut varier de la valeur obtenue avec les données cristallographiques. De la même manière, il y a des différences entre le diamètre de Van der Waals, le diamètre cinétique ou le diamètre moléculaire calculé à partir du potentiel de Lennard-Jones. Ce point est fondamental car une très légère différence du diamètre moléculaire ou des pores peut changer drastiquement le coefficient de diffusion [57].

Non seulement la taille des pores a un impact sur la diffusion, mais la morphologie et la topologie du réseau jouent également un rôle sur le transfert de matière. Le facteur de tortuosité permet de décrire l'effet de la géométrie du réseau sur la diffusivité, celle-ci ayant la même expression que dans le cas d'un pore cylindrique :

$$D = \frac{D_p}{\tau} \quad (1.10)$$

Où D_p est le coefficient de diffusion dans un pore et τ la tortuosité que l'on définit comme le rapport entre la distance L , parcourue d'un point A à un point B, et la plus petite distance L_0 reliant ces deux points, c'est-à-dire le segment AB (figure 1.13), d'où l'équation suivante :

$$\tau = \frac{L}{L_0} \quad (1.11)$$

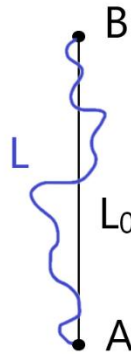


Figure 1.13 : Représentation schématique de la tortuosité

En outre, dans certains cas, il est pertinent d'associer la diffusion dans les micropores à un processus activé qui consiste en une séquence de sauts entre les sites qui ont une énergie potentielle relativement faible. Il y a donc une dépendance en température que l'on peut exprimer par la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 e^{-E_a/RT} \quad (1.12)$$

Avec : D_0 : facteur pré-exponentiel

E_a : énergie d'activation pour le passage d'un site à un autre

R : constante des gaz parfaits

T : température

Par ailleurs, le taux de remplissage des micropores joue un rôle sur la diffusion intracristalline des espèces [58]. On peut en effet s'attendre à une diminution du coefficient de diffusion dans les micropores lorsque la concentration en espèce adsorbée devient très élevée en raison de l'encombrement du réseau de pores. Enfin, la diffusion intracristalline est influencée par la position, le nombre et la taille des cations présents dans le réseau. De nombreux paramètres peuvent donc influencer la diffusion dans un réseau zéolitique microporeux : la température, la concentration, la géométrie du réseau poreux, etc. De multiples modèles existent pour la prédiction du coefficient de diffusion, par exemple le modèle *dusty gas* (MDG). Le transport diffusif est décrit grâce aux équations de diffusion de Stefan-Maxwell [59] qui expriment les

flux de diffusion en fonction des gradients de concentration dans un milieu multi-espèce. Le MDG considère le réseau poreux comme un « gaz poussiéreux », c'est-à-dire un ensemble de grosses molécules uniformément réparties dans l'espace qui composent le mélange de gaz [60]. La théorie cinétique des gaz est alors appliquée dans le mélange pour calculer les flux de gaz. Ce modèle est valable lorsque la diffusivité provient de l'association des processus de diffusion bulk et diffusion de Knudsen [61], dans le cas de petits pores [62].

Une autre approche pour prédire la diffusivité dans les matériaux microporeux comme les zéolithes a été développée par Reed et Ehrlich au début des années 1980 [63]. L'idée est de prendre en compte les forces d'attraction et de répulsion entre les molécules qui diffusent dans le matériau. Ce modèle introduit le facteur de répulsion f . Quand $f < 1$, il y a attraction entre deux molécules tandis qu'on est en situation de répulsion lorsque $f > 1$. Si $f = 1$, il n'y a pas de force intermoléculaire. C'est un modèle intéressant dans le cas de sauts successifs de cage en cage car il prend en compte le taux de remplissage de la zéolithe. La diffusivité est effectivement affectée si une molécule trouve un site occupé sur son chemin de diffusion. Ce modèle est valable dans le cas d'une diffusion de surface mais inadapté autrement.

Enfin, le modèle de phase mobile décrit avec plus de précision la diffusion dans les systèmes microporeux en tenant compte de l'existence de deux phases, l'une mobile et l'autre immobile [52]. On suppose que les molécules de la phase immobile sont fixées sur les sites d'adsorption et diffusent lentement entre ces sites tandis que les molécules de la phase mobile diffusent aléatoirement. La diffusivité moyenne du système est ainsi exprimée en fonction de la fraction de molécules dans la phase mobile.

Ces différentes approches servent de bases à de nombreux autres modèles qui peuvent décrire les systèmes avec plus de précision. Cependant, chaque modèle reste spécifique à une situation particulière et montre des limites lorsque le système étudié est complexe, notamment lorsqu'il contient des pores de différentes tailles.

En résumé, le processus de diffusion est un phénomène complexe qui dépend de divers paramètres. Il n'existe pas de modèle universel capable de prédire le coefficient de diffusion d'une espèce quel que soit le matériau étudié. Les mécanismes de transports et les différentes contributions sont difficiles à séparer dans le cas de systèmes complexes comme celui des matériaux poreux à structures hiérarchiques.

b. Diffusion moléculaire dans les zéolithes de type faujasite

Les phénomènes de diffusion dans divers types de zéolithes ont été étudiés par la communauté scientifique depuis de nombreuses années. Nous avons cité différents modèles théoriques permettant de prédire les coefficients de diffusion avec plus ou moins de précision.

Mais il est également possible d'accéder à cette caractéristique par différentes méthodes expérimentales. Les plus utilisées pour le type de système qui nous intéresse restent néanmoins les techniques de RMN⁹ d'une part, et les méthodes de diffusion de neutron d'autre part. En particulier, la RMN à gradient de champ pulsé (PFG-NMR¹⁰) et la diffusion quasi-élastique de neutron (QENS¹¹) se sont développées plus récemment.

Ces deux méthodes permettent de mesurer la même grandeur physique à savoir le coefficient de diffusion d'une espèce. En revanche les échelles mises en jeu divergent complètement. Dans le cas du QENS, on peut sonder des mouvements très rapides de l'ordre de la picoseconde à la nanoseconde ce qui correspond à des distances inférieures à l'ångström. Les mouvements observables en PFG-NMR sont beaucoup plus lents puisque les échelles concernées sont de l'ordre du micromètre pour des temps de plusieurs millisecondes voire une seconde. Dans plusieurs études, l'efficacité de catalyseurs mésoporisés ou non est comparée via la diffusion de différentes molécules dans leur réseau [21], [64]–[69]. Nous faisons ici un bilan des différents articles parus dans la littérature étudiant la diffusion par PFG-NMR ou QENS dans les zéolithes X et Y dans le but d'appréhender les coefficients de diffusion mis en jeu dans ce type de système. Nous pourrions également comparer les différentes valeurs fournies dans la littérature selon les molécules observées.

Le tableau 1.1 récapitule les valeurs des coefficients de diffusion (indiqués en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) de différentes espèces (cyclohexane, hexane, octane, benzène et méthanol) adsorbées dans la zéolithe X ou la zéolithe Y. Pour chaque valeur de coefficient de diffusion, on indique dans le tableau la technique utilisée (QENS ou PFG-NMR) et la température correspondante en kelvins.

Les zéolithes « parents » sont les zéolithes de départ non modifiées chimiquement donc elles sont purement microporeuses. On rappelle que les zéolithes X ont un ratio Si/Al compris entre 1 et 1,5 tandis que pour un ratio Si/Al supérieur à 1,5, on parle de zéolithe Y. Toutes les données de ce tableau concernent les coefficients de diffusion intracristalline.

Le premier papier auquel nous nous intéressons compare la diffusion du cyclohexane dans deux zéolithes X parent et mésoporisée [64] dans lesquelles seule la microporosité du matériau a été saturée en cyclohexane. Les valeurs de diffusivité obtenues sont assez faibles ($10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) mais la mésoporosité joue clairement un rôle dans l'amélioration du transport

⁹ RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

¹⁰ PFG-NMR : Pulsed Field Gradient – Nuclear Magnetic Resonance

¹¹ QENS : Quasi-Elastic Neutron Scattering

moléculaire puisque le coefficient de diffusion est multiplié par cinq après mésoporisation. De manière globale, toutes les valeurs données dans le tableau sont plus faibles que les coefficients de diffusion des liquides en phase bulk qui sont de l'ordre de $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25 °C [70]. Cette perte d'efficacité du transport est due au confinement dans les pores.

La comparaison entre le cyclohexane et le benzène qui a été étudié par Jovic *et al.* au début des années 2000 [69] est intéressante. Ils ont mesuré la diffusion du benzène par QENS dans une zéolithe NaX (Si/Al = 1,23) et une zéolithe NaY (Si/Al = 2,43). Les transferts énergétiques sont analysés dans une fenêtre de $\pm 12 \text{ } \mu\text{eV}$. Nous commentons uniquement le cas où les micropores sont saturés (4 à 4,5 molécules par supercage). Les résultats montrent que la diffusivité du benzène est plus importante que celle du cyclohexane. En effet, en extrapolant le diagramme d'Arrhenius, on trouve un coefficient de diffusion proche de $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le benzène dans NaX à 298 K, soit un ordre de grandeur plus rapide que le cyclohexane. Le fait que la diffusivité soit mesurée par deux techniques différentes peut expliquer une telle différence car les mouvements rapides sont privilégiés en QENS.

Par ailleurs, les variations entre les zéolithes X et Y indiquent que les réorientations moléculaires dans la zéolithe X sont plus rapides que dans la zéolithe Y. Cela pourrait être dû au fait que la densité de cations est plus faible dans la zéolithe Y ce qui conduirait à un minimum d'énergie potentielle des sites d'adsorption plus élevé [52]. C'est pourquoi le coefficient de diffusion serait plus important dans la zéolithe X que dans la zéolithe Y à une température donnée. La tendance observée par QENS [69] est confirmée par les mesures de diffusion par RMN à gradient de champ pulsé qui montrent une diminution de la diffusivité avec l'augmentation du rapport Si/Al [71].

Les mesures par QENS ont mis en évidence deux régimes de diffusion distincts. En effet, à petits Q ou grandes distances (jusqu'à 0,5 nm), on suit un régime de diffusion fickienne donc les coefficients de diffusion peuvent être déterminés sans modèle. Cependant, à grands Q , c'est-à-dire pour des petites distances ($< 1 \text{ \AA}$), on est dans un régime non linéaire donc la diffusion se fait par sauts successifs. Ces observations sont logiques compte tenu des différents régimes de diffusion décrits précédemment soit une diffusion intracristalline (proche d'une diffusion de surface) pour des petites distances (micropores) et une diffusion moléculaire pour des plus grandes distances (gros micropores voire mésopores).

D'autre part, quelques études portent sur la diffusion de chaînes d'hydrocarbures dans les zéolithes. D'une façon générale, la diffusivité diminue avec la longueur de la chaîne car plus le nombre d'atomes dans la molécule est grand et plus les barrières énergétiques sont difficiles à franchir. Cependant, ce n'est pas systématiquement vrai et c'est confirmé dans le tableau 1.1 puisque c'est l'octane qui présente la diffusivité la plus importante avec

$10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est issue du graphique de la figure 1.14 adapté de la référence [66]. Kärger *et al.* ont montré la dépendance en température de la diffusivité de n-octane dans une zéolithe Y, ou plus exactement de deux types de diffusion : la diffusion intra-particulaire qui concerne les longues distances de diffusion et la diffusion intracrystalline qui s'applique aux courtes distances (dans le cristal zéolitique). Par extrapolation, ils ont pu évaluer les coefficients de diffusion à plus haute température. Les deux courbes se coupent à environ 25 °C pour donner un coefficient de diffusion de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cependant, à toute autre température, il faut discriminer les deux régimes de diffusion. Ce résultat montre l'importance de la distinction entre les différentes échelles d'observation, les processus à l'échelle microscopique pouvant être différents des mécanismes responsables de la diffusion à l'échelle macroscopique.

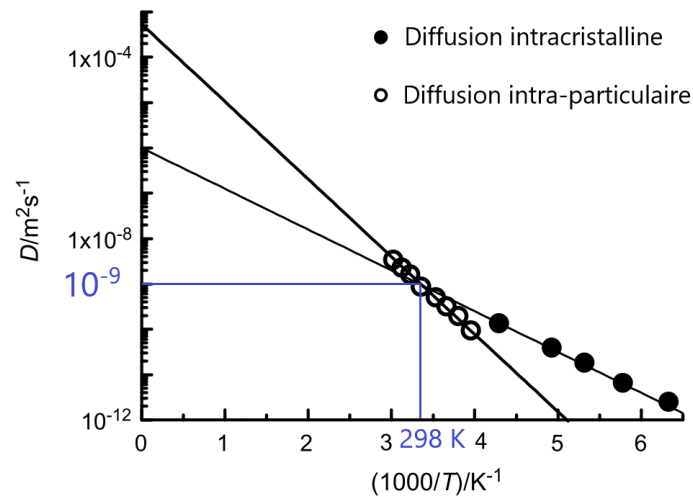


Figure 1.14 : Dépendance en température des diffusions intracrystalline et intra-particulaire de l'octane dans la zéolithe Y [66]

Dans cet article plus récent [65], le rôle de la mésoporosité est testé en comparant la diffusion de l'hexane dans deux faujasites Y, l'une purement microporeuse et l'autre désaluminée pour apporter des mésopores. Les mesures d'adsorption de l'hexane dans ces zéolithes permettent d'évaluer un remplissage des pores de 60 % pour les deux matériaux. Les mesures PFG-NMR à 298 K montrent une augmentation de près d'un ordre de grandeur de la diffusivité après mésoporosité. Cela confirme l'intérêt de créer une seconde porosité dans le réseau pour faciliter le transport moléculaire. Pour compléter cette liste non-exhaustive, nous avons choisi de regarder la diffusion du méthanol, même si ce n'est pas un hydrocarbure, dans la zéolithe Y. Ce cas particulier permet de mettre en avant l'effet du contre-ion sur la diffusivité car il y a une interaction non négligeable entre l'oxygène du méthanol et le contre-ion Na^+ [68]. Cela se traduit par un coefficient de diffusion assez faible malgré la petite taille de la molécule de

méthanol. Cette étude montre également que la diffusion est impactée par le taux de remplissage. Lorsque celui-ci est faible, la diffusion de surface (intra-cage ou intracristalline) domine tandis que les énergies d'activation pour les mouvements longs diminuent quand on s'approche d'un système saturé ce qui favorise la diffusion entre les cages.

Adsorbant Adsorbat	X parent	X mésoporisée	Y parent	Y mésoporisée
Cyclohexane	0,66 – 1,2.10⁻¹² PFG-NMR, 298 K [64]	4,2 – 5,9.10⁻¹² PFG-NMR, 298 K [64]		
Hexane			2,2.10⁻¹⁰ PFG-NMR 298 K [65]	1,4.10⁻⁹ PFG-NMR 298 K [65]
Octane			1.10⁻⁹ PFG-NMR 298 K [66]	
Benzène	2,1 – 4,0.10⁻¹¹ QENS 350-400 K [69]		1,1 – 4,5.10⁻¹¹ QENS 450-550 K [69]	
Méthanol			2 – 5.10⁻¹⁰ QENS 300-400 K	

Tableau 1.1 : Coefficient de diffusion (exprimé en m².s⁻¹) de différentes molécules dans les zéolithes X et Y, déterminé par QENS ou par PFG-NMR

La détermination du coefficient de diffusion d'une espèce dans un matériau poreux apporte des informations intéressantes sur l'efficacité du transport mais ne permet pas à elle-seule de comprendre tous les phénomènes mis en jeu. Pour améliorer la compréhension des processus de diffusion, il faut coupler ces méthodes à d'autres approches. De plus, nous avons vu que les échelles de temps et de distances mises en jeu par le QENS et la RMN à gradient de champ pulsé diffèrent complètement et laissent une large gamme non accessible par ces deux techniques (de la nanoseconde à la dizaine de microseconde). La relaxométrie RMN est la technique permettant de combler ce manque ce qui la rend particulièrement intéressante pour étudier la dynamique moléculaire dans les systèmes poreux à structures hiérarchiques. L'aspect multi-échelle de la relaxométrie RMN (cf. chapitre 3) permet de faire le lien entre le QENS et la RMN à gradient de champ pulsé. Aujourd'hui, les seules études s'intéressant au transport moléculaire dans les zéolithes, via la relaxométrie RMN, sondent la dynamique de l'eau [72], [73] mais aucun article n'a encore été publié à propos des hydrocarbures.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] International Energy Agency, "Key World Energy Statistics," 2019.
- [2] Connaissance Des Energies, "Raffinage pétrolier : principe, fonctionnement, acteurs et raffinerie," 2013. [Online]. Available: <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/raffinage-petrolier>. [Accessed: 04-Dec-2019].
- [3] E. Calixto, "Reliability, Availability, and Maintainability (RAM Analysis)," in *Gas and Oil Reliability Engineering*, 2016, pp. 269–470.
- [4] M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, and A. Elkilani, *Fundamentals of Petroleum Refining*. Elsevier, 2010.
- [5] T. Hibino, M. Niwa, and Y. Murakami, "Inactivation of external surface of mordenite and ZSM-5 by chemical vapor deposition of silicon alkoxide," *Zeolites*, vol. 13, no. 7, pp. 518–523, 1993.
- [6] E. T. C. Vogt and B. M. Weckhuysen, "Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 20, pp. 7342–7370, 2015.
- [7] J. Scherzer, "Catalysis Reviews : Science and Engineering FCC Catalysts : Scientific and Technical Aspects," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 31, no. 3, pp. 215–354, 1989.
- [8] J. Dhainaut, "Vers l'identification d'inhibiteurs de croissance pour la synthèse de cristaux de zéolithes de taille nanométrique," Université de Haute-Alsace, Thèse de Doctorat, 2015.
- [9] C. X. Ramírez, J. E. Torres, D. de J. Pérez-Martínez, V. Kafarov, and A. Guzman, "Hydrocracking Reaction Model of Petroleum Heavy Cuts Using Molecular Reconstruction," *Comput. Aided Chem. Eng.*, vol. 38, pp. 2271–2276, 2016.
- [10] A. K. Aboul-Gheit and J. Cosyns, "Rhenium, Tungsten and Molybdenum As Substitutes for Platinum in Aromatics Hydrogenation Catalysts," *J Appl Chem Biotechnol*, vol. 26, no. 10, pp. 536–540, 1976.
- [11] C. Liu, I. Tranca, R. A. Van Santen, E. J. M. Hensen, and E. A. Pidko, "Scaling Relations for Acidity and Reactivity of Zeolites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 42, pp. 23520–23530, 2017.
- [12] S. Bordiga, E. Groppo, G. Agostini, J. A. Van Bokhoven, and C. Lamberti, "Reactivity of surface species in heterogeneous catalysts probed by in situ x-ray absorption techniques," *Chemical Reviews*, vol. 113, no. 3, pp. 1736–1850, 2013.
- [13] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, and C. Crowder, "VPI-5: The first molecular sieve with pores larger than 10 Ångstroms," *Zeolites*, vol. 8, no. 5, pp. 362–366, 1988.
- [14] Huo Q, Xu R, Li S, Ma Z, Thomas JM, Jones RH, Chippindale AM, "Synthesis and characterization of a novel extra large ring of aluminophosphate JDF-20," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 12, pp. 875–876, 1992.
- [15] F. S. Xiao and X. Meng, "Zeolites with Hierarchically Porous Structure: Mesoporous Zeolites," in *Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science*, 2011, pp. 435–455.
- [16] J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, and J. C. Groen, "Hierarchical zeolites: Enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 11, pp. 2530–2542, 2008.
- [17] H. K. Beyer, "Dealumination Techniques for Zeolites," in *Molecular Sieves*, vol. 3, 2002, pp. 203–255.
- [18] S. Van Donk, A. H. Janssen, J. H. Bitter, and K. P. De Jong, "Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 45, no. 2, pp. 297–319, 2003.
- [19] Y. Fan, X. Bao, X. Lin, G. Shi, and H. Liu, "Acidity adjustment of HZSM-5 zeolites by dealumination and realumination with steaming and citric acid treatments," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 31, pp. 15411–15416, 2006.
- [20] T. Suzuki and T. Okuhara, "Change in pore structure of MFI zeolite by treatment with NaOH aqueous solution," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 43, no. 1, pp. 83–89, Mar. 2001.

- [21] Kortunov P, Vasenkov S, Kärger J, Valiullin R, Gottschalk P, Elía MF, Perez M, Stöcker M, Drescher B, McElhiney G, Berger C, Gläser R, Weitkamp J, "The role of mesopores in intracrystalline transport in USY zeolite: PFG NMR diffusion study on various length scales," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 37, pp. 13055–13059, 2005.
- [22] A. H. Janssen, A. J. Koster, and K. P. De Jong, "On the shape of the mesopores in zeolite Y: A three-dimensional transmission electron microscopy study combined with texture analysis," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 46, pp. 11905–11909, 2002.
- [23] De Jong KP, Zečević J, Friedrich H, De Jongh PE, Bulut M, Van Donk S, Kenmogne R, Finiels A, Hulea V, Fajula F, "Zeolite y crystals with trimodal porosity as ideal hydrocracking catalysts," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 122, no. 52, pp. 10272–10276, 2010.
- [24] D. H. Everett, "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units," in *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 2001.
- [25] Rouquerolt J, Avnir D, Fairbridge CW, Everett DH, Haynes JM, Pernicone N, Ramsay JDF, Sing KSW, Unger KK, "International Union of Pure and Applied Chemistry Recommendations for the characterization of porous solids," *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 8, pp. 1739–1758, 1994.
- [26] W. J. Work, K. Horie, M. Hess, and R. F. T. Stepto, "Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymer materials," *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, no. 11, pp. 1985–2007, 2004.
- [27] "Problème des sept ponts de Königsberg - Wikipédia." [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Problème_des_sept_ponts_de_Königsberg. [Accessed: 10-Dec-2019].
- [28] Y. Xu, "Hierarchical Materials," in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry: Second Edition*, 2017, pp. 545–574.
- [29] Y. X. Zhi, A. Tuel, Y. Ben Taarit, and C. Naccache, "Synthesis of gallosilicates - MTW-type structure zeolites: Evidence of Ga-substituted T atoms," *Zeolites*, vol. 12, no. 2, pp. 138–141, 1992.
- [30] B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, and A. Stein, "Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 795–805, 1999.
- [31] C. Sanchez, *Matériaux poreux à structures hiérarchiques - Chimie des matériaux hybrides*. 2019.
- [32] R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, and M. Jaroniec, "Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: Array of uniform mesopores or mesopore-micropore network?," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 48, pp. 11465–11471, 2000.
- [33] J. H. Sun, Z. Shan, T. Maschmeyer, and M. O. Coppens, "Synthesis of bimodal nanostructured silicas with independently controlled small and large mesopore sizes," *Langmuir*, vol. 19, no. 20, pp. 8395–8402, 2003.
- [34] Yang Q, Li M, Liu J, Shen W, Ye C, Shi X, Jiang L, Song Y, "Hierarchical TiO₂ photonic crystal spheres prepared by spray drying for highly efficient photocatalysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 3, pp. 541–547, 2013.
- [35] F. James, "Développement d'un système de préconcentration miniaturisé pour la détection de gaz à l'état de trace / Application à la détection de COV et d'explosifs," *École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, Thèse de Doctorat*, 2015.
- [36] K. Lee and S. A. Asher, "Photonic crystal chemical sensors: pH and ionic strength," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 39, pp. 9534–9537, 2000.
- [37] "Encyclopédie Larousse en ligne - zéolite." [Online]. Available: <http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/zéolite/102789>. [Accessed: 06-Dec-2019].
- [38] Coombs DS, Alberti A, Armbruster T, Artioli G, Colella C, Galli E, Grice JD, Liebau F, Mandarino JA, Minato H, Nickel EH, Passaglia E, Peacor DR, Quartieri S, Rinaldi R, Ross M, Sheppard RA, Tillmanns E, Vezzalini G, "Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on new Minerals and Mineral names," 1997.

- [39] J. A. Plant and R. Raiswell, *Principles of environmental geochemistry*. Thomson-Brooks/Cole, 1983.
- [40] M. Dodin, "Synthèse de nouveaux solides microporeux à base de silice en présence de structurants organiques originaux," Université de Haute Alsace, Thèse de Doctorat, 2012.
- [41] E. Alnaimi, "The Effect of Key Parameters Such as Temperature and Contact Time on The Hydroisomerization of n-heptane over Platinum Loaded Zeolite USY Catalysts," University of Manchester, 2012.
- [42] J. Weitkamp, "Zeolites and catalysis," *Solid State Ionics*, vol. 131, no. 1, pp. 175–188, Jun. 2000.
- [43] Z. Yang, Y. Xia, and R. Mokaya, "Enhanced hydrogen storage capacity of high surface area zeolite-like carbon materials," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 6, pp. 1673–1679, 2007.
- [44] L. Deliere, "Adsorption et séparation des gaz rares sur des adsorbants dopés à l'argent," Université Claude Bernard - Lyon, Thèse de Doctorat, 2016.
- [45] Verboekend D, Nuttens N, Locus R, Van Aelst J, Verolme P, Groen JC, Pé J, "Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, pp. 3331–3352, 2016.
- [46] The Editors of Encyclopaedia Britannica, "Britannica - Faujasite." [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/faujasite>. [Accessed: 11-Dec-2019].
- [47] I. C. Medeiros Costa, "Adsorption/diffusion interplay in hierarchical zeolites : understanding the role of external surface and additional porosity," Université Claude Bernard Lyon 1, Thèse de Doctorat, 2019.
- [48] B. Jha and D. N. Singh, "Basics of Zeolites," in *Fly Ash Zeolites Innovation, Applications, and Directions*, vol. 78, 2016.
- [49] A. Primo and H. Garcia, "Zeolites as catalysts in oil refining," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7548–7561, 2014.
- [50] D. Barthomeuf, E. G. Derouane, and W. Hölderich, *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*. 1990.
- [51] J. G. Calvert, "Glossary of atmospheric chemistry terms," *Pure Appl. Chem.*, vol. 62, no. 11, pp. 2167–2219, 1990.
- [52] J. Kärger, D. M. Ruthven, and D. N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*. Wiley-VCH, 2012.
- [53] R. Brown, "A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies," *Philos. Mag. Ann. Philosophy*, vol. 4, no. 21, pp. 161–173, Sep. 1828.
- [54] S. Kolitcheff, "Approche multitechnique des phénomènes de diffusion en hydrotraitement de distillats," Université Claude Bernard - Lyon 1, Thèse de Doctorat, 2017.
- [55] D. Schuring, R. a Van Santen, and P. a J. Hilbers, *Diffusion in zeolites: towards a microscopic understanding*. 2002.
- [56] B. Coasne, K. E. Gubbins, and R. J. M. Pellenq, "Domain theory for capillary condensation hysteresis," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 2, 2005.
- [57] N. Chen, T. Degan, and C. Morris Smith, *Molecular Transport and Reaction in Zeolites - Design and Application of Shape Selective Catalysts*. 1994.
- [58] H. Van Bekkum, J. C. Jansen, P. A. Jacobs, E. M. Flanigen, S. International, and O. Products, "Diffusion in zeolite molecular sieves," 2001.
- [59] J. W. Veldsink, R. M. J. van Damme, G. F. Versteeg, and W. P. M. van Swaaij, "The use of the dusty-gas model for the description of mass transport with chemical reaction in porous media," *Chem. Eng. J.*, vol. 57, no. 2, pp. 115–125, 1995.
- [60] M. Panfilov, "Theory and Applications of Transport in Porous Media," *J. Fluid Mech.*, vol. 418, no. 1, pp. 376–376, 2000.
- [61] R. Krishna, "A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes," *Gas Sep. Purif.*, vol. 7, no. 2, pp. 91–104, 1993.

- [62] W. C. Conner and J. Fraissard, *Fluid Transport in Nanoporous Materials*, vol. 219. .
- [63] D. A. Reed and G. Ehrlich, "Surface diffusion, atomic jump rates and thermodynamics," *Surf. Sci.*, vol. 102, no. 2–3, pp. 588–609, Jan. 1981.
- [64] D. Mehlhorn, A. Inayat, W. Schwieger, R. Valiullin, and J. Kärger, "Probing mass transfer in mesoporous faujasite-type zeolite nanosheet assemblies," *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 8, pp. 1681–1686, 2014.
- [65] Galarneau A, Guenneau F, Gedeon A, Mereib D, Rodriguez J, Fajula F, Coasne B, "Probing interconnectivity in hierarchical microporous/mesoporous materials using adsorption and nuclear magnetic resonance diffusion," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 3, pp. 1562–1569, 2016.
- [66] J. Kärger and S. Vasenkov, "Quantitation of diffusion in zeolite catalysts," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 85, no. 3, pp. 195–206, 2005.
- [67] Kortunov P, Vasenkov S, Kärger J, Fé Elía M, Perez M, Stöcker M, Papadopoulos GK, Theodorou D, Drescher B, McElhiney G, Bernauer B, Krystl V, Kočířik M, Zikánová A, Jirglová H, Berger C, Gläser R, Weitkamp J, Hansen EW, "Diffusion in fluid catalytic cracking catalysts on various displacement scales and its role in catalytic performance," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 9, pp. 2466–2474, 2005.
- [68] A. J. O'Malley, "Hydrocarbon Dynamics in Microporous Catalysts," University College London, Thèse de Doctorat, 2015.
- [69] H. Jobic, A. N. Fitch, and J. Combet, "Diffusion of benzene in NaX and NaY zeolites studied by quasi-elastic neutron scattering," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 35, pp. 8491–8497, 2000.
- [70] W. S. Price and O. Söderman, "Self-diffusion coefficients of some hydrocarbons in water: Measurements and scaling relations," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 24, pp. 5892–5894, 2000.
- [71] H. Pfeifer, J. Kaerger, A. Germanus, W. Schirmer, M. Buelow, and J. Caro, "Concentration Dependence of Intracrystalline Self-Diffusion in Zeolites," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. 229–239, 1985.
- [72] C. Hsu, Y. Chen, B. S. Rana, R. Kumar, A. K. Sinha, and D. W. Hwang, "Dynamics of Water in Hierarchical Mesoporous H-ZSM 5 by Fast Field-Cycling NMR Relaxometry," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 20481–20487, 2014.
- [73] Y. Huang, "Analysis of NMR Spin-lattice Relaxation Dispersion on Complex Systems," Umea University, Thèse de Master, 2015.

CHAPITRE 2 : CHOIX DES SYSTEMES MODELES ET CARACTÉRISATIONS

Le contexte étant introduit, il faut à présent poser les bases pour répondre aux questions suivantes : quelle est l'accessibilité aux sites actifs dans ces catalyseurs poreux multi-échelle ? Quel est le rôle de l'interconnectivité des pores sur la diffusion moléculaire ? Quelle est la dynamique moléculaire aux différentes échelles spatiales et temporelles ? L'étude du transport moléculaire étant la question centrale de cette étude, la compréhension des processus dynamiques dans les zéolithes multi-échelle passe par l'utilisation de systèmes modèles. Ceux-ci doivent permettre de retranscrire les phénomènes ayant lieu dans les catalyseurs hiérarchisés lors du craquage catalytique des molécules issues de produits lourds. Pour faciliter les caractérisations et méthodologies mises en place, le choix doit se porter sur un système simple mais qui doit modéliser autant que possible les processus de transport à l'échelle industrielle. Notre système modèle se compose par conséquent d'un matériau catalytique (la zéolithe) et d'une espèce chimique diffusive jouant le rôle d'hydrocarbure qui doit subir le craquage. Les catalyseurs industriels sont constitués de plusieurs éléments qui ont chacun une fonction précise, mais dans le cadre de cette étude nous nous concentrerons sur la partie active des catalyseurs, c'est-à-dire la zéolithe, qui est au cœur du processus de craquage.

Le deuxième chapitre concerne donc d'une part le choix des systèmes étudiés ainsi que leur description, et d'autre part, les méthodes physico-chimiques permettant de les caractériser. Dans la première partie, nous expliquerons la sélection des zéolithes de type faujasite (*adsorbant*) et des espèces diffusantes appropriées (*adsorbat*) dans le but d'étudier le transport moléculaire. Nous nous intéresserons dans la seconde partie à la caractérisation de ces systèmes, d'abord pour obtenir une meilleure description géométrique des matériaux puis pour connaître les comportements d'adsorption des espèces chimiques choisies. Le principe général de chaque technique d'analyse ainsi que le protocole expérimental seront présentés avant d'exposer les résultats expérimentaux.

Table des matières

1. Systèmes modèles	49
a. Adsorbants : matériaux poreux	49
i. MCM-41	49
ii. Les faujasites CBV 300 et CBV 712	50
b. Adsorbats : choix des molécules sonde	52
2. Caractérisations des systèmes	53
a. Microscopie électronique à balayage	53
i. Principe et protocole	53
ii. MCM-41	55
iii. Faujasite	57
b. Tomographie électronique.....	58
i. Principe et protocole	58
ii. Images MET de la CBV 712	60
iii. Reconstruction 3D de la CBV 712	61
c. Isothermes d'adsorption	62
i. Généralités sur le phénomène d'adsorption	63
ii. Modèles d'adsorption	66
iii. Adsorption dans les zéolithes.....	70
iv. Principe et protocole	73
v. CBV 300.....	76
vi. CBV 712	79
Annexe : Images MEB complémentaires	86
Bibliographie du chapitre 2.....	90

1. Systèmes modèles

Le choix du système modèle est très important car il doit être révélateur des phénomènes diffusifs ayant lieu lors des procédés de craquage à l'échelle industrielle. Toutefois, les produits bruts utilisés (comme le VGO) pour le craquage afin d'obtenir des coupes moyennes sont trop complexes pour être étudiés dans ces travaux. C'est pourquoi nous utiliserons des « huiles » modèles. Deux types de matériaux poreux sont utilisés dans le cadre de cette étude ainsi que trois *molécules sonde*, nous les décrivons ici et développerons les raisons de nos différents choix ainsi que les limites de ces systèmes.

a. Adsorbants : matériaux poreux

i. MCM-41

Le premier matériau que nous utilisons est la MCM-41¹² qui est composée de silicates formant un réseau poreux ordonné. Son nom a été donné en 1992 par des chercheurs du groupe Mobil qui ont synthétisé plusieurs séries de matériaux mésoporeux (ou tamis moléculaires). La MCM-41 présente des mésopores à une dimension sous forme de canaux dans un arrangement hexagonal (figure 2.1). C'est un matériau souvent proposé comme adsorbant modèle car il est calibré en taille, ce qui permet de réaliser des essais expérimentaux robustes et éventuellement comparer les résultats à la théorie. En effet, les chaînes de pores hexagonales sont de taille modulable et contrôlée lors de la synthèse. La longueur des canaux est très importante devant le diamètre des pores et il n'y a pas de connexion entre ces cylindres, ce qui permet de négliger les effets de réseau dus à la tortuosité [1]. Le réseau mésoporeux de la MCM-41 lui procure une grande surface spécifique (jusqu'à 2 000 m².g⁻¹ [2]) ce qui en fait un bon candidat pour les applications industrielles. La zéolithe HZSM-5 peut notamment être modifiée en HZSM-5/MCM-41 pour améliorer l'activité catalytique grâce aux mésopores de la MCM-41. Celle-ci est donc utilisée pour développer les catalyseurs pour l'hydrocraquage et le craquage en lit fluidisé. Cependant, son acidité est plus faible que celle de la zéolithe Y car elle provient de son association avec des zéolithes. Cela explique pourquoi la MCM-41 est moins fréquemment employée pour ces applications. On la retrouve également dans certaines réactions d'alkylation même si généralement, l'acide sulfurique ou l'acide fluorhydrique sont les catalyseurs commerciaux utilisés [3]. Les performances intéressantes de la MCM-41 pourraient donc en faire une bonne alternative. Dans le cadre de cette étude, la MCM-41 sera utilisée comme matériau test pour la mise en

¹² MCM-41 : Mobil Composition of Matter No. 41

place des protocoles expérimentaux (cf. chapitre 3) puisque nous connaissons la géométrie avec précision grâce à la taille de pore calibrée.

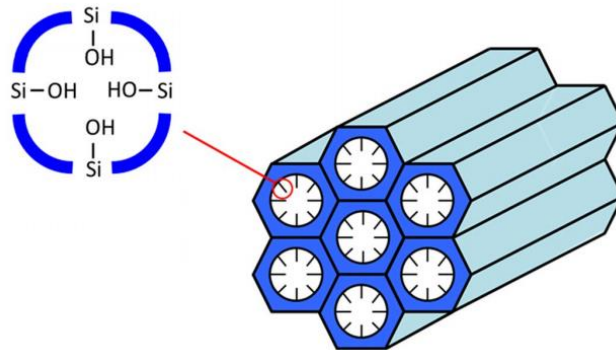


Figure 2.1 : Structure de la MCM-41 [4]

ii. Les faujasites CBV 300 et CBV 712

Le matériau principalement utilisé dans cette étude est la zéolithe de type faujasite décrite dans le premier chapitre. Rappelons qu'elle est constituée de tétraèdres SiO_4 ou AlO_4 formant un réseau de pores de taille sub-nanométrique. La structure cristalline de la faujasite présente plusieurs sites d'adsorption avec différentes tailles de pores. La supercage est le site d'adsorption le plus grand avec un diamètre d'entrée de l'ordre de 0,74 nm et un diamètre interne de la cage égal à 1,3 nm. Certaines molécules ayant un diamètre légèrement plus grand que l'ouverture de la cavité principale peuvent tout de même rentrer grâce à la déformation de la matière. D'autres micropores de taille inférieure sont également présents, ils sont donc difficilement accessibles selon la taille et l'affinité de la molécule qui diffuse dans le matériau. La figure 2.2 rappelle le réseau microporeux de la faujasite qui est construit à partir des cages sodalite. Ces cages possèdent un diamètre interne de 0,63 nm et sont reliées par des prismes hexagonaux qui présentent un diamètre de 0,25 nm.

La faujasite est un matériau complexe du fait de son réseau poreux tridimensionnel, et présente donc une très grande surface spécifique ainsi qu'un volume de micropores important. Par la suite, ces deux paramètres seront évalués pour nos systèmes. Nous avons vu que grâce à ses différentes propriétés (acidité de Brønsted, stabilité thermique, surface spécifique, etc.), la faujasite est l'un des catalyseurs les plus utilisés lors des processus de craquage pour le raffinage du pétrole. D'après [5], 367 000 tonnes de zéolithe Y ont été utilisés pour le craquage catalytique en 2008.

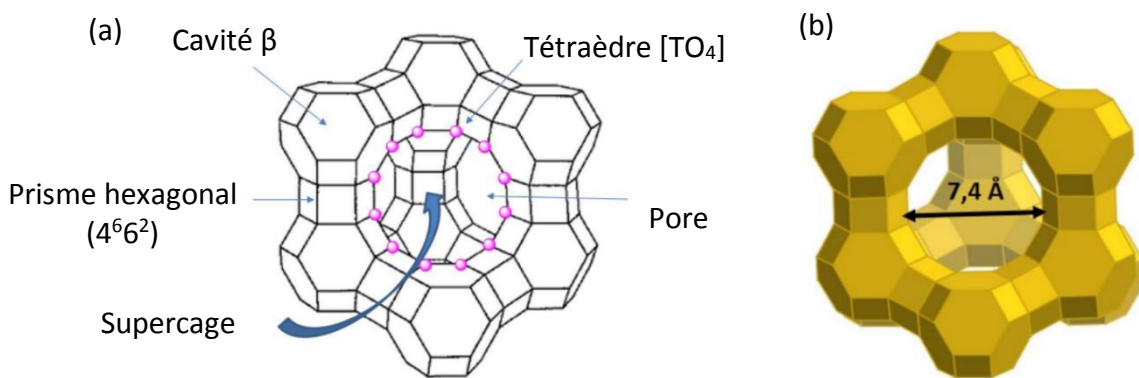


Figure 2.2 : Réseau de micropores de la faujasite (a) et diamètre de la supercage (b)

Nous nous intéresserons à deux types de faujasite provenant du fournisseur *Zeolyst International*. Cette entreprise produit des catalyseurs utilisables pour les procédés industriels, c'est-à-dire après ajout de liant, mais dans notre cas, nous travaillerons sur les poudres de zéolithes standards. Les produits se présentent sous forme de poudre blanche assez collante. La première faujasite est la CBV 300, que l'on considère comme la zéolithe « parent » car c'est une zéolithe Y purement microporeuse. La seconde faujasite étudiée est la CBV 712 qui est en fait la CBV 300 après *steaming* et désalumination. Cette étape qui est réalisée par traitement hydrothermique et lavage à l'acide permet non seulement d'augmenter le rapport Si/Al mais aussi de créer des mésopores dans les grains de zéolithe. Nous travaillerons donc avec une zéolithe parent contenant uniquement des micropores (la CBV 300) et une zéolithe désaluminée qui présente des mésopores en plus du réseau microporeux de la zéolithe (la CBV 712 qui est donc un matériau poreux à structure hiérarchique). Le tableau suivant récapitule quelques caractéristiques données par le fournisseur pour ces deux zéolithes Y :

Nom de la zéolithe	Ratio molaire SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Contre-ion	Paramètre de maille (Å)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
CBV 300	5,1	Ammonium	24,68	925
CBV 712	12	Ammonium	24,35	730

Tableau 2.1 : Caractéristiques des zéolithes Y fournies par Zeolyst International

On remarque que la surface spécifique est plus importante pour la CBV 300. Cette différence est due au fait que la CBV 712 a perdu une partie du réseau zéolitique, principal responsable de l'importante surface spécifique de ces matériaux, lors de la désalumination. En outre, les

deux matériaux étudiés ont été calcinés et un échange ionique a été effectué. Le contre-ion n'est plus l'ammonium mais le proton donc les zéolithes sont sous la forme H. Cela influence la surface spécifique car le contre-ion NH_4 est plus gros que H. C'est pourquoi il est nécessaire de caractériser les zéolithes après calcination, par tomographie électronique pour décrire la géométrie 3D, puis grâce à des mesures d'adsorption. Pour plus de pertinence, celles-ci seront réalisées avec les molécules utilisées dans cette étude que nous évoquons dans la partie suivante.

b. Adsorbats : choix des molécules sonde

L'étude du transport moléculaire nécessite d'utiliser un fluide ou un gaz diffusant dans les matériaux zéolitiques discutés ci-dessus. Plusieurs critères entrent en compte pour sélectionner la bonne molécule à étudier, que l'on qualifie de « *molécule sonde* ». Premièrement, elle doit être représentative des phénomènes mis en jeu lors du raffinage des produits pétroliers brut. Il faut donc utiliser un hydrocarbure pour se rapprocher des conditions réelles des processus de craquage et ainsi mettre en évidence les comportements physico-chimiques dominants. Deuxièmement, les matériaux choisis, à savoir la MCM-41 et la faujasite, limitent les choix possibles en raison de l'accessibilité des molécules dans leur réseau. En effet, la faujasite ne permet pas aux molécules de plus de 1 nm de diamètre de diffuser dans les micropores. Les pores de la MCM-41 étant de plusieurs nanomètres de diamètre, nous sommes principalement limités par la taille des micropores de la CBV 300 et la CBV 712. Troisièmement, les échantillons sont préparés au laboratoire dans des conditions expérimentales permettant d'optimiser la sécurité. Nous prenons donc en compte les risques chimiques des différents hydrocarbures. Enfin, toutes les espèces chimiques n'ont pas les mêmes capacités d'adsorption dans les zéolithes, ni les mêmes propriétés thermodynamiques. C'est donc également un critère qui entre en jeu.

Dans ce contexte, nous avons choisi d'utiliser principalement le cyclohexane comme molécule diffusive. C'est une molécule cyclique de formule brute C_6H_{12} (figure 2.3.a). Son diamètre de 0,69 nm lui permet de s'insérer dans les micropores de la faujasite (0,74 nm). En revanche, les cages sodalite (0,66 nm) et les prismes hexagonaux (0,25 nm) ne sont *a priori* pas accessibles au cyclohexane. De plus, le cyclohexane est un composé qui s'adsorbe facilement grâce à sa haute pression de vapeur saturante. Il est également moins contraignant en termes de sécurité en comparaison à d'autres alcanes (stockage avant et après utilisation). Des produits comme le benzène et l'hexane auraient pu éventuellement convenir pour cette étude mais ils présentent une toxicité plus aigüe et des valeurs limites d'exposition professionnelle encore plus basses.

Il est important de tester plusieurs molécules sonde pour comparer les comportements d'adsorption et de diffusion dans la faujasite. C'est pourquoi nous nous intéresserons aussi au dodécane et à l'eau dans ces travaux. Le dodécane est un alcane linéaire constitué de douze atomes de carbone (figure 2.3.b).

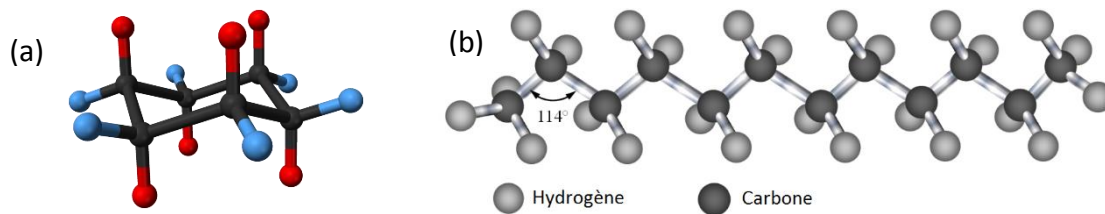


Figure 2.3 : Structure moléculaire du cyclohexane et du dodécane [6], [7]

Enfin, l'eau est une molécule intéressante à deux points de vue. Elle est plus petite que le cyclohexane et le dodécane, et sa polarité peut certainement jouer sur son affinité avec la surface des zéolithes. Ces deux caractéristiques devraient permettre à la molécule d'eau d'explorer l'intégralité du réseau zéolitique de la faujasite.

2. Caractérisations des systèmes

Bien que les matériaux et les molécules choisis pour composer nos systèmes modèles soient bien connus, ils ont été modifiés (zéolithes calcinées et changement du contre-ion) donc il est nécessaire de les caractériser via différentes méthodes. La microscopie électronique à balayage et la tomographie électronique sont utilisées pour décrire précisément la géométrie des matériaux poreux. Afin de déterminer les comportements d'adsorption des molécules choisies, nous mesurerons les isothermes d'adsorption. L'organisation de cette partie se fait par technique de caractérisation. Pour chacune d'entre elles, nous commencerons par donner le principe général puis le protocole expérimental avant de présenter les résultats.

a. Microscopie électronique à balayage

i. Principe et protocole

D'une manière générale, la microscopie électronique consiste à bombarder un échantillon par un faisceau d'électrons pour obtenir une image agrandie de l'objet observé. Les deux principaux types de microscopie électronique sont la microscopie électronique en transmission (MET) et la microscopie électronique à balayage (MEB). La première repose sur la détection du faisceau transmis par l'échantillon qui apporte des informations sur la structure du matériau. La tomographie électronique utilise les images obtenues par MET

(cf. b). Contrairement au MET, l'idée en MEB est de détecter les émissions de l'échantillon grâce aux phénomènes d'interactions électrons-matière. Le balayage avec le faisceau d'électrons est indispensable en MEB tandis qu'il est facultatif en MET (technique STEM¹³). Plusieurs types de particules peuvent être détectés en MEB, chacune apportant des informations différentes sur la matière analysée. Les électrons secondaires sont les électrons éjectés de la bande de conduction par les électrons primaires du faisceau. Ils sont affectés par les variations de surface de l'échantillon car ils proviennent des couches supérieures. Les électrons du faisceau réémis dans une direction proche de leur direction d'origine sont les électrons rétrodiffusés. Ils sont donc sensibles au numéro atomique des atomes par lesquels ils passent. Il y a également les électrons d'Auger qui sont émis lors de la désexcitation d'un électron supérieur suite à l'éjection d'un électron d'une couche profonde. Ils peuvent renseigner sur la composition chimique de l'échantillon. Enfin, il est possible de détecter les rayons X émis lors de l'ionisation d'un atome. Ceux-ci apportent des informations sur la nature chimique des atomes.

La qualité de l'image obtenue en MEB dépend essentiellement du type de source à électrons du microscope (source plus fine en FEG¹⁴ donc images mieux résolues), mais aussi de l'échantillon observé et du type d'électrons détectés. Les particules analysées permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface, plus ou moins en profondeur selon l'interaction à laquelle on s'intéresse. Dans le cas des électrons secondaires, la profondeur maximale est seulement de 10 nm tandis qu'on atteint jusqu'à 1000 nm avec les électrons rétrodiffusés [8].

La microscopie électronique à balayage est une technique très largement employée dans divers domaines (science des matériaux, biologie, microélectronique, etc.) car la préparation des échantillons zéolitiques est la plupart du temps assez simple. Parfois, il peut être nécessaire de métalliser la surface de l'échantillon mais dans notre cas, il suffit de prélever une petite quantité de poudre de zéolithe que l'on place sur les plots d'observation du porte échantillon du microscope. L'appareil utilisé est un modèle *SEM-FEG Hitachi SU-70* avec une tension de faisceau de 3 kV. Pour les trois zéolithes observées (MCM-41, CBV 300 et CBV 712), nous avons réalisé des images à cinq grossissements différents : $\times 2\,000$, $\times 10\,000$, $\times 50\,000$, $\times 100\,000$ et $\times 200\,000$.

¹³ Scanning Transmission Electron Microscopy

¹⁴ Field Emission Gun

ii. MCM-41

L'objectif de la microscopie électronique à balayage est de mieux connaître l'arrangement géométrique des matériaux étudiés. Dans un premier temps, nous nous intéressons à la taille des grains de la MCM-41. Sur les images de la figure 2.4, on observe l'agrégation de la matière sous forme d'un amas de grains de forme sphérique qui présente un diamètre d'environ 10 μm . Les grains ont des formes et des tailles variables, proches de cercles ou d'hexagones dont la taille a été mesurée (figure 2.5.a). Malgré de légères fluctuations, on peut affirmer que la plupart des grains sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Cependant, sur une autre image du même échantillon, on observe des grains de taille beaucoup plus importante mais moins répandus en nombre (figure 2.5.b). Les grains de la MCM-41 sont donc hétérogènes de par leurs tailles et leurs formes.

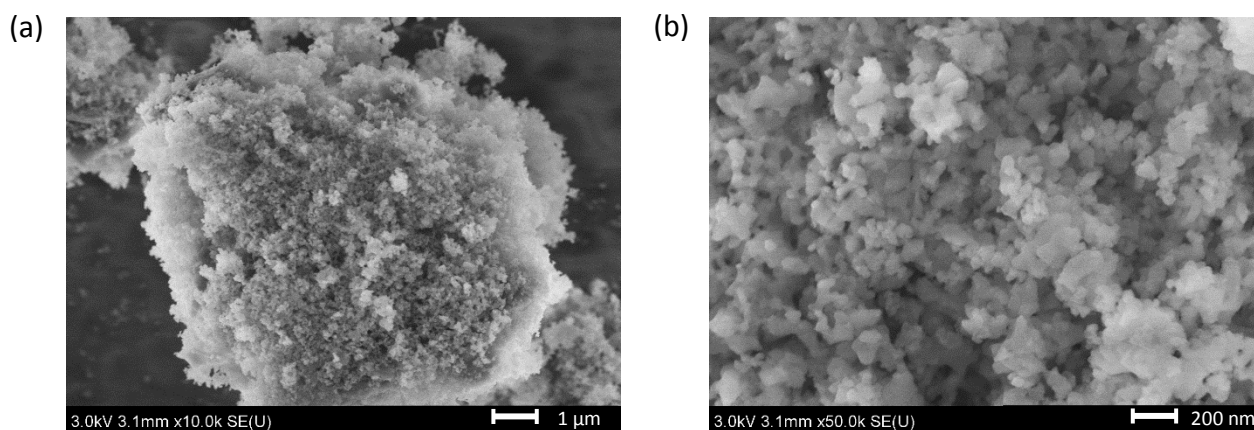


Figure 2.4 : Images MEB d'un amas de grains de MCM-41

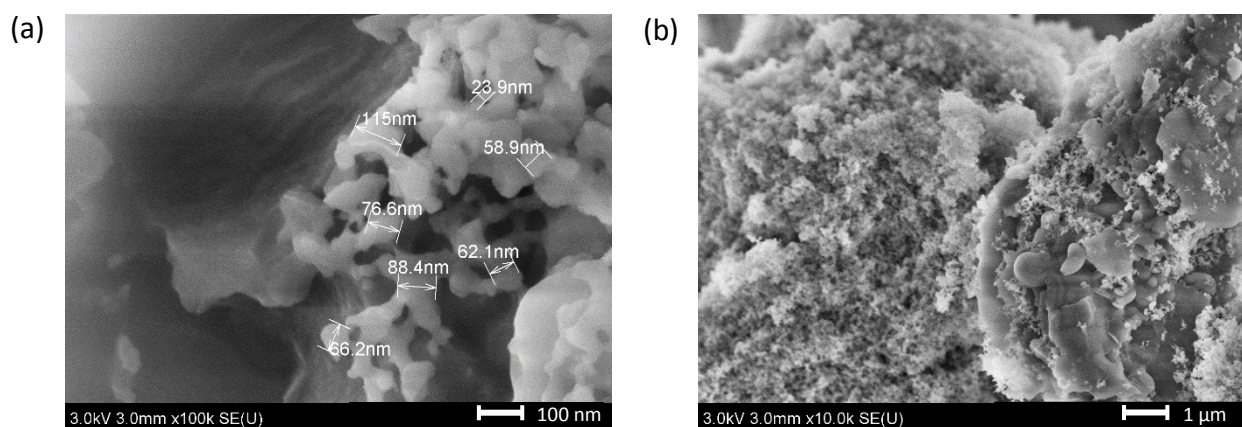


Figure 2.5 : Images MEB des grains de la MCM-41

Dans un second temps, nous observons l'effet du broyage de la poudre en comparant deux échantillons : l'un brut non broyé (figure 2.6.a) et l'autre broyé manuellement au pilon dans un mortier (figure 2.6.b). La différence entre les deux images n'est pas flagrante même si l'on

observe sur l'image de droite après broyage, une diminution de la taille des amas de matière ainsi qu'une répartition plus homogène de ces agrégats. Le broyage permet donc de disperser plus uniformément les amas de grains. En revanche, il n'y a pas de modification de structure après broyage de la poudre. La figure 2.7 prouve que la taille et la forme des grains n'est effectivement pas impactée par le broyage.

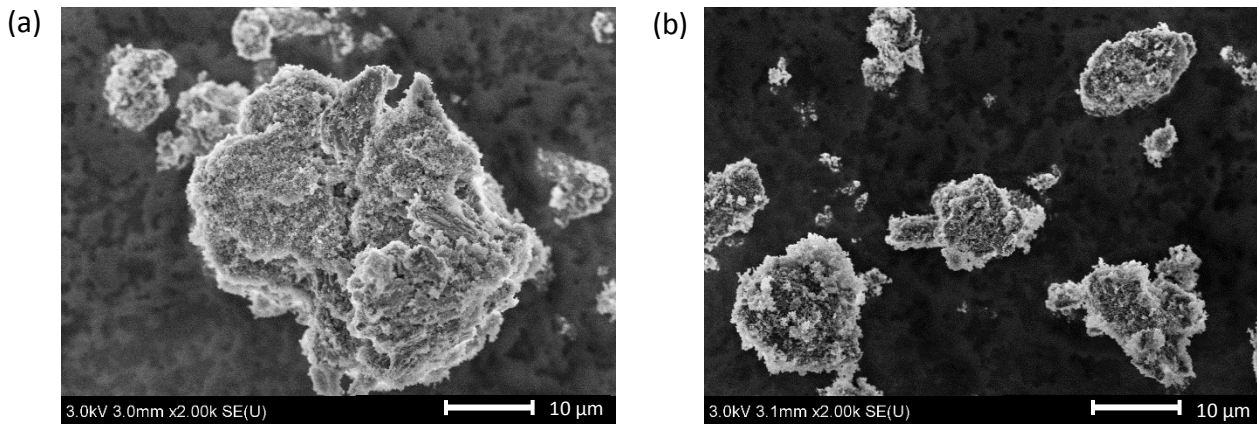


Figure 2.6 : Images MEB de la MCM-41 non broyée (a) et broyée manuellement (b)

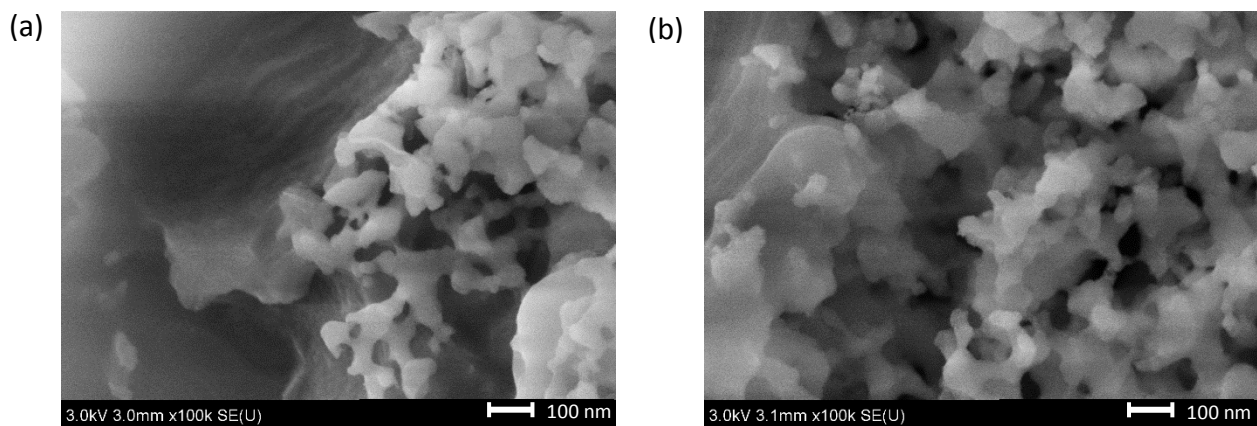


Figure 2.7 : Images MEB des grains de la MCM-41 avant broyage (a) et après broyage (b)

Les images MEB de la MCM-41 ont permis de mettre en évidence les différentes tailles des grains et des agrégats. Cependant, on ne peut observer le réseau mésoporeux de la MCM-41 avec cette technique car la résolution n'est pas suffisante pour distinguer les canaux de quelques nanomètres. Toutefois, il n'est pas indispensable de connaître le diamètre exact des mésopores. La MCM-41 est de toute façon un matériau calibré dont nous savons que les pores sont des cylindres réguliers de 2 à 8 nm de diamètre. La microscopie électronique à balayage a tout de même mis en lumière deux autres types de porosité. D'une part, l'espace entre les grains de MCM-41 au sein même d'un agrégat, et d'autre part, le vide entre les agrégats. On

peut donc considérer que la zéolithe MCM-41 présente en réalité trois domaines de porosité : les canaux zéolitiques, l'espace inter-grains et l'espace inter-agrégats.

iii. Faujasite

La faujasite est au cœur de ces travaux puisque c'est le matériau qui nous intéresse dans le cadre du craquage catalytique. Nous caractérisons donc la géométrie des deux faujasites sélectionnées, à savoir la CBV 300 et la CBV 712. Une vue d'ensemble de ces zéolithes est représentée sur la figure 2.8 (grossissement $\times 10k$). Les images, très semblables pour les deux zéolithes, permettent l'observation d'amas de grains hexagonaux ayant des côtés de 100 à 500 nm. À la différence de la MCM-41, les zéolithes CBV 300 et CBV 712 ne présentent qu'une seule taille de grain et la forme de ces grains est assez régulière. Nous avons également regardé l'effet du broyage sur l'agrégation des grains. Les images disponibles en annexe montrent que le broyage n'a pas d'influence significative sur la taille des agrégats et la répartition des grains.

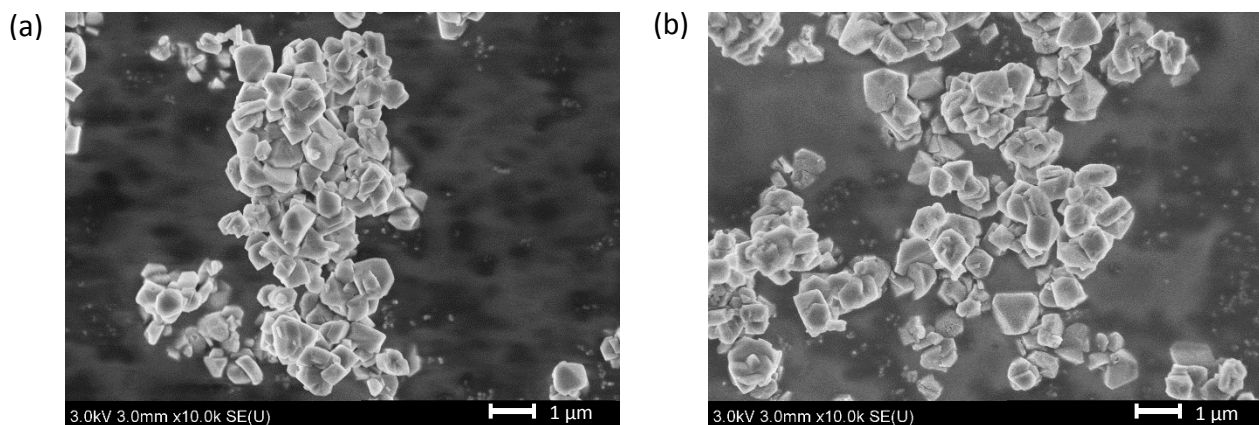


Figure 2.8 : Images MEB de la CBV 300 (a) et de la CBV 712 (b)

En utilisant un grossissement plus important ($\times 100k$), nous pouvons nous intéresser à la surface d'un grain de zéolithe (figure 2.9). La CBV 300 montre une surface beaucoup plus lisse que la CBV 712. Ceci s'explique par la présence de mésopores créés par la désalumination dans le cas de la CBV 712 tandis que la CBV 300 est purement microporeuse. La résolution atteinte dans ces conditions expérimentales ne permet pas d'accéder aux micropores qui sont inférieurs au nanomètre. Les trous observés à la surface du grain sur l'image de droite sont donc bien des mésopores et non des micropores.

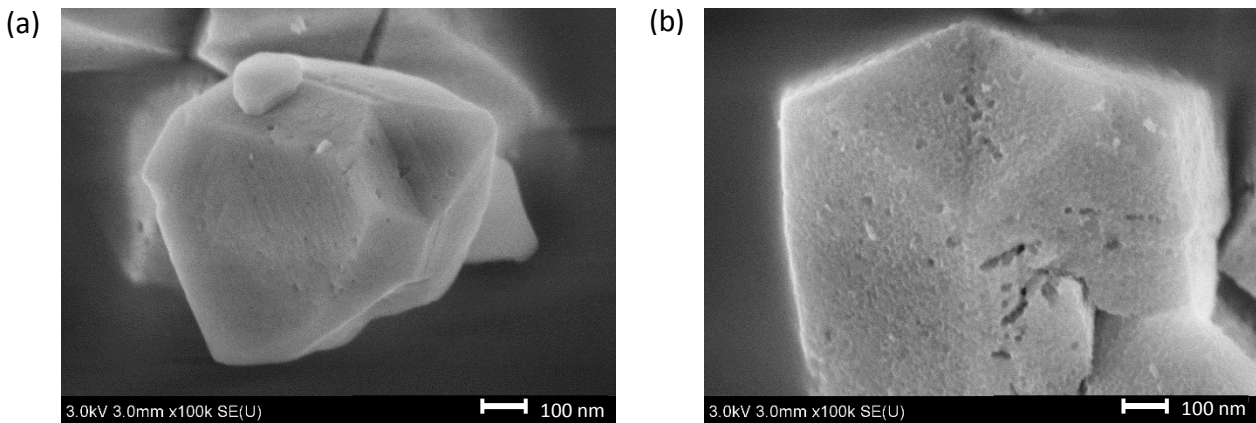


Figure 2.9 : Images MEB d'un grain de la CBV 300 (a) et d'un grain de la CBV 712 (b)

Les observations par MEB ont confirmé la présence d'une échelle supérieure de porosité pour la CBV 712. De plus, pour les deux zéolithes, la microscopie électronique à balayage a mis en évidence des espaces inter-grains qui peuvent être considérés comme un domaine de porosité supplémentaire, intercristalline en l'occurrence. Des images complémentaires obtenues par MEB sont disponibles en annexe. Cette première approche expérimentale pour caractériser nos matériaux apporte des informations sur la géométrie de façon globale. Il faut à présent s'intéresser à la morphologie des grains zéolitiques avec plus de précision, grâce notamment à la tomographie électronique.

b. Tomographie électronique

i. Principe et protocole

La tomographie électronique est une technique permettant d'obtenir une représentation tridimensionnelle d'un objet à partir d'images 2D réalisées par microscopie électronique en transmission. On peut atteindre en MET une résolution de 0,1 nm dans des conditions optimales, soit une valeur bien meilleure qu'en MEB. Nous pouvons ainsi caractériser avec plus de précision le réseau mésoporeux de la faujasite étudiée. Comme en MEB, le principe de la microscopie électronique en transmission est de bombarder l'échantillon avec un faisceau d'électrons qui va interagir avec la matière. Le faisceau transmis puis détecté permet d'obtenir une projection 2D de l'objet 3D observé. La tomographie électronique consiste à acquérir plusieurs projections 2D pour reconstruire le volume 3D. La microscopie électronique à balayage a montré que les grains de zéolithes sont très fins ce qui simplifie la préparation des échantillons puisqu'il n'est pas nécessaire de mettre en œuvre des techniques d'amincissement. Il suffit de disperser la poudre sur une membrane en carbone. Cette simplicité nous assure en plus qu'il n'y a pas d'artefact apporté par la préparation des échantillons.

La tomographie électronique, aussi appelée microscopie électronique à trois dimensions, comporte deux grandes étapes. La première est l'acquisition d'une série de projections 2D (ou série de tilts) qui se fait automatiquement à l'aide du microscope, sachant que plus on acquiert un nombre important de projections et plus la reconstruction de l'objet en trois dimensions sera de bonne qualité. Dans le microscope, l'objet est incliné par rapport au faisceau d'électrons autour d'un axe de tilt. L'amplitude angulaire doit être la plus grande possible (le maximum est typiquement entre -80° et $+80^\circ$) et on enregistre l'image projetée de l'objet pour chaque angle de tilt (figure 2.10).

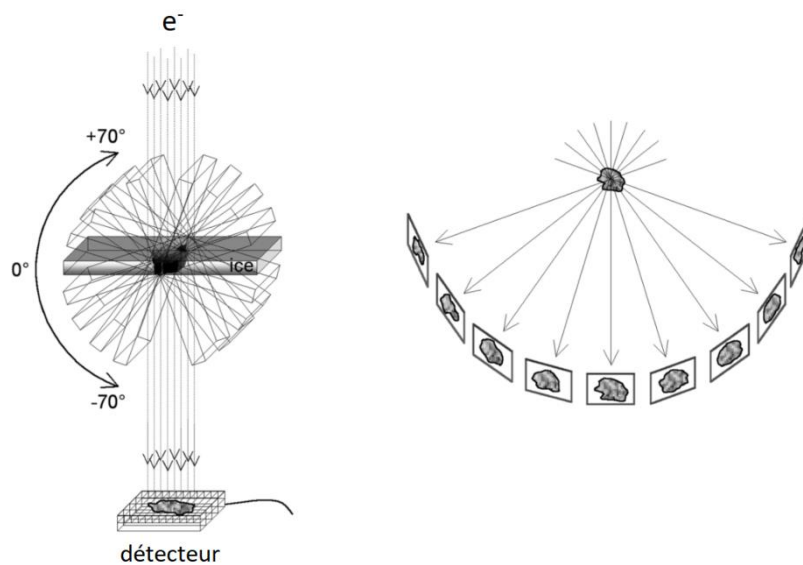


Figure 2.10 : Principe de l'acquisition d'une série de projections 2D en tomographie électronique, figure issue de [9]

La seconde étape consiste à reconstruire l'objet en trois dimensions à partir des projections 2D. Les images doivent être alignées de façon optimale pour limiter les artefacts et ainsi obtenir la représentation tridimensionnelle la plus fidèle possible [10]. Chaque projection est ensuite analysée pour distinguer les espaces poreux du solide (cf. ii). Enfin, il faut assembler chacune des projections pour reconstruire l'objet en 3D grâce à des algorithmes analytiques ou des algorithmes numériques, WBP¹⁵ généralement [11] (cf. iii). Cette dernière méthode est utilisée dans notre cas pour le calcul des volumes.

¹⁵ weighted-back projection

ii. Images MET de la CBV 712

Les expériences présentées ci-dessous ont été effectuées au Centre Technologique des Microstructures de l'Université de Lyon. L'appareil utilisé est un microscope *JEOL 2100F*. La figure 2.11 montre l'une des 350 images acquises pour un grain de la zéolithe CBV 712. La résolution atteinte lors de cette acquisition est de 0,9 nm. Les projections sont obtenues en niveaux de gris mais il faut les convertir en images 1/0 pour déterminer où est le solide et où sont les pores. Cette étape appelée *segmentation* est réalisée en utilisant la méthode de Canny qui permet de détecter les contours grâce à des calculs de gradients (figure 2.12.a). On obtient alors une figure segmentée binaire 1/0 où 1 correspond au solide (en noir sur la figure 2.12.b) et 0 aux pores (en blanc). Sur cette image segmentée, on observe clairement différentes tailles de porosité. La majorité des trous mis en évidence présentent un diamètre de quelques nanomètres, ce sont donc des mésopores. Sur le bas du grain, on peut voir un espace poreux plus conséquent qui peut être considéré comme un gros mésopore, voire un macropore (> 50 nm). Notons que la résolution de l'ordre du nanomètre ne permet pas de distinguer les micropores qui ont un diamètre inférieur au nanomètre.

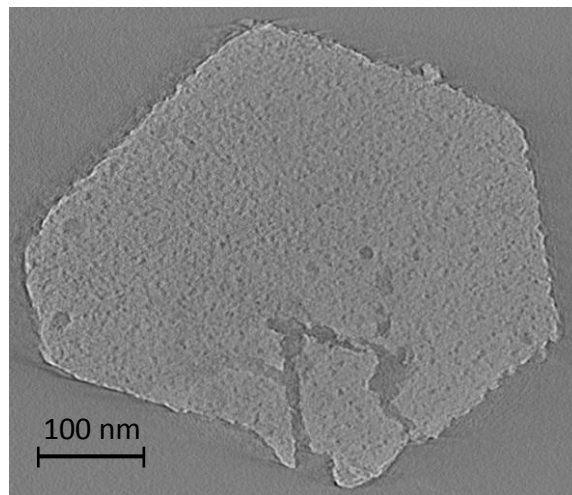


Figure 2.11 : L'une des projections 2D d'un grain de la CBV 712 obtenue par MET en niveaux de gris

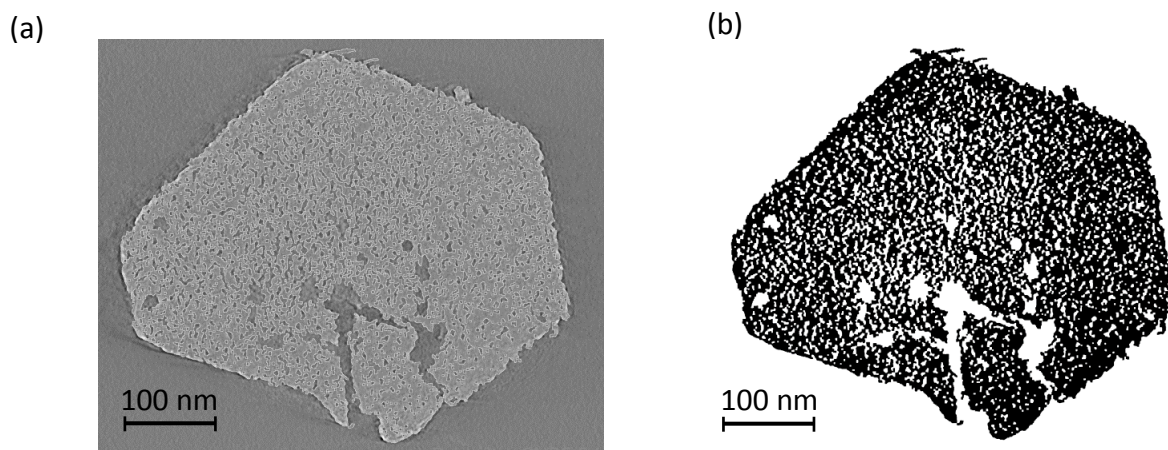


Figure 2.12 : Image MET du même grain après détection des contours (a) et après segmentation 1/0 (b)

iii. Reconstruction 3D de la CBV 712

Après l'acquisition des 350 projections 2D par MET et leur segmentation, il faut procéder à la reconstruction 3D binaire. La morphologie de l'objet 3D calculé (figure 2.13) est similaire à la projection 2D présentée ci-dessus. On retrouve une majorité de mésopores de quelques nanomètres et aussi des pores plus gros de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre. On peut même observer un gros mésopore qui traverse toute l'épaisseur du grain. De plus, la reconstruction montre que les mésopores peuvent être reliés entre eux ou non. À partir du volume calculé en trois dimensions, il est possible de déterminer plusieurs paramètres pour décrire l'objet, notamment la surface spécifique. Elle est évaluée ici à $174 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ alors que la valeur donnée par le fournisseur est de $730 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette différence importante s'explique par le fait qu'avec la tomographie, on ne détecte pas la microporosité de la zéolithe qui est majoritairement responsable de l'importante surface spécifique du matériau. De plus, on s'intéresse à un seul grain de zéolithe qui n'est pas forcément représentatif de l'ensemble du matériau. La mésoporosité peut aussi être calculée et on trouve, dans le cas de la CBV 712, une proportion de mésopores d'environ 0,33. Enfin, le calcul de la distribution de taille de pores est effectué sur des volumes 3D segmentés. Nous utilisons un programme fait et développé « maison » basé sur la fermeture progressive de la partie solide. La figure 2.14 montre la distribution de taille de pore de la CBV 712 déterminée par tomographie électronique. Le grand pic montre la présence majoritaire de pores ayant un diamètre de 4 nm mais la courbe confirme qu'il y a également des pores de plusieurs dizaines de nanomètres dans le cristal. La distribution est assez large entre 8 et 40 nm avec un léger pic autour de 20 nm.

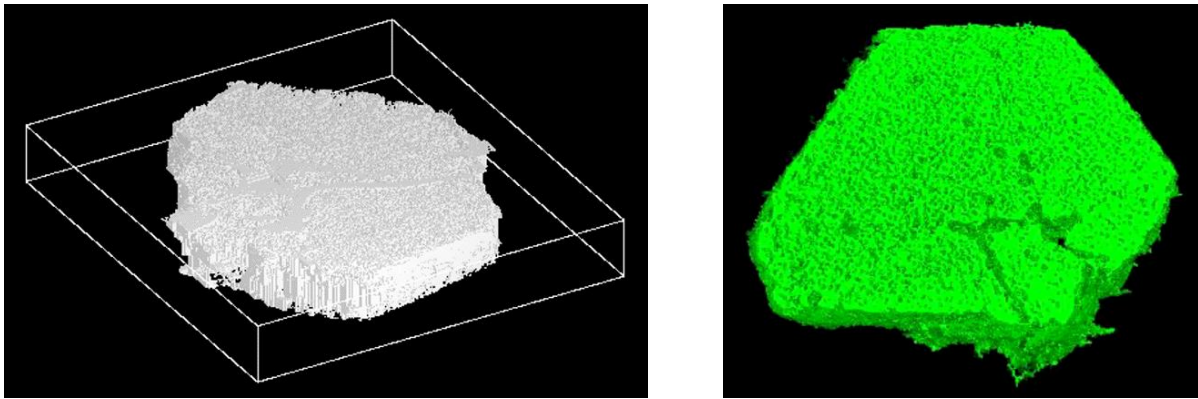


Figure 2.13 : Reconstruction 3D d'un cristal de CBV 712 par tomographie électronique

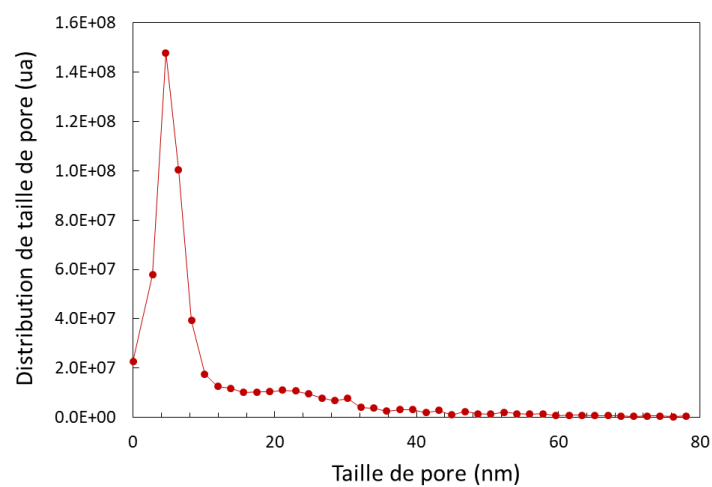


Figure 2.14 : Distribution de taille de pores de la CBV 712 déterminée grâce à la tomographie électronique

c. Isothermes d'adsorption

La troisième technique d'analyse a pour but de caractériser les comportements d'adsorption des molécules sonde dans les faujasites sélectionnées. Les isothermes d'adsorption consistent à suivre l'évolution de la quantité de molécules adsorbées selon la pression d'équilibre, et permettent de déterminer des informations sur les porosités des matériaux étudiés.

Cette partie est très importante dans le cadre de ces travaux et nécessite dans un premier temps de rappeler quelques généralités sur le processus d'adsorption ainsi que les modèles basiques pour décrire ce phénomène. Puis, nous ferons un rapide état de l'art de l'adsorption dans les zéolithes, notamment des hydrocarbures et de l'eau dans la faujasite. Comme pour les deux précédentes techniques de caractérisation, nous détaillerons le principe et le protocole mis en place pour la mesure des isothermes d'adsorption. Enfin, nous discuterons

des résultats obtenus et des paramètres déduits grâce aux isothermes des trois molécules sonde dans la CBV 712.

i. Généralités sur le phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été mis en évidence pour la première fois en 1777 par Fontana qui découvrit que le charbon de bois était capable de stocker plusieurs fois son propre volume en gaz [12]. S'en sont suivies de nombreuses études montrant d'une part que le processus d'adsorption s'accompagnait d'une variation de température et d'autre part que la surface spécifique et la porosité d'un solide avaient une influence sur le processus d'adsorption. C'est Kayser qui introduit le terme « *adsorption* » en 1881 pour distinguer ce processus de fixation d'une molécule à la surface d'un solide, de l'absorption (pénétration d'une molécule dans la masse d'un solide).

Définitions

D'une façon générale, on peut définir l'adsorption comme le processus par lequel des molécules de gaz ou un liquide adhère à la surface d'un solide [13]. Les molécules adsorbées sont appelées « *adsorbat* » et la surface qui les accueille « *adsorbant* ». On distingue deux principaux mécanismes d'adsorption en fonction de la nature des interactions entre adsorbant et adsorbat :

➤ La chimisorption :

Elle concerne l'adsorption chimique qui met en jeu des liaisons fortes. On retrouve des liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre l'adsorbant et l'espèce adsorbée. C'est une véritable réaction chimique, il y a un échange d'électrons entre la surface et l'adsorbat. La chimisorption peut être irréversible, c'est le cas du système oxygène/charbon de bois où il y a désorption de CO et de CO₂ mais pas d'O₂. Les énergies mises en jeu lors de la chimisorption varient de 100 à 400 kJ.mol⁻¹ [14].

➤ La physisorption :

Contrairement à la chimisorption, la physisorption est systématiquement un phénomène réversible. Ce sont des forces plus faibles qui interviennent comme les forces de Van der Waals. L'adsorption de diazote dans un matériau poreux est un exemple de physisorption. Contrairement à la chimisorption, la physisorption implique des énergies inférieures à 40 kJ.mol⁻¹ [15].

Le phénomène d'adsorption met en jeu non seulement des interactions adsorbant/adsorbat mais également des interactions adsorbat/adsorbat, c'est-à-dire entre les molécules adsorbées.

Classification des isothermes

Afin de caractériser la capacité d'un fluide à s'adsorber sur une surface, on mesure l'isotherme d'adsorption. Le principe est de suivre l'évolution de la quantité d'espèces adsorbées en fonction de la pression relative. Chaque isotherme d'adsorption est différente même si l'on retrouve souvent les mêmes types de courbes. Ainsi, l'IUPAC a classé les isothermes d'adsorption en six catégories différentes que nous allons détailler (figure 2.15).

Les isothermes de type I présentent une augmentation rapide de la quantité adsorbée à basse pression puis un palier jusqu'à la pression d'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse à une température donnée, appelée pression de vapeur saturante. Ce type d'isotherme est caractéristique d'un milieu uniquement microporeux qui est saturé à basse pression, d'où la présence du palier. En effet, plus les pores sont petits et plus la pression de remplissage de ceux-ci est faible. Parmi le type I, on distingue les isothermes I(a) pour les matériaux présentant de petits micropores (< 1 nm) des isothermes I(b) qui concernent les micropores de grande taille voire les mésopores très fins (< 2,5 nm).

Les isothermes de type II sont caractéristiques des matériaux non poreux ou macroporeux. L'allure de l'isotherme est la conséquence d'une adsorption monocouche-multicouche jusqu'aux fortes pressions. La forte augmentation à faible P/P_0 correspond à l'adsorption de la monocouche qui est complète lorsque l'on a atteint le point B. Après ce point, l'augmentation continue de la quantité adsorbée indique qu'il y a une adsorption multicouche.

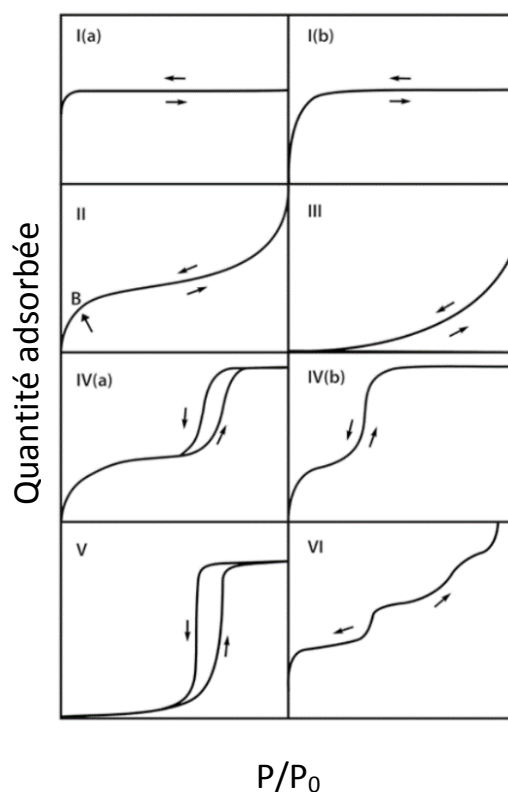


Figure 2.15 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [16]

Les isothermes de type III sont rares. La faible interaction entre adsorbat et adsorbant qui entraîne un mauvais mouillage se traduit par une faible quantité adsorbée à basse pression. En revanche, l'adsorption augmente fortement à plus haute pression en raison d'une forte attraction entre les molécules adsorbées. L'adsorption de l'eau sur le graphite, par exemple, présente une isotherme de type III.

Les isothermes de type IV(a) et V ont en commun la présence d'une hystérèse. On la retrouve dans les matériaux qui contiennent des mésopores dans lesquels se produit une condensation capillaire : le poreux se remplit de liquide à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du liquide en phase bulk [17]. La différence se situe à basse pression, l'énergie d'interaction entre adsorbat et adsorbant est beaucoup plus faible pour une isotherme de type V que pour une isotherme de type IV(a) ou IV(b). On observe une réversibilité de l'adsorption pour les isothermes de type IV(b) typiques de mésopores cylindriques ou coniques et effilés à leur extrémité.

Les isothermes de type VI indiquent la formation successive de couches adsorbées sur une surface uniforme. Sur l'isotherme d'adsorption, cela se traduit par un enchainement de « marches ». On retrouve une isotherme de ce type pour l'adsorption d'argon sur du graphite par exemple.

Cette classification propose différentes isothermes obtenues pour des adsorbants modèles mais la réalité est souvent plus complexe. On retrouve généralement une combinaison de ces différentes isothermes d'adsorption. Dans le but de tirer des informations de la mesure d'une isotherme d'adsorption, celle-ci doit être interprétée à l'aide de différentes théories et modèles qui permettent de déterminer la surface spécifique, le volume d'une monocouche, le coefficient d'adsorption, etc. Le modèle BET, qui est l'un des plus utilisés en raison de sa fiabilité, se base sur la théorie de Langmuir. Nous détaillons par la suite ces deux principaux modèles d'adsorption.

ii. Modèles d'adsorption

Modèle de Langmuir

En 1918, Irving Langmuir publie un article dans lequel il explique sa théorie d'adsorption sur les surfaces planes [18]. Dans ce modèle simple, on considère une surface contenant des sites d'adsorption notés S tous identiques, sur laquelle un adsorbat A forme une monocouche (figure 2.16). Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est uniforme.
- Une seule molécule peut être adsorbée par site, d'où la formation d'une monocouche.
- Il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées.
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement θ de la surface de l'adsorbant.
- Il y a équilibre entre molécules adsorbées et molécules libres : $A_{gaz} + S_{libre} \rightleftharpoons A_{ads}$

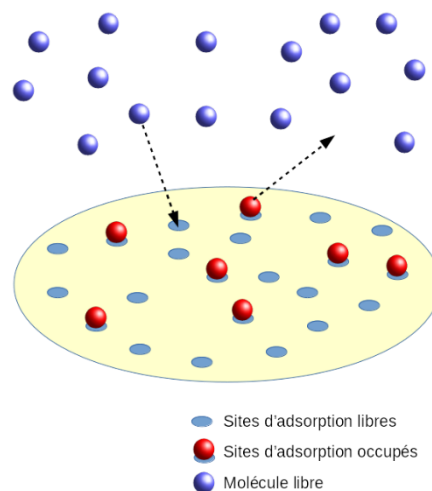


Figure 2.16 : Principe du modèle de Langmuir, figure issue de [19]

En admettant qu'il y ait autant de molécules adsorbées que de molécules désorbées à l'équilibre d'adsorption, le modèle de Langmuir conduit à l'équation suivante :

$$\theta = \frac{V_{ads}}{V_{mono}} = \frac{\alpha P_A}{1 + \alpha P_A} \quad (2.1)$$

Avec : θ : taux de sites occupés

V_{ads} : volume de l'espèce A adsorbé

V_{mono} : volume d'une monocouche de A

P_A : pression partielle en adsorbat

α : affinité de l'adsorbat avec la surface

En traçant $1/V_{ads}$ en fonction de $1/P_A$, on doit obtenir une droite qui permet de déterminer le volume d'une monocouche ainsi que le coefficient α .

L'équation de Langmuir est d'une grande simplicité et donc souvent inadaptée car la réalité est beaucoup plus complexe. Les surfaces mises en jeu présentent une hétérogénéité donc les sites d'adsorption ne sont pas énergétiquement identiques. De plus, cette théorie se limite à une adsorption monocouche et ne tient pas compte des interactions entre les molécules adsorbées. Cette technique est utilisée pour traiter les isothermes d'adsorption de type I mais reste limitée pour toutes les autres.

De nombreuses études ont porté sur la recherche de modèles permettant de mieux comprendre et d'interpréter les isothermes d'adsorption. Le modèle BET se base sur la théorie de Langmuir pour évaluer la surface spécifique. Malgré quelques approximations, c'est une méthode tout à fait adaptée dans la majorité des cas.

Modèle BET

La théorie BET tient son nom des initiales de ses auteurs Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller qui publient en 1938 une extension de la théorie de Langmuir. Comme précédemment, on ne tient pas compte des interactions entre molécules adsorbées. La différence majeure est que le modèle BET prend en compte une adsorption multicouche en supposant que le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante. De plus, l'équilibre dynamique entre molécules adsorbées et désorbées est respecté sur chaque couche donc on considère la surface constante sur une couche à l'équilibre. En suivant le principe de Langmuir à l'équilibre entre condensation et évaporation sur chaque couche, on obtient l'équation BET suivante [20] :

$$\frac{P/P_0}{(1 - P/P_0)V} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.2)$$

Avec : P : pression du gaz adsorbé

P_0 : pression de vapeur de l'adsorbat à la température de l'expérience

c : constante BET

V : volume adsorbé à la pression relative P/P_0

V_m : volume d'une monocouche

La constante BET est caractéristique de l'interaction entre adsorbant et adsorbat. Plus elle est élevée, plus l'interaction sera forte. Elle est donc liée aux énergies d'adsorption :

$$c = \exp\left(\frac{\Delta H_1 - \Delta H_L}{RT}\right) \quad (2.3)$$

Avec : ΔH_1 : énergie d'adsorption de la monocouche (première couche)

ΔH_L : énergie d'adsorption des couches supérieures (condensation de l'adsorbat)

R : constante des gaz parfaits

T : température

De la même façon que pour l'isotherme de Langmuir, le modèle BET permet d'obtenir des informations sur l'adsorbat comme le volume d'une monocouche mais également sur l'adsorbant avec le volume poreux ou la surface spécifique. La courbe BET consiste à tracer $\frac{P/P_0}{(1 - P/P_0) \times V}$ en fonction de P/P_0 et ainsi obtenir une pente égale à $\frac{c-1}{V_m \times c}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m \times c}$ (figure 2.17). On peut alors facilement calculer la constante BET : $c = \frac{\text{pente}}{y(0)} + 1$, puis le volume d'une monocouche : $V_m = \frac{1}{c \times y(0)}$. La surface spécifique est directement liée au volume d'une monocouche en fonction de l'encombrement de la molécule adsorbée sur la surface. Dans le cas de l'azote, l'encombrement de la molécule à 77 K est de 16,2 Å² [21], et on peut exprimer la surface spécifique S_V avec la relation suivante [22] :

$$S_V = 4,37 \times V_m \quad (2.4)$$

Pour les autres molécules, il est possible d'adapter cette équation en faisant le rapport entre l'encombrement de la molécule concernée et l'encombrement de la molécule de diazote. Ainsi, l'équation pour calculer la surface spécifique à partir des mesures d'adsorption de cyclohexane devient :

$$S_V = 4,37 \times V_m \times \frac{45,3}{16,2} \quad (2.5)$$

Généralement, le modèle BET est appliqué pour des valeurs de P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35 [23], mais dans le cas des matériaux microporeux, il est valable pour des pressions plus faibles.

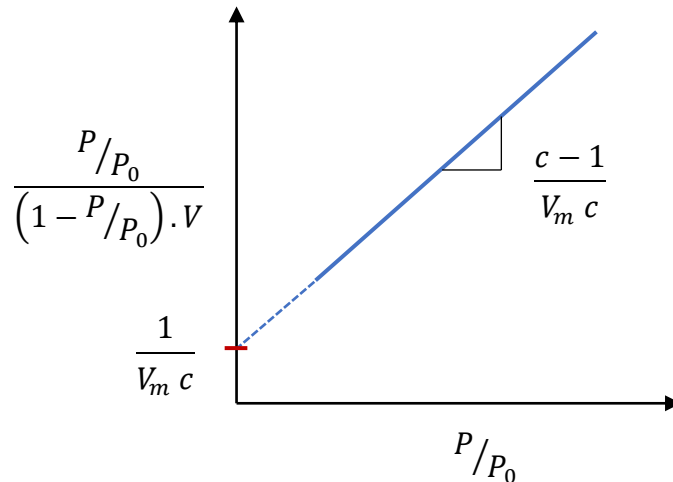


Figure 2.17 : Application du modèle BET et obtention d'une droite

En dépit des approximations faites, le modèle BET est très souvent utilisé pour calculer la surface spécifique d'un matériau. Il permet d'avoir une précision très satisfaisante, en particulier pour les matériaux mésoporeux. On peut également l'utiliser pour un système microporeux même si la valeur obtenue ne sera pas une véritable surface spécifique mais plutôt un indice caractéristique du matériau.

Méthode t-plot

La méthode t-plot fut développée par de Boer et Lippens dans les années 1960. Elle permet d'obtenir des informations sur la microporosité d'un solide [24]. Cette technique est notamment utilisée pour estimer le volume poreux d'une zéolithe [25]. L'idée est de suivre l'évolution du volume d'azote adsorbé en fonction de l'épaisseur statistique t de la couche adsorbée sur un solide de référence non poreux. Plusieurs études ont été réalisées pour calculer t et elles ont conduit à différentes équations mais la plus populaire est celle donnée par de Boer. Elle décrit l'adsorption de l'azote à 77 K sur un adsorbant non poreux avec t en ångströms [26] :

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

En traçant le volume adsorbé obtenu avec l'isotherme d'adsorption en fonction de l'épaisseur statistique t , on détermine facilement le volume de micropores dans l'échantillon qui est l'intersection entre la droite et l'axe des ordonnées (figure 2.18).

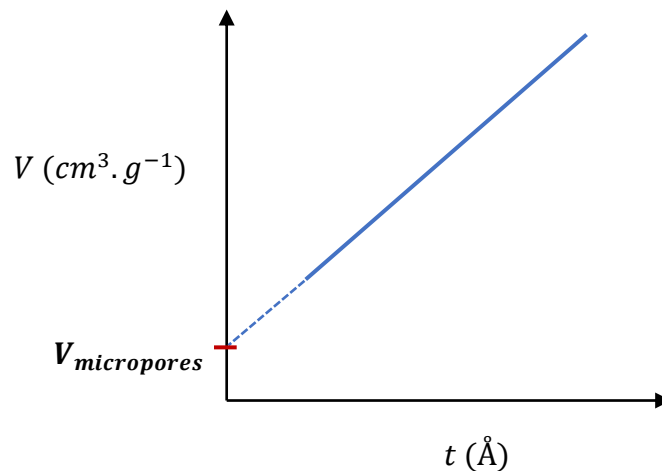


Figure 2.18 : Application de la méthode t-plot pour déterminer le volume microporeux

D'une façon générale, les isothermes d'adsorption sont un outil intéressant pour obtenir des informations sur un milieu poreux mais elles nécessitent des traitements particuliers pour les interpréter. Le modèle BET reste le plus utilisé pour calculer la surface spécifique d'un matériau malgré ses approximations. De plus, la méthode t-plot permet de fournir le volume de micropores, notamment pour les zéolithes. Les isothermes d'adsorption sont donc très utiles pour la caractérisation de systèmes poreux mais cela nécessite d'utiliser les bons modèles en fonction des matériaux étudiés et des propriétés recherchées.

Avant d'exposer les isothermes d'adsorption mesurées, nous donnons quelques études parues dans la littérature qui portent sur l'adsorption de diverses molécules dans les zéolithes de type faujasite. De plus, nous verrons que la caractérisation de l'adsorption peut se faire expérimentalement ou grâce à des techniques de simulations numériques.

iii. Adsorption dans les zéolithes

Dans cette étude, nous nous intéressons aux zéolithes notamment pour leur capacité d'adsorption bien connue depuis de très nombreuses années. C'est grâce à cette propriété que les zéolithes sont très utilisées dans l'industrie comme catalyseurs ou pour les procédés

de séparation. La communauté scientifique s'est penchée sur les phénomènes d'adsorption dans les zéolithes de type faujasite dès les années 70. Ha *et al.* ont comparé le comportement du benzène et du cyclohexane lors de leur adsorption dans des zéolithes X et Y [27]. En mesurant les isothermes, ils ont montré que l'adsorption du benzène et du cyclohexane vérifiaient la théorie de Langmuir. Cela prouve que l'adsorption de ces molécules est localisée par opposition à une adsorption dite mobile. Par différentes méthodes de calculs des fonctions d'équilibre et de l'entropie thermique, les auteurs ont démontré que la surface des zéolithes est le plus souvent homogène pour le cyclohexane et hétérogène pour le benzène. De plus, les énergies mises en jeu lors des processus d'adsorption (variations d'enthalpie et d'entropie) sont plus importantes dans le cas du benzène. C'est la preuve que l'interaction du cyclohexane avec les zéolithes est moins importante que celle du benzène.

Dans cette autre référence [28], l'adsorption du cyclohexane, du benzène et de l'hexane dans une zéolithe Y désaluminée est étudiée. Les énergies ou enthalpie d'adsorption sont mesurées sur une large gamme de remplissage de la zéolithe (de 0,5 à 2,5 mmol.g⁻¹). Dans la gamme des faibles remplissages (de 0,5 à 1,4 mmol.g⁻¹), c'est l'hexane qui présente les enthalpies les plus élevées devant le cyclohexane, et elles sont les plus faibles pour le benzène. Cette relation s'inverse pour des degrés de saturation plus élevés (> 1,4 mmol.g⁻¹). Ceci s'explique par une interaction adsorbant/adsorbat très forte même pour une faible quantité de benzène adsorbée. De plus, le fait que l'adsorption soit plus importante pour le benzène (en raison d'effets structuraux lors de l'adsorption dans les plus grands pores de la zéolithe) que pour les deux autres molécules contribue à cet effet. Par ailleurs, les isothermes d'adsorption de ces systèmes présentent une boucle d'hystérésis qui est attribuée au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Ceci est confirmé par la diminution de la chaleur d'adsorption à haut degré de saturation.

Les deux articles discutés ici confirment des différences d'affinité avec la surface de la zéolithe Y selon la molécule considérée. Les effets de surface sont moins importants dans le cas du cyclohexane que du benzène ce qui se traduit par une interaction moins forte avec la surface. Néanmoins, le taux de saturation de la zéolithe est un paramètre à prendre en compte car il peut influencer les énergies d'adsorption. Le cas de l'hexane a montré qu'à basse concentration, son adsorption est plus importante que pour le benzène et le cyclohexane alors que la relation s'inverse à partir d'un taux de recouvrement de 1,5 mmol.g⁻¹.

De façon très générale, dans le but d'optimiser un procédé industriel, il faut choisir le matériau le plus adapté. Dans le cas des zéolithes, ce choix peut s'avérer difficile car il en existe un nombre considérable (plus de 200 peuvent être synthétisées). C'est pourquoi l'étude de l'adsorption dans les matériaux zéolitiques s'est aussi développée grâce aux simulations

moléculaires. L'objectif des modélisations numériques est de décrire le plus fidèlement possible les phénomènes d'adsorption dans ces systèmes.

Plusieurs groupes de chercheurs ont étudié les processus d'adsorption dans les zéolites à l'aide de simulations numériques [29]–[31], en particulier le groupe d'Alain Fuchs qui s'est intéressé à l'adsorption de l'eau dans la faujasite [32]–[35]. La dynamique moléculaire classique n'est pas la meilleure méthode pour l'étude de ce système car les temps mis en jeu lors des processus thermodynamiques d'adsorption sont trop longs. C'est pourquoi les modèles développés ont été appliqués en simulation Monte Carlo Grand Canonique qui permet d'explorer un ensemble de positions sans passer par les états de plus hautes énergies contrairement à la dynamique moléculaire. Les résultats obtenus montrent une bonne concordance entre la simulation et les expériences (figure 2.19). Le simple champ de force appliqué avec cette méthode est donc satisfaisant pour reproduire le phénomène d'adsorption d'eau dans cette zéolithe.

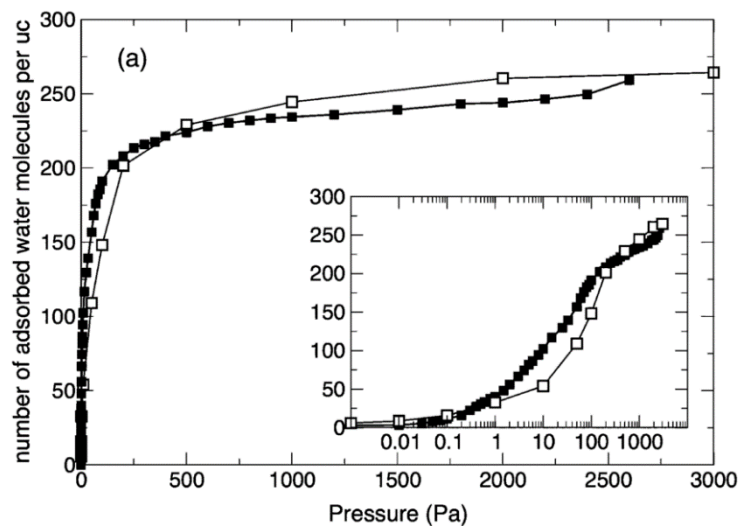


Figure 2.19 : Isotherme d'adsorption de l'eau dans la faujasite $Na_{52}Y$ à 300 K.

Les carrés blancs correspondent aux simulations
et les expériences sont représentées par les carrés noirs [35]

Comme nous l'avons vu dans cet exemple, la modélisation numérique peut permettre dans certains cas de simuler les processus d'adsorption. Ces phénomènes nous concernent dans le cadre de ces travaux car ils peuvent influencer le transport moléculaire. Dans cette étude, nous caractérisons nos systèmes expérimentalement grâce aux isothermes d'adsorption mesurées principalement par thermogravimétrie. Ces analyses seront un élément indispensable de ce travail qui a pour but de mieux comprendre les problèmes de diffusion dans la zéolithe Y.

iv. Principe et protocole

Nous en venons aux analyses expérimentales pour caractériser les systèmes modèles sélectionnés. Rappelons que le but de l'isotherme d'adsorption est de suivre la quantité de gaz adsorbé en fonction du rapport P/P_0 , P étant la pression d'équilibre dans le réacteur et P_0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat. Le montage utilisé pour la mesure des isothermes d'adsorption est illustré sur la figure 2.20. Avant d'effectuer une isotherme d'adsorption, il est indispensable de procéder préalablement au dégazage. Cette étape a pour but de désorber les espèces présentes dans les pores du matériau (l'eau principalement). Le dégazage se fait en deux temps avec d'abord un pompage à température ambiante pendant quelques heures pour éliminer le maximum d'air présent. Puis on chauffe pour désorber l'eau présente dans l'échantillon. Une pompe à membrane permet de faire le vide primaire (environ 3 mbar) puis une pompe turbomoléculaire prend le relais pour atteindre 10^{-8} mbar dans l'idéal. La figure 2.21 montre le suivi de la masse, de la température et de la pression en fonction du temps pendant le traitement thermique de la CBV 712. Le premier palier à 200 °C est atteint avec une rampe de 0,5 °C/min. Puis, on chauffe jusqu'à 450 °C à 1 °C/min pour compléter la désorption. L'efficacité du traitement thermique a été testée aux températures de 250 °C et 450 °C. On observe sur la figure 2.21 que l'essentiel de l'eau est désorbée quand la température est de 200 °C puisque la masse a fortement diminué. Toutefois, en chauffant jusqu'à 450 °C (figure 2.22), cela permet d'éliminer plus efficacement les quelques traces d'eau restantes (environ 0,5 % massique en plus). Il faut signaler que les zéolithes sont des matériaux extrêmement hydrophiles qui sont compliqués à déshydrater totalement. On considère que le matériau est déshydraté s'il contient moins de 5 % d'eau en masse. Idéalement, il faudrait prendre en compte l'eau résiduelle qui peut avoir une influence sur les propriétés d'adsorption du matériau. Par la suite, nous utiliserons donc le traitement thermique à 450 °C pour dégazer nos échantillons. L'étape de dégazage est systématiquement réalisée, non seulement avant la mesure d'une isotherme d'adsorption mais également avant la préparation d'un échantillon détaillée dans le chapitre 3.



Figure 2.20 : Montage de l'analyse thermogravimétrique pour la mesure des isothermes d'adsorption

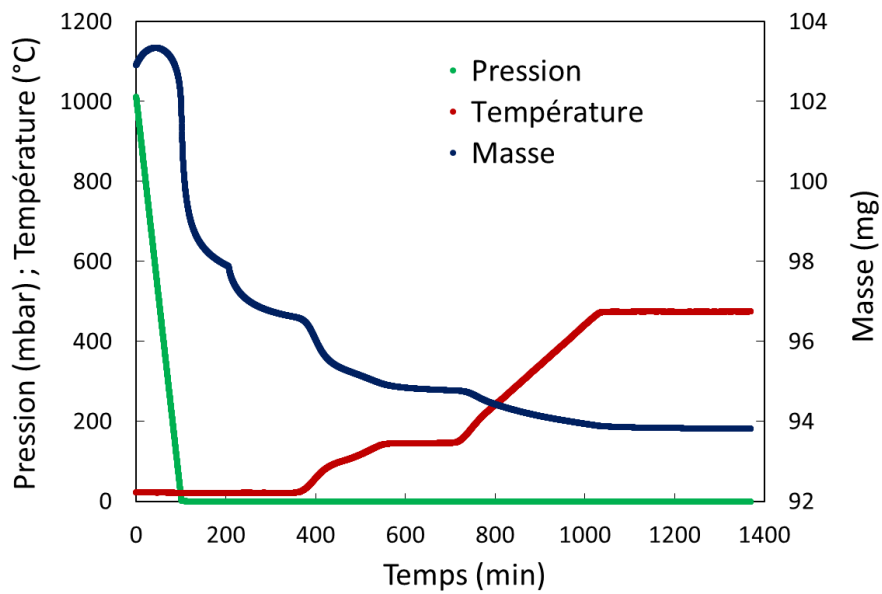


Figure 2.21 : Évolution de la masse, de la température et de la pression durant le dégazage (traitement de la CBV 712 à 450 °C)

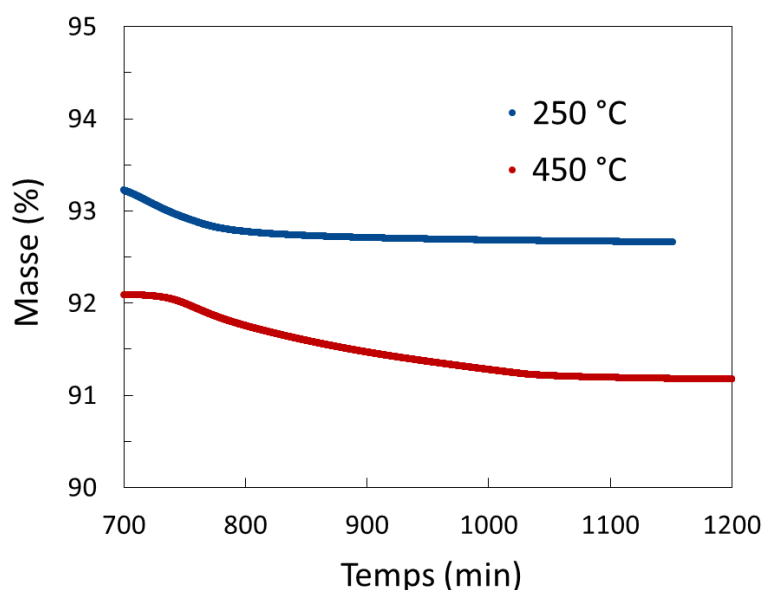


Figure 2.22 : Comparaison du pourcentage de masse restant avec des traitements thermiques à 250 °C et 450 °C

Dans le cadre de ces travaux, deux méthodes distinctes sont utilisées pour mesurer les isothermes d'adsorption. La première est une technique manométrique qui consiste à mesurer la pression d'équilibre en fonction de la quantité de gaz envoyée dans l'enceinte de l'échantillon. Nous l'utilisons pour l'adsorption du diazote qui est la molécule standard pour la mesure des isothermes d'adsorption des matériaux microporeux et mésoporeux, et la détermination de la surface spécifique [36]. Les isothermes d'adsorption d'azote sont faites à l'aide d'un modèle *Micromeritics ASAP 2460*. Pour procéder à l'analyse, l'échantillon est placé dans une cellule maintenue à une température de 77 K. Le principe est d'envoyer une certaine quantité de gaz puis de mesurer la pression d'équilibre. Un collecteur permet de connaître précisément le volume, la température et la pression de chaque dose de gaz envoyée vers l'échantillon. Ainsi, on peut suivre l'évolution de la quantité adsorbée par l'échantillon en fonction de la pression d'équilibre.

La seconde méthode de suivi de l'adsorption est une analyse gravimétrique qui se fait donc via la masse de l'échantillon. Les isothermes d'adsorption concernant les molécules sonde, à savoir le cyclohexane, le dodécane et l'eau, sont réalisées par cette technique avec un second appareil, le modèle *Micromeritics ASAP 2020*. La poudre de zéolithe (typiquement 100 mg) est placée dans une nacelle suspendue dans un réacteur. La masse de la nacelle est mesurée à l'aide d'une balance précise au microgramme, et la température au sein du réacteur est contrôlée grâce à une enceinte thermostatée. Le principe est ensuite d'envoyer un flux de gaz à adsorber jusqu'à la pression souhaitée. Pour cela, l'appareil est équipé d'une vanne

automatisée qui adapte son ouverture continuellement pour se rapprocher de la pression « cible ». Lorsque l'équilibre est atteint à la pression désirée, la masse de l'échantillon est enregistrée pour fournir un point sur l'isotherme. Il est possible de choisir le nombre de points ainsi que chaque pression où l'on souhaite mesurer la quantité de gaz adsorbé. On peut ainsi favoriser le début de l'isotherme si la partie microporeuse nous intéresse particulièrement ou plutôt accumuler plus de points à des pressions plus importantes pour obtenir une courbe plus détaillée dans la gamme des mésopores. Une fois la pression maximale atteinte (légèrement inférieure à la pression de vapeur saturante), on procède à la désorption de la même manière en diminuant la pression d'équilibre.

Toutes les isothermes d'adsorption présentées par la suite exprimeront la quantité de molécules adsorbées par gramme de zéolithe ($N = \frac{m \times N_A}{M}$) en fonction de la pression relative d'équilibre.

v. CBV 300

L'isotherme d'adsorption de la CBV 300 a été réalisée à 25 °C, après avoir appliqué le traitement thermique détaillé dans le protocole ci-dessus, avec le cyclohexane comme espèce adsorbée. Nous avons choisi une quarantaine de points régulièrement espacés sur toute la gamme de pression, 25 pour l'adsorption et 15 pour la désorption. L'isotherme d'adsorption obtenue (figure 2.23) est de type I(a) ce qui confirme que la CBV 300 est un matériau presque exclusivement microporeux. En effet, le palier correspondant à l'adsorption dans les micropores est atteint dès $P/P_0 = 0,02$. Il n'y a pas ou très peu de pores à une échelle de taille supérieure. De plus, l'absence d'hystérésis sur cette isotherme d'adsorption nous conforte dans l'idée qu'il n'y a pas de mésopores dans cette faujasite. La légère augmentation à partir de $P/P_0 = 0,02$ pourrait être due à une adsorption dans des macropores ou à la surface externe de l'échantillon. Nous pouvons donc considérer que la CBV 300 est purement microporeuse comme c'était attendu et qu'elle ne présente pas de mésoporosité.

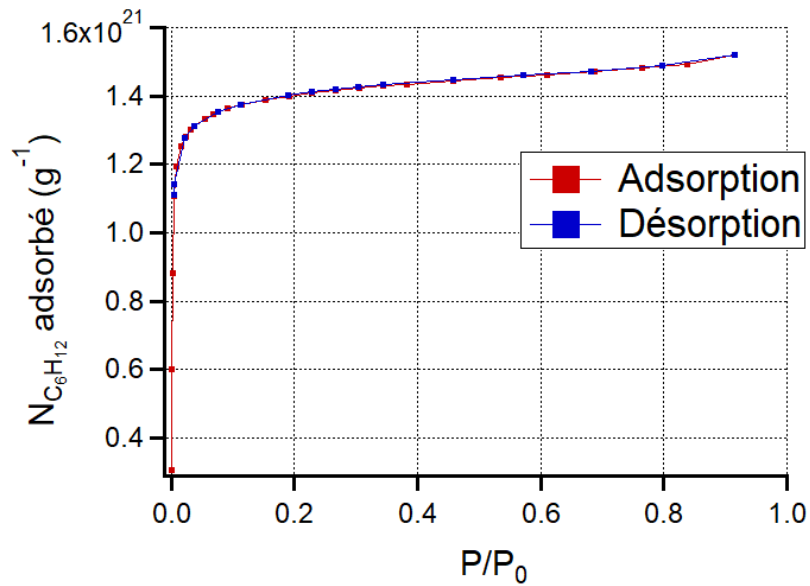


Figure 2.23 : Isotherme d'adsorption de cyclohexane dans la CBV 300, mesurée à 25 °C

À partir de l'isotherme d'adsorption mesurée, nous pouvons déduire des informations sur la porosité du matériau. Le volume de micropores est directement évalué sur l'isotherme en choisissant la valeur qui correspond à la fin de la forte augmentation à basse pression. Le zoom effectué sur la figure 2.24 montre une valeur d'environ $1,25 \cdot 10^{21}$ molécules par gramme pour une pression relative dans les micropores P_μ comprise entre 0,01 et 0,02. Ce nombre de molécules de cyclohexane par gramme de CBV 300 correspond à un volume microporeux de $0,224 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ en s'appuyant sur la relation suivante :

$$V_{micro} = \frac{N M}{\rho N_A} \quad (2.7)$$

Avec : V_{micro} : volume de micropores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
 N : nombre de molécules adsorbées (g^{-1})
 M : masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 ρ : masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
 N_A : nombre d'Avogadro (mol^{-1})

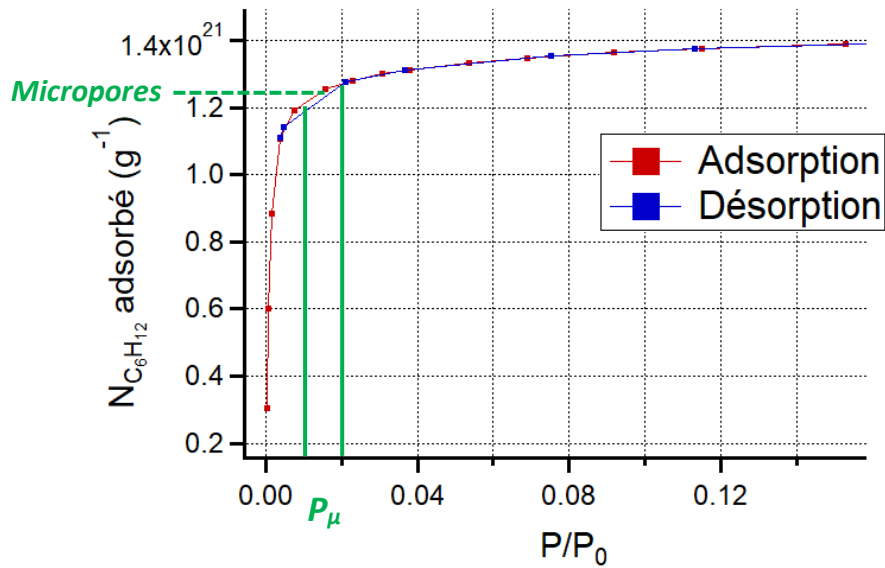


Figure 2.24 : Zoom de l'isotherme à basse pression pour évaluer la quantité de micropores dans la CBV 300

Il est également possible de calculer la surface spécifique en appliquant le modèle BET détaillé précédemment (cf. ii). À partir de la courbe BET et de l'équation 2.2, on rappelle que l'on peut évaluer la constante BET c et le volume d'une monocouche V_m , puis en déduire la surface spécifique S_V . Le modèle BET est ici appliqué sur une gamme de P/P_0 allant de 0,008 à 0,07 (figure 2.25). Il est valable pour des pressions plus faibles que dans le cas plus « classique » d'un matériau mésoporeux car la CBV 300 est une zéolithe très microporeuse. D'après la courbe BET : $\text{pente} = 4,4015$ et $y(0) = 0,0014$. On en déduit la constante BET du cyclohexane dans la CBV 300 et le volume de la monocouche :

$$c = \frac{\text{pente}}{y(0)} + 1 = 3145$$

$$V_m = \frac{1}{c \times y(0)} = 0,227 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

D'après l'équation 2.5 qui prend en compte l'encombrement de la molécule, on en déduit la surface spécifique de la CBV 300 :

$$S_V = 4,37 \times V_m \times \frac{45,3}{16,2} = 739 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ STP}$$

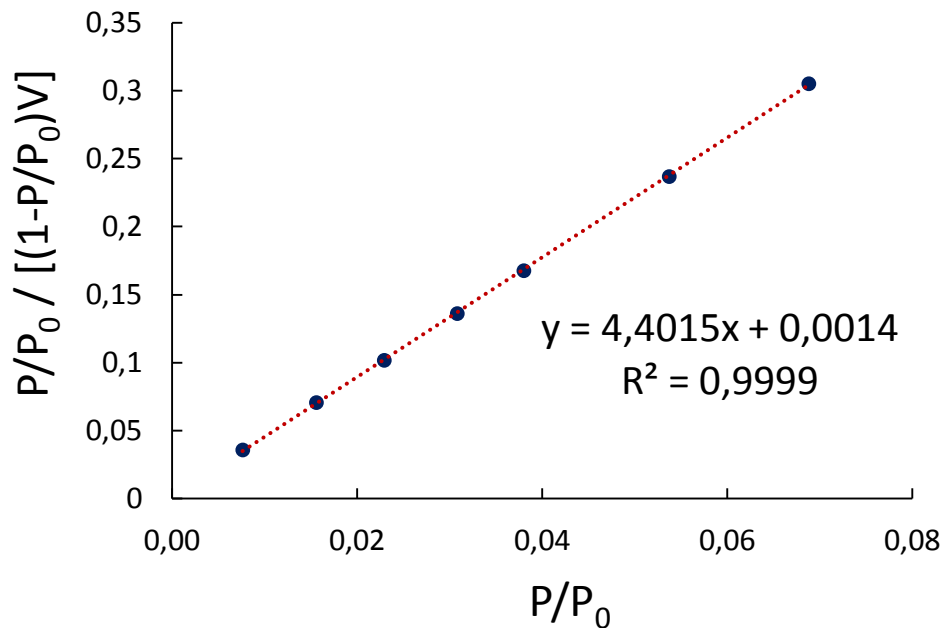


Figure 2.25 : Application du modèle BET pour la CBV 300

vi. CBV 712

Le matériau principalement étudié dans ces travaux est la faujasite CBV 712. Les isothermes d'adsorption ont été réalisées pour les différentes molécules sonde choisies (cyclohexane, dodécane et eau) en plus de l'azote. Nous donnerons les résultats dans cette partie pour toutes les espèces adsorbées, ainsi que la surface spécifique et les volumes de micropores et de mésopores estimés avec chacune des isothermes. L'isotherme d'adsorption d'azote réalisée à 77 K, et celles du cyclohexane, du dodécane et de l'eau, mesurées à 25 °C, sont représentées respectivement sur les figures 2.26, 2.27, 2.29 et 2.30. Pour toutes les courbes, l'allure obtenue est différente de la CBV 300. On observe une très forte augmentation à basse pression qui correspond à l'adsorption dans les micropores, mais contrairement à la CBV 300, la quantité adsorbée continue à augmenter jusqu'à $P/P_0 = 1$. D'après la classification, ces isothermes sont proches d'une isotherme de type IV(a) et montrent la présence de mésopores dans la faujasite CBV 712. Le cycle d'hystérésis est dû au phénomène de condensation capillaire (effet bouteille d'encre) dans ces pores de 2 à 50 nm de diamètre [37]. La quantité adsorbée varie fortement avec la molécule concernée. Le diazote étant une petite molécule (diamètre de 315 pm), le nombre de molécules adsorbées par gramme d'échantillon est bien supérieur que pour le cyclohexane (environ 700 pm) et le dodécane (760 pm). L'eau dont le diamètre moléculaire est de 343 pm s'adsorbe dans des proportions plus proches de l'azote.

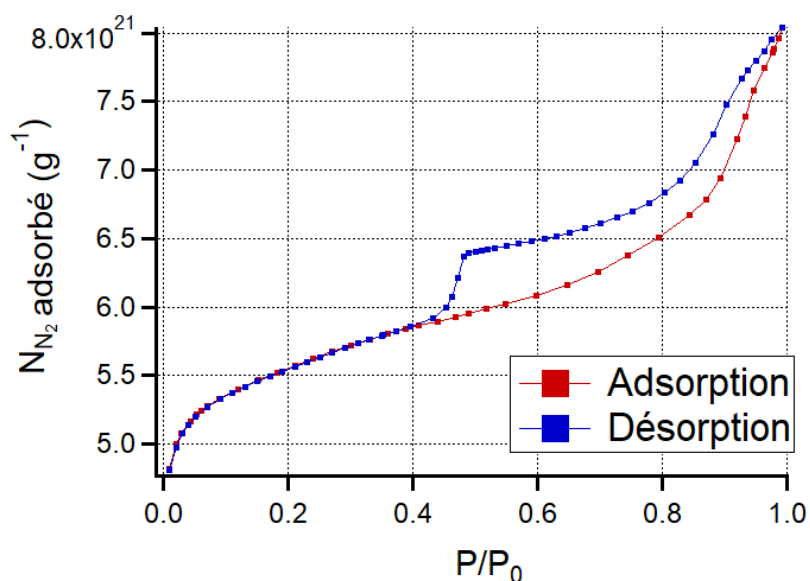


Figure 2.26 : Isotherme d'adsorption de diazote dans la CBV 712 à 77 K

À partir de l'isotherme d'adsorption d'azote, nous appliquons la méthode t-plot et le modèle BET pour déterminer respectivement le volume de micropores et la surface spécifique. Pour le cyclohexane, le dodécane et l'eau, on ne peut pas appliquer le modèle t-plot qui considère l'adsorption d'azote, donc le volume de micropores est estimé sur l'isotherme, de la même manière que pour la CBV 300. La valeur de la pression relative des micropores P_{μ} estimée pour la CBV 300 entre 0,01 et 0,02 est reportée sur les isothermes d'adsorption de la CBV 712 pour évaluer les volumes microporeux accessibles au cyclohexane, au dodécane et à l'eau. On considère que tout le reste de l'isotherme, après la partie concernant les micropores, correspond aux mésopores. Pour déterminer le volume mésoporeux, on soustrait alors la valeur obtenue pour les micropores au volume total d'adsorption (P/P_0 maximal). Toutes les caractéristiques de la CBV 712, évaluées à partir des isothermes d'adsorption, sont regroupées dans le tableau 2.2. L'expérience d'adsorption et de désorption de cyclohexane a été refaite à basse pression avec plus de points pour déterminer avec plus de précision le volume microporeux (figure 2.28).

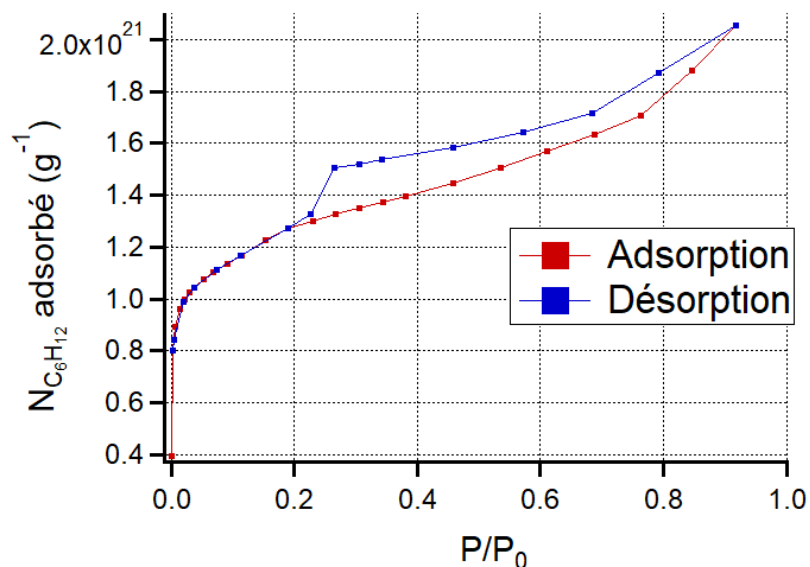


Figure 2.27 : Isotherme d'adsorption de cyclohexane dans la CBV 712 à 25 °C

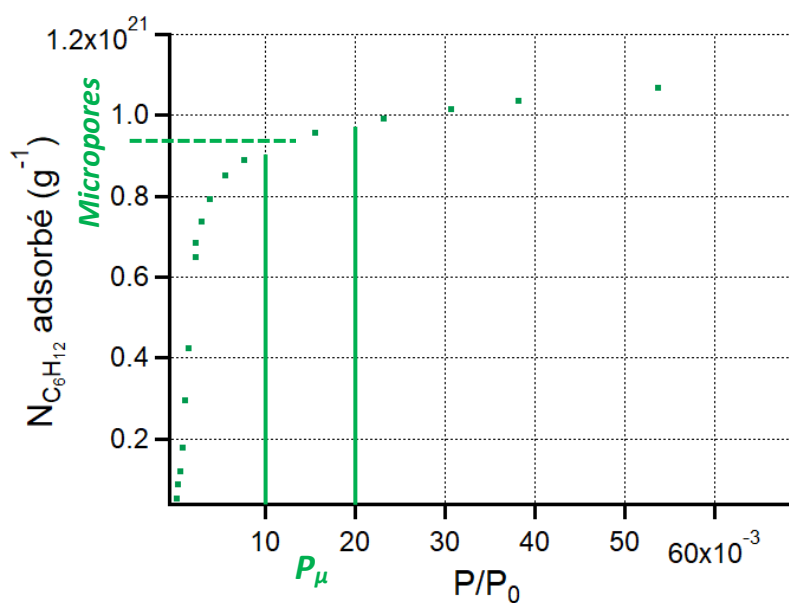


Figure 2.28 : Mesures complémentaires à très basse pression pour déterminer le volume de micropores accessible au cyclohexane

Concernant le dodécane, l'isotherme d'adsorption a été plus compliquée à mesurer en raison de la pression de vapeur saturante très faible de cette molécule (0,12 mbar contre 127 mbar pour le cyclohexane). Les pressions mises en jeu lors de la mesure de l'isotherme sont donc très faibles ce qui ne facilite pas l'équilibre thermodynamique. De plus, il faut éliminer tous les produits dans le réacteur avant de procéder à l'adsorption car même une très petite quantité d'un autre gaz peut altérer l'expérience. L'isotherme obtenue présente la même

allure que celle du cyclohexane mais le nombre de molécules adsorbées est divisé par deux pour le dodécane. Cette différence pourrait s'expliquer par une différence d'affinité avec la surface ou encore par la taille et la forme des molécules.

À propos de l'isotherme d'adsorption d'eau, il faut préciser que les données expérimentales sont à analyser avec prudence car les temps d'adsorption et de désorption sont extrêmement longs. Or, même si l'équilibre n'est pas atteint, l'appareil est programmé pour enregistrer la valeur affichée au bout de trois heures puis passer au point suivant. Généralement, il faut 24 à 48 heures pour mesurer une isotherme d'adsorption (traitement thermique non compris). Concernant le dodécane et surtout l'eau, les temps d'équilibration étant plus longs, la mesure de l'isotherme complète nécessite plusieurs jours.

De plus, dans les cas du dodécane et de l'eau, on voit que la courbe de désorption ne rejoint pas la courbe d'adsorption (contrairement aux isothermes d'adsorption d'azote et de cyclohexane). Encore une fois, on explique cela par les temps d'équilibration très longs, surtout lors de la désorption, qui faussent la fin des isothermes, voire leur intégralité. Les volumes poreux accessibles aux molécules sonde ont tout de même été estimés à partir de la partie adsorption.

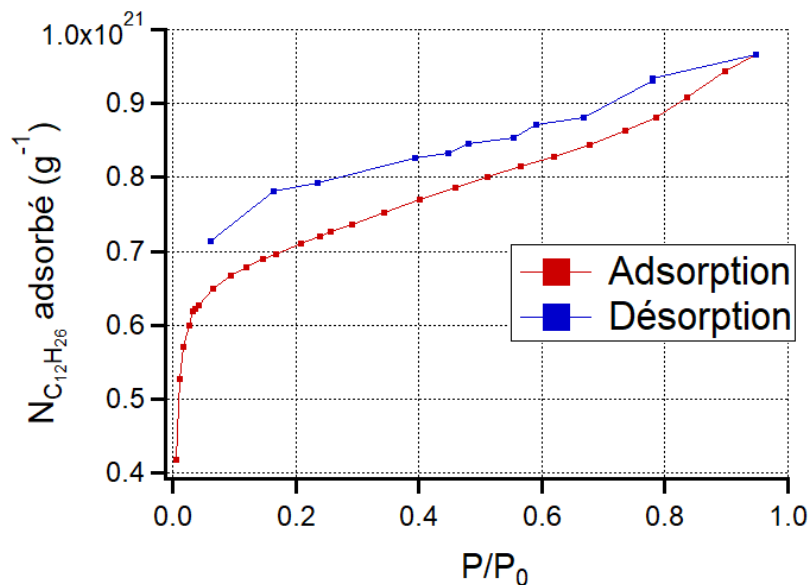


Figure 2.29 : Isotherme d'adsorption de dodécane dans la CBV 712 à 25 °C

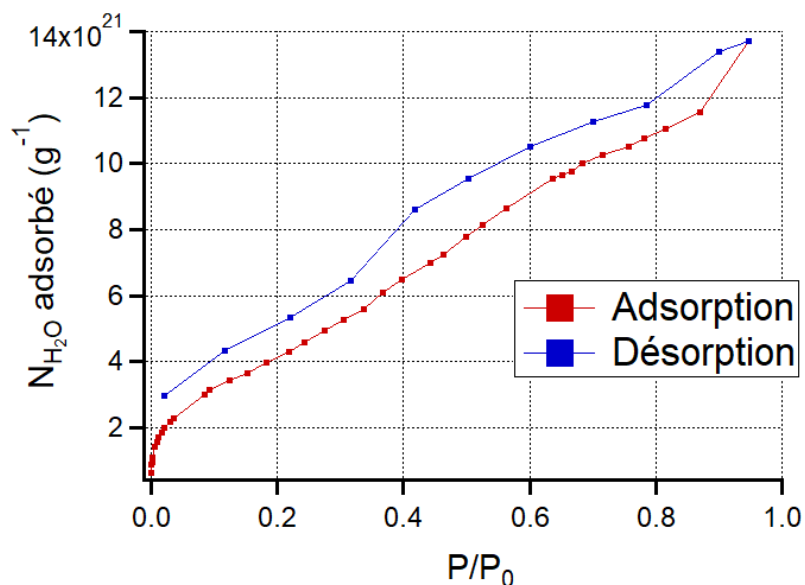


Figure 2.30 : Isotherme d'adsorption d'eau dans la CBV 712 à 25 °C

Adsorbat :	Diazote	Cyclohexane	Dodécane	Eau
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	801	578	604	570
Volume microporeux par t-plot ($cm^3.g^{-1}$)	0,28	/	/	/
Volume microporeux ($cm^3.g^{-1}$)	0,24	0,16	0,24	0,06
Volume mésoporeux ($cm^3.g^{-1}$)	0,14	0,21	0,12	0,29
Volume poreux total ($cm^3.g^{-1}$)	0,38	0,37	0,36	0,35

Tableau 2.2 : Caractéristiques de la faujasite CBV 712 déterminées à partir des isothermes d'adsorption

Les surfaces spécifiques indiquées dans le tableau ci-dessus sont déterminées avec le modèle BET en prenant en compte l'encombrement d'une molécule de diazote ($0,162 \text{ nm}^2$ [38]), de cyclohexane ($0,431 \text{ nm}^2$ [39]), de dodécane ($0,734 \text{ nm}^2$ [40]) et d'eau ($0,106 \text{ nm}^2$ [40]). Les valeurs obtenues pour le cyclohexane, le dodécane et l'eau sont assez proches les unes des

autres et légèrement inférieures à la valeur donnée par le fournisseur de la faujasite CBV 712 ($730 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ces molécules étant plus grosses que le diazote, le réseau exploré est moins grand et la surface spécifique inévitablement plus faible. Concernant l'adsorption d'azote, on estime une surface spécifique légèrement plus grande que le fournisseur ($801 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ contre $730 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cette différence peut s'expliquer par le fait que la CBV 712 a été calcinée donc elle est sous forme H alors que la forme de départ est NH_4 . Le cation H prend moins de place dans la maille ce qui facilite l'accès aux molécules de diazote et augmente la surface spécifique mesurée.

Concernant les volumes poreux accessibles, on observe des différences importantes pour l'eau qui présente un volume microporeux bien plus faible. Néanmoins, le volume total, déterminé en additionnant les volumes microporeux et mésoporeux, est compris entre $0,35$ et $0,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ quelle que soit la molécule. Cela montre la cohérence et la fiabilité de ces expériences, et pourrait expliquer le faible volume de micropores accessibles à l'eau. En effet, cette valeur de $0,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ne pourrait concerner qu'une partie des micropores et l'eau se comporterait dans les supercages de la faujasite comme si celles-ci étaient des mésopores. La classification des pores se fait selon leur taille mais en réalité, c'est le rapport entre un pore et la molécule qui diffuse à l'intérieur de ce pore qui importe. Il est possible que la petite partie « microporeuse » de l'isotherme ne concerne que la première couche d'adsorption dans les micropores. En outre, la zéolithe est très hydrophile donc les interactions sont probablement assez fortes. Le temps nécessaire à l'adsorption de l'eau dans les micropores est très long ce qui complique la mesure de l'isotherme comme mentionné précédemment.

Le dodécane donne des résultats très semblables au diazote tandis que pour le cyclohexane, l'accessibilité aux micropores semble plus difficile. Comme pour l'eau, on peut s'interroger sur quels micropores sont inclus dans les $0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Il pourrait y avoir des molécules de cyclohexane qui s'adsorbent dans les supercages à des pressions $P/P_0 > 0,02$. De plus, le cyclohexane, le dodécane et l'eau n'ont pas la même affinité avec la surface du réseau zéolitique d'une part, et avec les mésopores d'autre part. En effet, nous avons vu dans la littérature que l'encombrement moléculaire peut jouer sur les énergies d'adsorption à la surface.

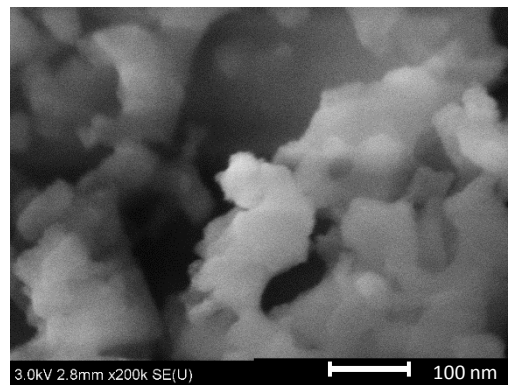
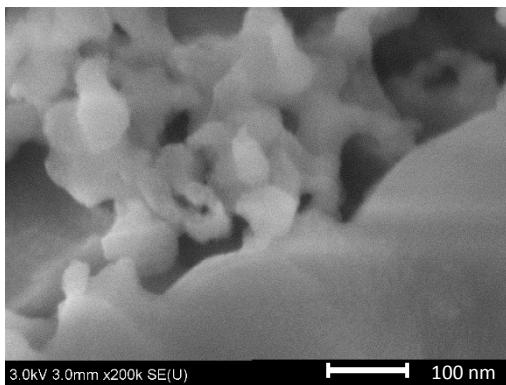
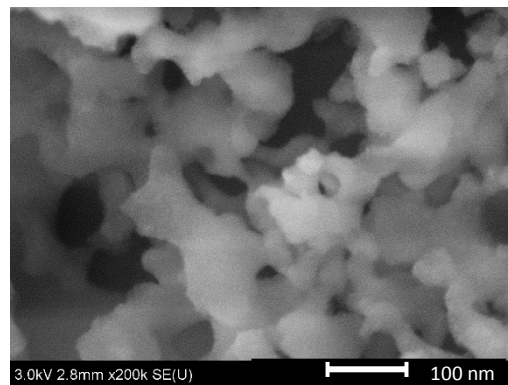
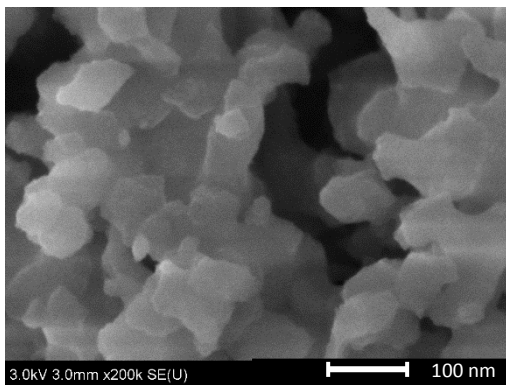
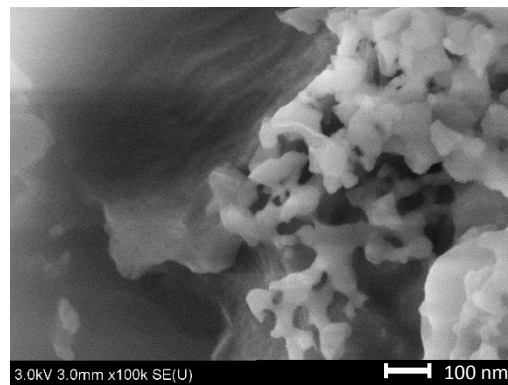
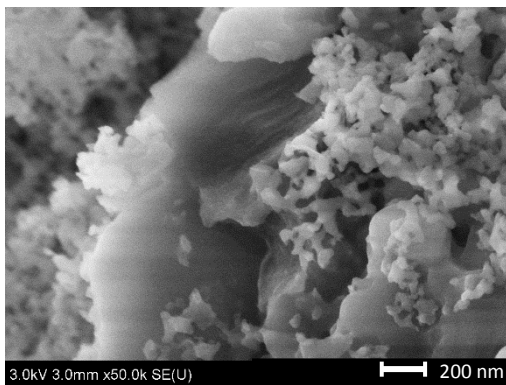
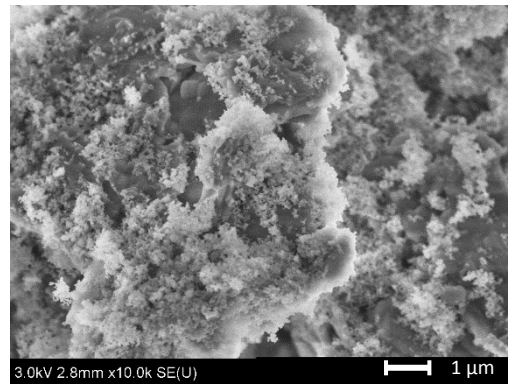
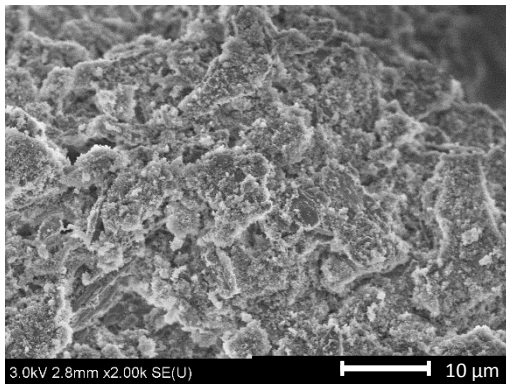
Les isothermes d'adsorption ont permis de déterminer les surfaces spécifiques ainsi que les volumes poreux accessibles pour les différentes molécules étudiées. De plus, comme dans les papiers discutés plus haut, nous avons pu mettre en évidence différents comportements en fonction de l'adsorbat. D'une façon générale, la mesure des isothermes confirme que l'adsorption se fait prioritairement dans le réseau microporeux de la faujasite puis dans les

mésopores, et toutes les molécules étudiées semblent pouvoir accéder au réseau zéolitique avant la mésoporosité.

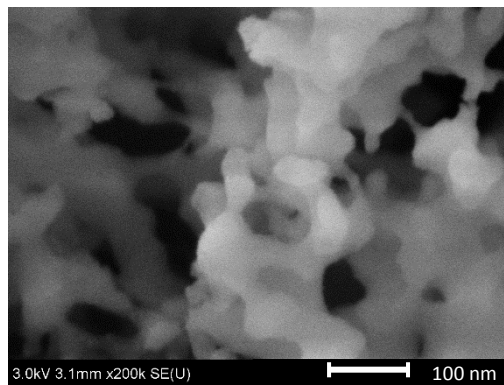
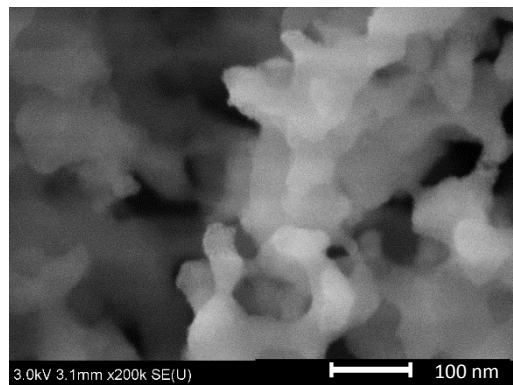
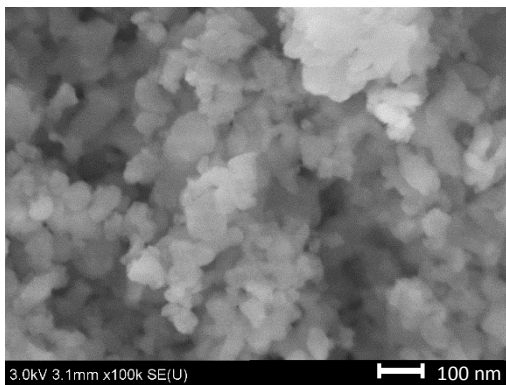
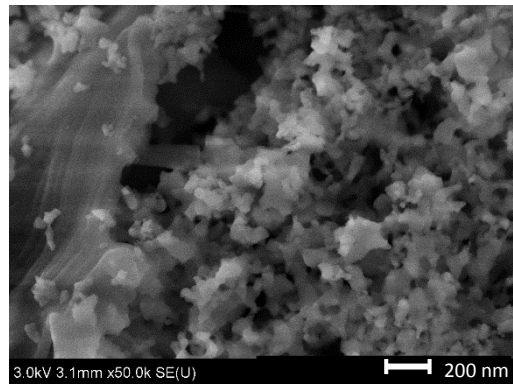
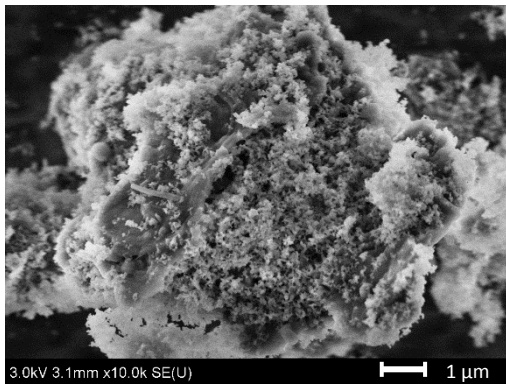
L'objectif principal des isothermes d'adsorption était de déterminer les volumes microporeux et mésoporeux afin d'estimer l'accessibilité des différentes molécules sélectionnées pour composer les systèmes modèles. Lors de la préparation des échantillons, nous nous appuyerons sur ces mesures pour calculer le taux de remplissage des micropores et des mésopores et ainsi connaître avec précision la localisation et la quantité des molécules sondées (cf. chapitre 3).

Annexe : Images MEB complémentaires

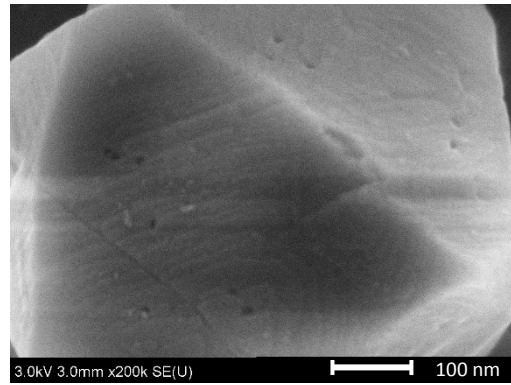
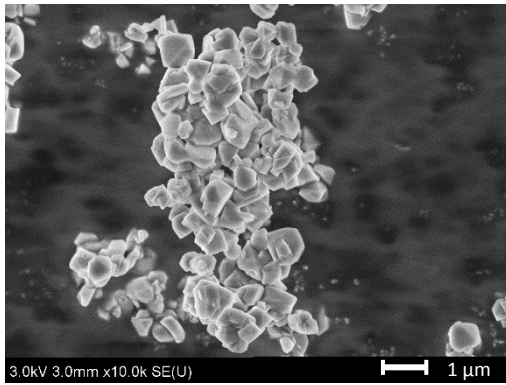
- MCM-41 non broyée :



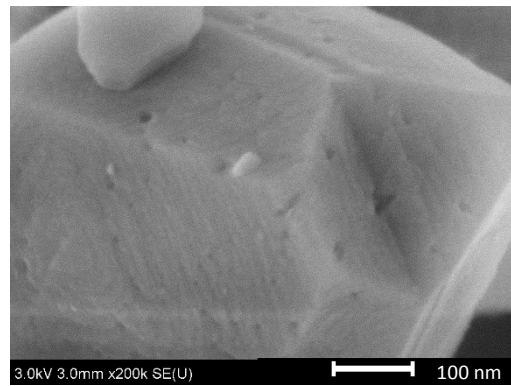
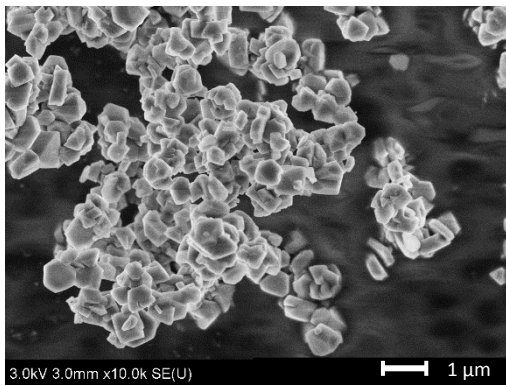
- MCM-41 broyée :



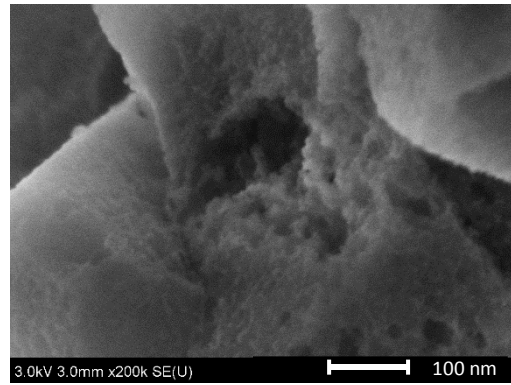
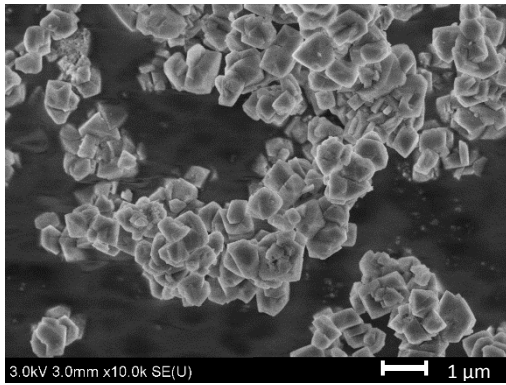
- CBV 300 non broyée :



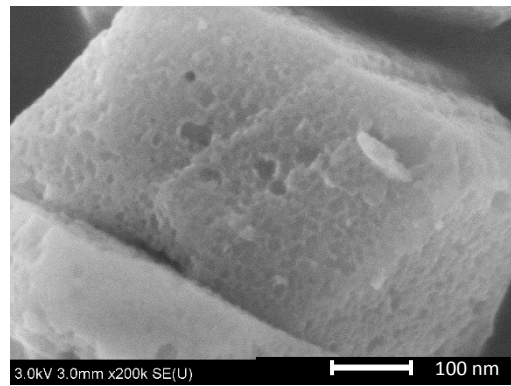
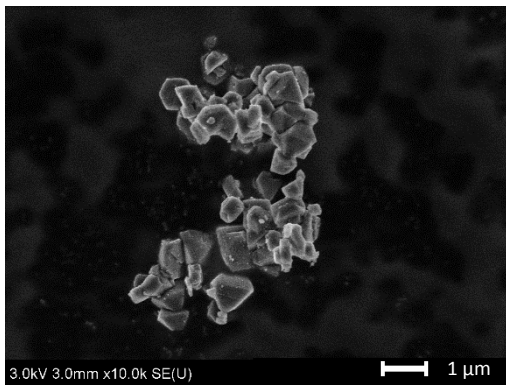
- CBV 300 broyée :



- CBV 712 non broyée :



- CBV 712 broyée :



Bibliographie du chapitre 2

- [1] R. K. Iler, "Description of MCM-41 Structure," *Chem. Silica Solubility, Polym. Colloid Surf. Prop. Biochem. Silica*, pp. 139–177, 1979.
- [2] N. Thanabodeekij, S. Sadthayanon, E. Gulari, and S. Wongkasemjit, "Extremely high surface area of ordered mesoporous MCM-41 by atrane route," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 1, pp. 131–137, Jul. 2006.
- [3] A. Sayari, "Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves," *Chem. Mater.*, vol. 8, pp. 1840–1852, 1996.
- [4] Amolegbe SA, Hirano Y, Adebayo JO, Ademowo OG, Balogun EA, Obaleye JA, Krettli AU, Yu C, Hayami S, "Mesoporous silica nanocarriers encapsulated antimalarials with high therapeutic performance," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2018.
- [5] E. M. Flanigen, R. W. Broach, and S. T. Wilson, "History of Molecular Sieve Materials," in *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, 2010, pp. 1–26.
- [6] "Cyclohexane conformation." [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclohexane_conformation. [Accessed: 04-Jan-2020].
- [7] J. F. Xie, S. S. Sazhin, I. Shishkova, and B. Y. Cao, "Kinetic and molecular dynamic modelling of n-dodecane droplet heating and evaporation," in *International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems*, 2012.
- [8] Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Lyman CE, Lifshin E, Sawyer L, Michael JR, Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Lyman CE, Lifshin E, Sawyer L, Michael JR, "Introduction," in *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Boston, MA: Springer US, 2003, pp. 1–20.
- [9] K. Grünewald, O. Medalia, A. Gross, A. C. Steven, and W. Baumeister, "Prospects of electron cryotomography to visualize macromolecular complexes inside cellular compartments: implications of crowding," *Biophys. Chem.*, vol. 100, no. 1–3, pp. 577–591, 2002.
- [10] L. Roiban, "Tomographie électronique analytique : développement de la cartographie chimique 3D à l'échelle du nanomètre et applications aux catalyseurs inhomogènes," Université de Strasbourg, Thèse de Doctorat, 2010.
- [11] L. I. Florea, "Tomographie électronique de nano-objets," Université de Strasbourg, Thèse de Doctorat, 2011.
- [12] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 1982.
- [13] J. G. Calvert, "Glossary of atmospheric chemistry terms," *Pure Appl. Chem.*, vol. 62, no. 11, pp. 2167–2219, 1990.
- [14] I. Kabalan, "Synthèse de matériaux nanoporeux pour la décontamination moléculaire et le stockage d'énergie," Université de Haute Alsace, Thèse de Doctorat, 2016.
- [15] M.-R. Babaa, "Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois," Université Henri Poincaré, Nancy-I, Thèse de Doctorat, 2004.
- [16] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [17] F. Detcheverry, "Condensation capillaire et transitions hors d'équilibre dans les milieux poreux désordonnés : l'exemple des aérogels de silice," Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Thèse de Doctorat, 2005.
- [18] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [19] "Isotherme de Langmuir - Wikipédia." [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Isotherme_de_Langmuir. [Accessed: 11-Jan-2020].

- [20] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [21] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*. 2003.
- [22] H. Alloul, "Surfaces moléculaires hétérogènes : Un outil vers le control du mouillage et des morphologies d'auto-assemblage de nano objets," Université de Lorraine et Université Libanaise, Thèse de Doctorat, 2012.
- [23] S. F. Cejka J., van Bekkum H., Corma A., *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. 2007.
- [24] R. C. Lippens and J. H. de Boer, "Studies on pore systems in catalysts V. The t Method," *J. Catal.*, vol. 4, no. 6, pp. 319–323, 1965.
- [25] M. R. Bonilla, R. Valiullin, J. Kärger, and S. K. Bhatia, "Understanding adsorption and transport of light gases in hierarchical materials using molecular simulation and effective medium theory," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 26, pp. 14355–14370, 2014.
- [26] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, "Micropore Analysis," in *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, 2004, pp. 129–154.
- [27] B.-H. Ha, D. Barthomeuf, and Y. Trambouze, "Adsorption de benzène et de cyclohexane par des zéolithes de type faujasite. Comparaison des différents modèles d'adsorption," *J. Chim. Phys.*, vol. 70, no. 3, pp. 463–471, 1973.
- [28] H. Stach, U. Lohse, H. Thamm, and W. Schirmer, "Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites," *Zeolites*, vol. 6, no. 2. Elsevier, pp. 74–90, 1986.
- [29] B. Smit and T. L. M. Maesen, "Molecular simulations of zeolites: Adsorption, diffusion, and shape selectivity," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 10, pp. 4125–4184, 2008.
- [30] B. Boddenberg, G. U. Rakhmatkariev, S. Hufnagel, and Z. Salimov, "A calorimetric and statistical mechanics study of water adsorption in zeolite NaY," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 17, pp. 4172–4180, 2002.
- [31] J. M. Castillo, J. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso, T. J. H. Vlugt, and S. Calero, "Water adsorption in hydrophilic zeolites: Experiment and simulation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 40, pp. 17374–17382, 2013.
- [32] C. Beauvais, A. Boutin, and A. H. Fuchs, "Adsorption of water in zeolite sodium-faujasite ; A molecular simulation study," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 8, pp. 485–490, Mar. 2005.
- [33] C. Beauvais, A. Boutin, and A. H. Fuchs, "A numerical evidence for nonframework cation redistribution upon water adsorption in faujasite zeolite," *Chem. Phys. Chem.*, vol. 5, no. 11, pp. 1791–1793, Nov. 2004.
- [34] A. Di Lella, "Méthodes de simulation moléculaire pour l'étude de la distribution des cations et de l'adsorption de molécules polaires dans les zéolithes," Paris 11, 2007.
- [35] Di Lella A, Desbiens N, Boutin A, Demachy I, Ungerer P, Bellat JP, Fuchs AH, "Molecular simulation studies of water physisorption in zeolites," 2006.
- [36] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "Assessment of Surface Area," in *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Elsevier, 1999, pp. 165–189.
- [37] B. Coasne, "Adsorption et condensation de Fluides Simples dans le Silicium Mésoporeux: Une approche Expérimentale et par Simulation Monte Carlo," Université Paris VII, Thèse de Doctorat, 2003.
- [38] L. Jelinek and E. Kovats, "True Surface Areas from Nitrogen Adsorption Experiments," *Langmuir*, vol. 10, no. 1, pp. 4225–4231, 1994.
- [39] M. J. Gray, R. C. Mebane, H. N. Womack, and T. R. Rybolt, "Molecular Mechanics and Molecular Cross-Sectional Areas: A Comparison with Molecules Adsorbed on Solid Surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 170, no. 1, pp. 98–101, Mar. 1995.
- [40] H. K. Livingston, "Cross-Sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces," *Journal of Chemical Education*, vol. 8, no. 11. p. 2156, 1944.

CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIES ET PREUVES DE CONCEPT pour l'étude du transport moléculaire et de l'échange inter-porosité

Jusqu'à présent, nous avons introduit le contexte de ces travaux ainsi que les systèmes modèles qui doivent nous permettre d'étudier d'une part l'échange moléculaire entre les porosités, et d'autre part la dynamique et le transport moléculaire dans le réseau poreux multi-échelle de la faujasite. L'objectif est de comprendre les phénomènes qui gouvernent la diffusion moléculaire à différentes échelles de distances et de temps. La relaxométrie RMN est la technique qui peut permettre d'améliorer la compréhension de ces processus car elle permet de travailler sur une large gamme de temps allant de la nanoseconde à la dizaine de microsecondes. Néanmoins, cela nécessite une préparation méthodologique des expériences et un contrôle pour la préparation des systèmes.

Le troisième chapitre concerne donc les méthodologies mises en œuvre pour répondre aux objectifs. Nous commencerons par détailler la préparation des échantillons, et plus particulièrement le contrôle du remplissage du réseau poreux des zéolithes étudiées. Puis, nous rappellerons le principe général de la RMN et développerons en quoi la relaxométrie RMN est un outil intéressant pour l'étude du transport et de l'échange moléculaire dans nos systèmes modèles. Nous verrons comment mesurer les temps de relaxation grâce à différents appareils avant de présenter la mise en place des démarches expérimentales qui seront exploitées dans les chapitres suivants.

Table des matières

1. Préparation des échantillons.....	94
a. Protocoles d'adsorption.....	94
i. Cyclohexane	94
ii. Dodécane	96
iii. Eau	96
b. Taux de remplissage	97
c. Échantillons préparés.....	99
2. La Résonance Magnétique Nucléaire pour l'étude du transport et de l'échange moléculaire	100
a. Principe général de la RMN	100
b. Relaxation nucléaire	101
i. Activation des spins du matériau étudié par un champ magnétique.....	102
ii. Excitation des noyaux par un champ électromagnétique radiofréquence	103
iii. Mesure du temps de retour à la situation d'équilibre	103
c. La relaxation pour l'étude de la dynamique	105
i. Fonction d'autocorrélation et densité spectrale	105
ii. Profil de relaxation RMN	107
iii. Relaxation dipôle-dipôle	108
iv. Relaxation quadrupolaire.....	110
d. Appareils, expériences et méthodologies.....	111
i. Mesure de T_1	112
ii. Mesure de T_2	113
iii. Cartes de corrélation 2D $T_2 - T_2$	116
iv. Mesure d'un profil RMND	119
e. Exploitation des courbes d'aimantation	121
f. Relaxation RMN pour l'étude de la dynamique dans les zéolithes et autres matériaux poreux	125
Bibliographie du chapitre 3.....	128

1. Préparation des échantillons

Pour toute étude, la préparation des échantillons est l'un des éléments centraux car elle conditionne l'analyse des résultats. Dans notre cas plus particulièrement, les protocoles mis en place doivent permettre de contrôler les quantités adsorbées dans nos échantillons. En effet, dans le cadre de ces travaux, il est indispensable de connaître précisément les échantillons préparés, notamment le taux de remplissage des pores du matériau. Les zéolithes sont des matériaux hydrophiles qui sont donc remplis d'eau, entre autres, lorsqu'ils sont laissés à l'air libre. Il faut donc désorber les espèces qui occupent le réseau zéolitique avant d'adsorber les liquides à étudier. Comme l'on souhaite s'intéresser au transport des molécules, il est essentiel de connaître la localisation et la quantité de celles-ci dans le réseau de pores complexe de la faujasite. Nous détaillerons dans cette section les techniques utilisées pour réaliser l'adsorption avec la meilleure précision possible puis nous verrons comment évaluer le taux de remplissage d'un échantillon.

a. Protocoles d'adsorption

Les différentes méthodes d'adsorption qui ont été mises en œuvre pour contrôler au mieux la quantité de molécules adsorbées dans les zéolithes sont expliquées dans cette partie. Nous verrons que selon l'adsorbat, certaines complications rencontrées nous ont obligés à adapter la méthode de préparation, notamment pour le dodécane.

i. Cyclohexane

L'adsorption de cyclohexane dans les zéolithes se fait à l'aide d'une rampe d'adsorption. La poudre de zéolithe est placée dans un tube sur lequel est fixé un robinet qui assure l'étanchéité du tube (figure 3.1). Rappelons qu'avant de procéder à l'adsorption, l'échantillon subit le même traitement thermique qu'avant la mesure d'une isotherme d'adsorption. On commence par mettre l'échantillon sous vide (10^{-6} Torr), d'abord à température ambiante pendant 8 heures pour éliminer l'air, puis on chauffe à 450 °C pendant 8 heures supplémentaires pour éliminer le maximum d'eau possible. La quantité d'eau éliminée grâce au traitement peut facilement être calculée en pesant l'échantillon avant et après le dégazage. Le cyclohexane est également traité avant d'être adsorbé. Il est congelé puis en pompant sous vide, on extrait le dioxygène dissout. Ce protocole de traitement thermique est inspiré des travaux de Guenneau *et al.* qui ont mesuré les isothermes d'adsorption de l'hexane dans une MCM-41 [1] et dans une faujasite [2] après déshydratation. Après avoir dégazé l'échantillon, le tube est intégré à la rampe d'adsorption au sein de laquelle on contrôle l'atmosphère (pression et température, figure 3.2). Le cyclohexane est conservé

sous forme liquide dans le réservoir n° 1. Le réservoir n° 2 dont le volume est connu permet de stocker une certaine quantité de cyclohexane qui sera adsorbé, sous forme gazeuse cette fois, en contrôlant la pression. Une fois la quantité voulue emmagasinée dans le réservoir n° 2, on libère le cyclohexane dans la rampe puis dans le tube contenant la zéolithe. Le cyclohexane est piégé dans l'échantillon en plongeant le tube dans l'azote liquide. Cela assure une adsorption complète du cyclohexane dans la zéolithe. Une fois l'adsorption réalisée, le tube est scellé au niveau de la flèche bleu afin de limiter le volume vide dans le tube (figure 3.1). Cette technique de préparation nécessite une grande précision et un certain temps (dû notamment au dégazage) pour obtenir le remplissage souhaité, mais c'est la plus précise pour contrôler le taux de remplissage. Par la suite, nous définirons ce taux de remplissage et expliquerons comment il est calculé (cf. b).

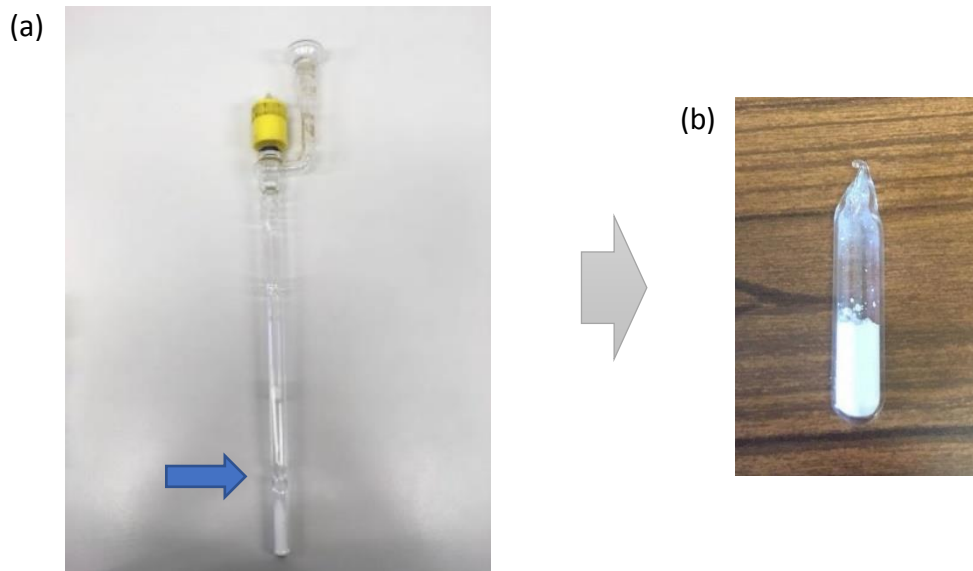


Figure 3.1 : Photographie d'un tube équipé d'un robinet, contenant un échantillon de faujasite (a) et tube scellé après adsorption (b)

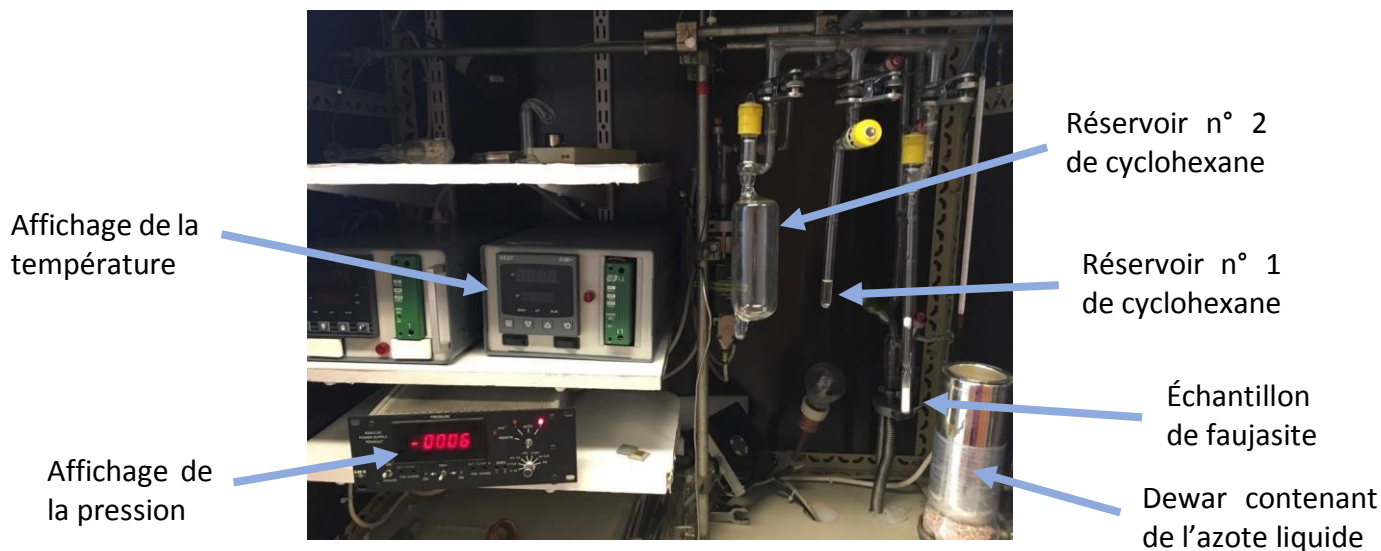


Figure 3.2 : Photographie de la rampe d'adsorption utilisée

ii. Dodécane

Le protocole d'adsorption décrit ci-dessus ne peut être utilisé pour tous les alcanes. Comme mentionné dans le chapitre précédent, le dodécane présente une pression de vapeur saturante beaucoup plus faible que le cyclohexane, ce qui empêche d'évaporer puis de stocker une quantité suffisante de produit à l'état gazeux dans le réservoir. On procède donc à l'adsorption en boîte à gants. Préalablement et de la même manière que pour le cyclohexane, le dodécane est traité pour éliminer toute trace d'oxygène. La faujasite subit également le traitement thermique pour désorber toutes les espèces parasites. Puis, on pèse la masse de dodécane souhaitée dans un capillaire que l'on place ensuite dans le tube qui contient la faujasite. D'après nos observations, on peut considérer que l'intégralité du dodécane liquide a été adsorbée dans la faujasite car le capillaire est vide après avoir été placé dans la poudre de zéolithe. Le capillaire vide est laissé dans le tube contenant l'échantillon pour ne pas perturber l'équilibre d'adsorption. Cette technique est moins précise que la rampe d'adsorption mais permet tout de même de contrôler la quantité de dodécane adsorbée.

iii. Eau

Nous avons également préparé des échantillons avec différentes quantités d'eau adsorbée. Cependant, pour réaliser l'adsorption contrôlée de l'eau dans la faujasite, nous utilisons une toute autre approche. La poudre est d'abord séchée dans une étuve à 150 °C pendant deux à trois heures. Puis, pour atteindre l'humidité relative souhaitée, l'échantillon est placé dans un dessiccateur contenant un sel saturé durant trois heures, chaque sel correspondant à un taux d'humidité [3].

b. Taux de remplissage

Avant de procéder à l'adsorption de cyclohexane ou de dodécane, il faut déterminer préalablement le taux de remplissage τ_r désiré. Nous le définissons comme le pourcentage de pores occupés par l'espèce adsorbée, c'est-à-dire le rapport du volume de molécules adsorbées V_{ads} sur le volume poreux accessible V_{pores} : $\tau_r = \frac{V_{ads}}{V_{pores}}$. Il peut donc varier de 0 à 100 % voire plus si on est en sursaturation du réseau poreux. Pour faciliter la terminologie, un échantillon dont le taux de remplissage des micropores est de 50 % sera nommé « 0,5 micro ». Dans le cas où la zéolithe concernée présente des micropores et des mésopores, on considère qu'il faut remplir 100 % des micropores avant de commencer l'adsorption dans les mésopores. Ainsi, on appellera un échantillon « 0,3 meso » si 100 % de ses micropores et 30 % de ses mésopores sont occupés. Dans le cas du cyclohexane, il faut déterminer la pression nécessaire à appliquer dans le réservoir n° 2 de la rampe d'adsorption, pour atteindre le taux de remplissage des pores visé. Pour le dodécane, c'est la masse de produit placé dans le capillaire que l'on doit calculer.

Prenons l'exemple où l'on souhaite obtenir un taux de remplissage des mésopores de la CBV 712 de 15 % ($\tau_{r,1} = 1$) et ($\tau_{r,2} = 0,15$) en cyclohexane (échantillon 0,15 meso et la microporosité est saturée). On commence par calculer le volume de cyclohexane nécessaire V_{cyclo} pour atteindre ce taux de remplissage sachant que les volumes de micropores et de mésopores accessibles au cyclohexane ont respectivement été évalués à : $V_{micro} = 0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $V_{més0} = 0,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. On a alors :

$$V_{cyclo} = \tau_{r,1} V_{micro} + \tau_{r,2} V_{més0} = 0,1915 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \quad (3.1)$$

Où : $\tau_{r,1}$: taux de remplissage des micropores

$\tau_{r,2}$: taux de remplissage des mésopores

V_{micro} : volume de micropores

$V_{més0}$: volume de mésopores

Le volume de gaz à adsorber peut être exprimé en reprenant l'équation 2.7 :

$$V_{cyclo} = \frac{N M}{\rho N_A} \quad (3.2)$$

Où : M : masse molaire du cyclohexane ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

N : nombre de molécules de cyclohexane par gramme (g^{-1})

ρ : masse volumique du cyclohexane ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

N_A : nombre d'Avogadro (mol^{-1})

Il faut alors déterminer le nombre de molécules à adsorber par gramme d'échantillon, ce qui permet de vérifier sur l'isotherme d'adsorption que la valeur obtenue est cohérente (figure 3.3) :

$$N = \frac{V_{cyclo} \rho N_A}{M} = 1,07 \times 10^{21} g^{-1} \quad (3.3)$$

Avec : $V_{cyclo} = 0,1915 cm^3 \cdot g^{-1}$
 $\rho = 0,7786 g \cdot cm^{-3}$
 $N_A = 6,0221 \times 10^{23} mol^{-1}$
 $M = 84,1595 g \cdot mol^{-1}$

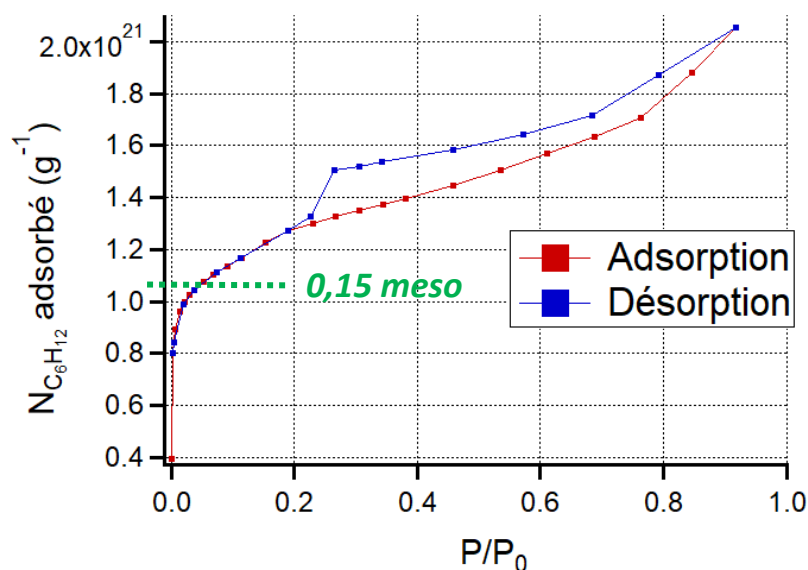


Figure 3.3 : Quantité de cyclohexane nécessaire pour préparer l'échantillon 0,15 meso, retranscrite sur l'isotherme d'adsorption de cyclohexane dans la CBV 712

Afin de procéder à l'adsorption dans la rampe, on évalue la pression qui correspond à la quantité de molécules calculée précédemment :

$$P = \frac{N R T}{N_A V} = 253 torr \cdot g^{-1} \quad (3.4)$$

Où : $R = 6,24 \times 10^4 cm^3 \cdot torr \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ (constante des gaz parfaits)
 $T = 297 K$ (température)
 $V = 130 cm^3$ (volume du réservoir n° 2 de cyclohexane)

Il suffit enfin de multiplier par la masse sèche d'échantillon dans le tube pour connaître la pression nécessaire. Pour obtenir un facteur de remplissage des mésopores de 15 % dans un

échantillon de 200 mg de CBV 712, il faut donc appliquer une pression de 50,6 Torr dans un réservoir de 130 cm³. Dans le cas du dodécane, on estime le volume à adsorber selon le taux de remplissage souhaité, de la même manière que pour le cyclohexane. Puis, on calcule simplement la masse nécessaire pour atteindre ce volume. Enfin, la démarche est différente pour l'eau puisqu'on ne raisonne pas en termes de taux de remplissage mais directement en pression relative. Le pourcentage d'humidité correspond directement à une quantité d'espèces adsorbées sur l'isotherme d'adsorption.

c. Échantillons préparés

Huit taux de remplissage en cyclohexane dans la CBV 712 ont été préparés afin de couvrir toute la gamme de l'isotherme d'adsorption. Après avoir réalisé l'adsorption, le taux de remplissage est recalculé en fonction de la pression réellement appliquée dans la rampe. Trois échantillons présentent une microporosité partiellement remplie (42 %, 69 % et 83 %) et donc en théorie, une mésoporosité vide. Pour quatre autres échantillons, la microporosité a été saturée et la mésoporosité est partiellement occupée (9 %, 31 %, 54 % et 76 %). Le huitième échantillon est complètement saturé (micropores et mésopores). Concernant le dodécane, trois taux de remplissage ont été préparés dont un qui est en sursaturation (1,5 méso) car l'isotherme d'adsorption a été mesurée après la préparation des échantillons. Pour l'eau, nous avons également trois échantillons à disposition (8 %, 35 % et 75 % en humidité relative). Le tableau suivant récapitule l'ensemble des échantillons préparés pour les trois espèces avec le taux de remplissage des micropores et des mésopores :

	Micropores			Mésopores				
C_6H_{12}	0,4	0,7	0,8	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0
$C_{12}H_{26}$	0,4	0,8	1,5					
H_2O	≈ 1			0,3			0,8	

Tableau 3.1 : Taux de remplissage des échantillons préparés

Ces échantillons ont été préparés dans le but de répondre aux questionnements sur le transport moléculaire dans la faujasite. Nous avons fait le choix de sélectionner plusieurs molécules pour observer différents comportements selon l'affinité entre adsorbat et adsorbant. De plus, il est indispensable de distinguer la dynamique des molécules dans les micropores de celle dans les mésopores, d'où la préparation de plusieurs taux de remplissage.

Afin d'essayer d'apporter des réponses aux questions liées à cette thèse, l'outil utilisé est la relaxométrie RMN. La partie suivante porte d'abord sur le principe et l'intérêt de la RMN dans le cadre de cette étude. Puis, nous développerons les méthodes expérimentales mises en place qui permettront ensuite de nous intéresser aux systèmes modèles dont les résultats seront exposés dans les chapitres 4 et 5.

2. La Résonance Magnétique Nucléaire pour l'étude du transport et de l'échange moléculaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est un phénomène physique exploité par plusieurs techniques : la spectroscopie RMN, l'imagerie par résonance magnétique (IRM) ou encore la microscopie à force de résonance magnétique (MFRM). Dans ces travaux, nous utiliserons la relaxométrie RMN qui concerne la mesure et l'analyse des temps de relaxation. La relaxation étant directement liée à la dynamique des molécules qui portent les spins, cette technique apporte des informations sur les processus diffusionnels et rotationnels des liquides confinés notamment.

a. Principe général de la RMN

La résonance magnétique nucléaire est une propriété propre à de nombreux noyaux atomiques. Lorsque l'on place un noyau atomique possédant un spin nucléaire non nul dans un champ magnétique, le noyau va s'orienter le long de ce champ (dans la même direction ou à l'opposé) avec une précession d'une fréquence proportionnelle à la valeur du champ. La RMN utilise l'interaction entre le matériau étudié et un champ magnétique appliqué et contrôlé par l'utilisateur. Les interactions exploitées en relaxométrie RMN concernent les spins nucléaires des particules.

L'existence du spin fut mise en évidence par Stern et Gerlach en 1922 [4]. Le spin peut être assimilé à un moment angulaire. Cependant, il n'est pas produit par une rotation de la particule mais est bien une propriété intrinsèque de la particule elle-même. Les moments cinétique et magnétique intrinsèques à cette particule sont confondus dans la notion de spin. Le moment cinétique de spin I et le moment magnétique intrinsèque μ_I sont liés par la relation suivante :

$$\mu_I = \gamma \hbar I \quad (3.5)$$

Avec : γ : rapport gyromagnétique

\hbar : constante de Planck h divisé par 2π

Le rapport gyromagnétique est donc le rapport entre le moment magnétique et le moment cinétique d'une particule, et il est caractéristique de l'élément considéré. Le moment magnétique de spin va interagir avec le champ magnétique B par interaction Zeeman décrite avec l'opérateur Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_Z = -\mu_I B = -\gamma \hbar I B \quad (3.6)$$

Lorsqu'un noyau est soumis à un champ magnétique externe, il y a une levée de dégénérescence qui provoque la séparation de son niveau d'énergie en sous niveaux d'énergies distinctes. Un noyau de spin I possède $(2I + 1)$ états dégénérés. Cette séparation des niveaux d'énergie est appelée *effet Zeeman*. La quantification des niveaux d'énergie du noyau est montrée sur la figure suivante :

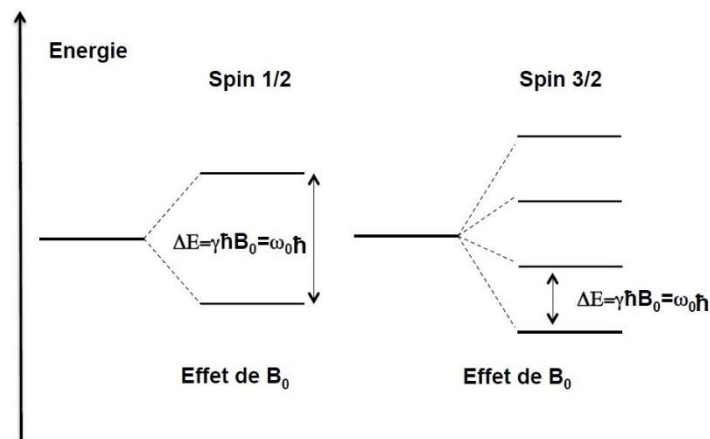


Figure 3.4 : Levée de dégénérescence des niveaux énergétiques pour un spin 1/2 et un spin 3/2 sous l'effet de l'interaction Zeeman

L'énergie de séparation est proportionnelle au rapport gyromagnétique du noyau. C'est pourquoi elle est bien supérieure pour le proton que pour l'azote par exemple. Les valeurs énergétiques mises en jeu par l'effet Zeeman sont très faibles comparées aux énergies mesurées par spectroscopies infrarouge, visible, ultraviolet, rayons X, etc. Bien qu'il soit négligeable dans le cas de ces autres techniques, l'effet Zeeman est responsable du phénomène de résonance magnétique nucléaire.

b. Relaxation nucléaire

La relaxation nucléaire qui est le phénomène responsable du signal détecté en RMN, est caractérisée par deux temps de retour à l'équilibre appelés T_1 et T_2 . La relaxométrie consiste à mesurer ces temps de relaxation qui apportent des informations sur la dynamique des molécules portant les noyaux étudiés. Une expérience de relaxométrie RMN nécessite

trois étapes : l'activation des spins par polarisation, l'excitation des noyaux par radiofréquence et le retour à l'équilibre du système. La relaxation est donc un processus stimulé et non spontané. Nous allons détailler ces trois étapes qui permettent de mesurer les temps de relaxation.

i. Activation des spins du matériau étudié par un champ magnétique

La première étape consiste à appliquer un champ magnétique homogène et statique B_0 , à l'aide d'une bobine généralement cylindrique, qui va apporter une aimantation macroscopique au matériau. Les spins s'orientent selon B_0 que l'on définit comme l'axe z du référentiel du laboratoire. L'aimantation macroscopique est proportionnelle à B_0 :

$$M = \chi B_0 \quad (3.7)$$

Où χ est la susceptibilité magnétique du matériau, c'est-à-dire sa faculté à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique.

À l'échelle microscopique, il faut considérer l'effet Zeeman décrit précédemment. Comme mentionné plus haut, il y a une levée de dégénérescence des états de spins et la séparation est proportionnelle à γB_0 . Cet écart correspond à la fréquence de Larmor ω_0 qui dépend donc du champ magnétique et du rapport gyromagnétique du noyau étudié ($\omega_0 = \gamma B_0$). Les spins des particules sont alors répartis dans les différents niveaux d'énergie. Dans le cas d'un noyau quadrupolaire, l'interaction quadrupolaire modifie les niveaux d'énergie. Le peuplement des niveaux d'énergie se fait en respectant la loi de Boltzmann :

$$P(m) \sim \exp\left(\frac{\mu_I B_0}{k_B T}\right) \quad (3.8)$$

Avec : $P(m)$: probabilité qu'une particule se trouve dans l'état m

μ_I : moment magnétique de spin

B_0 : champ magnétique extérieur

k_B : constante de Boltzmann

T : température

Dans ces conditions, les spins sont donc polarisés et on se trouve dans les conditions d'équilibre du système. La deuxième étape est la perturbation du système hors équilibre par une impulsion radiofréquence.

ii. Excitation des noyaux par un champ électromagnétique radiofréquence

Une expérience de relaxométrie consiste à déterminer un temps de relaxation en mesurant les composantes longitudinale et transversale de l'aimantation en fonction du temps. La mesure est faite dans le *plan* (x, y) perpendiculaire à B_0 pour des raisons pratiques (détection impossible selon z). Il faut donc perturber l'équilibre du système pour modifier la population des niveaux d'énergie puis observer son retour à l'équilibre. Pour cela, on applique une impulsion de champ radiofréquence B_1 orienté perpendiculairement à B_0 pendant un temps t grâce à des bobines (type Helmholtz). L'aimantation macroscopiquement observée bascule alors dans le *plan* (x, y) . L'aimantation longitudinale M_z diminue suite à la modification de la répartition des populations. En revanche, on a l'apparition d'une aimantation transversale $M_{x,y}$ due à l'oscillation en phase des spins excités.

Ce phénomène de résonance traduit donc une interaction entre une onde radiofréquence et les spins entrent en précession. Cela correspond à un transfert d'énergie entre deux systèmes ayant la même fréquence car il y a résonance seulement si la fréquence de l'onde RF est la même que celle de précession des spins. Cette phase d'excitation s'exprime par un apport d'énergie au système des spins. La dernière étape est la restitution de l'énergie absorbée pour revenir à l'état d'équilibre, c'est la phase de relaxation.

iii. Mesure du temps de retour à la situation d'équilibre

La troisième et dernière étape consiste à mesurer au cours du temps l'évolution de l'aimantation jusqu'à son retour à l'équilibre. Ce processus de relaxation n'est pas spontané mais bien stimulé contrairement à l'optique de fluorescence par exemple. Nous avons vu que lorsque un champ radiofréquence d'une fréquence proche de la résonance est appliqué, cela agit sur l'aimantation nucléaire. Le retour à l'équilibre est dû aux effets des champs locaux au sein de l'échantillon induits par les mouvements moléculaires aléatoires. Ces champs agissent sur les populations de spins dont les niveaux d'énergie subissent des transitions. Cela se traduit par un retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire décrit par les deux temps de relaxation T_1 et T_2 .

Le temps de relaxation longitudinale T_1 (ou *spin-réseau*) et le temps de relaxation transversale T_2 (ou *spin-spin*) sont deux processus totalement disjoints dont les valeurs peuvent aller de moins d'une milliseconde à plusieurs heures dans certains cas. T_1 correspond au temps nécessaire pour que l'aimantation longitudinale, c'est-à-dire le long de l'axe z , revienne à l'équilibre, autrement dit à son maximum (figure 3.5.a). T_2 quant à lui traduit la perte de cohérence des spins dans le plan transversal (x, y) . Les flèches sur la figure 3.6

représentent un ensemble de spins. La vitesse de précession diffère légèrement pour chaque spin en raison des interactions entre spins et de leur environnement. Au bout d'un certain temps, tous les spins sont complètement défocalisés et l'aimantation transversale est nulle. Le signal décroissant enregistré en fonction du temps est appelé FID¹⁶.

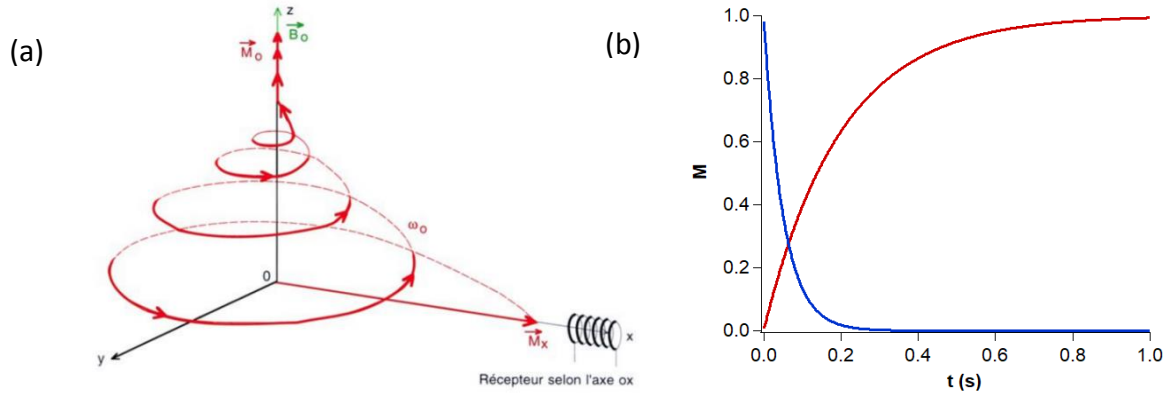


Figure 3.5 : Schéma du retour de l'aimantation à l'équilibre (a) et aimantation en fonction du temps pour les temps de relaxation $T_1 = 0,2$ s (en rouge) et $T_2 = 0,05$ s (en bleu) (b)

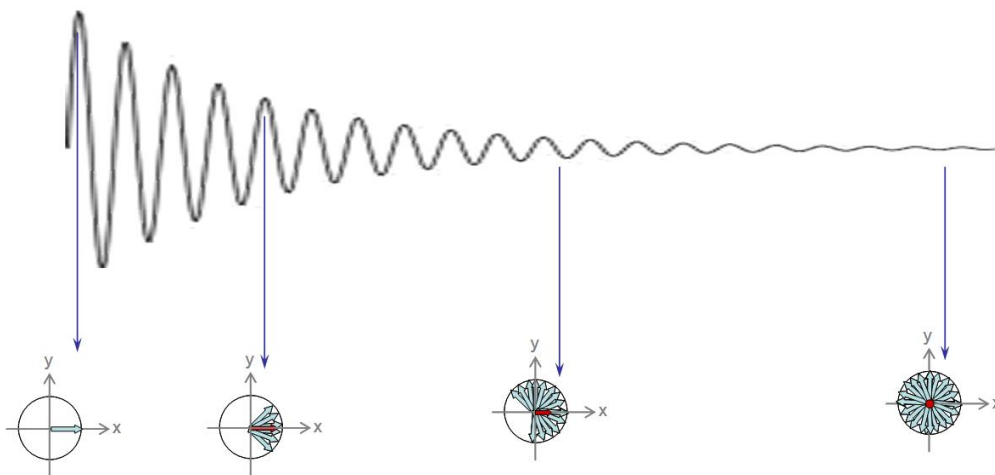


Figure 3.6 : Perte de cohérence des spins dans le plan (x, y)

L'évolution des composantes M_z et $M_{x,y}$ de l'aimantation nucléaire macroscopique peuvent être décrites par les équations de Bloch [5] :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(M_z - M_0) \quad (3.9)$$

¹⁶ FID : Free Induction Decay

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{1}{T_2} M_{x,y} \quad (3.10)$$

M_0 étant l'aimantation à l'équilibre. Les solutions de ces équations différentielles sont alors :

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad (3.11)$$

$$M_{x,y}(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (3.12)$$

Ces équations décrivent l'évolution exponentielle des composantes de l'aimantation. De plus, elles confirment qu'au bout d'un certain temps, on revient à l'état d'équilibre avec une aimantation transversale nulle ($M_{x,y} = 0$) et une aimantation longitudinale recouvrée ($M_z = M_0$). Les équations de Bloch permettent de mettre en évidence les temps de relaxation longitudinale et transversale par une approche phénoménologique. Les techniques utilisées pour mesurer ces temps de relaxation seront expliquées dans la suite du manuscrit (cf. d).

c. La relaxation pour l'étude de la dynamique

i. Fonction d'autocorrélation et densité spectrale

La relaxation implique des transitions entre les niveaux d'énergie causées par le champ magnétique B_1 . Cependant, il faut distinguer les transitions dues au pulse radiofréquence de celles qui provoquent la relaxation. Ces dernières n'affectent que quelques spins et pas tout l'échantillon car elles sont dues aux champs locaux. Les variations aléatoires de ces champs (en direction et en amplitude) conduisent l'échantillon vers l'équilibre. C'est l'interaction entre les spins ou entre un spin et son environnement qui génère la relaxation. Autrement dit, les spins sont couplés au bruit magnétique qui est lui-même induit par les mouvements moléculaires (translation, rotation, interne, échange, etc.). Afin de décrire ce bruit magnétique, il faut introduire la fonction d'autocorrélation $G(\tau)$ qui caractérise la mémoire du système en comparant la valeur du champ à deux instants :

$$G(\tau) = \langle B_x(t)B_x(t + \tau) \rangle \quad (3.13)$$

Le temps τ est l'intervalle pendant lequel on laisse le système évoluer. Quand τ est court, la valeur du champ aura peu variée au temps $t + \tau$. En revanche, si τ est long comparé à l'échelle de temps des fluctuations, le système va perdre sa mémoire. La fonction d'autocorrélation tend donc vers 0 aux grandes valeurs de τ .

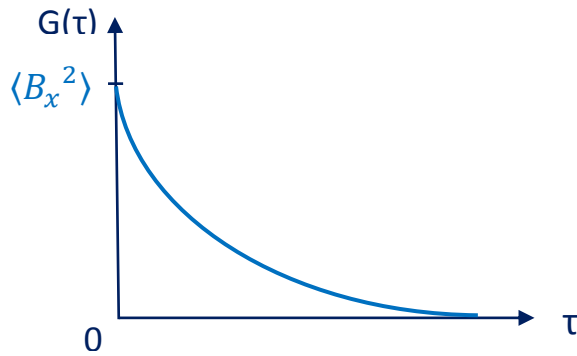


Figure 3.7 : Fonction d'autocorrélation du champ magnétique local

Généralement, la fonction d'autocorrélation s'exprime comme une décroissance exponentielle simple faisant intervenir le paramètre τ_c qui correspond au temps de corrélation des fluctuations.

$$G(\tau) = G(0)e^{-|\tau|/\tau_c} = \langle B_x^2 \rangle e^{-|\tau|/\tau_c} \quad (3.14)$$

Le temps de corrélation τ_c dépend des paramètres physiques du système, notamment la température. Pour des molécules en rotation dans un liquide, il est compris entre une dizaine de picosecondes et quelques nanosecondes.

En réalisant la transformée de Fourier de la fonction de corrélation, on peut obtenir une fonction en fréquence appelée densité spectrale. Celle-ci décrit la quantité de mouvement à différentes fréquences. Dans le cas d'une fonction d'autocorrélation exponentielle simple, la densité spectrale est une Lorentzienne, elle est notée $J(\omega)$:

$$J(\omega) = \langle B_x^2 \rangle \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (3.15)$$

La figure 3.8 compare les densités spectrales pour trois temps de corrélation, a étant le plus long, b un temps intermédiaire et c le plus court. Plus le temps de corrélation est long et plus la diminution de la densité spectrale est rapide. Cependant, l'aire sous la courbe reste la même quel que soit le temps de corrélation. Ces courbes montrent que la contribution d'un temps de corrélation long sera plus importante à basse fréquence. À l'inverse, un temps de corrélation court aura plus de poids à haute fréquence.

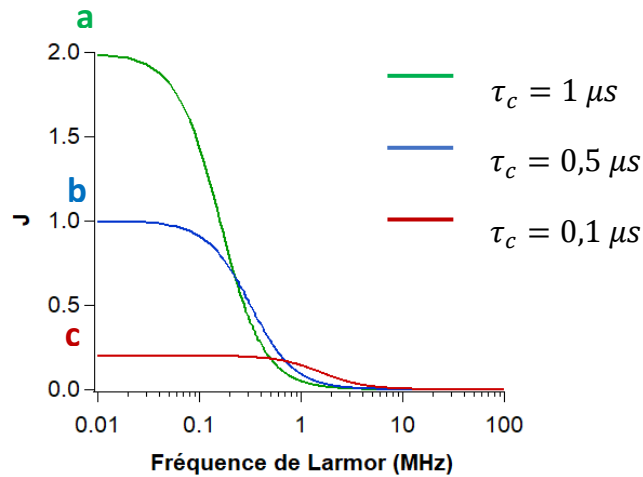


Figure 3.8 : Densités spectrales pour trois temps de corrélation

ii. Profil de relaxation RMN

La dynamique des molécules dépend des liquides étudiés et des conditions comme la température, la viscosité, la pression ou encore le confinement. Elle est décrite par le temps de corrélation τ_c , et la résonance à la fréquence de Larmor induit la relation $\omega_0\tau_c = 1$. Un intérêt majeur de la relaxométrie RMN est de pouvoir travailler sur une grande gamme de temps grâce aux relaxomètres actuels (figure 3.9). Il est ainsi possible de jouer sur la fenêtre spatiale explorée en faisant varier le champ magnétique. Cela permet de sonder aussi bien les rotations des molécules de l'ordre de la picoseconde, que les processus beaucoup plus lents ayant lieu aux interfaces.

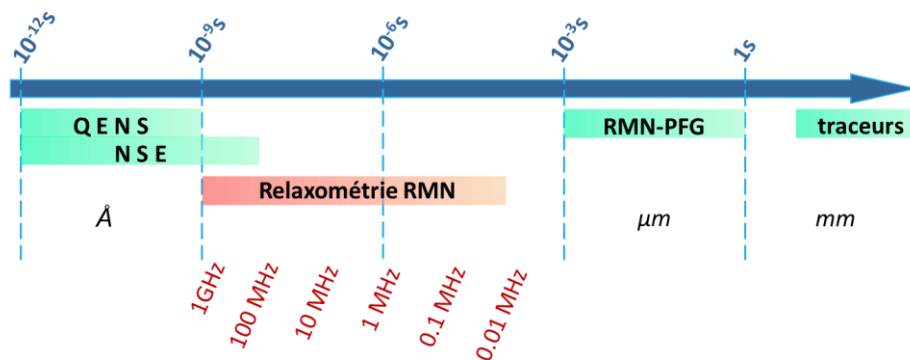


Figure 3.9 : Échelle de temps des différentes techniques pour étudier la dynamique des molécules

La mesure du temps de relaxation T_1 (ou de la vitesse de relaxation $R_1 = 1/T_1$) en fonction de la fréquence de Larmor ω_0 (ou la fréquence $\nu = \omega/2\pi$) permet de tracer la courbe de

dispersion en fréquence, également appelée profil RMND¹⁷. Généralement, R_1 est mesuré entre quelques kilohertz et plusieurs dizaines de mégahertz. Dans le cas où le profil obtenu est une fonction Lorentzienne comme sur la figure 3.10, on peut déterminer un temps de corrélation τ_c à partir du point d'inflexion de la courbe ($\tau_c = 1/2\pi\nu$).

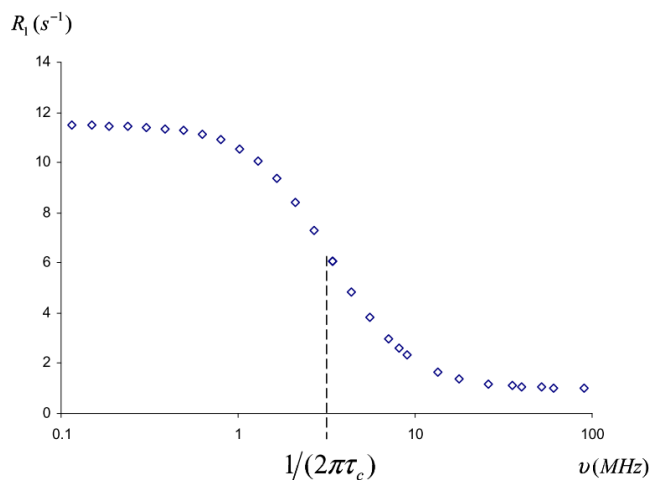


Figure 3.10 : Courbe de dispersion qui décrit l'évolution de la vitesse de relaxation longitudinale R_1 en fonction de la fréquence ν [6]

La mesure des profils de relaxation des protons du cyclohexane, du dodécane et de l'eau permettra de comparer les comportements dynamiques de ces molécules dans le réseau poreux de la faujasite. L'interprétation des courbes obtenues peut s'avérer délicate car on fait ici l'observation d'un profil « mou » et non d'un spectre RMN par exemple qui présente des pics bien résolus. L'identification des processus de relaxation aide à la compréhension des profils RMND et nous présentons ici le mécanisme dominant dans la majorité des cas : la relaxation dipolaire.

iii. Relaxation dipôle-dipôle

Le mécanisme principal de relaxation pour les noyaux de spin $\frac{1}{2}$ (comme le proton ^1H) est le couplage dipolaire entre les spins. Il peut avoir lieu entre deux spins identiques (deux protons par exemple), ou entre deux spins différents (un proton et un spin électronique). Le deuxième cas est fréquent car les espèces paramagnétiques possèdent des électrons non appariés. Cela génère des champs magnétiques locaux importants qui vont interagir avec les noyaux voisins. Comme les électrons ont un rapport gyromagnétique très grand (moment

¹⁷ RMND : RMN en dispersion

magnétique important), les espèces paramagnétiques sont des sources importantes de relaxation.

Considérons le cas où deux spins identiques génèrent chacun un champ magnétique qui influe sur le second spin. Le diagramme énergétique (figure 3.11) montre qu'il y a quatre états d'énergies et donc douze transitions possibles d'un état à un autre (huit à un quantum (a) et quatre à double quanta ou zéro quantum (b)).

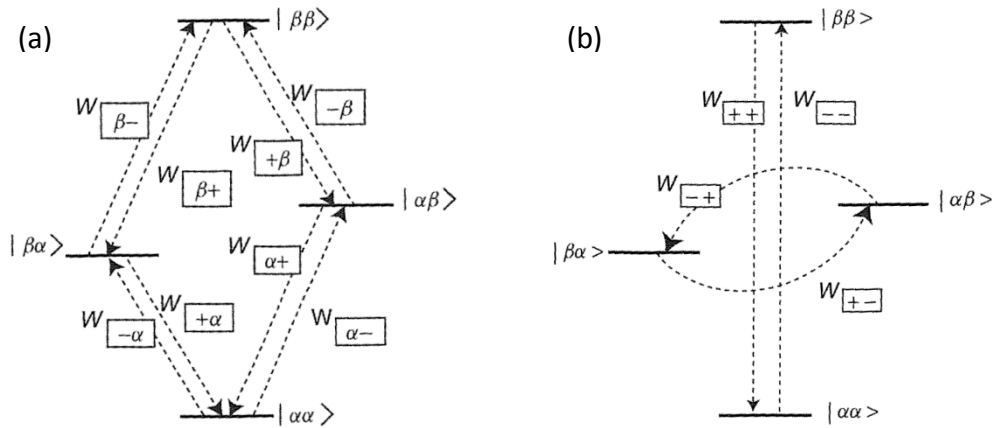


Figure 3.11 : Probabilités de transition à un quantum (a), et à double quanta et zéro quantum (b) dans un système homonucléaire [7]

En supposant que chaque molécule contient uniquement deux spins du même type et que le seul mécanisme de relaxation est dû à l'interaction intramoléculaire dipôle-dipôle, la constante de couplage est donnée par la relation suivante où r est la distance entre les spins :

$$b = -\frac{\mu_0 \hbar \gamma^2}{4\pi r^3} \quad (3.16)$$

Cette équation montre que l'interaction dipolaire dépend de $1/r^3$ et par conséquent, les fonctions de corrélation et les vitesses de relaxation sont en $1/r^6$. On peut ensuite exprimer les probabilités de transitions simple quantum (W_1), double quanta (W_2) et zéro quanta (W_0) en fonction de la densité spectrale [7] :

$$W_1 = \frac{3}{20} b^2 J(\omega_0) \quad ; \quad W_2 = \frac{3}{5} b^2 J(2\omega_0) \quad ; \quad W_3 = \frac{1}{10} b^2 J(0) \quad (3.17)$$

Avec : $J(\omega_0)$: densité spectrale à la fréquence de Larmor

$J(2\omega_0)$: densité spectrale à deux fois la fréquence de Larmor

$J(0)$: densité spectrale à fréquence nulle

Les équations de Solomon décrivent le processus de relaxation dipolaire pour un système composé de deux spins identiques [8]. Elles expriment l'aimantation selon les états des populations et leurs transitions et permettent alors d'exprimer la vitesse de relaxation comme une combinaison linéaire des probabilités de transition. Dans le cas d'une relaxation intramoléculaire dipôle-dipôle d'un système à deux spins, les vitesses de relaxation longitudinale et transversale s'expriment comme ceci :

$$R_1 = \frac{3}{10} b^2 \{J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)\} \quad (3.18)$$

$$R_2 = \frac{3}{20} b^2 \{3J(0) + 5J(\omega_0) + 2J(2\omega_0)\} \quad (3.19)$$

On observe un terme supplémentaire faisant intervenir la densité spectrale à fréquence nulle $J(0)$ dans l'expression de la vitesse de relaxation transversale R_2 . Ce terme ne dépend que des variations des champs locaux et ne fait donc pas intervenir de transitions. C'est une différence importante entre les expressions de R_1 et R_2 . D'après l'équation générale 3.15 de la densité spectrale, on a $J(0) = 2\tau_c$ donc R_2 augmente avec le temps de corrélation. En revanche, la vitesse de relaxation longitudinale R_1 présente un maximum pour une valeur particulière du temps de corrélation (figure 3.12).

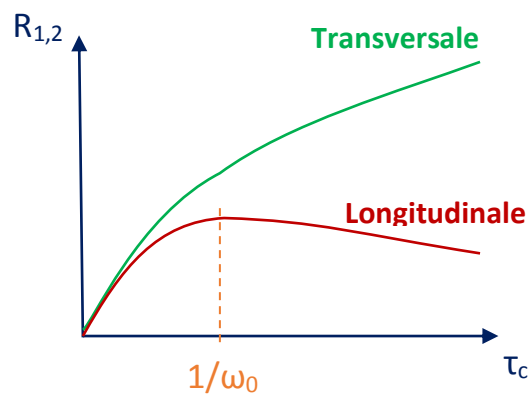


Figure 3.12 : Comparaison des vitesses de relaxation longitudinale et transversale en fonction du temps de corrélation, à fréquence de Larmor fixe

iv. Relaxation quadrupolaire

Il est possible d'étudier d'autres noyaux que le proton ^1H , notamment les noyaux quadrupolaires qui présentent un spin I supérieur à $1/2$. C'est le cas du deutérium ^2H ($I = 1$) qui sera évoqué dans cette thèse car il présente quelques avantages. En effet, pour les noyaux de spin $> 1/2$, la relaxation est généralement dominée par un seul mécanisme (la relaxation quadrupolaire) ce qui permet d'isoler cette contribution des autres mécanismes de relaxation.

Jusqu'à présent, nous avons considéré seulement les interactions intramoléculaires mais les spins de deux molécules différentes peuvent également interagir ensemble, c'est une interaction de type intermoléculaire. S'intéresser à la relaxation du deutérium est une façon de « masquer » ces interactions intermoléculaires.

Comme tous les noyaux qui possèdent un spin $> 1/2$, le deutérium ^2H possède un moment quadropolaire électrique même s'il est assez faible dans son cas. C'est l'interaction entre ce moment magnétique et les champs électriques fluctuant qui est presque toujours le mécanisme de relaxation principal (dans les liquides) [9], devant la relaxation dipôle-dipôle.

Dans le cas d'un couplage quadropolaire, la vitesse de relaxation peut être déterminée à partir de l'Hamiltonien dans la limite où $\omega_0\tau_c \ll 1$ [10] :

$$R_1 = \frac{3}{80} \left(\frac{e^2qQ}{\hbar} \right) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) [J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)] \quad (3.20)$$

Où η est le paramètre d'asymétrie et $\frac{e^2qQ}{\hbar}$ la constante de couplage quadropolaire. Dans le cadre de cette thèse, nous pourrions être amenés à travailler avec le deutérium comme noyau d'observation, notamment pour faciliter l'interprétation des profils RMND en isolant la contribution intramoléculaire.

d. Appareils, expériences et méthodologies

Les expériences de relaxométrie consistent à mesurer l'aimantation longitudinale (T_1) ou transversale (T_2) en fonction du temps (jusqu'au retour à l'équilibre). Pour cela, trois appareils qui ont chacun leurs particularités et leur gamme d'utilisation sont utilisés. Le *minispec mq20 Bruker* fonctionne à un champ magnétique fixe de 0,47 T ce qui correspond à une fréquence de Larmor de 20 MHz (^1H). Le *minispec* permet de mesurer les temps de relaxation T_1 et T_2 ainsi que les cartes de corrélation 2D $T_2 - T_2$ expliquées dans la suite du manuscrit (cf. iii). Les profils RMND seront eux mesurés à l'aide de deux appareils. Le *SpinMaster FFC*¹⁸ (fonctionnement en champ cyclé) couvre la gamme de fréquence ^1H 10 kHz – 30 MHz. Il permet de mesurer T_1 et il est possible d'utiliser une sonde proton ou deutérium. Pour compléter ces profils, nous disposons d'un aimant à champ variable *3T Stelar* qui permet de déterminer T_1 et T_2 jusqu'à 120 MHz. Le *minispec* et le *SpinMaster* sont munis d'une sonde 10 mm (diamètre maximum du tube) tandis que l'aimant à champ variable *3T* est

¹⁸ FFC : Fast Field Cycling

doté d'une sonde 5 mm. Cela apporte quelques complications dans notre cas car il faut préparer les échantillons pour les deux tailles de sonde.

i. Mesure de T_1

Le temps de relaxation T_1 caractérise le retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale, et il est mesuré avec la séquence *inversion-récupération*. Une fois le système à l'équilibre (spins orientés selon B_0), on inverse l'aimantation en faisant une impulsion de 180° . Après être resté un temps τ , on bascule l'aimantation dans le *plan* (x, y) grâce à un pulse de 90° pour effectuer la mesure de l'aimantation (figure 3.13). Ceci est répété pour différentes valeurs de τ jusqu'à atteindre un plateau de l'aimantation. Lorsque τ est très court par rapport à T_1 , le signal mesuré est négatif puis il augmente jusqu'à une valeur positive maximale qui correspond à l'état d'équilibre quand τ est suffisamment long (figure 3.14), d'où le nom d'inversion-récupération. L'évolution de l'aimantation selon l'axe z est alors exprimée par la relation suivante :

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right) \quad (3.21)$$

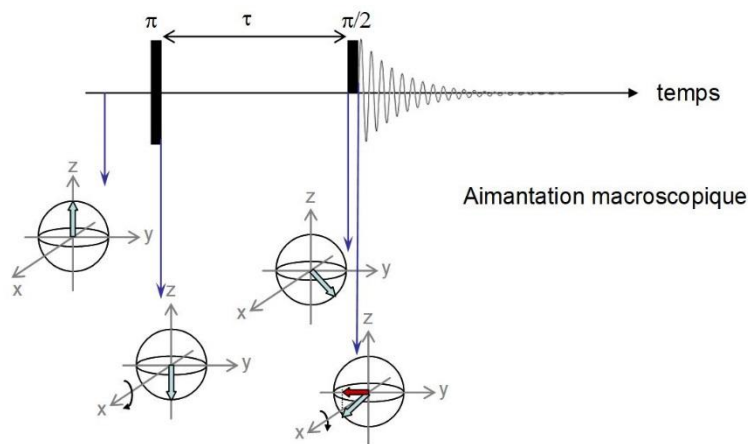


Figure 3.13 : Séquence multi-impulsionnelle inversion – récupération (IR) pour la mesure de T_1

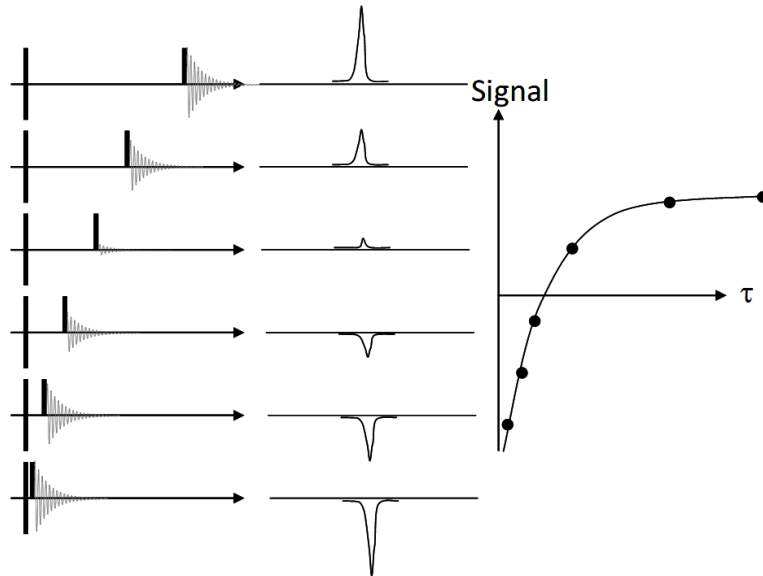


Figure 3.14 : Variation de τ pour obtenir la courbe d'aimantation en fonction du temps jusqu'au retour à l'équilibre

ii. Mesure de T_2

La séquence Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) développée dans les années 50 [11], [12] permet de mesurer T_2 en utilisant des échos de spin. Cela consiste à appliquer une impulsion 90° pour placer les spins dans le *plan* (x, y) ce qui provoque un déphasage des spins comme nous l'avons vu précédemment (figure 3.6). Après un temps τ , on applique une impulsion de 180° qui va inverser les spins (figure 3.15). Cela va permettre de retrouver la cohérence des spins, ce qui se traduit par un écho c'est-à-dire une amplitude maximum tous les 2τ . Le signal de chaque écho est mesuré tous les 2τ jusqu'à ce que le signal soit perdu dû au phénomène de relaxation longitudinale (figure 3.16). L'évolution de l'aimantation dans le *plan* (x, y) est alors exprimée par la relation suivante :

$$M_{x,y}(\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) \quad (3.22)$$

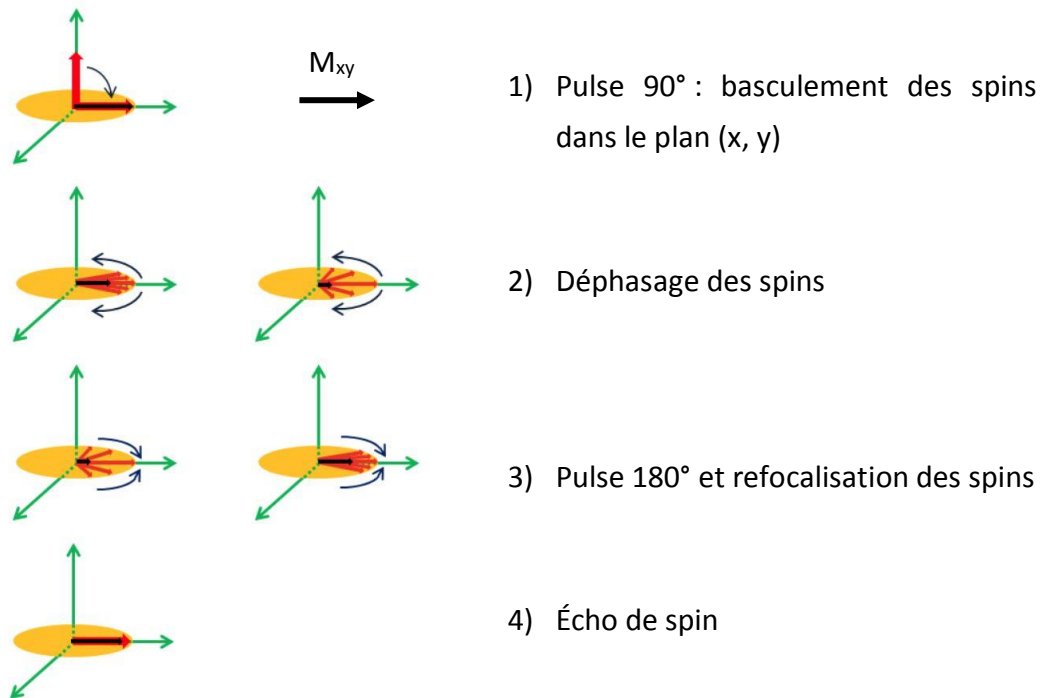


Figure 3.15 : Évolution des spins dans le plan (x, y) durant la séquence CPMG

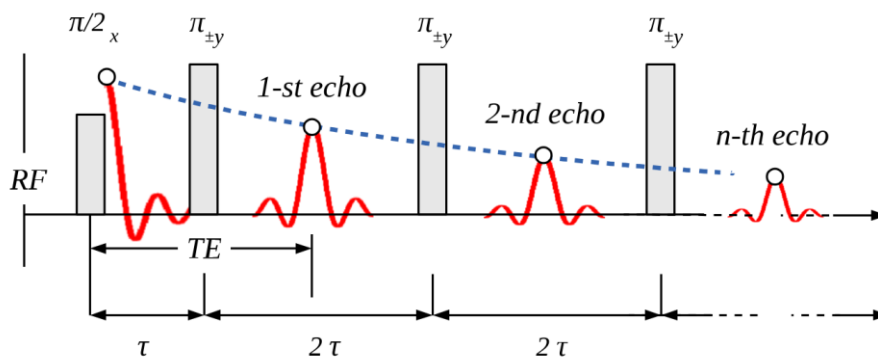


Figure 3.16 : Séquence multi-impulsionnelle CPMG pour la mesure de T_2 , figure issue de [13]

Il est possible de compléter cette expérience en acquérant le signal FID avant d'appliquer une séquence CPMG classique. Le signal FID permet d'accéder à des temps très courts (quelques microsecondes) et ainsi mesurer des temps de relaxation transversale de quelques dizaines de microsecondes. Cette séquence peut s'avérer utile dans le cas de liquides très confinés qui peuvent présenter des T_2 extrêmement courts. La combinaison de la mesure du signal FID suivi d'une CPMG est naturellement appelée séquence FID-CPMG (figure 3.17). Cette séquence a été mise en place sur le *minispec* et nous montrons un exemple qui sera discuté plus en détail dans le chapitre suivant : le dodécane confiné dans la CBV 712. Le but

ici est simplement de montrer l'intérêt de la séquence FID-CPMG par rapport à une CPMG classique et non d'interpréter les temps de relaxation du dodécane dans la CBV 712.

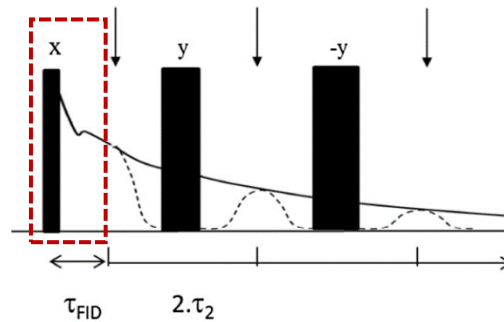


Figure 3.17 : Séquence multi-impulsionnelle FID-CPMG pour la mesure de T_2 , figure issue de [14]

Lorsqu'une longue chaîne hydrocarbure comme le dodécane ($C_{12}H_{26}$) est confinée dans le réseau de la faujasite, les protons relaxent très rapidement et la mesure de T_2 est plus précise avec la séquence FID-CPMG. En effet, la courbe d'aimantation décroît très rapidement donc en plus du premier écho de la CPMG qui est acquis au bout de 250 μs , on mesure le signal FID entre 20 et 100 μs . Sur la figure 3.18, on observe que le système a perdu une partie du signal dès le premier écho car T_2 est très court. Cela confirme l'apport de l'acquisition du signal FID. Ce T_2 très court pourrait être dû à un temps de relaxation particulier appelé T_2^* , c'est-à-dire un déphasage des spins dû aux inhomogénéités de champ. Pour vérifier cela, nous avons mesuré T_2 en utilisant cette même séquence sur un système référence ($CuSO_4$ à 1,25 g.l⁻¹). La courbe d'aimantation est mesurée avec la séquence FID-CPMG (figure 3.19). Les cercles bleus sont les points expérimentaux et les traits rouges correspondent aux ajustements théoriques calculés avec un programme (cf. e). On observe une contribution avec un T_2 très court puisque le signal FID décroît rapidement. Or, il n'y a aucune raison pour que ce liquide présente plusieurs populations avec chacune un T_2 . Cela confirme que l'on mesure le T_2^* dans ces deux exemples. Cependant, dans le cas du dodécane confiné, il peut aussi y avoir une contribution, de quelques dizaines de microsecondes également, due à la dynamique du système. L'analyse des expériences faites avec la séquence FID-CPMG est donc délicate mais apporte des informations aux temps inférieurs à la milliseconde ce qui peut s'avérer intéressant lorsque le temps de relaxation transversale est très court. Précisons que le signal FID seul ne permet pas de mesurer le T_2 et qu'il est nécessaire d'appliquer une CPMG.

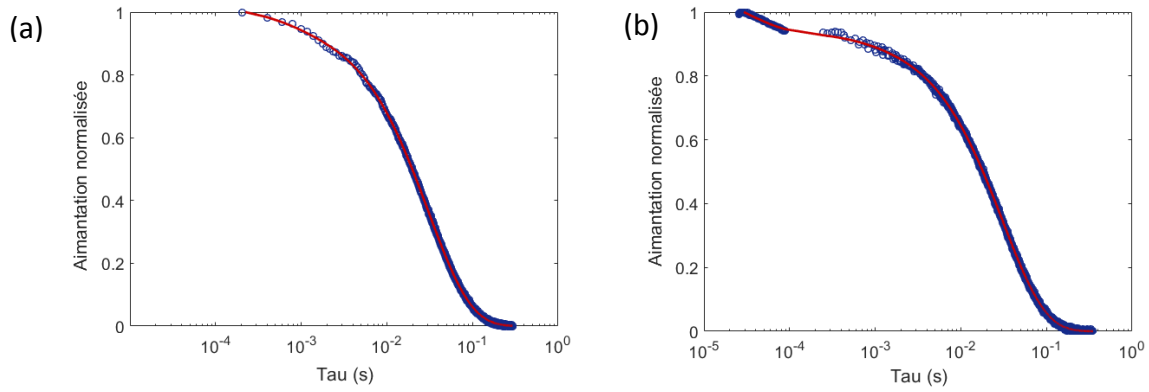


Figure 3.18 : Courbes d'aimantation en fonction de τ du dodécane confiné dans la CBV 712, mesurées avec les séquences CPMG (a) et FID-CPMG (b)

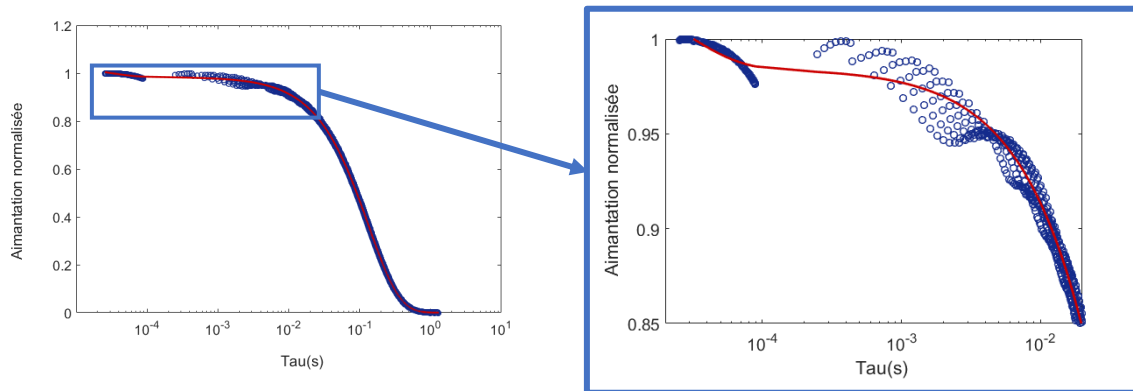


Figure 3.19 : Courbe d'aimantation en fonction de τ de l'eau cuivrée (solution référence), mesurée avec la séquence FID-CPMG

La mesure des temps de relaxation T_1 et T_2 apportent des informations sur la dynamique des spins mais pour aller plus loin et caractériser d'éventuels échanges moléculaires, il faut trouver une autre technique d'analyse. Une façon d'accéder à l'évolution du système dans le temps est de procéder à des mesures de relaxation en deux dimensions, grâce à la séquence $T_2 - t_{stock} - T_2$.

iii. Cartes de corrélation 2D $T_2 - T_2$

Introduite pour la première fois dès 1993 par Lee *et al.* [15], l'expérience $T_2 - T_2$ est encore assez peu utilisée aujourd'hui. La séquence $T_2 - t_{stock} - T_2$ permet de mesurer une carte de corrélation $T_2 - T_2$ qui caractérise l'échange moléculaire entre plusieurs compartiments. L'idée consiste à appliquer deux séquences CPMG séparées par un temps dit de stockage t_s pendant lequel on le laisse le système évoluer (figure 3.20).

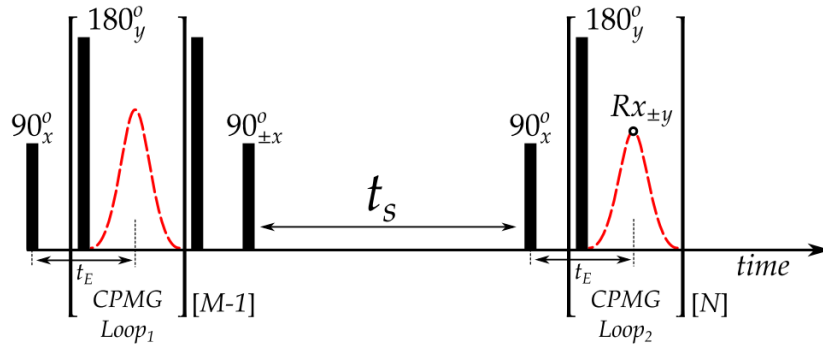


Figure 3.20 : Séquence multi-impulsionnelle $T_2 - t_{stock} - T_2$ permettant de mesurer les cartes de corrélation 2D $T_2 - T_2$ [16]

L'utilité de cette expérience repose dans le fait que le temps de relaxation T_2 varie selon l'environnement des spins. La valeur de T_2 est inversement proportionnelle à la relaxivité, c'est-à-dire la capacité du matériau à faire relaxer les spins dans leur environnement pore (exprimée en $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) :

$$\frac{1}{T_2} \propto \rho_2 \quad (3.23)$$

Dans le cas d'un système à deux environnements de relaxivité différentes que l'on peut considérer comme deux compartiments notés A et B (où la relaxivité est plus grande dans A que dans B), on doit logiquement détecter un T_2 court pour le compartiment A et un T_2 plus long pour le compartiment B . En appliquant la séquence avec un temps t_s très court, on ne laisse pas le temps aux spins de diffuser d'un compartiment à l'autre. Sur la carte 2D, cela se traduit par la présence de deux taches correspondant aux deux T_2 dans les compartiments A et B (figure 3.21). Si on augmente le temps t_s , la diffusion permet aux molécules de passer d'un compartiment à l'autre et ainsi subir la relaxation dans A et dans B . La carte 2D présente alors deux taches supplémentaires en dehors de la diagonale, témoins d'un échange moléculaire entre les compartiments A et B (figure 3.22).

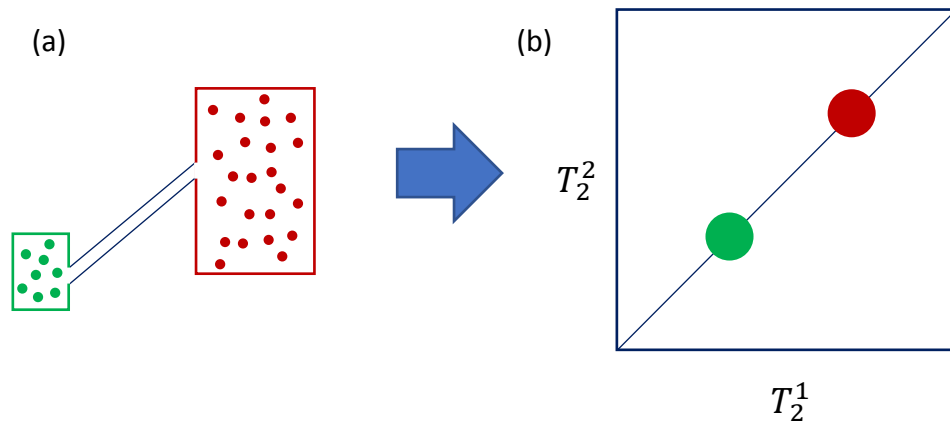


Figure 3.21 : Situation schématique des compartiments quand t_s est court (a) et carte de corrélation 2D $T_2 - T_2$ correspondante (b)

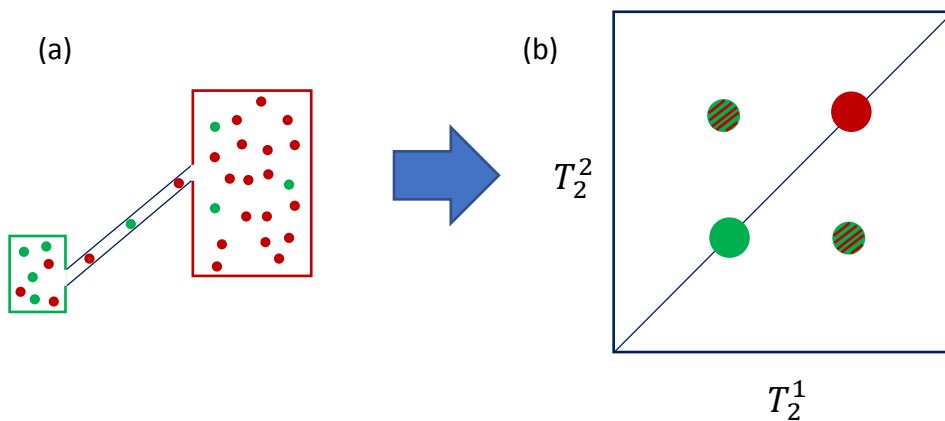


Figure 3.22 : Situation schématique des compartiments quand t_s est suffisamment long pour observer l'échange (a) et carte de corrélation 2D correspondante (b)

L'expérience $T_2 - T_2$ permet de caractériser l'échange moléculaire entre plusieurs populations mais cela nécessite de se trouver dans les bonnes conditions expérimentales. La température est notamment un paramètre très important qui joue sur la vitesse des mouvements moléculaires. De plus, cette technique nécessite des tests préalables sur un matériau calibré permettant la mise en place de l'expérience pour la suite de notre étude. Nous avons vu que la MCM-41 est un matériau mésoporeux régulier qui présente également des espaces entre les grains et entre les agrégats. Nous l'utilisons ici pour tester la séquence et s'assurer du bon fonctionnement et de la maîtrise de l'expérience.

L'échantillon test de MCM-41 a été saturé en eau afin d'occuper tous les espaces poreux. L'ajout d'eau dans la poudre de MCM-41 forme une pâte visqueuse que l'on place dans un tube pour caractériser l'échange moléculaire de l'eau entre les pores. La séquence $T_2 - t_{stock} - T_2$ est utilisée sur le *minispec* à 25 °C avec un temps inter-échos de 400 μs et 250 échos par CPMG. Lorsque t_s est très court (50 μs), on observe deux taches principales sur la

diagonale qui correspondent au T_2 de l'eau dans les mésopores pour le plus court et au T_2 de l'eau entre les grains et éventuellement entre les agrégats pour le plus long (figure 3.23.a). Les autres taches de faible intensité sont certainement des artefacts dus au manque d'information aux temps inférieurs à la milliseconde. On observe aussi que la tache du T_2 le plus court n'est pas exactement sur la diagonale. Après un temps d'évolution plus important entre les deux CPMG ($t_s = 10$ ms), deux taches en dehors de la diagonale apparaissent pour former un carré et prouver un échange de l'eau entre les deux porosités occupées par les populations de spins (figure 3.23.b).

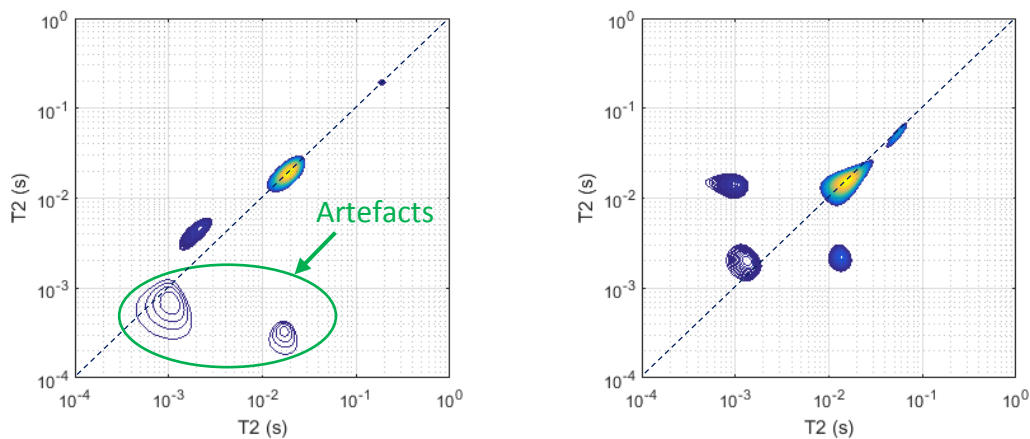


Figure 3.23 : Cartes de corrélation $T_2 - T_2$ de l'eau dans la MCM-41 pour deux temps de stockage : $t_s = 50 \mu s$ (a) $t_s = 10$ ms (b)

L'expérience $T_2 - t_{stock} - T_2$ sera utilisée pour caractériser l'échange moléculaire dans la faujasite multi-échelle mais nous avons vu qu'il est également intéressant de mesurer les profils de relaxation en fonction de la fréquence. Les séquences et l'appareil utilisés pour la mesure des courbes de dispersion sont décrits dans la section suivante.

iv. Mesure d'un profil RMND

Deux séquences sont utilisées afin d'obtenir une courbe de dispersion de la relaxation longitudinale. Pour une fréquence de Larmor inférieure à 12 MHz (1H), on applique la séquence PP¹⁹ tandis que la séquence NP²⁰ est préférée dans la gamme de fréquences supérieure ($\nu > 12$ MHz). La première étape de la séquence PP consiste à se placer dans un champ de polarisation pour avoir une aimantation maximale (figure 3.24). Puis, on applique un champ de relaxation plus faible pendant un temps τ . La différence entre les deux champs

¹⁹ PP : aimantation « pré-polarisée »

²⁰ NP : aimantation « non-polarisée »

(de polarisation et de relaxation) va permettre de mesurer l'évolution de l'aimantation dans un troisième champ d'acquisition pour différentes valeurs de τ afin d'obtenir une courbe d'aimantation en fonction de τ et déterminer T_1 . L'aimantation est importante lorsque τ est petit et plus on augmente la valeur de τ , plus le signal perd en intensité jusqu'à atteindre l'équilibre dans le champ de relaxation. Ce procédé est répété à différents champs de relaxation pour obtenir plusieurs valeurs de T_1 (ou R_1) en fonction de ν .

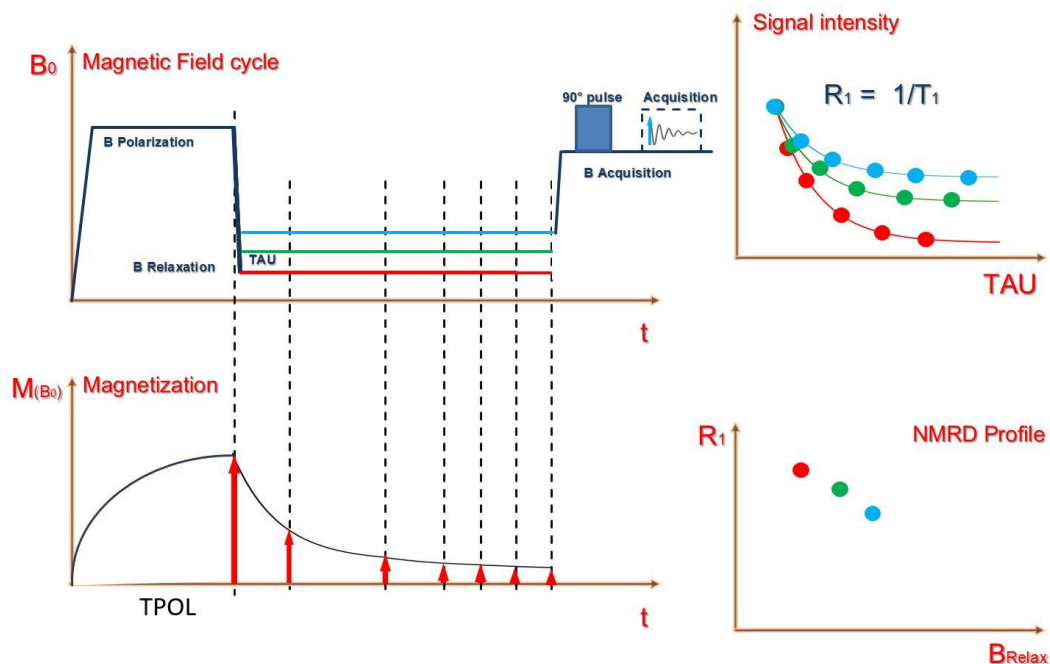


Figure 3.24 : Séquence PP permettant de mesurer R_1 ($10 \text{ kHz} < \nu < 12 \text{ MHz}$)

La séquence NP est légèrement différente puisque l'on se place directement dans le champ de relaxation, sans polarisation au préalable (figure 3.25). Puis, de la même manière que pour la séquence PP, on acquiert le signal pour différentes valeurs de τ afin de déterminer T_1 . En faisant varier le champ de relaxation, il est possible de compléter les mesures de R_1 précédentes afin d'obtenir un profil de relaxation appelé courbe de dispersion. Contrairement à la séquence NP, l'aimantation croît avec la valeur de τ pour la séquence PP car on part d'une aimantation pour un champ nul pour aller vers une aimantation correspondant au champ de relaxation compris entre 12 MHz et 30 MHz.

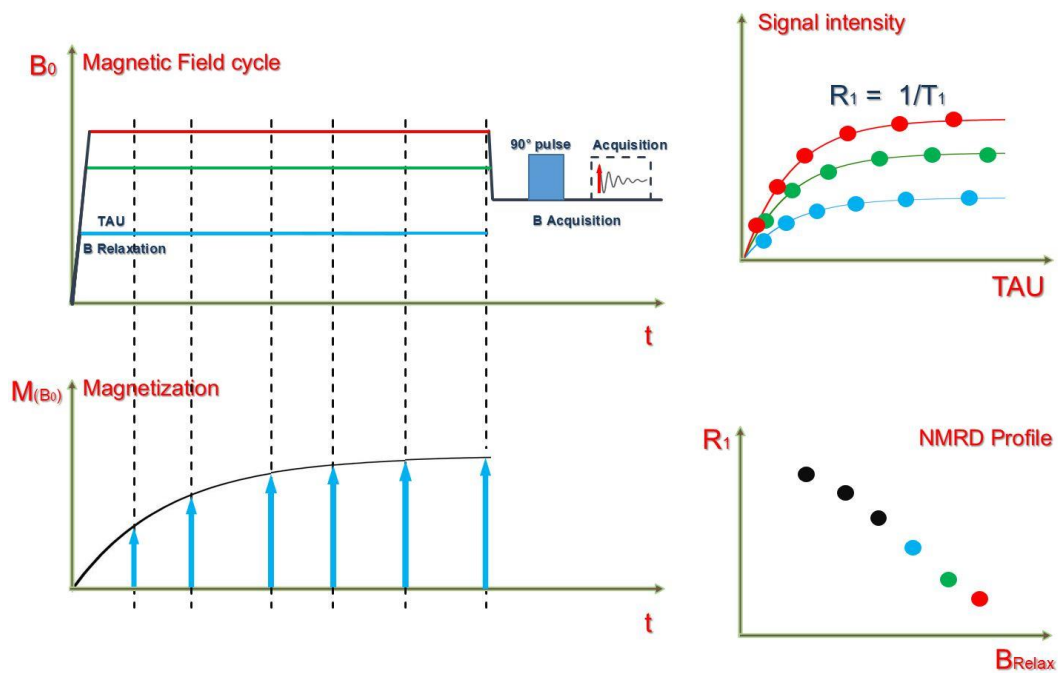


Figure 3.25 : Séquence NP permettant de mesurer R_1 ($12 \text{ MHz} < \nu < 30 \text{ MHz}$)

Nous nous appuyerons sur ces différentes techniques pour apporter des réponses aux questions posées dans le cadre de cette thèse. Les courbes de dispersion seront mesurées grâce au relaxomètre à champ cyclé entre 10 kHz et 30 MHz (^1H) pour sonder les mouvements moléculaires à différentes échelles d'observation. Par ailleurs, l'échange inter-porosité dans la faujasite sera caractérisé avec les cartes de corrélation 2D $T_2 - T_2$.

e. Exploitation des courbes d'aimantation

Nous avons vu que pour déterminer T_1 et T_2 , il faut mesurer l'aimantation en fonction du temps. Dans le cas de T_2 , c'est une décroissance de l'aimantation tandis que c'est un retour au maximum pour T_1 . Ces courbes d'aimantation doivent ensuite être traitées pour déterminer les temps de relaxation. Les équations de Bloch ont montré que les courbes d'aimantation suivent une loi exponentielle quand il n'y a qu'une seule population de spins. Mais en réalité, il peut y avoir plusieurs populations et donc plusieurs T_1 ou T_2 contenus dans la distribution $s(T)$. Dans le cas de la relaxation longitudinale, l'aimantation en fonction du temps s'exprime alors sous forme d'une équation intégrale de Fredholm du 1^{er} type :

$$M(\tau) = M_0 \int s(T_1)(1 - e^{-\tau/T_1})dT_1 \quad (3.24)$$

Cette expression est très proche d'une transformation de Laplace. Pour exprimer l'aimantation sous la forme d'une vraie transformée de Laplace, il faut considérer la vitesse de relaxation et non le temps de relaxation :

$$M(\tau) = M_0 \int s(R_1)(1 - 2e^{-R_1\tau})dR_1 \quad (3.25)$$

Le but est d'obtenir la solution $s(T_1)$ de l'équation 3.24 en réalisant la Transformation de Laplace Inverse (TLI), par analogie avec la Transformée de Fourier. Cependant, contrairement à cette dernière dont les opérations directe et inverse sont symétriques, le Transformée de Laplace n'a pas cette propriété et c'est donc un calcul mathématique très complexe. Il est néanmoins possible d'obtenir une estimation de la distribution du temps de relaxation $s(T_1)$ en calculant une approximation des solutions de l'équation intégrale de Fredholm du 1^{er} type [17].

La méthode employée pour réaliser l'opération de TLI utilise un algorithme décrit par Venkataramanan *et al.* [18]. Pour résumer de façon simpliste, cela consiste dans un premier temps à compresser la matrice de données pour réduire le temps de calcul. Puis, la méthode BRD [19] est utilisée pour transformer le problème d'optimisation sous contrainte en un problème d'optimisation sans contrainte. La troisième étape est la minimisation de la fonction erreur et la détermination du paramètre de parcimonie α qui est un terme de régularisation. Enfin, la fonction optimisée est calculée en utilisant la valeur optimale de α .

Pour effectuer cette opération, nous utilisons des scripts *Matlab* initialement écrits par Jean-Pierre Korb et adaptés à nos systèmes. À partir de la courbe d'aimantation expérimentale, le programme calcule la distribution de T_1 ou T_2 et nous fournit un ajustement théorique de l'aimantation (figure 3.26). Lorsque l'ajustement (en rouge) concorde avec les mesures expérimentales (en bleu), on peut considérer que la distribution du temps de relaxation obtenue (T_2 en l'occurrence, figure 3.26.b) est exploitable.

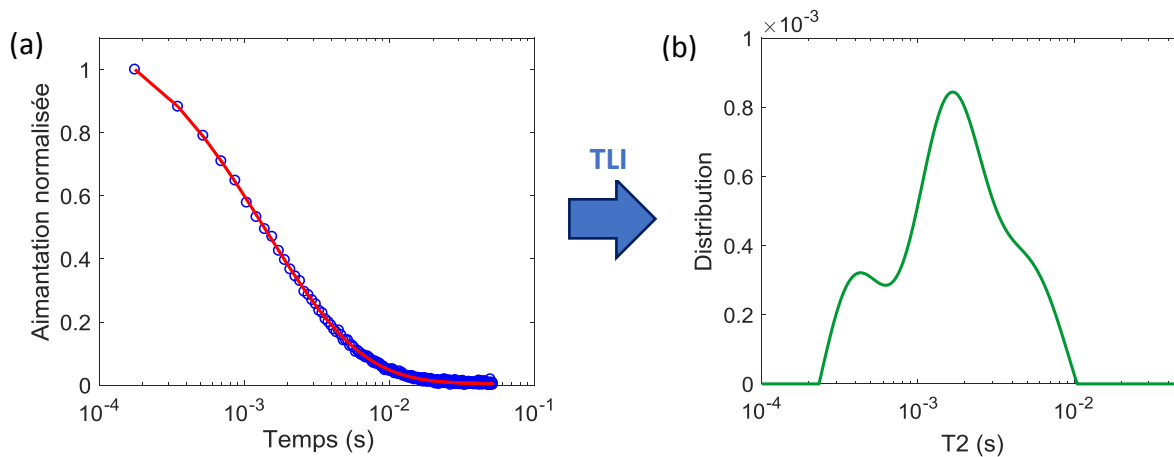


Figure 3.26 : Courbe d'aimantation en fonction du temps (a) et distribution de T_2 obtenue par TLI (b)

Un élément clé de la qualité de la TLI est le choix du paramètre de parcimonie α calculé par régularisation de Tikhonov. Cette méthode est proche de la méthode des moindres carrés à la différence près qu'on introduit un terme de régularisation dans la minimisation. Cela a pour but de déterminer une somme d'exponentielles avec le moins d'exponentielles possible. Le paramètre α va directement influencer sur la largeur des pics obtenus. Plus α est petit, plus les pics sont affinés ce qui permet de séparer deux pics très proches l'un de l'autre. Un α trop grand peut conduire à une mauvaise interprétation si deux populations présentent des T_2 similaires. On observerait un seul pic alors qu'il y en a deux ou plus en réalité, il y a sur-régulation (figure 3.27.a). À l'inverse, utiliser un α trop petit peut apporter des pics inexistants, on est en sous-régulation (figure 3.27.b). C'est pourquoi le choix de ce paramètre α sera déterminant dans l'interprétation des résultats obtenus.

Il est intéressant de constater que pour les deux cas illustrés sur la figure 3.27, la distribution de T_2 présente trois temps de relaxation préférentiels. Ils sont clairement mis en évidence par des pics fins lorsque la valeur de α est faible, mais même si α est grand et qu'il y a sur-régulation, on retrouve des bosses dans la distribution aux mêmes valeurs de temps.

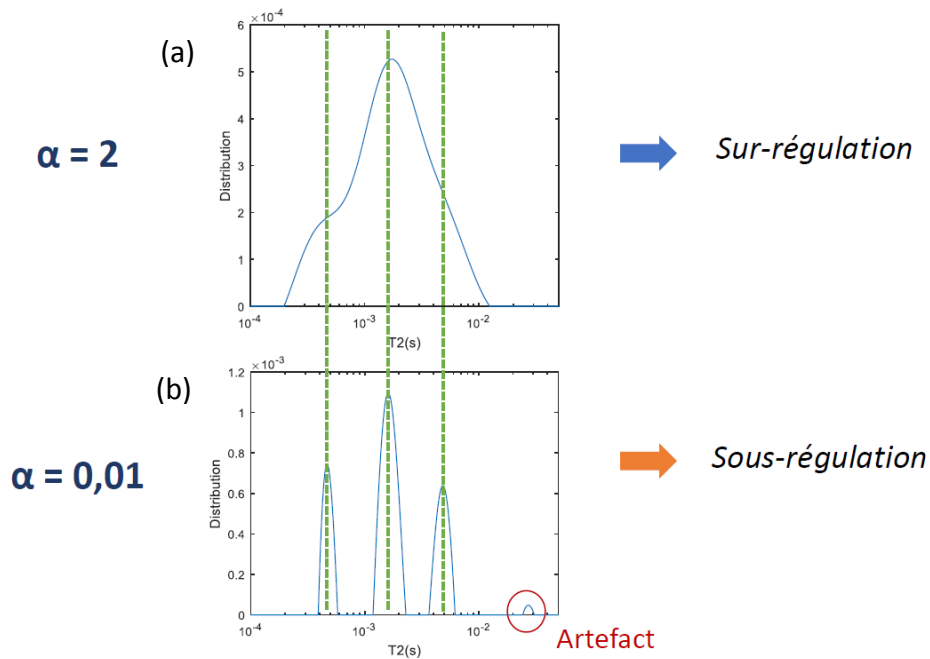


Figure 3.27 : Distributions de T_2 obtenues par TLI pour deux valeurs de α

Une façon d'estimer la valeur de α optimale est de calculer l'erreur en fonction de la valeur de α appliquée (figure 3.28). Quand α est très petit, l'erreur est très faible mais on est en situation de sous-régulation, et quand α est grand, l'erreur calculée devient trop importante. Il faut se placer juste avant l'augmentation de α pour être dans les conditions optimales, c'est-à-dire environ 0,1 dans le cas ci-dessous.

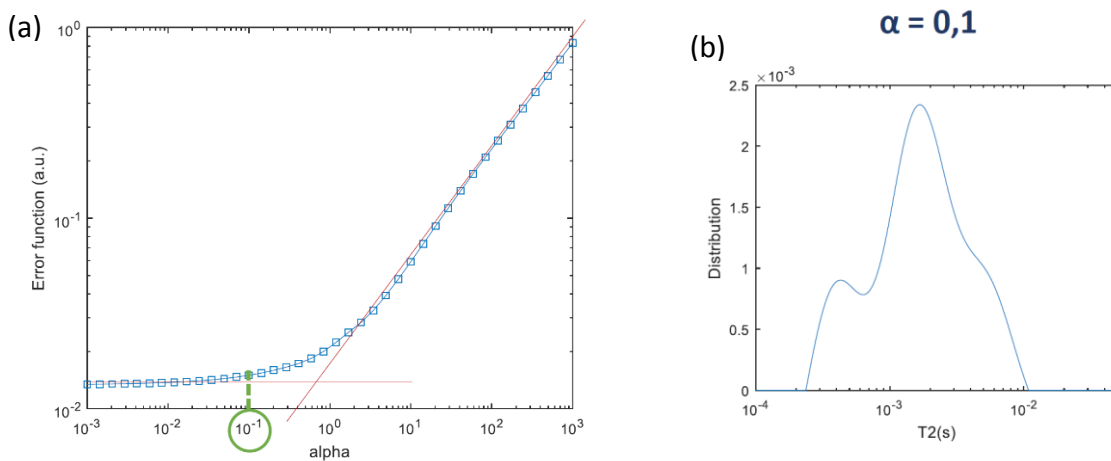


Figure 3.28 : Calcul de la fonction erreur en fonction de α (a) et distribution de T_2 pour la valeur de α optimale (b)

Il existe d'autres méthodes permettant d'effectuer l'opération inverse de la Transformée de Laplace pour déterminer la distribution des temps de relaxation. Cependant, la méthode de maximum d'entropie est moins rapide et la décomposition en fonctions orthogonales est

moins rigoureuse mathématiquement [20]. Une autre méthode appelée *Anahess* est basée sur un algorithme de Gauss-Newton [21]. Les inconvénients de la méthode utilisée sont la limitation par le rapport signal sur bruit de l'expérience et la faiblesse du critère de sélection du paramètre α . Ce programme présente donc des avantages car il permet d'obtenir rapidement la distribution des temps de relaxation. Néanmoins, quelques problèmes peuvent être rencontrés lors de son utilisation. Le manque de données aux temps courts provoque l'apparition d'artefacts parfois difficiles à distinguer de signaux réels. De plus, les cartes de corrélation 2D ne sont parfois pas symétriques et les taches principales censées être sur la diagonale peuvent subir un léger décalage. Nous verrons dans le chapitre 4 les limitations du programme de TLI. Pour contrer ces difficultés, il peut être judicieux d'opter pour une méthode simplifiée d'exploitation des courbes d'aimantation grâce à un ajustement par une simple somme d'exponentielles :

$$M_z(t) = A_0 + \sum_{i=1}^n B_n \cdot e^{\frac{-t}{T_n}} \quad (3.26)$$

En estimant l'erreur entre valeurs expérimentales et calculées, il est simple de déterminer le nombre de populations ainsi que leurs poids (B_n) :

$$err = \left| \frac{Y_i^{exp} - Y_i^{calc}}{N_p} \right| \quad (3.27)$$

Avec : Y_i^{exp} : M_z expérimental

Y_i^{calc} : M_z calculé

N_p : nombre de points (τ)

L'exploitation des courbes d'aimantation est un élément très important qui conditionne l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus. Selon le cas étudié et les difficultés rencontrées, l'une ou l'autre des deux méthodes présentées ci-dessus sera utilisée pour traiter les données expérimentales.

f. Relaxation RMN pour l'étude de la dynamique dans les zéolithes et autres matériaux poreux

Comme nous l'avons décrit précédemment, certains noyaux possèdent la propriété de « résonner » en présence d'un champ magnétique. L'étude des temps de relaxation, qui décrivent un retour à l'équilibre après une perturbation, apportent des informations sur la dynamique des molécules qui portent les spins des protons ou éventuellement d'autres noyaux. Comme mentionné en conclusion du premier chapitre, il y a très peu d'études qui

utilisent la relaxométrie RMN pour la dynamique dans les zéolithes. En revanche, on trouve des investigations sur d'autres matériaux poreux, notamment la MCM-41 [22]. Dans ce papier, les auteurs s'intéressent à la relaxation des protons du cyclohexane et du cyclopentane confinés dans la MCM-41. Les temps de relaxation T_1 et T_2 sont mesurés à 400 MHz de 150 K à 300 K pour le cyclohexane et le cyclopentane en phase bulk et à différents taux de remplissage de la MCM-41. La dépendance en température du temps de relaxation T_1 des échantillons confinés est très différente de la phase bulk ce qui indique que les mécanismes de relaxation, qui sont induits par les différents mouvements moléculaires, ne sont pas les mêmes pour une molécule libre que pour une molécule confinée. L'hypothèse émise est que l'on peut distinguer deux types de proton. D'une part, certaines molécules sont dans la couche de surface et leur réorientation est induite par les déplacements translationnels le long de la surface incurvée des pores. D'autre part, les protons portés par les molécules situées au centre des pores ont plus de liberté et se comportent comme une espèce en phase bulk. Pour les deux systèmes (cyclohexane et cyclopentane), T_1 et T_2 augmentent avec le degré de saturation des pores ce qui suggère une réduction de la contribution de la relaxation de surface, dans l'hypothèse où les liquides confinés forment une couche de surface avant de remplir le centre des pores. D'une façon générale, la littérature a montré que le cyclohexane confiné dans des matériaux mésoporeux comme un gel de silice ou un verre poreux se comporte comme un système à deux phases avec une phase cristalline au centre des pores et une phase mobile dans la couche de surface [23]–[25].

Par ailleurs, les seules études qui utilisent la relaxométrie à champ cyclé pour s'intéresser à la dynamique dans les zéolithes portent sur l'eau dans la ZSM-5 [26], [27]. Comme la MCM-41, la ZSM-5 est constituée de chaînes de pores, mais ils sont plus petits avec un diamètre d'environ 5 Å [28]. Les vitesses de relaxation du proton et du deutérium sont mesurées entre 10 kHz et 30 MHz (fréquence ^1H) à différentes températures. Deux formes de la zéolithe ZSM-5 ont été testées, la forme ammonium ($\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$) et la forme protonée (H-ZSM-5). Il ressort de cette étude que le contre-ion peut influencer non seulement sur la diffusion translationnelle de l'eau dans les pores, mais aussi sur l'hydratation. Les courbes de R_1 mesurées en fonction de la fréquence ont été ajustées par le modèle théorique des trois sites introduit par *Hsu et al.* [27]. Dans cette théorie, on considère que l'eau est confinée dans deux tailles de pores de 0,5 nm et 4,3 nm ainsi qu'à la surface des macropores (> 50 nm), et qu'il n'y a pas d'échange moléculaire entre ces trois sites. Dans ce cas, l'ajustement des courbes expérimentales par ce modèle est de bonne qualité, les trois temps de corrélation déterminés par le modèle correspondant chacun à un mode de pores, c'est-à-dire un des trois sites. De plus, les mesures BET ainsi que les images par microscopie confirment la présence de différentes tailles de pores.

La dynamique de l'eau sera également étudiée dans cette thèse mais c'est initialement le cyclohexane que nous avons choisi comme molécule sonde. De plus, le modèle des trois sites est inadapté pour nos travaux car il faut considérer un échange moléculaire entre les sites d'adsorption, l'un des objectifs étant de prouver cet échange. Bien qu'il n'y ait pas encore de références utilisant la relaxométrie RMN à champ cyclé, on peut citer *Lechert et al.* qui ont étudié les mouvements moléculaires de différents hydrocarbures dans une zéolithe de type faujasite [29]. Les temps de relaxation T_1 et T_2 du proton ont été mesurés à champ fixe (60 MHz). Les résultats concernant les alcanes montrent une augmentation des temps de relaxation avec la longueur de la chaîne de la molécule mais ils ne dépendent pas du ratio Si/Al ce qui suggère une interaction hydrophobe importante pour ces espèces. Les conclusions sur le benzène diffèrent dans le sens où la mobilité diminue lorsque la zéolithe est faiblement désaluminée (donc lorsqu'elle présente un faible rapport Si/Al). Ceci pourrait être dû au fait que le nombre de sites acides augmente.

Ces études sont intéressantes car elles montrent différents comportements en fonction du taux de remplissage des pores ainsi que selon les molécules observées mais elles ne permettent pas de décrire les processus dynamiques à l'origine de la diffusion moléculaire. Grâce à la relaxométrie RMN et plus particulièrement aux mesures expérimentales présentées dans ce chapitre, le transport du cyclohexane dans la faujasite sera investigué. D'une part, les expériences 2D $T_2 - T_2$ permettront d'explorer l'échange inter-porosité. Et d'autre part, les profils de dispersion apporteront des réponses quant à la dynamique des molécules à l'interface micropores/mésopores des zéolithes.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] Adem Z, Guenneau F, Springuel-Huet MA, Gédéon A, Iapichella J, Cacciaguerra T, Galarneau A, "Diffusion properties of hexane in pseudomorphic MCM-41 mesoporous silicas explored by pulsed field gradient NMR," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 25, pp. 13749–13759, 2012.
- [2] Galarneau A, Guenneau F, Gedeon A, Mereib D, Rodriguez J, Fajula F, Coasne B, "Probing interconnectivity in hierarchical microporous/mesoporous materials using adsorption and nuclear magnetic resonance diffusion," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 3, pp. 1562–1569, 2016.
- [3] L. Greenspan, "Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions," *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, vol. 81, no. 1. pp. 89–96, 1976.
- [4] H. Schmidt-Böcking, L. Schmidt, H. J. Lüdde, W. Trageser, A. Templeton, and T. Sauer, "The Stern-Gerlach experiment revisited," *Eur. Phys. J. H*, vol. 41, pp. 327–364, 2016.
- [5] F. Bloch, "Nuclear Induction," *Phys. Rev.*, vol. 70, no. 7–8, pp. 460–474, 1946.
- [6] E. Steiner, "Relaxométrie du proton pour l'étude de fluides à l'intérieur de milieu poreux," Université Henri Poincaré - Nancy I, Thèse de Doctorat, 2011.
- [7] M. H. Levitt, *Spin dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. Wiley, 2009.
- [8] I. Solomon, "Relaxation Processes in a System of Two Spins," *Phys. Rev.*, vol. 99, no. 2, pp. 559–565, 1955.
- [9] A. Abragam, *Les principes du magnétisme nucléaire*. PUF, 1961.
- [10] R. Kimmich, "Spin-Lattice Relaxation," in *NMR, Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, Springer Berlin Heidelberg, 1997, pp. 102–115.
- [11] H. Y. Carr and E. M. Purcell, "Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments," *Phys. Rev.*, vol. 94, no. 3, pp. 630–638, 1954.
- [12] S. Meiboom and D. Gill, "Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 29, no. 8, pp. 688–691, 1958.
- [13] I. Shikhov, "Integration of Micro-CT and NMR-based Techniques for Reservoir Rock Characterization," University of New South Wales, 2015.
- [14] C. Rondeau-Mouro, R. Kovrlija, E. Van Steenberge, and S. Moussaoui, "Two dimensional IR-FID-CPMG acquisition and adaptation of a maximum entropy reconstruction," *J. Magn. Reson.*, vol. 265, pp. 16–24, Apr. 2016.
- [15] J.-H. Lee, C. Labadie, C. S. Springer, and G. S. Harbison, "Two-dimensional Inverse Laplace Transform NMR: Altered Relaxation Times Allow Detection of Exchange Correlation," 1993.
- [16] M. N. d'Eurydice, E. T. Montrazi, C. A. Fortulan, and T. J. Bonagamba, "T2-Filtered T2 – T2 Exchange NMR," *J. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 20, p. 204201, 2016.
- [17] E. J. Fordham, L. Venkataramanan, J. Mitchell, and A. Valori, "What are, and what are not, Inverse Laplace Transforms," pp. 1–8, 2017.
- [18] L. Venkataramanan, Y. Q. Song, and M. D. Hürlimann, "Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions," *IEEE Trans. Signal Process.*, vol. 50, no. 5, pp. 1017–1026, 2002.
- [19] J. P. Butler, J. A. Reeds, and S. V. Dawson, "Estimating Solutions of First Kind Integral Equations with Nonnegative Constraints and Optimal Smoothing," *SIAM J. Numer. Anal.*, vol. 18, pp. 381–397, 1981.
- [20] L. Benamsili, "Identification par RMN des saturations et de la dynamique des hydrocarbures dans des roches pétrolières," Ecole Polytechnique, Thèse de Doctorat, 2014.
- [21] Å. Ukkelberg, G. H. Sørland, E. W. Hansen, and H. C. Widerøe, "Anahess, a new second order sum of exponential fit algorithm, compared to the Tikhonov regularization approach, with NMR applications," 2010.

- [22] D. W. Aksnes, K. Førland, and M. Stöcker, "1H NMR relaxation and diffusion studies of cyclohexane and cyclopentane confined in MCM-41," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 77, no. 1, pp. 79–87, 2005.
- [23] S. Stapf, R. Kimmich, and T. Zavada, "Dynamics of plastic and liquid cyclohexane in bulk and in porous glasses studied by NMR methods," *Appl. Magn. Reson.*, vol. 12, no. 2–3, pp. 199–212, 1997.
- [24] H. F. Booth and J. H. Strange, "Organic nanocrystals: an NMR study of cyclohexane in porous silica," *Mol. Phys.*, vol. 93, no. 2, pp. 263–269, 1998.
- [25] D. W. Aksnes, L. Gjerdåker, and L. Kimtys, "Dynamic NMR investigation of plastic crystals in bulk and confined in porous materials," *Appl. Magn. Reson.*, vol. 18, no. 2, pp. 255–266, 2000.
- [26] Y. Huang, "Analysis of NMR Spin-lattice Relaxation Dispersion on Complex Systems," Umea University, Thèse de Master, 2015.
- [27] C. Hsu, Y. Chen, B. S. Rana, R. Kumar, A. K. Sinha, and D. W. Hwang, "Dynamics of Water in Hierarchical Mesoporous H-ZSM 5 by Fast Field-Cycling NMR Relaxometry," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 20481–20487, 2014.
- [28] W. Widayat and A. N. Annisa, "Synthesis and Characterization of ZSM-5 Catalyst at Different Temperatures," in *2nd Materials Research Society of Indonesia Meeting, 2017*, vol. 214, no. 1.
- [29] D. Barthomeuf, E. G. Derouane, and W. Hölderich, *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*. 1990.

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DE L'ÉCHANGE MOLECULAIRE INTER-POROSITE DANS LA FAUJASITE MULTI-ÉCHELLE

Le transport moléculaire serait amélioré grâce à la création de mésopores dans les grains de zéolithe. L'échange moléculaire inter-porosité (mésopores/micropores) conditionne donc l'accessibilité aux sites actifs de la zéolithe. La caractérisation de l'interconnectivité des pores peut ainsi être atteinte via la détection de cet échange. Pour cela, nous avons vu précédemment que la technique de corrélation $T_2 - T_2$ est très intéressante pour prouver l'existence d'un échange moléculaire entre deux compartiments et le caractériser. Nous l'utiliserons donc pour tenter d'observer l'échange inter-porosité du cyclohexane au sein de la faujasite CBV 712. L'objectif est de mettre en évidence la diffusion moléculaire entre les mésopores créés par désalumination, et les micropores du réseau zéolitique. Afin d'utiliser cette technique avec des paramètres expérimentaux optimaux (température, taux de remplissage), il est nécessaire de réaliser préalablement des mesures des temps de relaxation à une dimension. Nous nous intéresserons à l'influence du taux de remplissage et de la température sur la relaxation avant de réaliser des tests d'échange grâce à la séquence $T_2 - t_{stock} - T_2$.

Enfin, l'un des objectifs de ce travail est de mettre en place une méthode avec des critères simples pour caractériser l'interconnectivité dans les catalyseurs pour le craquage. Dans le contexte industriel de cette étude, il serait en effet bénéfique d'avoir un test, idéalement facile à réaliser et rapide, permettant de prouver ou non l'échange moléculaire inter-porosité au sein de zéolithes hiérarchisées pour la catalyse hétérogène. Nous explorerons une piste, consistant à évaluer la vitesse d'échange dans un système bimodal à partir du modèle d'échange rapide, dans le but de développer un outil permettant d'atteindre cet objectif.

Table des matières

1.	Effet du taux de remplissage des pores sur T_2	132
a.	Temps de relaxation du cyclohexane dans la CBV 712.....	132
b.	Spectroscopie RME	134
i.	Principe et protocole	134
ii.	Spectres RME des faujasites	135
2.	Effet de la température sur T_2 et tests 2D $T_2 - T_2$	139
a.	Effet de la température sur T_2	139
i.	Saturation complète.....	140
ii.	Remplissage partiel	145
iii.	Transformation de phase du cyclohexane	148
iv.	Diagrammes d'Arrhenius	152
b.	Cartes 2D $T_2 - T_2$ du cyclohexane dans la CBV 712.....	154
c.	Études complémentaires : cas du dodécane et de l'eau	158
i.	Dodécane	159
ii.	Eau	162
3.	Test d'évaluation de l'échange.....	165
a.	Théorie de l'échange rapide.....	165
b.	Application au cyclohexane dans la CBV 712	168
4.	Conclusions.....	170
	Annexe A : Mesures RME.....	172
	Annexe B : Courbe de calibration de la température du minispec.....	173
	Bibliographie du chapitre 4.....	174

1. Effet du taux de remplissage des pores sur T_2

a. Temps de relaxation du cyclohexane dans la CBV 712

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les échantillons préparés (cyclohexane dans la CBV 712) couvrent toute la gamme de remplissage des deux modes de pores (micropores et mésopores). Pour les huit échantillons, les temps de relaxation longitudinale T_1 et transversale T_2 ont été mesurés à l'aide du minispec à une fréquence de Larmor ^1H fixe de 20 MHz et à 25 °C. Les séquences impulsionnelles utilisées sont celles présentées précédemment, c'est-à-dire inversion – récupération pour la mesure de T_1 et *CPMG* pour T_2 . La séquence inversion – récupération est utilisée avec 64 valeurs de τ (temps d'évolution après le pulse 180°) logarithmiquement espacées. On fait varier le temps τ de 200 μs à quelques secondes ou moins d'une seconde selon l'échantillon, l'idéal étant d'appliquer un τ maximal de l'ordre de cinq fois T_1 de façon à revenir à l'état d'équilibre avec certitude. Concernant la séquence *CPMG*, l'amplitude des échos est mesurée toutes les 180 μs et, comme pour T_1 , elle est mesurée jusqu'à cinq fois le temps de relaxation T_2 pour s'assurer que la relaxation transversale des spins est complète. Les courbes d'aimantation mesurées sont exploitées avec le programme permettant de réaliser la TLI afin d'obtenir les distributions des temps de relaxation (figure 4.1).

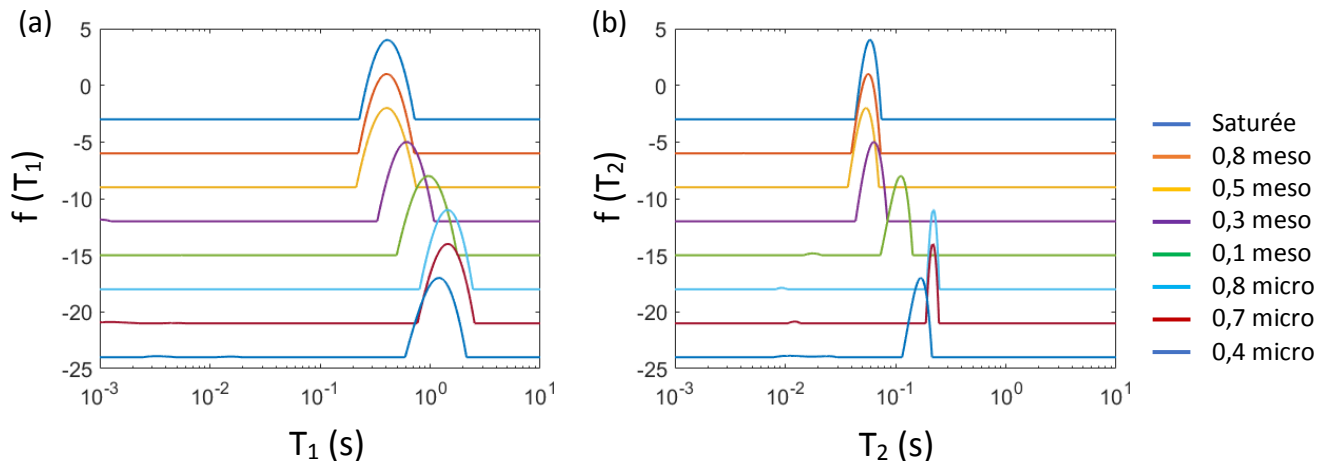


Figure 4.1 : Distributions de T_1 (a) et T_2 (b) du cyclohexane pour huit taux de remplissage de la CBV 712. Les courbes d'aimantation sont mesurées par CPMG à 25 °C

Les deux figures ci-dessus montrent que pour un taux de remplissage donné, le temps de relaxation longitudinale est environ dix fois supérieur au temps de relaxation transversale. Le T_1 est compris entre 400 ms et 1,4 s tandis que T_2 varie de 50 ms à 220 ms selon la quantité de cyclohexane adsorbé. Il est bien connu que les liquides confinés présentent des temps de

relaxation plus courts que les liquides bulk et que le confinement a plus d'influence sur le T_2 qui est logiquement plus court que T_1 [1].

De plus, on observe la présence d'un seul temps de relaxation quel que soit le taux de remplissage, et ceci est valable pour T_1 et T_2 . Il est logique d'observer un temps de relaxation unique lorsque seule la microporosité est occupée par les molécules de cyclohexane car elles présentent toutes le même environnement. Cependant, il pourrait y avoir deux temps de relaxation distincts dans les cas où les deux tailles de porosité contiennent du cyclohexane. Le fait qu'il y ait un seul T_1 et un seul T_2 même lorsqu'il y a plusieurs populations de spins (l'une dans les micropores et l'autre dans les mésopores) indique un échange moléculaire rapide, à l'échelle de la RMN, entre les compartiments ce qui pondère la valeur des temps de relaxation. À température ambiante, il est donc impossible de mettre en évidence un échange moléculaire entre les porosités de la faujasite CBV 712 car celui-ci est trop rapide. Une façon de ralentir les mouvements moléculaires et ainsi de pouvoir éventuellement observer l'échange est de diminuer la température (cf. 2.a).

Notons également que les temps de relaxation T_1 et T_2 augmentent légèrement lorsque le taux de remplissage des micropores augmente, puis ils diminuent clairement lorsque l'on commence à occuper la mésoporosité. Cela est plus facilement visible sur les graphes de la figure 4.2 où les vitesses de relaxation ($R_{1,2} = 1/T_{1,2}$) sont représentées en fonction du nombre de molécules de cyclohexane adsorbées dans la CBV 712. Le temps de relaxation choisi pour calculer la vitesse de relaxation correspondante est le maximum du pic de la distribution. Les courbes ci-dessous montrent trois régimes. Le premier concerne la relaxation dans les micropores qui subit une légère diminution quand le taux de remplissage des micropores augmente. Puis, on observe une forte augmentation des vitesses de relaxation lorsque l'on commence à remplir la mésoporosité, c'est le deuxième régime. Enfin, le troisième régime présente un palier en R_1 et une légère diminution en R_2 à partir de 50 % de mésopores occupés.

L'augmentation de la vitesse de relaxation dans les mésopores par rapport aux micropores est étonnante car en théorie, le temps de relaxation T_2 d'une espèce est proportionnel à la taille du pore dans lequel elle se trouve. L'autre paramètre qui peut jouer sur la valeur de T_2 est la relaxivité qui dépend notamment de la quantité d'espèces paramagnétiques. Celles-ci accélèrent fortement les processus de relaxation et pourraient expliquer un T_2 plus court dans les mésopores s'il y a une hétérogénéité dans leur répartition.

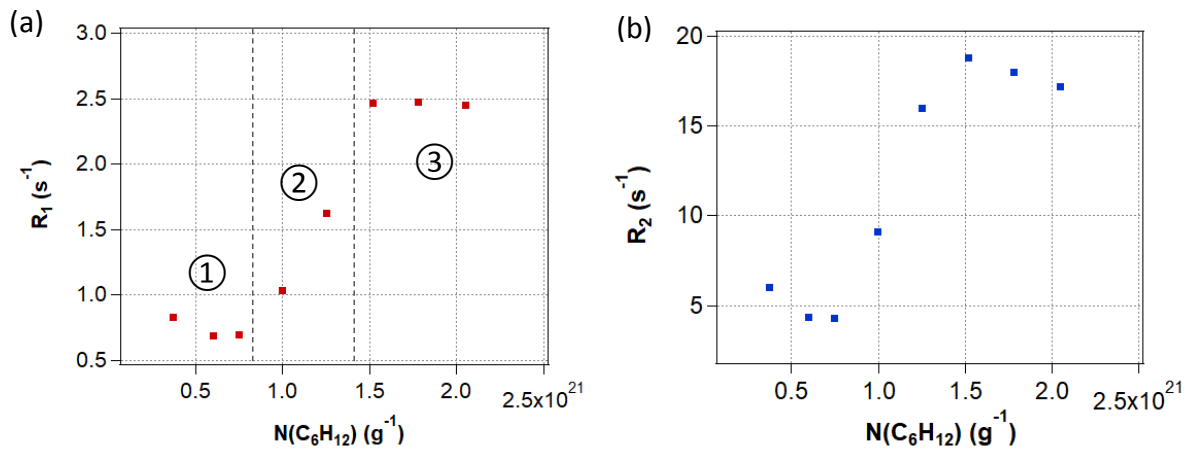


Figure 4.2 : Vitesses de relaxation R_1 (a) et R_2 (b) en fonction du nombre de molécules de cyclohexane adsorbées dans la CBV 712

Les temps de relaxation sont donc plus courts dans les mésopores que dans les micropores. Or, nous avons vu que T_2 est inversement proportionnel à la relaxivité des pores, donc celle-ci serait plus importante dans les mésopores que dans les micropores. Afin d'expliquer l'évolution des temps de relaxation en fonction du degré de remplissage des pores, il faut déterminer si la CBV 712 contient des éléments paramagnétiques qui perturbent les temps de relaxation. Pour la détection d'éventuelles sources paramagnétiques, une technique de caractérisation bien adaptée est la résonance paramagnétique électronique.

b. Spectroscopie RME

i. Principe et protocole

La résonance magnétique électronique (RME) est une méthode de caractérisation basée sur le même principe que la RMN à la différence que ce ne sont pas les noyaux qui sont impliqués mais les électrons. En particulier, ce sont les électrons non appariés qui émettent un rayonnement sous forme d'ondes électromagnétiques lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Comme en RMN, c'est l'effet Zeeman qui est à la base du principe de résonance de spin électronique. L'action d'un champ magnétique extérieur provoque la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du spin. On retrouve $(2S + 1)$ états chacun affectés d'un nombre quantique de spin m_S ($m_S = -S, -S + 1, -S + 2, \dots, S$). La différence d'énergie entre l'état le plus haut et le plus bas est : $\Delta E = g_e \mu_B B_0$.

Avec : g_e : facteur de Landé

μ_B : magnéton de Bohr

B_0 : champ magnétique

La séparation des niveaux d'énergie est donc proportionnelle à l'intensité du champ magnétique comme en spectroscopie RMN. La recherche de la résonance peut se faire en fixant le champ magnétique et en faisant varier la fréquence de l'onde électromagnétique ν , ou bien en fixant ν pour mesurer l'intensité du signal en fonction du champ magnétique. C'est cette seconde méthode que nous utilisons pour acquérir les spectres RME en fonction de la force de B_0 (on parle de bande X). La position d'un pic se lit en gauss ou en millitesla sur le spectre mais peut aussi s'exprimer en g car seul le g est propre à chaque molécule. La valeur de g peut se déduire à partir d'un spectre grâce à la relation suivante :

$$g = \frac{h\nu}{B_0\mu_B} \quad (4.1)$$

Le facteur g en RME peut s'apparenter au déplacement chimique en RMN. La RME permet de détecter toute sorte d'espèce paramagnétique comme les métaux de transition ou les espèces chimiques radicalaires. Pour un électron libre, g est égal à 2,0023. La valeur de g augmente notamment lorsque des atomes lourds sont au voisinage de l'électron non apparié ce qui permet de distinguer les signaux des différentes espèces.

L'appareil utilisé pour réaliser les spectres RME est un *JES-FA300 JEOL* que l'on utilise en bande X à 9128 MHz. L'échantillon est placé dans un tube RME en quartz suprasil® d'un diamètre extérieur de 5 mm. Les mesures sont faites sur deux échantillons de la CBV 712, l'un est pris tel quel dans le pot (sans traitement thermique) et l'autre a subi un traitement thermique identique à celui appliqué avant les isothermes d'adsorption et la préparation des échantillons (pompage à température ambiante puis chauffage jusqu'à 450 °C).

ii. Spectres RME des faujasites

Les spectres des figures 4.3 et 4.4 concernent un échantillon de la faujasite CBV 712 non traitée. À température ambiante, on observe deux signaux caractéristiques des ions Fe^{3+} . En effet, on détecte l'espèce Fe^{3+} en site rhomboédrique à $g = 4,3$ (150 mT) et en site octaédrique grâce au large signal à $g = 2,0$ (signal compris entre 200 et 500 mT). Des mesures complémentaires en température, réalisées par Hervé Vezin au laboratoire LASIR à Lille, disponibles en annexe ont montré que la raie à $g = 2,0$ est légèrement ferromagnétique ce qui indique la présence de clusters superparamagnétiques. Cela apparaît lorsque plusieurs spins se regroupent pour former un ensemble de taille nanométrique qui agit alors comme un spin « géant » sous l'action d'un champ magnétique. De plus, le faible signal à $g = 2,1$ (315 mT) est dû à la présence de défauts et/ou de radicaux organiques, c'est-à-dire des atomes d'oxygène avec des électrons non appariés. La quantité d'espèces concernées pour un signal est

proportionnelle à l'intensité du pic correspondant donc les éléments paramagnétiques majoritaires sont les ions Fe^{3+} .

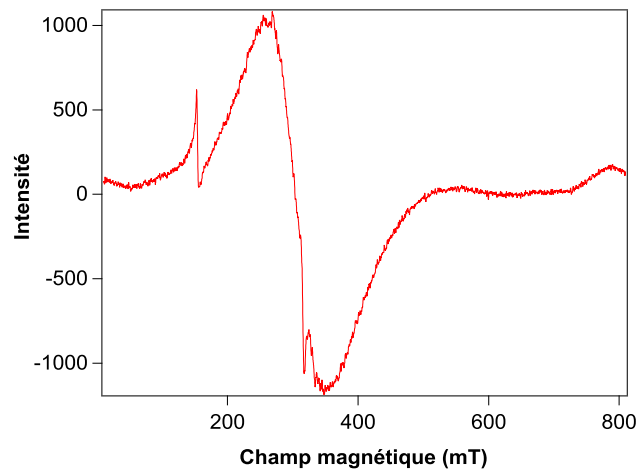


Figure 4.3 : Spectre RME de la CBV 712 non traitée mesuré à 25 °C

En mesurant le spectre RME de la CBV 712 à basse température il est possible d'obtenir des informations supplémentaires. On retrouve les signaux attribués au fer ($g = 4,3$ et $g = 2,0$) ainsi que celui qui correspond aux défauts organiques ($g = 2,1$), mais il y a en plus des pics très fins à haut champ qui sont caractéristiques de la présence d'oxygène libre. Comme cet échantillon n'a pas été dégazé, il peut contenir des traces de dioxygène donc les molécules de dioxygène adsorbées à la surface des pores de la zéolithe pourraient être responsables des signaux au-delà de 500 mT. Afin de vérifier cette hypothèse, les spectres RME ont été mesurés après traitement thermique de la CBV 712 (figures 4.5 et 4.6). Les deux spectres mesurés à 25 °C sont très similaires donc le traitement thermique ne semble pas jouer sur la présence des ions Fe^{3+} et des autres éléments paramagnétiques dans la CBV 712. Néanmoins, l'expérience à 77 K démontre l'efficacité du traitement thermique pour éliminer le dioxygène puisque les pics fins qui apparaissaient entre 500 et 800 mT ont disparu.

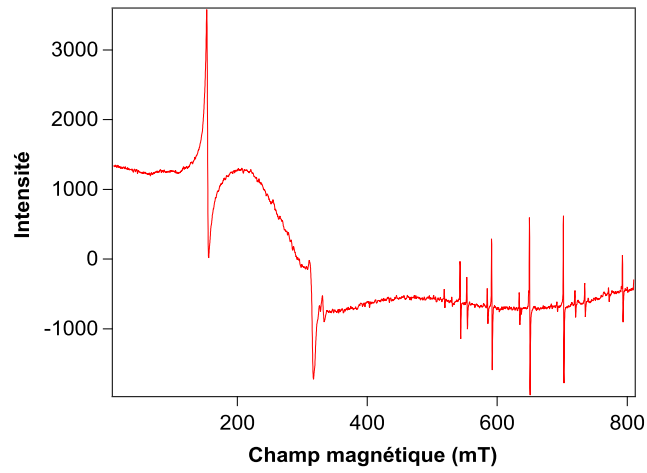


Figure 4.4 : Spectre RME de la CBV 712 non traitée mesuré à 77 K

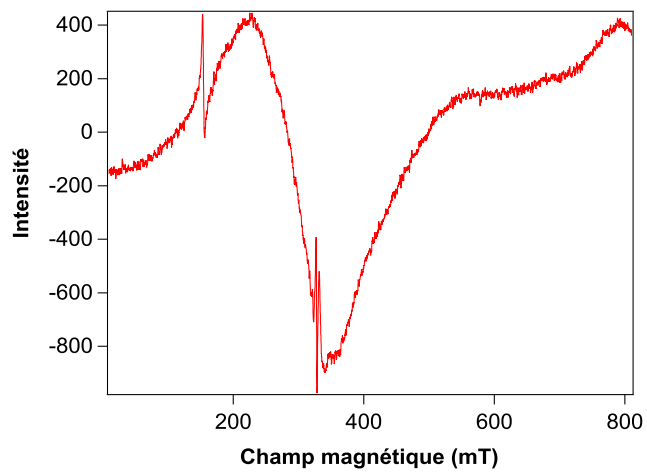


Figure 4.5 : Spectre RME de la CBV 712 traitée à 450 °C mesuré à 25 °C

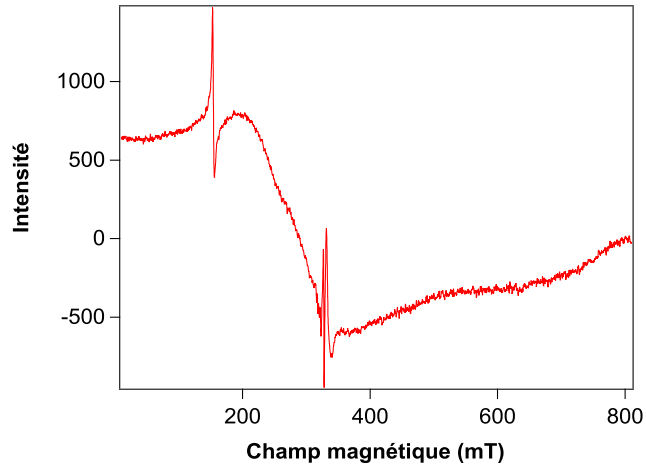


Figure 4.6 : Spectre RME de la CBV 712 traitée à 450 °C mesuré à 77 K

Afin d'obtenir plus d'informations sur la localisation des différents types d'espèces paramagnétiques présentes dans nos échantillons, nous comparons les zéolithes CBV 712 et CBV 300 (figure 4.7). Le spectre de cette dernière est proche de celui de la CBV 712. On retrouve les signaux correspondant au Fe^{3+} et aux clusters superparamagnétiques. Il est possible de quantifier ces espèces en calculant l'aire délimitée par les pointillés. On trouve alors environ trois fois plus de clusters dans le cas de la CBV 712. Or, celle-ci présente une mésoporosité contrairement à la CBV 300. On peut donc estimer que les clusters se situent majoritairement dans les mésopores.

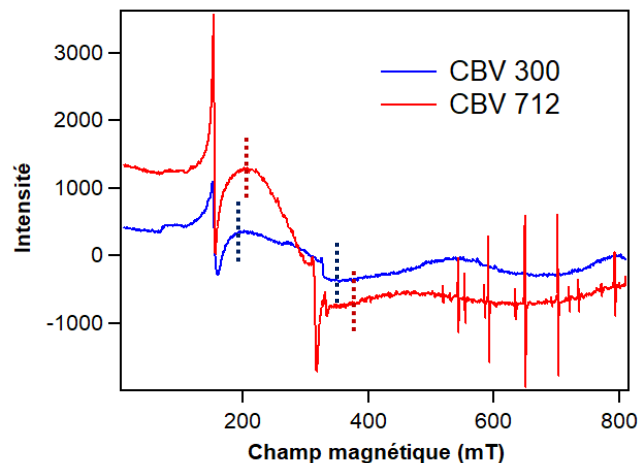


Figure 4.7 : Spectres RME de la CBV 300 et de la CBV 712 mesurés à 77 K

La RME a mis en évidence la présence de plusieurs types d'espèces paramagnétiques avec principalement des ions Fe^{3+} et des clusters superparamagnétiques. Il n'est malheureusement pas possible de localiser les éléments avec ces techniques donc les ions peuvent être aussi

bien dans la structure zéolitique que dans les mésopores. Cependant, concernant les clusters superparamagnétiques, il semble plus probable qu'ils se forment préférentiellement dans les mésopores en raison de leurs tailles. Cela est confirmé par le spectre RME de la CBV 300 (non mésoporisée) qui présente moins de clusters que la CBV 712. Les mésopores présenteraient alors une relaxivité plus importante que les micropores ce qui pourrait expliquer l'évolution des temps de relaxation vers des valeurs plus faibles lors du remplissage des mésopores.

Les premiers éléments de réponse apportés par la RME permettent de mieux comprendre la relaxation du cyclohexane dans la CBV 712. À présent, le but étant de mettre en évidence un échange moléculaire entre micropores et mésopores, il faut séparer les contributions dues aux différents environnements. Pour cela, la diffusion est ralentie en diminuant la température des expériences.

2. Effet de la température sur T_2 et tests 2D $T_2 - T_2$

Dans le but de mesurer ensuite les cartes de corrélation 2D $T_2 - T_2$, nous poursuivons l'étude en nous intéressant uniquement aux temps de relaxation transversale. Les mesures de relaxation du cyclohexane dans la CBV 712 à 25 °C ont permis de mettre en évidence l'influence du taux de remplissage sur les temps de relaxation. Les distributions ont montré la présence d'un seul T_2 ce qui prouve que le système est en situation d'échange rapide à température ambiante. En diminuant la température, les mouvements moléculaires sont ralentis et le système peut éventuellement passer en situation d'échange lent ce qui se traduit par une séparation des contributions des temps de relaxation. L'objectif est d'évaluer la température de transition qui détermine le passage d'un échange rapide à un échange lent, dans le cas du cyclohexane dans la CBV 712.

a. Effet de la température sur T_2

Les mesures de T_2 à différentes températures présentées par la suite ont été réalisées grâce à un appareil *minispec mq20 Bruker* situé dans les locaux de *Total Research & Technology Feluy* en Belgique. Contrairement à celui utilisé au laboratoire PHENIX, celui-ci est équipé d'une sonde spéciale permettant de travailler à basse température. Un flux d'azote est utilisé pour réguler la température au niveau de la sonde de détection. La régulation peut s'avérer délicate car elle nécessite un flux continu d'azote pour stabiliser la température et il faut donc contrôler la quantité d'azote liquide fréquemment. Le montage utilisé n'est donc pas idéal et nécessiterait une optimisation du système afin de stabiliser plus facilement la température lors des expériences. Toutefois, la température a été calibrée en comparant la consigne avec la valeur mesurée par un thermocouple plongé dans un tube, contenant de l'éthanol, placé dans la sonde de détection. Les températures données ci-dessous sont

corrigées grâce à la courbe de calibration disponible en annexe. Les expériences discutées dans cette partie ont pour la plupart été effectuées lors de deux semaines passées sur le site TRTF²¹. Le peu de temps sur place nous a limité concernant la quantité d'analyses réalisées, d'où le manque de données et d'informations pour certains échantillons.

i. Saturation complète

Dans un premier temps, l'effet de la température sur la distribution de T_2 est observé dans le cas où la faujasite CBV 712 est complètement saturée, c'est-à-dire quand l'ensemble des micropores et des mésopores sont occupés par des molécules de cyclohexane. La figure 4.8 montre les résultats obtenus entre 300 K et 150 K. Le temps de relaxation T_2 diminue logiquement avec l'abaissement de la température puisque la dynamique est ralentie. Une diminution de T_2 quand la température diminue est typique d'une relaxation gouvernée par le transport diffusif [1]. On observe clairement un élargissement progressif du pic principal puis une séparation de celui-ci autour de 220 K. Les mesures précédentes à différents taux de remplissage ont montré une diminution du T_2 lors du remplissage des mésopores donc il est possible que lorsque le pic se sépare en deux, la valeur la plus faible corresponde au T_2 de la population de spins dans les mésopores et la plus grande à la population située dans les micropores. De plus, on remarque que la faible contribution, à des valeurs de T_2 plus petites, gagne en amplitude lorsque la température diminue, notamment entre 255 K et 230 K. À 255 K, il y a un T_2 de 4 ms qui diminue à environ 2,5 ms à 245 K puis à 1 ms à 230 K. Pour les températures inférieures, il est difficile de faire la différence entre le pic principal qui s'élargit voire se sépare en deux (visible à 200 K) et le T_2 plus court. La distinction des contributions n'est pas évidente et il n'est pas aisé d'attribuer les différents T_2 à basse température. Les pics de faible intensité pourraient également être dus à des artefacts de calcul lors de l'opération inverse de la transformée de Laplace qui rappelons-le est complexe. Typiquement, le petit pic vers 50 ms à 200 K ne semble pas correspondre à une réelle contribution.

²¹ TRTF : Total Research & Technology Feluy

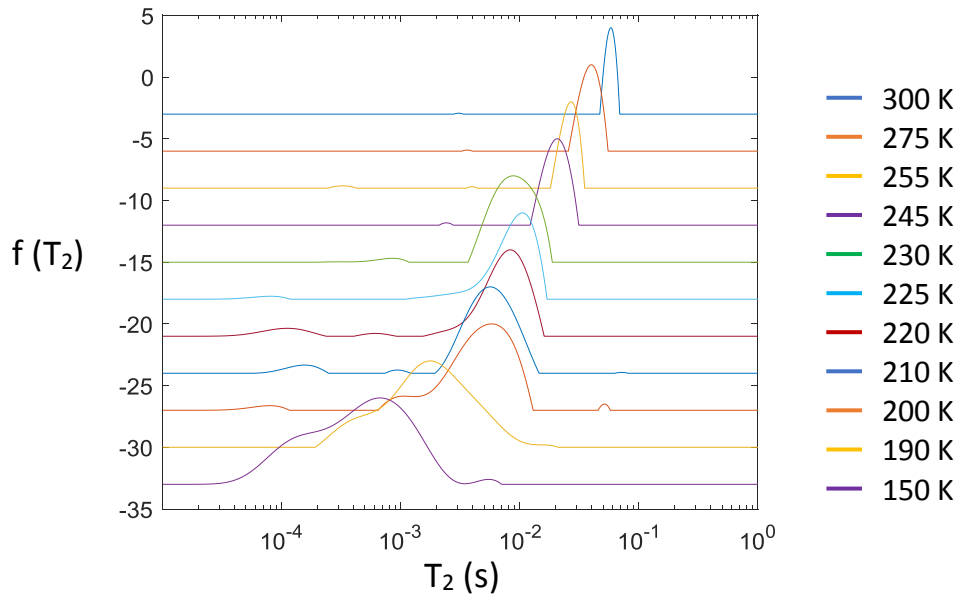


Figure 4.8 : Distribution de T_2 du cyclohexane dans le cas où la CBV 712 est complètement saturée, obtenues par CPMG entre 300 K et 150 K

Malgré une interprétation délicate des distributions de T_2 , les résultats présentés ici montrent que l'abaissement de la température permet de séparer les contributions de relaxation et ainsi placer le système en situation d'échange lent. Cette méthode ne permet pas d'attribuer les différentes contributions avec certitude donc il est nécessaire de la coupler à une autre approche pour faciliter l'interprétation des distributions de T_2 .

Pour simplifier l'interprétation des courbes d'aimantation mesurées, nous proposons d'utiliser la méthode d'ajustement par une somme d'exponentielles introduite au chapitre 3 ($M(t) = A_0 + \sum_{i=1}^n B_n \cdot e^{-\frac{t}{T_n}}$). Pour chaque température, les ajustements mono-exponentiel et bi-exponentiel sont effectués et l'erreur est calculée afin de déterminer quelle est la meilleure solution, à savoir une fonction mono-exponentielle (une composante en T_2) donc un échange rapide ou une fonction bi-exponentielle (deux composantes en T_2) qui correspond à un échange lent.

Les figures 4.9 et 4.10 montrent les deux ajustements mono et bi-exponentiel de la courbe d'aimantation mesurée à 300 K (valeurs expérimentales en bleu et ajustements théoriques en rouge) ainsi que l'erreur entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées avec les deux fonctions. La fonction mono-exponentielle suit parfaitement les points expérimentaux, il n'est donc pas nécessaire d'utiliser une fonction bi-exponentielle. La fonction représentative de l'erreur est calculée grâce à la relation 3.26 ($err = \left| \frac{Y_i^{exp} - Y_i^{calc}}{N_p} \right|$). Cette fonction permet d'estimer l'erreur entre les valeurs expérimentales Y_i^{exp} et calculées avec l'ajustement Y_i^{calc} ,

N_p étant le nombre de valeurs de τ utilisées pour réaliser la CPMG. À 300 K, l'erreur calculée est très proche pour les deux ajustements. Aux temps très courts, l'ajustement bi-exponentiel semble légèrement meilleur mais la différence n'est pas significative. Aux temps longs, il y a beaucoup de bruit car les valeurs d'aimantation mesurées sont très faibles. Il est donc délicat de trancher entre les deux fonctions d'ajustement. Lorsque l'on se trouve dans ce cas de figure, nous considérons que la meilleure solution est la plus simple c'est-à-dire une exponentielle unique.

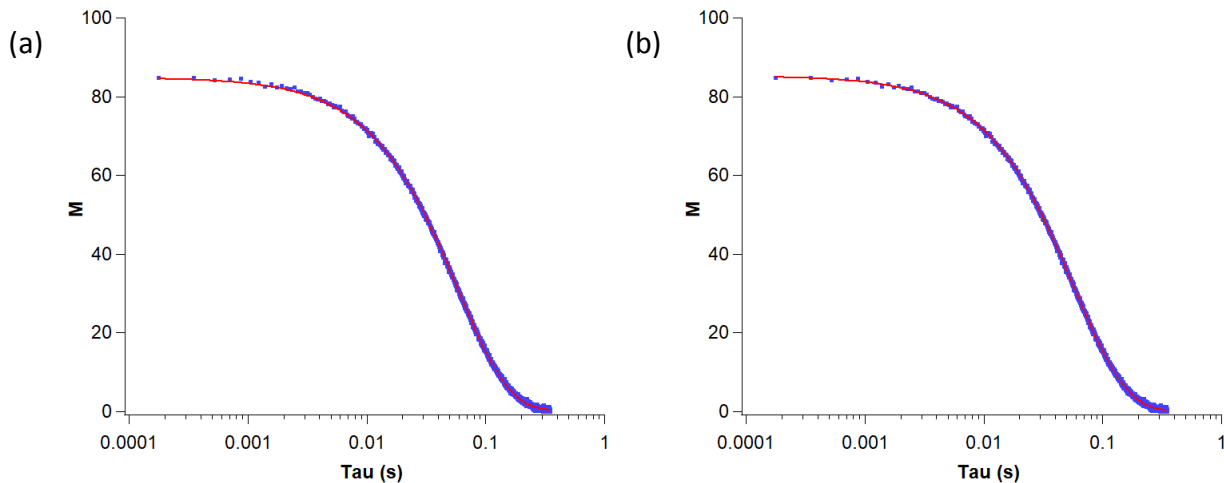


Figure 4.9 : Ajustements mono-exponentiel (a) et bi exponentiel (b) de la courbe d'aimantation transversale du cyclohexane dans la CBV 712 (saturée) mesurée à 300 K

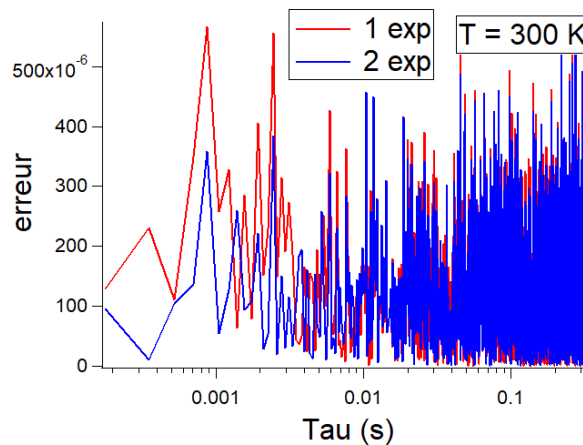


Figure 4.10 : Fonctions erreurs calculées pour les deux ajustements de la courbe d'aimantation transversale du cyclohexane dans la CBV 712 (saturée) mesurée à 300 K

Toutes les courbes d'aimantation mesurées ont été ajustées avec une et deux exponentielles afin de retenir la meilleure possibilité. Jusqu'à la température de 245 K, on retrouve le même comportement qu'à 300 K pour les ajustements des courbes d'aimantation donc il n'y a pas

d'intérêt à choisir une fonction bi-exponentielle par rapport à une fonction mono-exponentielle. En revanche, à partir de 230 K, il devient nécessaire d'utiliser une fonction bi-exponentielle pour ajuster les mesures expérimentales avec plus de précision. Cela est visible en comparant directement les deux ajustements et c'est confirmé par le calcul de l'erreur (figures 4.11 et 4.12). Celle-ci est beaucoup moins importante dans le cas d'une fonction bi-exponentielle donc il y a bien deux contributions en T_2 à partir de 230 K.

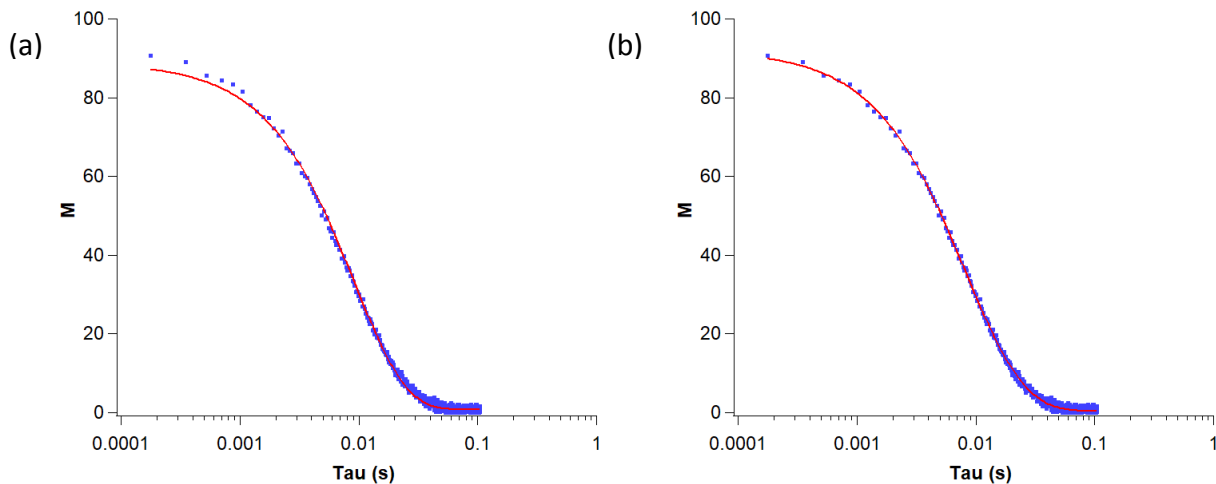


Figure 4.11 : Ajustements mono-exponentiel (a) et bi exponentiel (b) de la courbe d'aimantation transversale du cyclohexane dans la CBV 712 (saturée) mesurée à 230 K

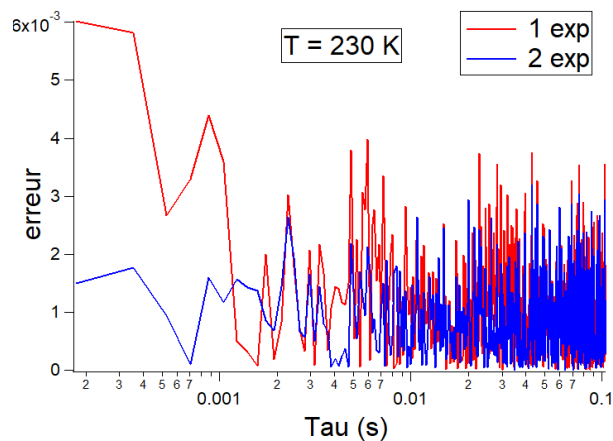


Figure 4.12 : Fonctions représentatives de l'erreur calculées pour les deux ajustements de la courbe d'aimantation transversale du cyclohexane dans la CBV 712 (saturée), mesurée à 230 K

Les courbes d'aimantation mesurées entre 230 K et 150 K ont toutes été ajustées avec plus de précision grâce à une fonction bi-exponentielle plutôt que mono-exponentielle. Il y a donc clairement la présence de deux composantes pour le T_2 du cyclohexane dans la CBV 712

saturée à basse température ($T < 240$ K) et une seule à température ambiante. Cela confirme que les contributions de T_2 peuvent être séparées en abaissant la température et que le système évolue dans le sens attendu. Cette méthode simple permet donc de mettre en évidence la température de transition échange rapide/échange lent qui est évaluée entre 250 K et 230 K pour le cyclohexane dans la CBV 712 (figure 4.13).

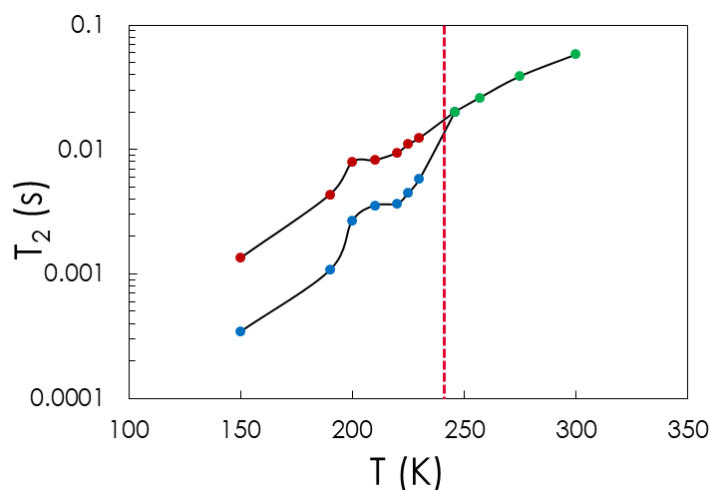


Figure 4.13 : Évolution du T_2 du cyclohexane dans la CBV 712 (saturée) en fonction de la température qui met en évidence la température de transition échange lent/échange rapide ($T \approx 240$ K)

Les distributions de T_2 obtenues par TLI n'ont pas permis d'attribuer clairement les différentes contributions aux populations de protons dans l'échantillon. La méthode d'ajustement fournit les poids des exponentielles et donc des contributions des populations ce qui peut aider à l'interprétation des analyses expérimentales. La figure 4.14 montre l'évolution du rapport des contributions, B_1 étant l'amplitude du T_2 le plus court et B_2 celle du plus long. On remarque que B_1 augmente lorsque la température diminue. La même observation a été faite avec la distribution de T_2 puisque la composante la plus courte gagnait en amplitude avec la diminution de la température (figure 4.8). En-dessous de 200 K, d'après les amplitudes des exponentielles obtenues par ajustement, la contribution prédominante devient celle du T_2 le plus court qui correspond à environ 65 % de la population totale de spins. Cette proportion est comparable aux volumes poreux évalués grâce aux isothermes d'adsorption puisque les mésopores représentent environ 57 % des pores accessibles au cyclohexane contre 43 % pour les micropores ($V_{micro} = 0,16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $V_{mésop} = 0,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Cela confirmerait que lorsque l'on parvient à séparer les T_2 en diminuant la température, les spins des protons situés dans les micropores correspondent au T_2 long et le T_2 court est la signature des mésopores.

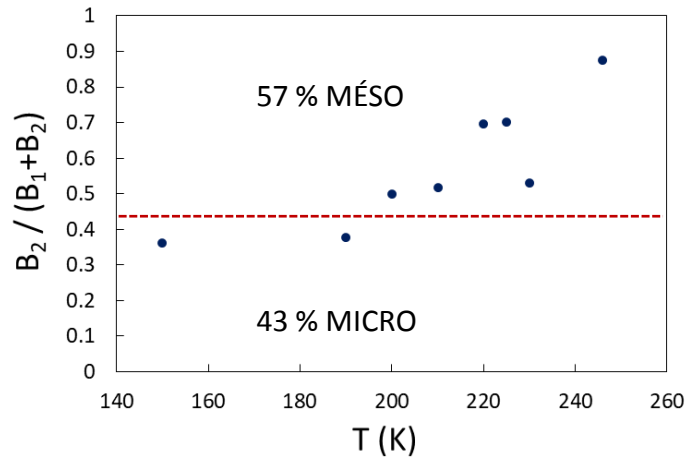


Figure 4.14 : Proportion des contributions de T_2 du cyclohexane dans la CBV 712 (saturée) en fonction de la température, et pourcentages théoriques du volume total occupé

La méthode d'ajustement des courbes d'aimantation peut permettre de faciliter l'interprétation lorsque la distribution de T_2 est relativement simple (une ou deux exponentielles dans le cas traité ci-dessus). La validité de cette méthode est par la suite testée dans le cas où la CBV 712 n'est pas saturée (mésopores et micropores partiellement remplis).

ii. Remplissage partiel

Nous traiterons plusieurs cas afin de voir l'influence du remplissage des mésopores et des micropores sur les mesures de T_2 en température. Les trois échantillons analysés permettront de voir deux cas où la microporosité est saturée et les mésopores sont partiellement remplis (0,8 méso et 0,1 méso) et un cas où seulement une partie des micropores est occupée (0,7 micro). En diminuant le taux de remplissage des mésopores, on devrait logiquement observer une diminution de la contribution du T_2 le plus court. Le tableau suivant donne une projection des proportions attendues de micropores et de mésopores par rapport au volume total occupé par le cyclohexane. Ainsi, dans le cas de l'échantillon 0,1 méso par exemple, le cyclohexane est majoritairement localisé dans les micropores de la CBV 712 (88 % contre seulement 12 % du volume total de cyclohexane dans les mésopores).

	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$ (%)	$V_{\text{més}}/V_{\text{total}}$ (%)
<i>CBV 712 saturée</i>	43	57
<i>0,8 méso</i>	50	50
<i>0,1 méso</i>	88	12
<i>0,7 micro</i>	100	0

Tableau 4.1 : Projections du pourcentage du volume total de cyclohexane situé dans les micropores et dans les mésopores de la CBV 712 pour quatre taux de remplissage, obtenues à l'aide des isothermes d'adsorption

Comme pour l'échantillon saturé, le temps de relaxation T_2 a été mesuré à différentes températures pour les trois autres échantillons du tableau 4.1. Et comme dans le cas de l'échantillon saturé, la méthode d'ajustement des courbes d'aimantation a été utilisée pour simplifier l'interprétation des résultats car les distributions de T_2 acquises par TLI ne permettent pas d'identifier clairement les différentes composantes en T_2 . Nous utilisons une fonction bi-exponentielle pour déterminer le poids des deux composantes de T_2 en fonction de la température ($T < 250$ K). Pour l'échantillon *0,8 méso*, on atteint une proportion d'environ 40 % pour la contribution des micropores et 60 % pour les mésopores en abaissant la température à 145 K (figure 4.15). Ces valeurs sont comparables aux pourcentages théoriques donnés dans le tableau puisque l'on s'attend à 50 % pour chacune des contributions (*0,8 méso*). Si on diminue encore la quantité de cyclohexane dans les mésopores (échantillon *0,1 méso*), 88 % du volume total du cyclohexane serait dans les micropores de la CBV 712 et seulement 12 % dans les mésopores. Les mesures expérimentales de T_2 montrent que la composante des mésopores est proche de 35 % à 150 K (figure 4.16). Elle a fortement diminué par rapport à l'échantillon *0,8 méso* mais elle reste assez supérieure à la valeur théorique de 12 %. Dans le cas de l'échantillon *0,7 micro*, on s'attend à ce que le T_2 présente une seule composante, celle des micropores. Cependant, la fonction mono-exponentielle n'est pas valable pour ajuster convenablement les courbes d'aimantation mesurées en-dessous de 250 K. La fonction bi-exponentielle est donc utilisée et on obtient une contribution des mésopores proche de l'échantillon *0,1 méso* (figure 4.17).

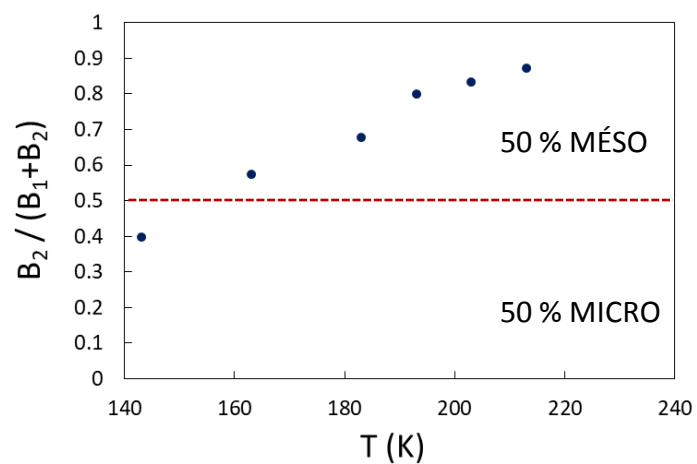


Figure 4.15 : Proportion des contributions de T_2 du cyclohexane dans la CBV 712 (0,8 méso) en fonction de la température, et pourcentages théoriques du volume total occupé

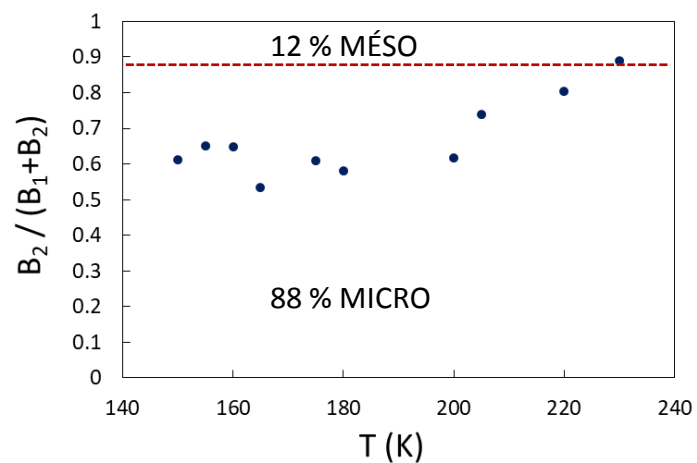


Figure 4.16 : Proportion des contributions de T_2 du cyclohexane dans la CBV 712 (0,1 meso) en fonction de la température, et pourcentages théoriques du volume total occupé

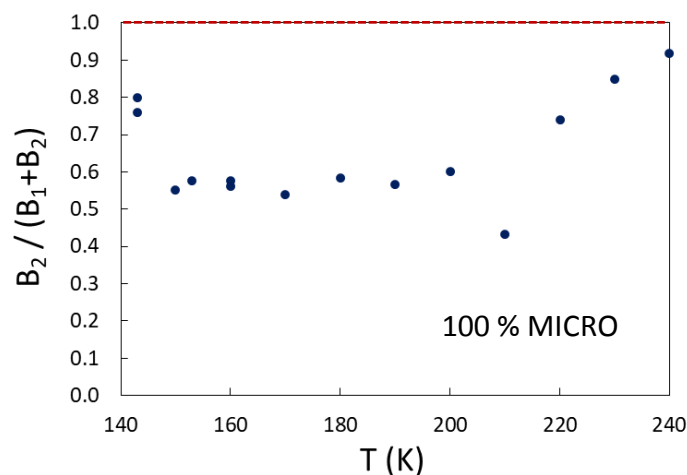


Figure 4.17 : Proportion des contributions de T_2 du cyclohexane dans la CBV 712 (0,7 micro) en fonction de la température, et pourcentages théoriques du volume total occupé

L'ajustement des courbes d'aimantation mesurées à basse température grâce à une fonction bi-exponentielle permet de s'approcher des valeurs théoriques des deux contributions de T_2 à savoir les spins portés par les protons des molécules de cyclohexane localisées dans les micropores de la zéolithe d'une part et les spins qui se trouvent dans les mésopores d'autre part. On peut suivre l'évolution de ces populations avec le taux de remplissage puisqu'en diminuant la quantité de cyclohexane dans les mésopores, on voit la composante aux temps courts diminuer également (à basse température) ce qui confirme que le T_2 le plus court concerne les mésopores.

Pour l'échantillon 0,7 micro, les ajustements montrent qu'il y a tout de même une composante due aux mésopores alors qu'en théorie, toutes les molécules de cyclohexane se trouvent dans les micropores ce qui engendrerait l'observation d'un seul T_2 . Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cela. Il est possible que la diffusion du cyclohexane ne soit pas cantonnée au réseau microporeux. Même si en théorie, le volume de cyclohexane adsorbé ne suffit pas à saturer la microporosité, des molécules peuvent diffuser en dehors de celle-ci, c'est-à-dire dans les mésopores. De plus, l'isotherme d'adsorption a été mesurée à 25 °C donc elle ne décrit pas les phénomènes d'adsorption ayant lieu aux basses températures qui peuvent être différents. Cela pourrait expliquer les différences en termes de pourcentage des populations entre les valeurs projetées du tableau 4.1 et celles déterminées expérimentalement via l'ajustement des courbes d'aimantation.

iii. Transformation de phase du cyclohexane

Un autre élément à prendre en compte pour interpréter les temps de relaxation du cyclohexane dans la CBV 712 est l'éventuelle solidification du cyclohexane à basse

température. Le cyclohexane en phase solide présenterait alors un T_2 bien plus court. Les travaux de Webber [2] ont montré que le T_2 du cyclohexane en phase bulk chute effectivement drastiquement avec la diminution de la température (figure 4.18). Il est d'environ cent microsecondes à 230 K et atteint la quinzaine de microsecondes seulement à partir de 165 K. Pour détecter des temps de relaxation de l'ordre de dix à cent microsecondes, il est nécessaire de mesurer l'aimantation aux temps très courts, notamment grâce à la séquence *FID-CPMG* (cf. dans la suite).

Le T_2 du cyclohexane diminue en abaissant la température lorsqu'il est en phase bulk mais qu'en est-il lorsque le liquide est plus ou moins confiné ? Il existe un phénomène de variabilité de la pression de vapeur saturante ou du potentiel chimique lorsqu'un liquide est à la surface d'un solide, c'est l'effet Gibbs-Thomson. Cela se traduit par une diminution de la température de fusion en fonction de l'énergie à l'interface solide-liquide. Dans le cas d'un liquide confiné dans un pore, la température de fusion est proportionnelle à la taille du pore. Ainsi, pour le cyclohexane, elle est de 6 °C en phase bulk mais plus le liquide est confiné, et plus la température de fusion diminue. D'après les études réalisées par le groupe de Strange [3], [4], la relation suivante permet de déterminer la température de fusion du cyclohexane en fonction de l'inverse de la taille du pore :

$$T_{fusion}(d) = T_{fusion}^{bulk} - slope \times \frac{1}{d} + \Delta BMP + 273 \quad (4.2)$$

Avec : $T_{fusion}(d)$: température de fusion du cyclohexane dans un pore de diamètre d

T_{fusion}^{bulk} : température de fusion du cyclohexane en phase bulk

d : diamètre du pore

$slope = 2993 \text{ K} \cdot \text{Å}$ (pente de l'ajustement de la courbe de dépression du point de fusion, figure 4.19)

$\Delta BMP = 2,2 \text{ °C}$ (ordonnée à l'origine de l'ajustement de la courbe de dépression du point de fusion, figure 4.19)

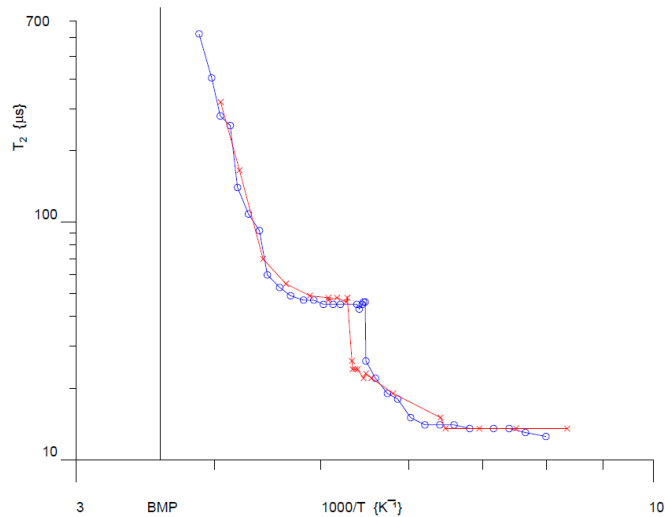


Figure 4.18 : T_2 du cyclohexane en phase bulk mesuré en refroidissant (bleu) et en chauffant (rouge), issue de [2]

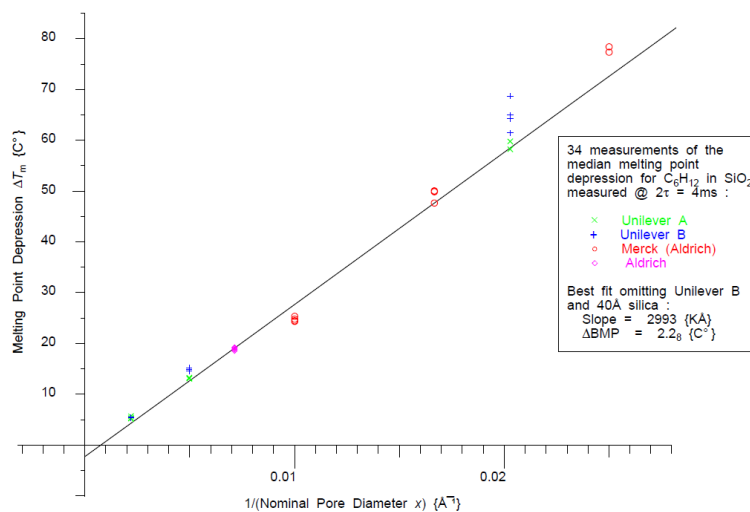


Figure 4.19 : Courbe de dépression du point de fusion du cyclohexane dans différentes silices poreuses, figure issue de [2]

Rappelons que la majorité des mésopores de la CBV 712 présentent un diamètre compris entre 2 et 10 nm avec un pic de la distribution à 4 nm (figure 4.20). D'après l'équation 4.2, le cyclohexane gèle à 230 K dans un pore de 4 nm de diamètre. Les mesures de T_2 discutées précédemment ne permettent pas de détecter des temps de relaxation inférieurs à 100 μ s. Nous avons donc procédé à des mesures complémentaires à plusieurs températures en utilisant la séquence *FID-CPMG*. Les résultats obtenus (figure 4.21) montrent qu'il y a en effet une contribution de quelques dizaines de microsecondes qui augmente lorsque la température diminue. Cela confirme qu'une partie des mésopores semble contenir du

cyclohexane gelé. Précédemment, nous avons vu qu'il peut également y avoir une contribution due au T_2^* du même ordre de grandeur. Cette valeur très faible de T_2 pourrait alors bien être la superposition de plusieurs composantes.

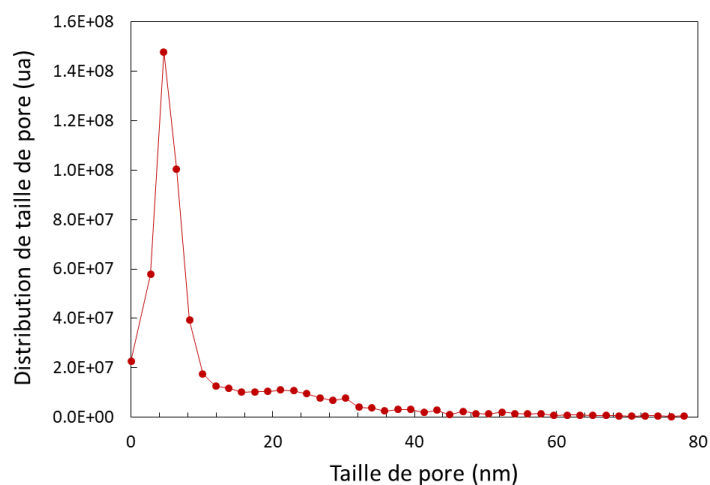


Figure 4.20 : Distribution de taille de pore de la CBV 172 déterminée par tomographie électronique

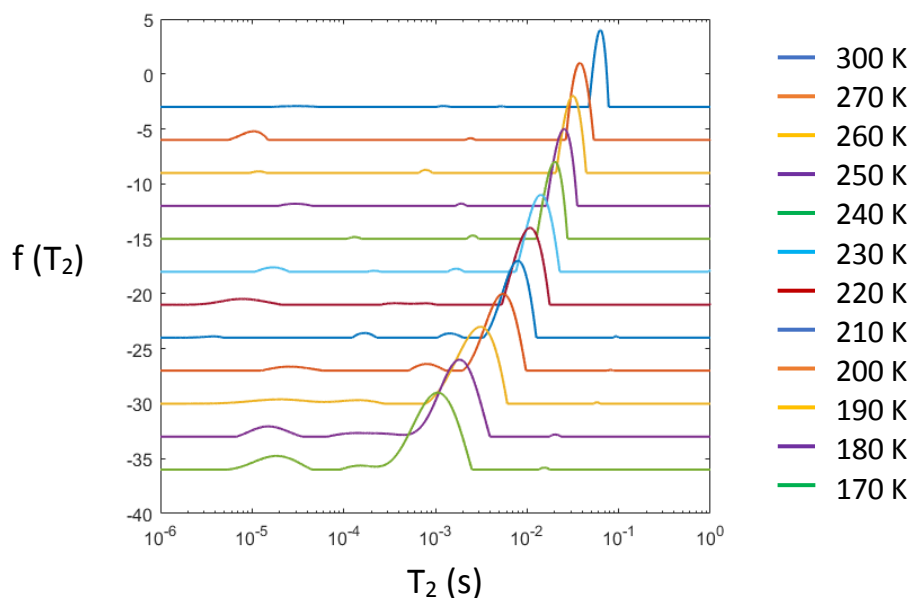


Figure 4.21 : Distributions de T_2 du cyclohexane dans le cas où la CBV 712 est complètement saturée, obtenues par FID-CPMG entre 300 K et 170 K

Ces expériences supplémentaires montrent que le comportement du cyclohexane dans les mésopores est assez complexe lorsque l'on abaisse la température. Cela complexifie l'interprétation des distributions de T_2 . En effet, d'une part, le cyclohexane subit des transformations de phase lorsque la température diminue, et d'autre part, la température de

transformation dépend de la taille des pores. Il est complexe d'évaluer la part de cyclohexane gelé car la distribution de taille de pore est très large (de 2 à 40 nm). Idéalement, pour quantifier cela, il faudrait utiliser la cryoporométrie qui permet de suivre le signal RMN en fonction de la température. Dans la partie suivante, nous simplifierons le problème en nous concentrant sur le pic principal obtenu, c'est-à-dire la contribution due à la relaxation du cyclohexane dans le réseau microporeux de la CBV 712, au sein duquel il est certain que le cyclohexane ne gèle pas.

iv. Diagrammes d'Arrhenius

À partir des mesures de T_2 réalisées à plusieurs températures, nous pouvons tracer le diagramme d'Arrhenius pour évaluer la dépendance en température des temps de relaxation. Afin de simplifier l'interprétation des résultats, nous ne considérerons pas la ou les composantes des mésopores qui peuvent en partie contenir du cyclohexane non liquide. Nous nous intéressons donc seulement à la composante due aux micropores, c'est-à-dire la valeur la plus longue de T_2 . Sur la distribution de T_2 obtenue par TLI, on détermine la valeur de T_2 en prenant le maximum du pic. Concernant la méthode d'ajustement, la fonction mono-exponentielle fournit un T_2 à haute température ($250 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$) et, on conserve la valeur de T_2 la plus longue obtenue avec la fonction bi-exponentielle à basse température ($T < 250 \text{ K}$).

La figure 4.22 représente la valeur de T_2 dans les micropores en fonction de l'inverse de la température pour l'échantillon de CBV 712 saturé en cyclohexane. Les T_2 obtenus par TLI (a) sont comparés avec les T_2 déterminés grâce à la fonction bi-exponentielle (b). Dans les deux cas, les données peuvent être ajustées par une droite (en échelle semi-log) ce qui montre que la loi d'Arrhenius est respectée. On peut alors déterminer les énergies d'activation dans les micropores qui sont directement liées à l'exposant de l'exponentielle dans les équations d'ajustement indiquées sur les graphes de la figure 4.22.

Le même traitement est réalisé pour les autres taux de remplissage afin d'obtenir l'énergie d'activation en fonction de la quantité de cyclohexane adsorbé dans la CBV 172 (figure 4.23). La figure 4.24 permet de comparer les quantités de cyclohexane adsorbées dans les échantillons analysés, avec l'isotherme d'adsorption. La tendance observée montre une augmentation de l'énergie d'activation avec la quantité de cyclohexane adsorbé dans la faujasite. À haut taux de remplissage, les molécules sont très confinées ce qui ne facilite pas le transport d'où une énergie d'activation d'autodiffusion plus importante. La tendance est moins claire lorsque les valeurs de T_2 sont évaluées par ajustement bi-exponentiel car cette méthode donne une approximation en ne considérant que deux composantes ce qui est moins précis que la TLI qui donne une distribution des T_2 .

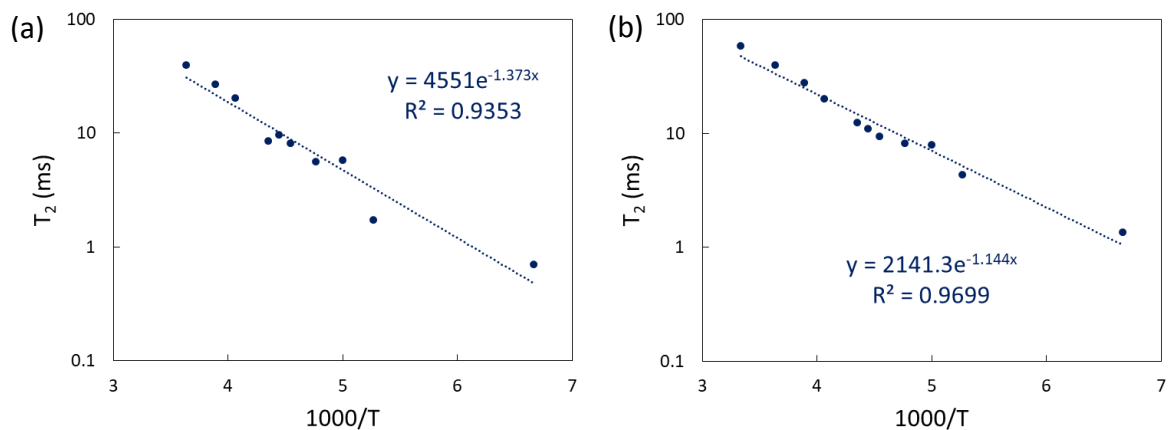


Figure 4.22 : T_2 du cyclohexane dans les micropores de la CBV 712 (saturée) en fonction de la température, déterminé par TLI (a) et par la méthode d'ajustement des courbes d'aimantation par une fonction bi-exponentielle (b)

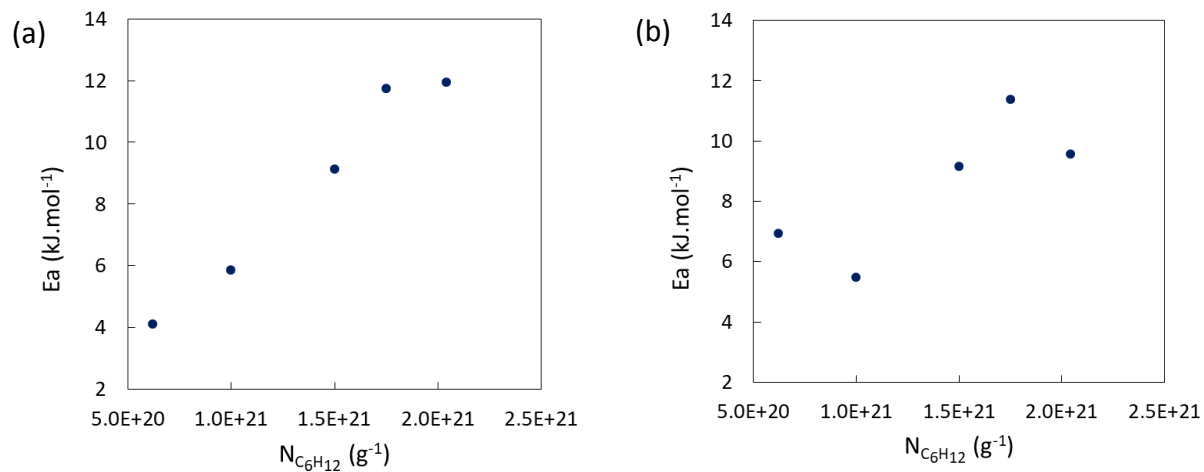


Figure 4.23 : Énergies d'activation dans les micropores calculées à partir des distributions de T_2 obtenues par TLI (a) et des T_2 évalués par la méthode d'ajustement des courbes d'aimantation par une fonction bi-exponentielle (b), en fonction de la quantité de cyclohexane adsorbé par gramme de CBV 712

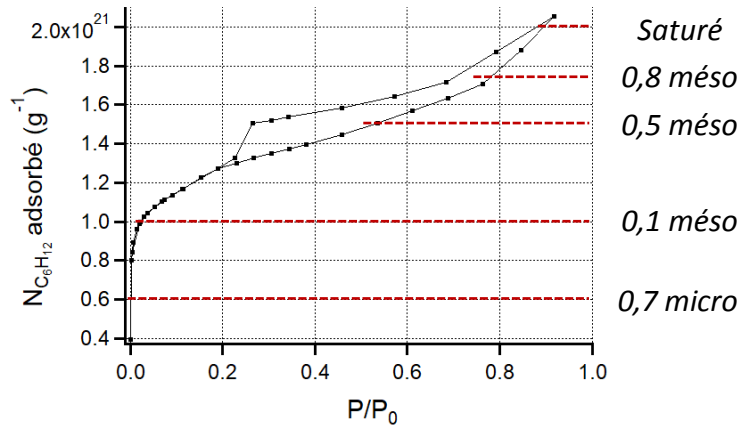


Figure 4.24 : Isotherme d'adsorption de cyclohexane dans la CBV 712 mesurée à 25 °C

Les mesures de T_2 du cyclohexane dans la CBV 712 à différentes températures ont apporté plusieurs éléments intéressants. Deux populations de spins ont été mises en évidence en-dessous de 240 K que l'on peut attribuer aux deux modes poreux de la faujasite CBV 712 à savoir les micropores et les mésopores. Les mesures pour plusieurs taux de remplissage ont confirmé que les protons des molécules de cyclohexane situées dans les mésopores relaxent plus rapidement que ceux localisés dans les micropores. Enfin, le temps de relaxation T_2 dans les micropores respecte la loi d'Arrhenius ce qui a permis de calculer les énergies d'activation. Il en ressort que les processus diffusifs nécessitent plus d'énergie lorsque l'échantillon est saturé. Il y a un effet d'embouteillage qui limite la diffusion des espèces entre les pores lorsque le taux de remplissage est élevé. Il ne faut donc pas saturer la zéolithe pour faciliter le transport moléculaire dans le réseau poreux. La diffusion moléculaire est directement liée au phénomène d'échange moléculaire que l'on souhaite observer et caractériser. La partie suivante traite des cartes de corrélation 2D $T_2 - T_2$ pour étudier l'échange inter-porosité du cyclohexane dans la CBV 712.

b. Cartes 2D $T_2 - T_2$ du cyclohexane dans la CBV 712

La mise en évidence de l'échange moléculaire entre les deux échelles de porosité de la faujasite désaluminée est l'un des objectifs de cette étude. Les analyses décrites ci-dessus ont montré la nécessité d'abaisser la température en-dessous de 240 K pour placer le système étudié (cyclohexane dans la CBV 712) en situation d'échange lent. De plus, en saturant la porosité, il est également possible de ralentir les processus de diffusion. C'est pourquoi nous travaillerons avec l'échantillon de CBV 712 complètement saturé en cyclohexane et à une température de 220 K.

La séquence $T_2 - t_{stock} - T_2$ est utilisée afin de mesurer la nappe d'aimantation transversale. Dans l'idéal, les deux *CPMG* appliquées contiennent le même nombre de points pour assurer la symétrie de l'expérience. On utilise 500 échos et un temps inter-échos de 90 μs qui est le temps minimum applicable sur le *minispec*. Ce type d'expérience peut durer jusqu'à une dizaine d'heures en fonction du nombre de scans effectués et du nombre d'échos nécessaires. La courbe d'aimantation obtenue est normalisée et il faut s'assurer que l'aimantation est totalement perdue à la fin de l'expérience, et dans les deux dimensions (figure 4.25). Les courbes sont traitées avec le programme de TLI qui permet d'obtenir les cartes de corrélation 2D $T_2 - T_2$.

L'expérience a été réalisée en appliquant différents temps de stockage (temps d'évolution entre les deux *CPMG*) afin d'essayer de caractériser la vitesse de l'échange entre les porosités. La première expérience est faite avec $t_{stock} = 50 \mu\text{s}$. La nappe d'aimantation montre un rapport signal sur bruit satisfaisant et l'aimantation tend bien vers zéro aux temps longs dans les deux dimensions (τ_1 et τ_2 , figure 4.25). La carte de corrélation correspondante présente une tache très majoritaire à dix millisecondes et une seconde beaucoup moins intense comprise entre une et deux millisecondes (figure 4.26.a). Ces deux taches se trouvent sur la diagonale et la mesure 1D par une simple *CPMG* montre une distribution de T_2 avec deux contributions qui présentent les mêmes valeurs (figure 4.26.b). La concordance entre les deux montre la qualité et la répétabilité des expériences 1D et 2D.

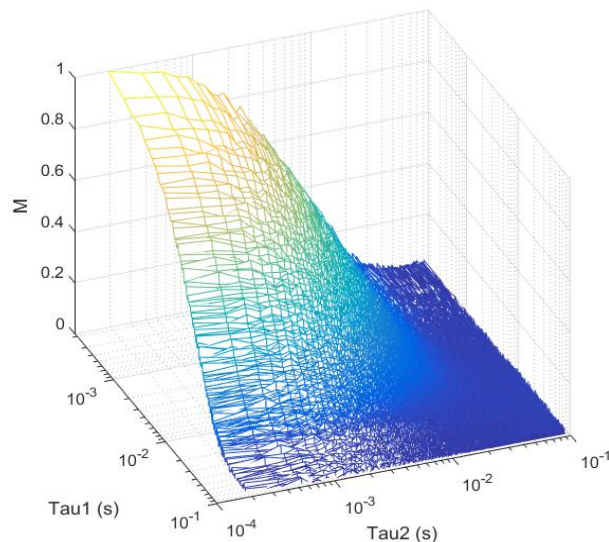


Figure 4.25 : Nappe d'aimantation transversale du cyclohexane dans la CBV 712 saturée, mesurée avec la séquence $T_2 - t_{stock} - T_2$ ($t_{stock} = 50 \mu\text{s}$) à 220 K

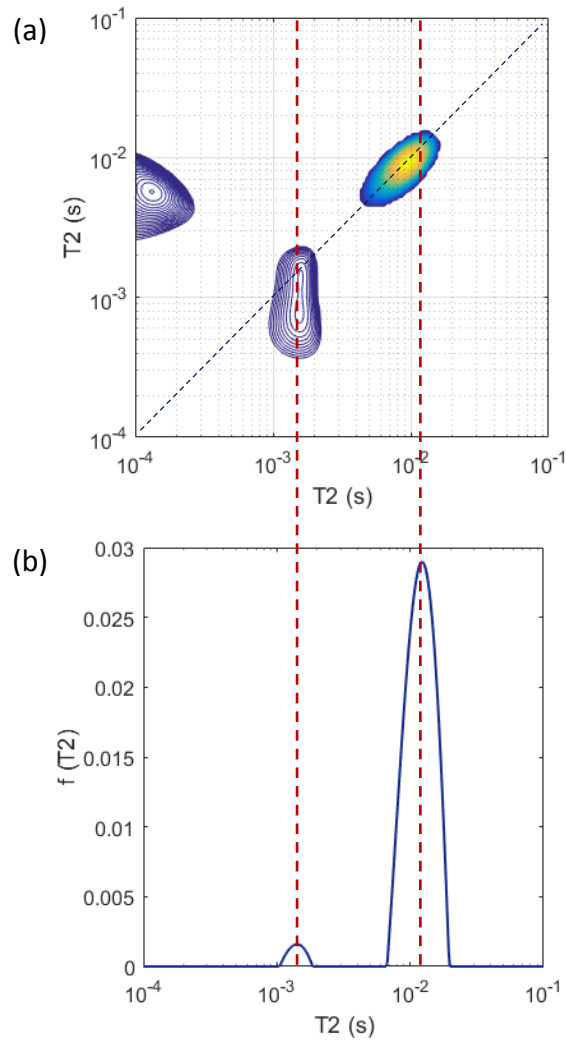


Figure 4.26 : Carte de corrélation 2D $T_2 - T_2$ du cyclohexane dans la CBV 712 saturée avec $t_{stock} = 50 \mu s$ (a) et distribution de T_2 obtenue par CPMG 1D sur le même échantillon (b) à 220 K

L'expérience est ensuite répétée en faisant varier le temps de stockage (jusqu'à $t_{stock} = 10 ms$). En augmentant t_{stock} , on laisse plus de temps au système pour évoluer et ainsi permettre l'échange entre les porosités. Les cartes $T_2 - T_2$ ci-dessous présentent toutes la tache principale correspondant aux micropores à dix millisecondes. Celle-ci est identifiée grâce à une pastille bleue sur toutes les cartes 2D. Jusqu'à $t_{stock} = 2,5 ms$, la seconde tache due à la relaxation du cyclohexane non gelé dans les mésopores, est présente autour de la milliseconde (pastille jaune). Pour les deux temps de stockage plus longs, ce signal a logiquement disparu. En effet, le temps de stockage étant supérieur au temps de relaxation le plus court, l'aimantation mesurée dans les mésopores est perdue après une milliseconde. De plus, l'apparition de taches en dehors de la diagonale (pastilles vertes) à partir de $t_{stock} = 2,5 ms$ montre un transfert de l'aimantation des micropores vers les mésopores et vice versa. Il y a donc un échange de molécules de cyclohexane entre les échelles de porosité de la CBV

712 caractérisé par un temps d'échange minimum d'environ deux millisecondes. Ces pics « croisés » témoins de l'échange sont symétriques et présente la même intensité ce qui confirme le bon fonctionnement de l'expérience. Tous les signaux que l'on considère comme des artefacts de calcul sont identifiés avec une pastille orange sur les cartes 2D.

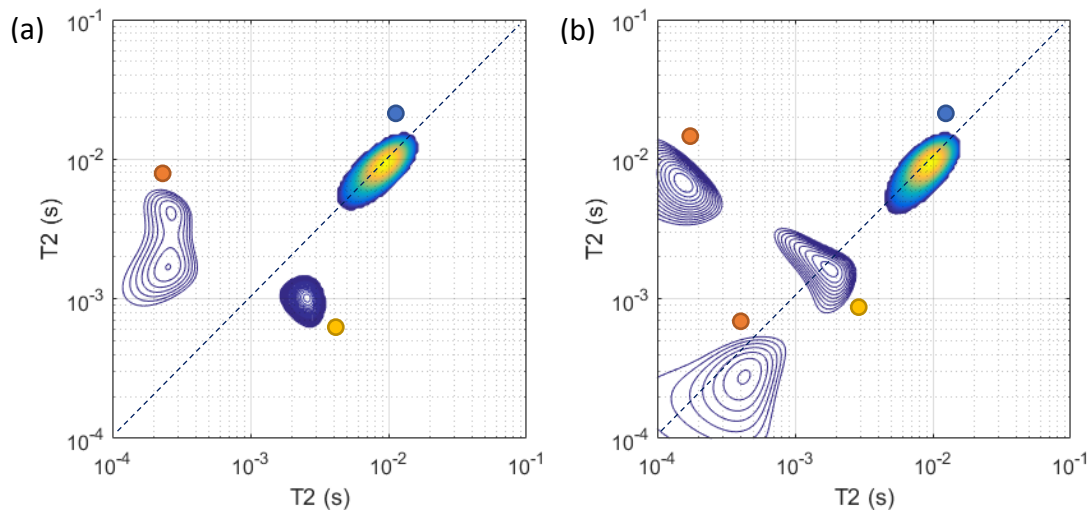


Figure 4.27 : Cartes de corrélation 2D $T_2 - T_2$ du cyclohexane dans la CBV 712 saturée avec $t_{stock} = 0,1 \text{ ms}$ (a) et $t_{stock} = 0,5 \text{ ms}$ (b) à 220 K

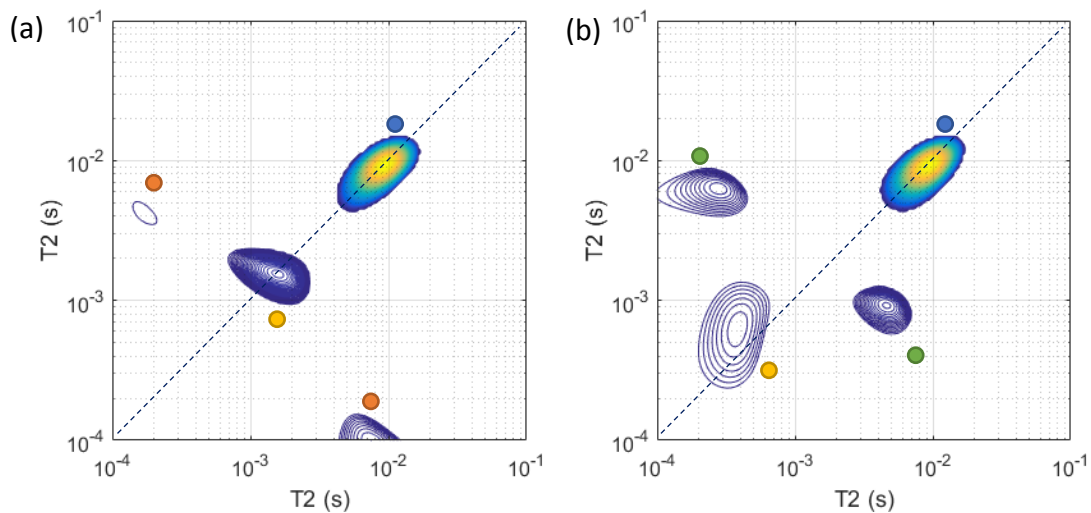


Figure 4.28 : Cartes de corrélation 2D $T_2 - T_2$ du cyclohexane dans la CBV 712 saturée avec $t_{stock} = 1 \text{ ms}$ (a) et $t_{stock} = 2,5 \text{ ms}$ (b) à 220 K

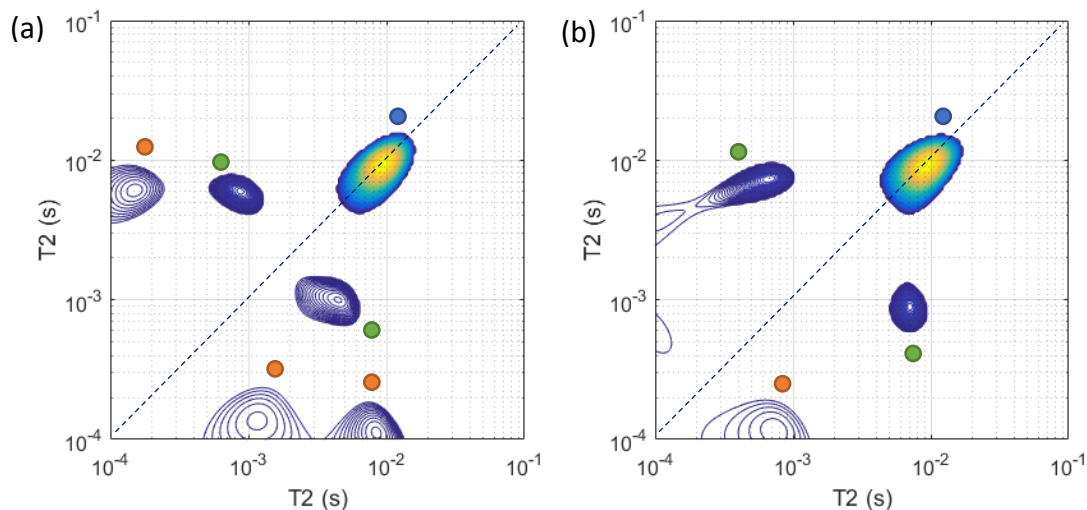


Figure 4.29 : Cartes de corrélation 2D $T_2 - T_2$ du cyclohexane dans la CBV 712 saturée avec $t_{stock} = 5\text{ ms}$ (a) et $t_{stock} = 10\text{ ms}$ (b) à 220 K

Les mesures 2D des cartes $T_2 - T_2$ ont apporté des choses intéressantes mais l'expérience n'est pas aussi simple qu'attendu et souhaité. La mesure expérimentale d'une nappe d'aimantation est très longue (plusieurs heures) et il faut la répéter plusieurs fois afin d'appliquer différents temps de stockage et ainsi déterminer le temps d'échange. Des techniques dites « ultrarapides » permettant d'améliorer sensiblement la sensibilité et ainsi réduire le nombre de scans nécessaires se sont développées ces dernières années [5]. Néanmoins, elles sont basées sur l'utilisation de gradients [6] ce qui serait inefficace sur nos échantillons car ils contiennent très peu de liquide.

Enfin, nous avons vu qu'une partie du cyclohexane pourrait être gelée à 220 K ce qui limite certainement la diffusion dans les mésopores et donc l'échange inter-porosité. Le cyclohexane n'est visiblement pas l'espèce idéale donc nous avons décidé de nous intéresser à d'autres molécules. Par la suite, nous discuterons des résultats obtenus sur le dodécane et l'eau dans la CBV 712.

c. Études complémentaires : cas du dodécane et de l'eau

Pour les raisons évoquées dans le deuxième chapitre (sécurité et critères géométriques et physico-chimiques), le choix alternatif pour étudier le transport et l'échange moléculaires dans la faujasite s'est porté sur le dodécane et l'eau. Le dodécane est une huile modèle pour les pétroliers et c'est en plus une molécule plus longue que le cyclohexane ce qui devrait permettre de ralentir la dynamique dans le réseau microporeux notamment, sans nécessairement travailler à basse température. De même pour l'eau qui est une molécule polaire ce qui laisse présager de fortes énergies d'adsorption à la surface de la zéolithe, et

ainsi une diffusion plus facilement observable à température ambiante. Pour les deux molécules sonde étudiées, les tests d'échange 2D sont précédés de mesures du temps de relaxation transversale T_2 à une dimension pour espérer détecter plusieurs populations de spins. Nous traiterons d'abord du cas du dodécane dans la CBV 712 avant de nous intéresser à l'eau dans le même matériau.

i. Dodécane

Rappelons que trois échantillons de CBV 712 contenant du dodécane ont été préparés. Nous avons à notre disposition deux taux de remplissage des micropores (*0,4 micro* et *0,8 micro*) ainsi qu'un échantillon complètement saturé (micropores et mésopores). Les courbes d'aimantation transversale des trois échantillons sont mesurées avec la séquence CPMG grâce au *minispec*, à 20 MHz et à 25 °C, et la distribution de T_2 est obtenue à l'aide du programme réalisant la TLI.

Les distributions de T_2 des trois échantillons sont représentées sur la figure 4.30. Les trois taux de remplissage montrent plusieurs contributions et la principale présente le T_2 le plus long. La valeur de ce T_2 diminue avec le taux de remplissage des micropores puis augmente lorsque toutes les porosités sont saturées. Un second T_2 légèrement inférieur au principal suit la même tendance en fonction du remplissage. L'échantillon *0,4 micro* présente un pic supplémentaire de faible intensité entre dix et vingt millisecondes. Enfin, on retrouve un T_2 de quelques dizaines de microsecondes dans les trois cas. La position de celui-ci semble moins influencée par la quantité de dodécane adsorbé dans la zéolithe que les autres pics.

Il est étonnant de ne pas voir d'évolution plus marquée de l'intensité des pics de T_2 en fonction du taux de remplissage. En effet, on s'attend à voir apparaître une contribution plus importante lorsque les mésopores sont remplis. Cependant, la préparation des échantillons ne permet pas d'avoir de certitude sur la localisation des molécules de dodécane. Contrairement au cas du cyclohexane où l'adsorption se fait en phase gazeuse comme lors de la mesure des isothermes d'adsorption, la préparation se fait en phase liquide car les propriétés thermodynamiques du dodécane ne permettent pas d'utiliser la même méthode. L'adsorption se faisant en plaçant un capillaire dans un tube sous boîte à gants, il est possible que l'adsorption du dodécane ne suive pas le comportement décrit par l'isotherme d'adsorption. Cela rend l'interprétation des distributions de T_2 difficile car il est impossible d'attribuer les différentes populations de T_2 observées. Malheureusement, il se pourrait que les taux de remplissage évalués soient donc incorrects.

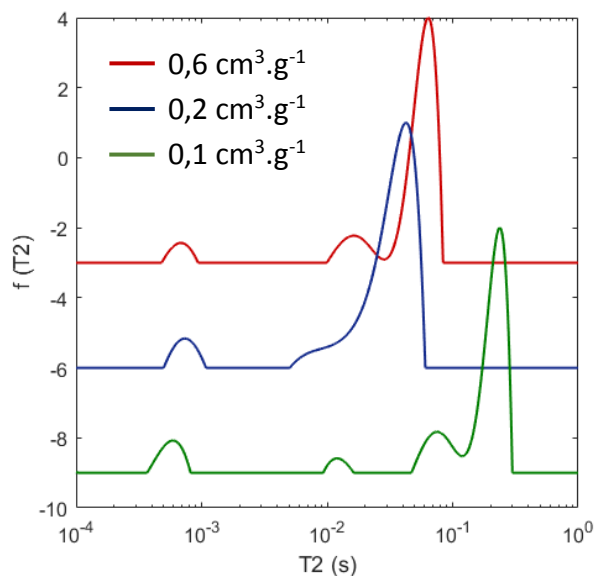


Figure 4.30 : Distributions de T_2 du dodécane pour trois taux de remplissage de la CBV 712, obtenues par CPMG à 25 °C

Dans le but de mesurer les temps de relaxation inférieurs à la milliseconde avec plus de précision, les expériences ont également été faites avec la séquence *FID-CPMG* pour obtenir plus d'informations aux temps courts. L'acquisition du signal *FID* se fait entre 30 et 100 μ s puis la *CPMG* est appliquée. Les distributions de T_2 de la figure 4.31 présentent toutes une contribution supplémentaire de 10 à 30 μ s mais pour le reste, elles sont similaires à celles obtenues avec une simple *CPMG*. Ce T_2 très court est dû en partie à l'inhomogénéité de champ comme évoqué précédemment. La dynamique des molécules joue également un rôle sur cette contribution puisque l'intensité et la largeur du pic varie en fonction de la quantité de dodécane dans l'échantillon.

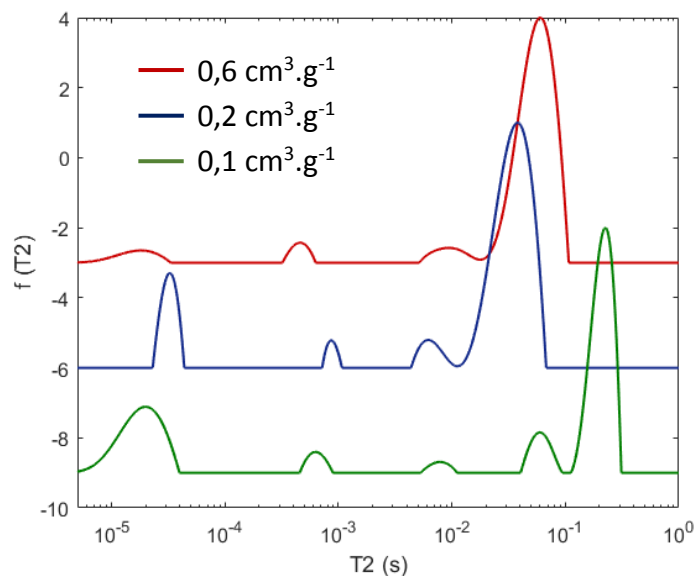


Figure 4.31 : Distributions de T_2 du dodécane pour trois taux de remplissage de la CBV 712 (a), obtenues avec la séquence FID-CPMG (b) à 25 °C

Malgré les difficultés rencontrées dans la compréhension de ces distributions de T_2 , nous avons effectué un test 2D. L'expérience a été réalisée en utilisant la séquence $T_2 - t_{stock} - T_2$ modifiée. Contrairement à la séquence classique, on utilise ici deux blocs FID-CPMG séparés d'un temps de stockage en z. On intègre donc l'acquisition d'une partie du signal FID. La mise en place de cette séquence s'est faite en plusieurs temps afin de s'assurer que tous les délais dus à l'électronique soient bien pris en compte et que les valeurs des temps τ_1 et τ_2 enregistrées soient les bonnes. La séquence FID-CPMG - t_{stock} - FID-CPMG peut encore être optimisée afin d'automatiser l'expérience en s'appuyant sur l'étude qui l'a déjà développée [7]. Le cyclage de phase utilisé est le même que pour la séquence CPMG - t_{stock} - CPMG (figure 3.20).

Un test de cette séquence a été fait sur l'échantillon saturé en dodécane, pour mesurer la nappe d'aimantation avec un temps de stockage d'une milliseconde. Sur la carte 2D $T_2 - T_2$ correspondante (figure 4.32), on retrouve sur la diagonale trois des quatre signaux (celui d'environ une milliseconde n'est pas détecté en 2D). De plus, on observe des taches en dehors de la diagonale qui montrent un transfert d'aimantation entre les différentes populations de spins. Cependant, elles ne sont pas symétriques probablement car l'expérience elle-même n'est pas symétrique. En effet, l'acquisition du signal se fait uniquement après la seconde FID-CPMG. Or, il y a des délais de quelques microsecondes lors de la détection du signal ce qui provoque un décalage dans la seconde dimension (axe des ordonnées).

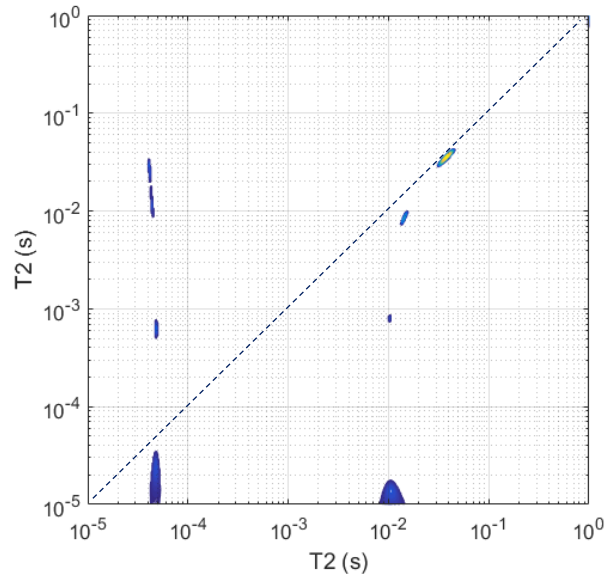


Figure 4.32 : Carte de corrélation 2D $T_2 - T_2$ du dodécane dans la CBV 712 saturée avec $t_{stock} = 1 \text{ ms}$, mesurée à 25 °C

Les expériences réalisées sur le dodécane confiné dans la CBV 712 se sont révélées encore plus complexes que dans le cas du cyclohexane. Plusieurs T_2 ont été mis en évidence mais il n'est pas possible de les attribuer à des populations bien définies dans les conditions actuelles. Pour cela, il faudrait connaître avec certitude la localisation des molécules de dodécane dans le réseau multi-échelle de la CBV 712. Par ailleurs, la séquence *FID-CPMG* – t_{stock} – *FID-CPMG* doit être optimisée pour améliorer la qualité des cartes 2D obtenues.

ii. Eau

Comme mentionné précédemment, l'eau peut s'avérer être un bon test car les comportements d'adsorption de cette molécule avec la surface de la zéolithe sont *a priori* différents des alcanes. Les échantillons préparés permettent de tester trois différents taux d'humidité relative : 8 %, 35 % et 75 % qui correspondent respectivement aux taux de remplissage *1 micro*, *0,3 méso* et *0,8 méso* d'après l'isotherme d'adsorption. Cependant, ces taux de remplissage sont à prendre avec prudence car les volumes de micropores et de mésopores n'ont pas été évalués avec certitude. L'isotherme montre un volume microporeux plus faible que le volume mésoporeux alors que l'inverse est plus probable. Il est donc plus pertinent de raisonner en termes d'humidité relative.

L'aimantation transversale (toujours mesurée à 25 °C grâce au *minispec*) diminue très rapidement donc les T_2 sont mesurés avec la séquence *FID-CPMG* (un seul T_2 visible avec une simple *CPMG*). Les distributions de T_2 montrent deux T_2 pour les trois échantillons analysés (figure 4.33). La valeur du T_2 principal augmente avec la quantité d'eau : elle est de 0,26 ms

pour 8 % d'humidité relative, 0,55 ms pour 35 % et 0,97 ms pour 75 %. En revanche, la seconde composante du T_2 est constante (entre 20 et 30 μ s). En outre, on remarque que le rapport de l'amplitude des T_2 change en fonction de la quantité d'eau dans l'échantillon. Lorsque l'humidité relative augmente, le T_2 le plus long prend le dessus. Les deux populations de T_2 pourraient correspondre à l'eau située dans les micropores et dans les mésopores ou bien dans les différents sites d'adsorption de la zéolithe. En effet, la petite taille de la molécule d'eau lui permet de diffuser dans l'ensemble du réseau zéolithe, c'est-à-dire dans les supercages mais également dans les cages sodalite. Comme dans le cas du dodécane, il est délicat d'attribuer les différentes contributions en T_2 sans certitude quant à la localisation de l'eau dans la zéolithe (micropores et/ou mésopores).

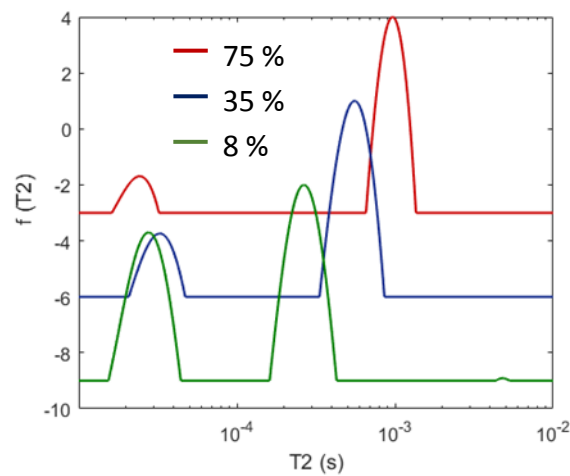


Figure 4.33 : Distributions de T_2 de l'eau pour trois taux de remplissage de la CBV 712, obtenues avec la séquence FID-CPMG à 25 °C

Un test 2D a été réalisé sur l'échantillon qui contient le plus d'eau (75 % d'humidité relative) à l'aide la séquence FID-CPMG – t_{stock} – FID-CPMG avec un temps de stockage de 0,5 ms. Les deux T_2 observés à une dimension se retrouvent sur la diagonale de la carte 2D (figure 4.34). On observe aussi deux taches en dehors de la diagonale qui montrent un transfert d'aimantation entre les deux compartiments. Cette expérience montre donc un échange de l'eau entre les sites d'adsorption de la zéolithe ou entre les micropores et les mésopores. Comme dans le cas du dodécane, la séquence FID-CPMG – t_{stock} – FID-CPMG qui a été utilisée provoque des complications dans le calcul de la TLI à cause de l'asymétrie de l'expérience. Cela se traduit par des taches moins bien résolues sur la carte de corrélation. Il sera indispensable à l'avenir d'améliorer cette séquence 2D pour étudier ce type de système.

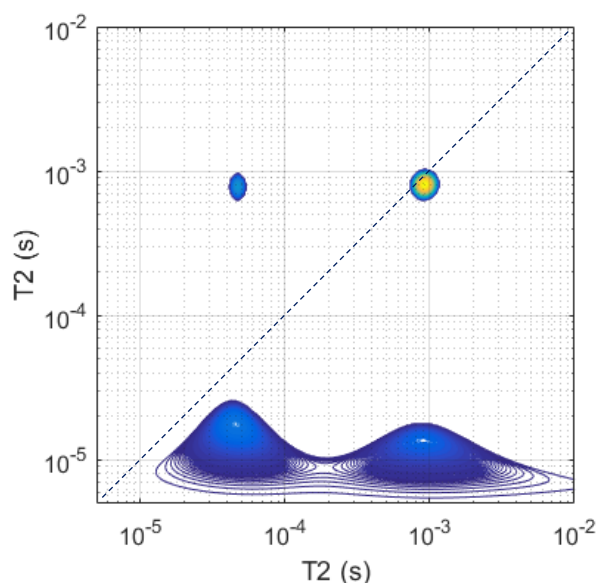


Figure 4.34 : Carte de corrélation 2D $T_2 - T_2$ de l'eau dans la CBV 712 avec $t_{stock} = 0,5 \text{ ms}$, mesurée à 25 °C

Les études complémentaires menées sur l'analyse des temps de relaxation transversale de l'eau et du dodécane dans la CBV 712 grâce à la relaxométrie 2D ne permettent pas de tirer des conclusions claires sur l'échange inter-porosité. La relaxation rapide pour ces deux molécules rend la séquence $T_2 - t_{stock} - T_2$ classique inutile (deux CPMG) car il faut accéder à des temps inférieurs à la milliseconde. La séquence 2D en intégrant la détection du signal *FID* a donc été développée mais elle doit être encore améliorée pour assurer la symétrie de l'expérience. Un transfert d'aimantation entre plusieurs compartiments a toutefois été observé pour l'eau et le dodécane dans la CBV 712.

Dans le cadre de ces travaux, la relaxométrie 2D a apporté des résultats intéressants mais a également montré des limites. Le cas du cyclohexane a été largement traité car c'était le premier choix de système modèle et finalement le plus adapté. Un temps d'échange entre micropores et mésopores de 2 ms a été mis en évidence mais cela a nécessité d'abaisser la température ce qui provoque une transformation de phase d'une partie du cyclohexane et donc une perturbation sur le T_2 . De plus, les expériences (qui durent déjà plusieurs heures) doivent être répétées pour différents temps de stockage afin de détecter et caractériser l'échange. Pour toutes ces raisons, il semble que cette technique ne soit pas assez robuste pour mettre en place un test systématique de l'échange inter-porosité dans les catalyseurs pour le craquage. La dernière partie de ce chapitre porte sur une nouvelle voie pour répondre à cet objectif, en se basant sur le modèle d'échange rapide.

3. Test d'évaluation de l'échange

La relaxométrie 2D n'a pas permis de répondre précisément aux objectifs fixés et la technique s'est avérée moins efficace que prévue car elle est, entre autres, inadaptée à nos systèmes. Dans le but de mettre en place un critère simple de détection de l'échange moléculaire dans les catalyseurs multi-échelle, il est alors nécessaire d'explorer d'autres pistes.

Les mesures de T_2 du cyclohexane dans la CBV 712 ont montré le passage d'une à plusieurs contributions en diminuant la température. Cela prouve que le système évolue pour passer d'une condition d'échange rapide (haute température) à la situation d'échange lent (basse température). L'idée générale afin d'évaluer l'échange consisterait à comparer les mesures de la vitesse de relaxation en fonction de la température avec la vitesse d'échange calculée à partir d'un modèle simple que nous expliquerons avant de l'appliquer au cas du cyclohexane dans la faujasite.

a. Théorie de l'échange rapide

De nombreuses études se sont basées sur le modèle d'échange rapide pour expliquer les phénomènes de diffusion, dans les matériaux mésoporeux notamment [8]. Utilisée pour décrire l'équilibre entre deux phases, cette théorie peut être appliquée pour une couche d'adsorption dans un milieu poreux. Cela revient à considérer l'évolution de l'aimantation dans deux compartiments A et B :

$$\frac{dM_A}{dt} = -\frac{M_A}{T_2^A} - V_A M_A + V_B M_B \quad (4.3)$$

$$\frac{dM_B}{dt} = -\frac{M_B}{T_2^B} - V_B M_B + V_A M_A \quad (4.4)$$

Avec : M_A : aimantation dans le compartiment A

M_B : aimantation dans le compartiment B

T_2^A : temps de relaxation transversale dans le compartiment A

T_2^B : temps de relaxation transversale dans le compartiment B

V_A : vitesse de première sortie du compartiment A

V_B : vitesse de première sortie du compartiment B

Dans les équations 4.3 et 4.4, il y a trois termes qui jouent sur l'évolution de l'aimantation. Le premier est un terme dû à la relaxation (ici nous considérons T_2 mais c'est également valable avec T_1), le deuxième quantifie les espèces qui sortent du compartiment considéré et le troisième celles qui y rentrent. Afin de conserver l'équilibre entre les deux compartiments, il

est nécessaire d'introduire l'hypothèse d'ergodicité qui empêche de tendre vers la situation où l'un des compartiments est vide :

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{N_A}{N_B} \quad (4.5)$$

Avec : N_A : population dans le compartiment A

N_B : population dans le compartiment B

A partir des deux équations 4.3 et 4.4 couplées, il est possible d'écrire le système sous forme de densité matricielle puis de calculer les valeurs propres du système λ_1 et λ_2 . Les calculs ne sont pas détaillés mais dans l'espace des valeurs propres, l'évolution de l'aimantation en fonction du temps varie comme une somme de deux exponentielles d'amplitudes A_1 et A_2 ce qui traduit un échange lent entre les deux compartiments [9] :

$$M(t) = A_1 e^{-\lambda_1 t} - A_2 e^{-\lambda_2 t} \quad (4.6)$$

On peut alors distinguer deux cas :

- Si $V_A, V_B \ll \frac{1}{T_2^A}, \frac{1}{T_2^B}$: condition d'échange lent
- Si $V_A, V_B \gg \frac{1}{T_2^A}, \frac{1}{T_2^B}$: condition d'échange rapide

Dans le cas où les vitesses de sortie sont très supérieures aux vitesses de relaxation, il est possible de simplifier l'expression de $M(t)$ pour négliger une exponentielle et ainsi obtenir une expression à une exponentielle avec une valeur pondérée des T_2 :

$$M(t) = A e^{-\lambda t} \quad (4.7)$$

A partir de ce modèle, on va chercher à trouver la température à laquelle la vitesse de relaxation transversale (en condition d'échange rapide donc un seul T_2) est équivalente à la vitesse d'échange ($V_{A \rightarrow B}(T) \cong R_2(T)$). Pour cela, il faut calculer cette vitesse d'échange que l'on définit comme l'inverse du temps d'échange entre les deux compartiments :

$$V_{A \rightarrow B}(T) = \frac{1}{\tau_{A \rightarrow B}^{ech}(T)} = \frac{6D(T)}{\langle l_p^2 \rangle} \quad (4.8)$$

Où D est le coefficient de diffusion dans le compartiment A et $\langle l_p^2 \rangle$ est le second moment de la corde, c'est-à-dire la distance supportée par le mouvement brownien considéré (figure 4.35). La valeur de $\langle l_p^2 \rangle$ peut être obtenue par des analyses MET du cristal de la zéolithe. Le coefficient six dans l'équation 4.8 provient du fait que l'on considère un mouvement 3D.

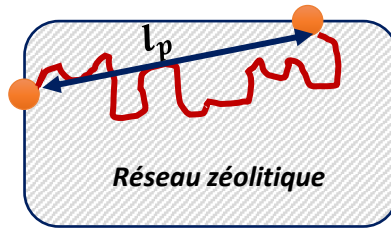


Figure 4.35 : Schéma représentant la corde du mouvement brownien d'une particule lors de sa diffusion au sein du réseau microporeux de la zéolithe

On peut alors tracer l'évolution de la vitesse d'échange et de la vitesse de relaxation en fonction de la température (figure 4.36). Lorsque la vitesse d'échange est très supérieure à la vitesse de relaxation, le système est en condition d'échange rapide, c'est la situation ①. À l'inverse, il y a un échange lent lorsque la vitesse d'échange est très inférieure à la vitesse de relaxation, c'est la situation ②. La transition entre ces deux situations est caractérisée par une température T_0 à laquelle les deux courbes se croisent. L'objectif est d'évaluer cette température de transition échange lent/échange rapide.

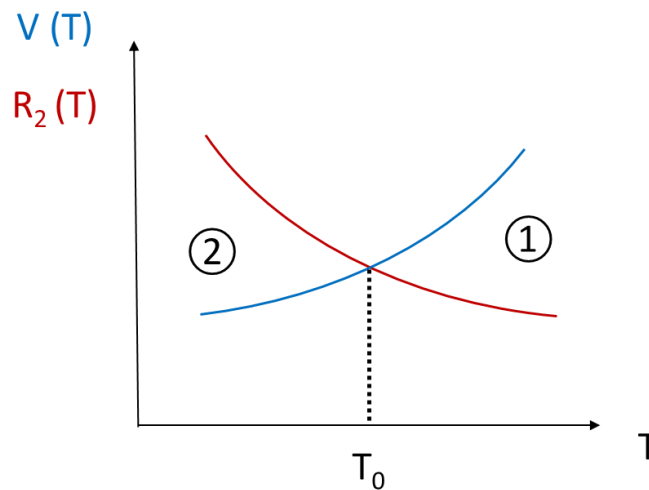


Figure 4.36 : Graphique théorique des vitesses de relaxation et d'échange en fonction de la température dans un système à deux compartiments

En se basant sur un modèle simple, il devient donc possible de mettre en évidence une température caractéristique d'échange, et celle-ci pourrait être utilisée comme un critère simple de caractérisation de l'interconnectivité. La partie suivante est une application de cette approche à partir des expériences réalisées sur le cyclohexane dans la CBV 712.

b. Application au cyclohexane dans la CBV 712

La caractérisation de l'échange inter-porosité via le modèle d'échange rapide décrit ci-dessus est testée dans un cas concret, celui du cyclohexane dans la CBV 712. Il faut d'abord calculer le temps d'échange du cyclohexane dans une zéolite de type faujasite. Pour cela, nous utilisons les travaux de Mehlhorn *et al.* [10] qui ont mesuré le coefficient de diffusion du cyclohexane dans une zéolithe X par gradient de champ pulsé. En utilisant les données du tableau suivant tirées de cet article, et de l'équation 4.9, on peut déterminer le pré-facteur D_0 .

T (K)	D (m ² .s ⁻¹)
298	6,9.10 ⁻¹³
333	1,3.10 ⁻¹²

Tableau 4.2 : Coefficient de diffusion du cyclohexane dans la faujasite, valeurs issues de [10]

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (4.9)$$

Où D est le coefficient de diffusion intracristalline dans la zéolithe, ΔE l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz parfaits et T la température. Dans une zéolithe X purement microporeuse, l'énergie d'activation est de l'ordre de 15,5 kJ.mol⁻¹ [11]. On obtient alors un pré-facteur D_0 égal à 2,9.10⁻¹⁰ m².s⁻¹. À partir de cette valeur, il est simple de tracer le coefficient de diffusion en fonction de la température (en rouge sur la figure 4.37). Sur le même graphe, on représente la vitesse de relaxation R_2 du cyclohexane dans le cas où la CBV 712 est saturée. R_2 est calculé à partir du pic principal de la distribution de T_2 , que nous avons attribué à la relaxation du cyclohexane dans les micropores. La vitesse de relaxation diminue logiquement lorsque la température augmente tandis que la vitesse d'échange, elle, augmente avec la température. Ainsi, les deux courbes se croisent à une température de 200 K environ. Cette température correspond donc à la transition entre les conditions d'échange rapide et d'échange lent. D'après l'approche mise en place, au-delà de 200 K, le système est en situation d'échange rapide. En-dessous de cette température, le cyclohexane dans la CBV 712 présente la condition d'échange lent. Ce résultat est très intéressant car la température de transition déterminée est du même ordre de grandeur que celle mise en évidence par la séparation des T_2 . En effet, nous avons vu que dans le cas où la CBV 712 est saturée en cyclohexane, il y a un passage d'un seul T_2 à deux T_2 autour de 240 K.

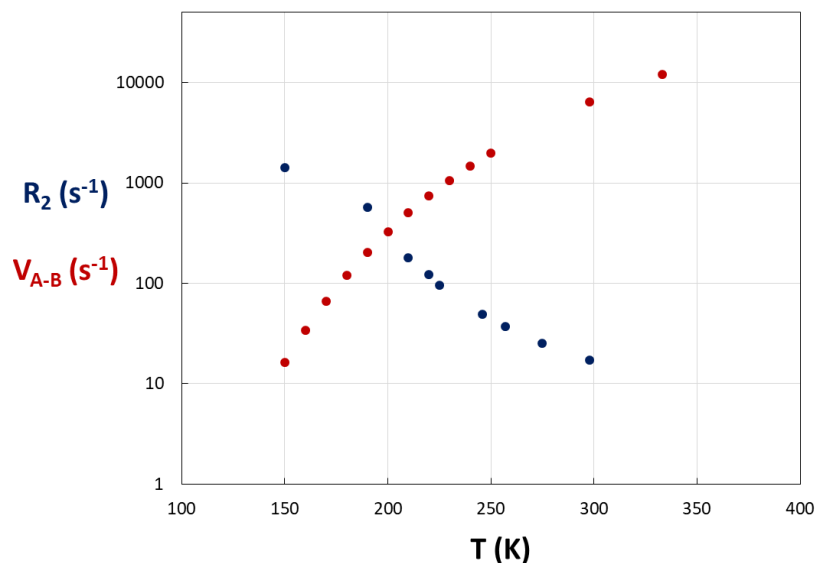


Figure 4.37 : Évolution de la vitesse d'échange (en rouge) et de la vitesse de relaxation (en bleu) du cyclohexane dans une zéolithe de type faujasite, en fonction de la température

Cette approche se basant sur l'utilisation du modèle simple d'échange rapide s'avère fructueuse car elle permet d'obtenir une information caractéristique de l'échange moléculaire au sein d'un matériau poreux bimodal. Le protocole pour les mesures expérimentales des temps de relaxation à 20 MHz en fonction de la température pourrait être amélioré afin de faciliter l'utilisation de ce modèle. Il nécessite également une grandeur géométrique du matériau étudié pour déterminer la vitesse d'échange, en l'occurrence la distance l_p qui peut être évaluée par TEM. Afin de valider ou non cette démarche, il serait intéressant d'appliquer ce modèle sur d'autres matériaux comme les zéolithes CBV 720 et 760 qui sont proches de la CBV 712. Cela permettrait notamment de voir l'effet de la désalumination et de la quantité de mésopores sur la diffusion.

4. Conclusions

L'étude de l'échange inter-porosité au sein de la CBV 712, qui présente deux principaux modes de pores, a été menée. L'analyse des temps de relaxation, principalement T_2 , a montré une dépendance avec la température d'une part et le taux de remplissage des pores d'autre part. À température ambiante, un seul T_2 a été observé pour le cyclohexane dans la CBV 712 ce qui indique que le système est en échange rapide. Grâce à la mesure de T_2 sur différents taux de remplissage en cyclohexane, nous avons pu mettre en évidence l'effet de l'environnement poreux sur les temps de relaxation. Une diminution de T_2 a été observée lorsque les mésopores sont occupés. Ceci peut s'expliquer par la présence de clusters superparamagnétiques, mis en évidence par spectroscopie RME, majoritairement situés dans les mésopores de la zéolithe. De plus, la présence d'un seul T_2 à température ambiante et à saturation démontre que l'échange moléculaire entre les porosités du système est trop rapide pour être observé.

En abaissant la température d'observation, nous avons pu séparer différentes contributions en T_2 donc cela a permis de faire basculer le système en situation d'échange lent. Les deux composantes observées sur la distribution de T_2 ont été attribuées à la relaxation dans les micropores du réseau zéolitique pour la valeur de T_2 la plus longue et à la relaxation dans les mésopores dus à la désalumination pour la plus courte. Ces contributions évoluent en fonction du taux de remplissage des pores et nous avons pu le montrer en utilisant une méthode simple qui consiste à ajuster les courbes d'aimantation avec une fonction mono ou bi-exponentielle. La transition entre les conditions d'échange lent et rapide a été caractérisée par une température d'environ 240 K pour le cyclohexane dans la zéolithe CBV 712.

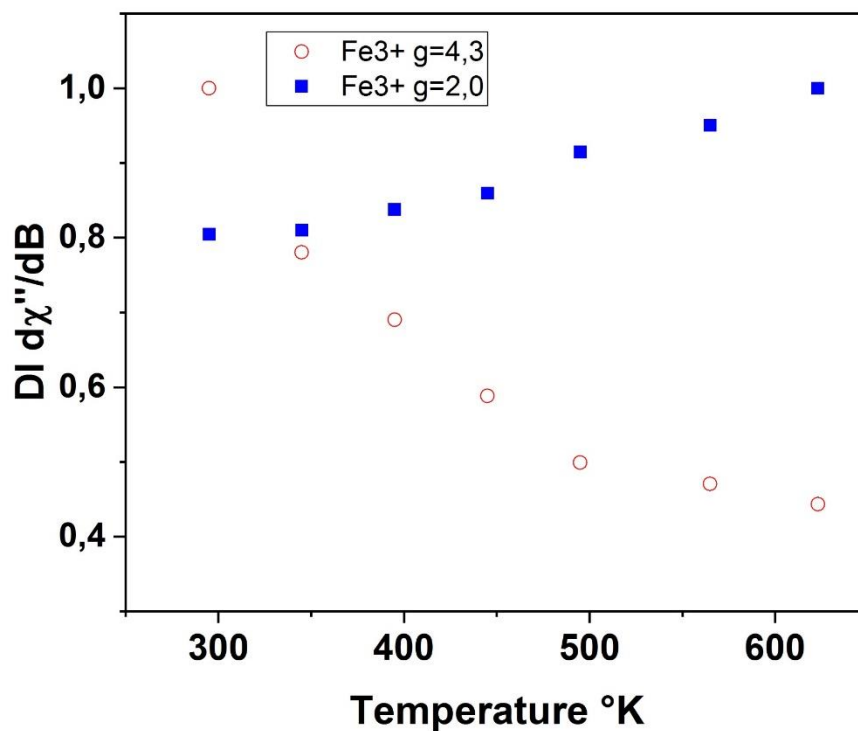
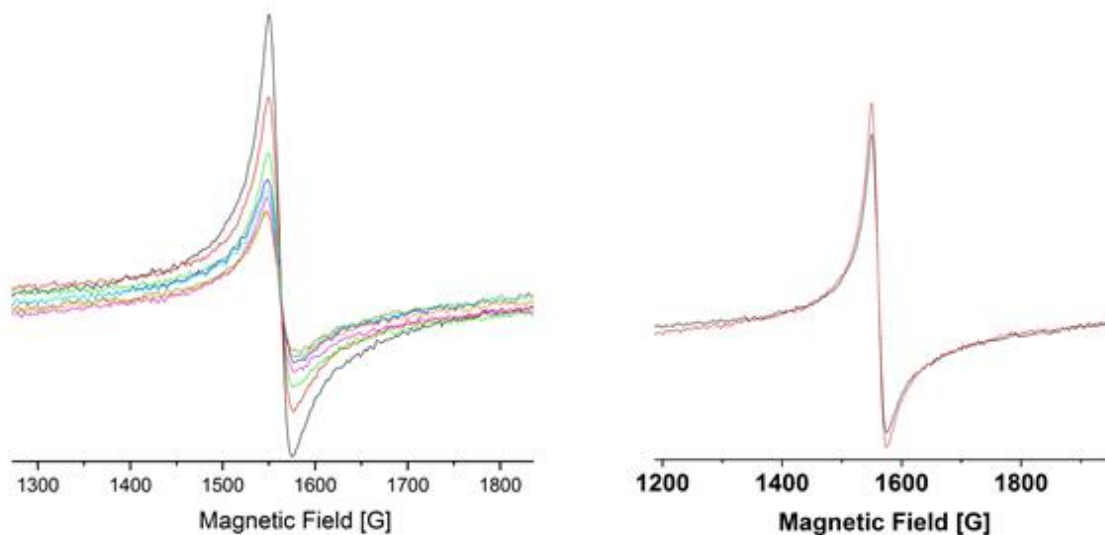
La caractérisation de l'échange moléculaire via les cartes de corrélation 2D a permis d'évaluer un temps d'échange entre micropores et mésopores de l'ordre de 2 ms pour le cyclohexane dans la CBV 712. Cette technique est très intéressante car c'est la seule qui permet de mettre en évidence clairement un échange moléculaire entre deux environnements d'un milieu poreux par exemple. Cependant, dans notre cas elle n'est pas idéale car la mesure d'une carte 2D peut prendre plusieurs heures pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant. Comme il est nécessaire de répéter l'expérience en faisant varier le temps de stockage afin de détecter l'échange, le processus méthodologique devient assez lourd et inadapté. Par ailleurs, les tests réalisés sur le dodécane et l'eau n'ont pas permis de répondre aux attentes en raison notamment de valeurs de T_2 trop faibles. La séquence qui intègre l'acquisition du signal FID à l'expérience 2D $T_2 - t_{stock} - T_2$ doit également être améliorée. De plus, les isothermes d'adsorption ont été mesurées avec plus de difficultés que pour le cyclohexane donc leur précision est moindre et la préparation des échantillons n'est pas optimale pour connaître la

localisation des molécules dans le réseau multi-échelle ainsi que le taux de remplissage des pores de la faujasite étudiée.

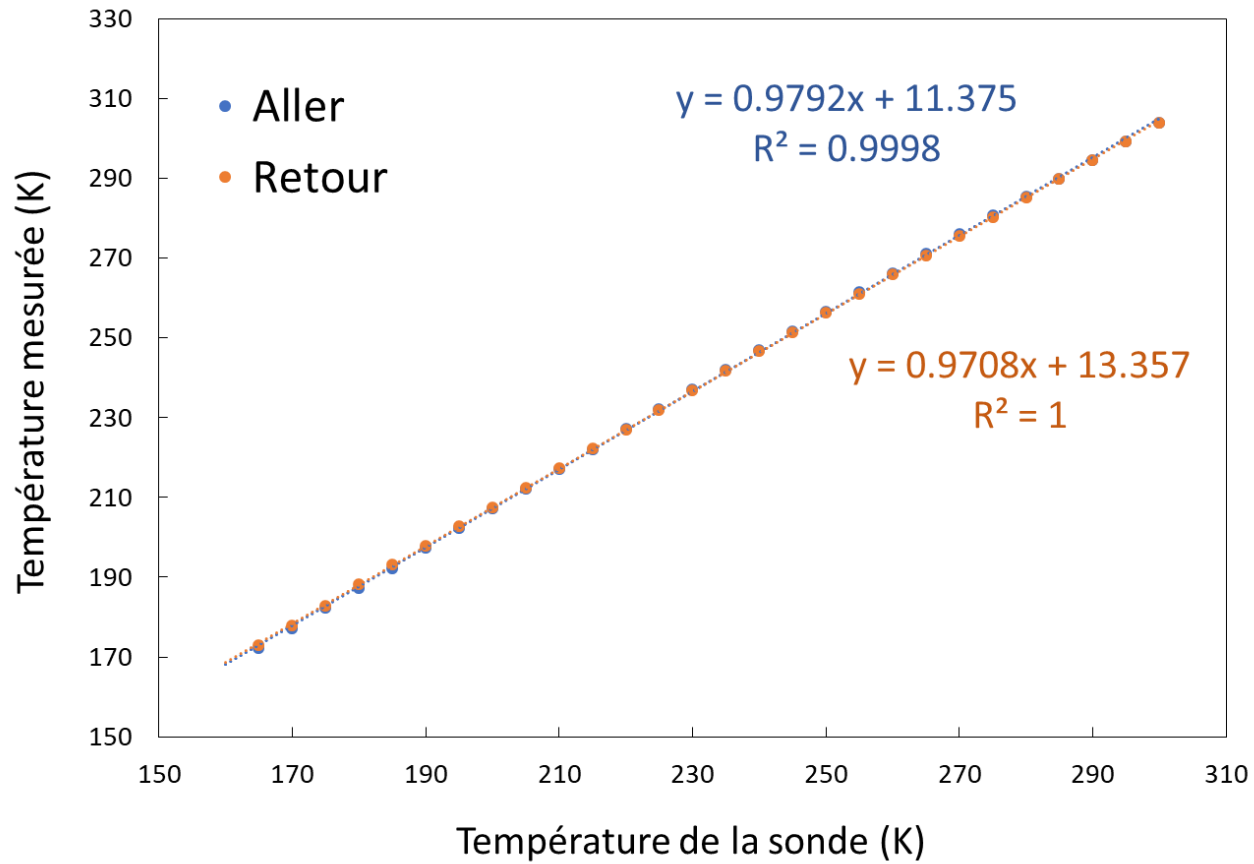
Pour toutes ces raisons, la stratégie de mise en place d'un test simple pour la prédiction de l'interconnectivité a évolué. Nous nous sommes tournés vers une nouvelle approche en nous appuyant sur la théorie d'échange rapide. La comparaison entre la vitesse de relaxation mesurée à une dimension et la vitesse d'échange calculée à partir d'un coefficient de diffusion donné dans la littérature a fourni un résultat intéressant. En effet, la température caractéristique d'échange qui décrit la transition échange lent/échange rapide a été évaluée à 200 K pour le cyclohexane dans la CBV 712. Cette valeur est cohérente avec le résultat observé via les ajustements des courbes d'aimantation qui a donné une température de transition de 240 K pour le passage d'une à deux composantes en T_2 . L'approche utilisant le modèle d'échange rapide devra être testée sur d'autres zéolithes afin de déterminer si elle est valide. Celle-ci pourrait alors servir de base pour développer un test systématique valable permettant de prédire l'interconnectivité dans les catalyseurs de type zéolitique pour le craquage.

Annexe A : Mesures RME

L'étude en température montre que la raie du Fe^{3+} en site rhomboédrique ($g = 4,3$) suit une loi de Curie (paramagnétique), tandis que la raie vers $g = 2$ est légèrement ferromagnétique ce qui indique la présence de clusters de Fe^{3+} .



Annexe B : Courbe de calibration de la température du minispec



Bibliographie du chapitre 4

- [1] J. P. Korb, "Multiscale nuclear magnetic relaxation dispersion of complex liquids in bulk and confinement," *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 104, pp. 12–55, 2018.
- [2] J. B. W. Webber, "Characterizing Porous Media," University of Kent, Thèse de Doctorat, 2000.
- [3] J. Mitchell, J. B. W. Webber, and J. H. Strange, "Nuclear magnetic resonance cryoporometry," *Phys. Rep.*, vol. 461, no. 1, pp. 1–36, 2008.
- [4] J. Dore, B. Webber, J. Strange, H. Farman, M. Descamps, and L. Carpentier, "Phase transformations for cyclohexane in mesoporous silicas," *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 333, no. 1–4, pp. 10–16, 2004.
- [5] L. Frydman and D. Blazina, "Ultrafast two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy of hyperpolarized solutions," *Nat. Phys.*, vol. 3, no. 6, pp. 415–419, 2007.
- [6] V. V. Telkki, "Hyperpolarized Laplace NMR," *Magnetic Resonance in Chemistry*, vol. 56, no. 7, pp. 619–632, 2018.
- [7] B. I. Gizatullin, A. V. Savinkov, T. V. Shipunov, D. L. Melnikova, M. M. Doroginitsky, and V. D. Skirda, "Investigation of molecular mobility and exchange of n-hexane and water in silicalite-1 by 2D ^1H NMR relaxometry," *Magn. Reson. Solids*, vol. 20, 2018.
- [8] P. Zeigermann, S. Naumov, S. Mascotto, J. Kärger, B. M. Smarsly, and R. Valiullin, "Diffusion in hierarchical mesoporous materials: Applicability and generalization of the fast-exchange diffusion model," *Langmuir*, vol. 28, no. 7, pp. 3621–3632, 2012.
- [9] J. R. Zimmerman and W. E. Brittin, "Nuclear magnetic resonance studies in multiple phase systems: Lifetime of a water molecule in an adsorbing phase on silica gel," *J. Phys. Chem.*, vol. 61, no. 10, pp. 1328–1333, 1957.
- [10] D. Mehlhorn, A. Inayat, W. Schwieger, R. Valiullin, and J. Kärger, "Probing mass transfer in mesoporous faujasite-type zeolite nanosheet assemblies," *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 8, pp. 1681–1686, 2014.
- [11] J. Kärger, H. Pfeifer, M. Rauscher, and A. Walter, "Self-diffusion of n-paraffins in NaX zeolite," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 76, no. 1, pp. 717–737, 1980.

CHAPITRE 5 : ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE AU SEIN DE FAUJASITES MULTI-ÉCHELLE

L'une des questions posées dans le cadre de cette étude porte sur la dynamique moléculaire aux différentes échelles spatiales et temporelles dans les zéolithes de type faujasite. Cette question provient d'un objectif plus général, au-delà des limites de ce travail, qui est d'atteindre une compréhension globale des phénomènes dynamiques ayant lieu à plusieurs échelles dans le but de favoriser l'étape de craquage effectuée au sein et grâce aux catalyseurs. Les colonnes de craquage peuvent mesurer plus d'une dizaine de mètres de hauteur et les sites actifs sont de l'ordre de l'ångström. À toutes les échelles, du mètre à l'ångström, divers processus dynamiques ont lieu et gouvernent l'efficacité catalytique générale. Afin d'avoir des réponses claires et précises, il faut étudier tous ces phénomènes en distinguant les échelles d'observation. À terme, le but est de connecter les différentes études réalisées à chaque échelle pour comprendre la dynamique dans sa globalité pendant le procédé de craquage catalytique.

Dans cette étude, nous nous intéressons aux échelles nanoscopique et mésoscopique grâce à la relaxométrie RMN. Cette technique est idéale pour combler le manque d'informations à ces échelles. Les techniques de diffusion de neutrons permettent de travailler à l'échelle de l'ångström tandis que le gradient de champ pulsé apporte des informations sur la diffusivité à l'ordre du micron. La mesure de la vitesse de relaxation R_1 en fonction de la fréquence de Larmor (10 kHz – 120 MHz) fournit une courbe de dispersion qui apporte des informations sur la dynamique moléculaire. Ces courbes ou profils RMND sont complexes à modéliser car elles ne présentent pas de pics ou signaux caractéristiques comme dans le cas d'un spectre RMN ou bien d'un diffractogramme RX. Il est toujours possible d'obtenir un ajustement des profils RMND moyennant un nombre important de paramètres ajustables. Il est donc crucial pour fiabiliser l'interprétation et le modèle, de contraindre et de réduire au maximum les paramètres ajustables. Dans cet objectif, des séries d'expériences sont menées en jouant sur divers paramètres. Nous verrons ainsi l'influence des porosités des zéolithes en comparant la CBV 300 et la CBV 712. Pour cette dernière, l'effet du taux de remplissage des micropores et des mésopores sera observé. Puis nous mettrons en avant la relaxation intramoléculaire grâce aux mesures de relaxation du cyclohexane deutéré. D'autres molécules sonde seront également explorées afin de voir l'impact de la géométrie et des propriétés moléculaires. Trois taux de remplissage de la CBV 712 en dodécane et un en eau seront testés avant de nous

intéresser à l'effet de la température sur les profils. Enfin, un traitement permettant d'extraire le fer sera expérimenté et nous regarderons son influence sur le profil de dispersion de l'eau.

Table des matières

1. Dynamique du cyclohexane	177
a. Comportements en phase bulk et confiné.....	177
b. Comportement dans les mésopores.....	182
c. Profils de relaxation ^2H	186
2. Effet de la molécule sonde	187
a. Dodécane.....	187
b. Eau	189
c. Étude en température	190
d. Effet de l'extraction du fer	195
3. Étude par simulation numérique de la courbe de dispersion du cyclohexane dans la faujasite Y.....	198
a. Extraction du sous réseau poreux de diffusion	199
b. Description de la simulation numérique.....	200
c. Étude d'un cas simple : la diffusion sur une surface plane et simulation de la densité spectrale $J_R(\omega)$	203
d. Simulation de la courbe de dispersion dans le réseau poreux de la faujasite Y pour un couplage dipolaire I-S : cas du cyclohexane.....	204
e. Conclusion	206
Bibliographie du chapitre 5.....	208

1. Dynamique du cyclohexane

La première partie de ce chapitre concerne spécifiquement l'étude de la dynamique du cyclohexane dans des zéolithes de type faujasite. L'objectif est de caractériser les processus de diffusion dans les différents environnements de la zéolithe multi-échelle. Pour cela, les profils de relaxation sont mesurés à 25 °C entre 10 kHz et 120 MHz grâce au relaxomètre à champ cyclé et à l'aimant à champ variable. Nous nous intéresserons d'abord au cyclohexane liquide en phase bulk puis, nous verrons l'effet du confinement sur les profils de relaxation. L'influence du remplissage des pores sera également étudiée afin de distinguer les phénomènes gouvernant la diffusion dans les micropores de ceux qui ont lieu dans les mésopores de la faujasite.

a. Comportements en phase bulk et confiné

Lorsque l'on s'intéresse à la dynamique d'un liquide dans un milieu poreux, la première étape est d'étudier le liquide seul, c'est-à-dire en phase bulk. Trois échantillons ont été préparés, l'un « pollué » par du dioxygène et les deux autres « dégazés ». Pour le premier, environ 1 ml de cyclohexane est prélevé puis placé dans un tube de 10 mm de diamètre. Celui-ci est uniquement utilisable avec le relaxomètre à champ cyclé car l'aimant à champ variable, qui permet de mesurer la vitesse de relaxation entre 10 MHz et 120 MHz (fréquence ^1H), est équipé d'une sonde de 5 mm. Les deux autres échantillons sont préparés avec du cyclohexane dégazé. Pour cela, on utilise un flux d'argon que l'on plonge dans un bécher contenant du cyclohexane pendant deux minutes. Deux tubes de 5 mm et 10 mm de diamètres sont également préalablement remplis d'argon pendant deux minutes. Puis on prélève le cyclohexane dégazé que l'on place dans les tubes sous argon avant de les étanchéifier avec un bouchon en plastique et du parafilm®. Le tube de 10 mm de diamètre contient 1 ml de cyclohexane dégazé et celui de 5 mm en contient environ 0,1 ml. La mesure des profils est faite le même jour que la préparation des échantillons pour limiter le passage d'air dans les tubes qui engendrerait une perturbation des temps de relaxation mesurés.

Le temps de mesure d'un profil de relaxation peut varier en fonction du nombre de points réalisés, du nombre de scans nécessaires pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant ou encore du temps de relaxation. En règle générale, la durée d'acquisition d'un seul point en fréquence sur un profil varie de trente minutes à deux heures. La majorité des courbes discutées par la suite présentent 30 à 40 points donc la mesure d'un profil complet peut durer plusieurs jours.

L'échantillon pollué présente des valeurs de vitesse de relaxation R_1 comprises entre $0,46 \text{ s}^{-1}$ et $0,55 \text{ s}^{-1}$ alors que les échantillons dégazés montrent des valeurs plus faibles de l'ordre de

0,16 s⁻¹ (figure 5.1). On peut expliquer cette différence par le fait que l'échantillon pollué contient plus de dioxygène que l'échantillon dégazé. Or, l'oxygène est une espèce paramagnétique qui accélère fortement le processus de relaxation, d'où une vitesse de relaxation plus importante. Par ailleurs, le cyclohexane pollué montre une diminution de R_1 à partir de 7,5 MHz. Cette fréquence dite « de coupure » correspond à un temps de corrélation. On peut le calculer à l'aide de l'équation 5.3 déduite des équations 5.1 et 5.2 :

$$\omega_0 \tau_c = 1 \quad (5.1)$$

$$\nu = \frac{\omega_0}{2\pi} \quad (5.2)$$

$$\tau_c = \frac{1}{2\pi\nu} = 21 \text{ ns} \quad (5.3)$$

Avec : ω_0 : pulsation

τ_c : temps de corrélation

ν : fréquence

Le temps de corrélation calculé, correspondant à une fréquence de 7,5 MHz, est de 21 ns. Celui-ci décrit les mouvements moléculaires et correspond ici à un temps de corrélation translationnel de la molécule. On peut en effet attribuer la dispersion de R_1 à l'effet de l'oxygène et τ_c décrit le retour d'une molécule de cyclohexane vers une molécule de dioxygène. Le point d'inflexion autour de 10 MHz est bien connu et se retrouve dans la littérature [1], [2].

Concernant l'échantillon dégazé, la courbe verte montre que R_1 est indépendant de la fréquence de Larmor. Le dioxygène présent au préalable dans l'échantillon a donc bien été éliminé grâce au dégazage à l'argon. Les temps de corrélation mis en évidence grâce aux profils RMND peuvent concerner un mouvement de translation mais également une rotation. D'après [3], le temps de corrélation rotationnel du cyclohexane est de 1,3 ps. Cette valeur est déterminée grâce à des mesures en température du temps de relaxation du cyclohexane deutéré. La fréquence correspondant à ce temps est de 122 GHz, c'est pourquoi la diminution de la vitesse de relaxation n'est pas observable sur le profil mesuré (courbe verte).

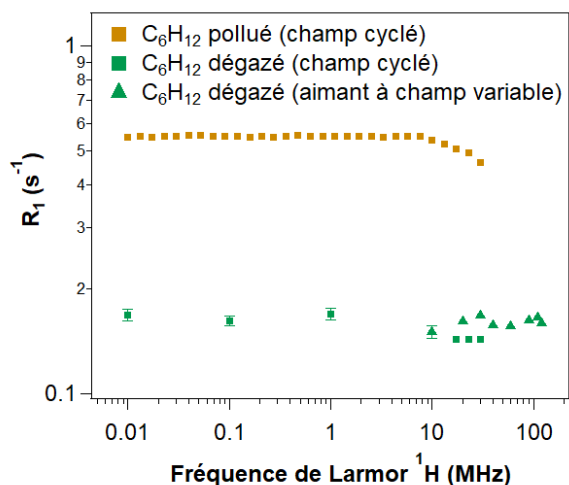


Figure 5.1 : Profils de relaxation ^1H du cyclohexane en phase bulk « pollué » et « dégazé », mesurés à 25 °C

Afin de comparer les comportements du cyclohexane en phase bulk et confiné dans un réseau poreux, le profil de relaxation a été mesuré pour un échantillon de la faujasite CBV 300 saturée en cyclohexane (figure 5.2.a). Rappelons que la CBV 300 est purement microporeuse ce qui permet d'isoler le comportement dynamique dans cette porosité. Le profil obtenu présente une allure complètement différente que pour le liquide bulk. La vitesse de relaxation R_1 diminue continuellement de 10 kHz à 30 MHz. Plus la fréquence de Larmor est haute (et donc le temps court), et plus on se rapproche de la situation en phase bulk (mouvements rapides). Les grandes valeurs de R_1 , notamment à basse fréquence, montrent bien que le cyclohexane est très confiné dans le réseau microporeux de la CBV 300 puisque plus une molécule est confinée, plus son temps de relaxation est court.

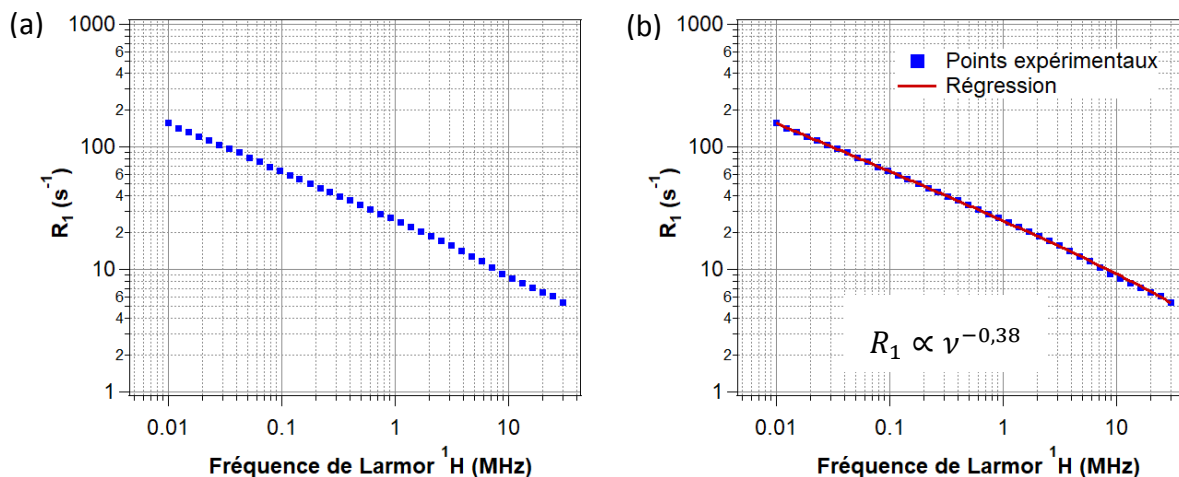


Figure 5.2 : Profil de relaxation 1H du cyclohexane dans la CBV 300 saturée mesuré à 25 °C (a) et ajustement par une loi de puissance (b)

Comme mentionné précédemment, les courbes de dispersion sont complexes à interpréter car elles ne présentent pas de pics caractéristiques. Il est alors aisé de trouver un ou plusieurs modèles permettant d'ajuster les points expérimentaux, mais sans certitude par rapport à la validité du ou des modèle(s) utilisé(s). Il est donc important de procéder pas à pas pour éliminer successivement des pistes afin de réduire les possibilités restantes. La courbe de dispersion ci-dessus peut être parfaitement ajustée avec une loi de puissance (figure 5.2.b) décrite par l'équation 5.4 avec $b = 0,38$.

$$R_1(\omega_0) = A\omega_0^{-b} + C \quad (5.4)$$

Dans la littérature, on recense plusieurs cas où la vitesse de relaxation évolue comme une loi de puissance en fonction de la fréquence de Larmor et la valeur de l'exposant b peut être justifiée par divers modèles. Dans le cas des protéines et des polypeptides par exemple, l'exposant b est généralement compris entre 0,45 et 0,75 [4]. La valeur de b serait inversement proportionnelle au degré d'hydratation de la protéine [5]–[7]. Par ailleurs, dans le cas de la dynamique de polymères, on retrouve une loi de puissance dont l'exposant peut varier de 0,2 à 0,5. D'après [8], si $0,20 < b < 0,33$, la relaxation intramoléculaire serait dominante tandis que la relaxation intermoléculaire prévaudrait quand $0,4 < b < 0,5$. Dans un autre cas où la diffusion de l'eau dans un verre poreux de type Vycor est étudiée, on retrouve une loi de puissance avec un exposant proche de 0,5 [9]. Ceci est typique d'une dynamique intermittente près d'une surface. Le modèle utilisé décrit des sauts successifs à l'interface pore/solide. C'est donc un processus de diffusion dans une couche d'adsorption qui est considéré ici. La relaxation dans ce cas-là est gouvernée par les interactions intramoléculaires.

Afin d'explorer d'autres paramètres, intéressons-nous à la dynamique du cyclohexane dans la zéolithe désaluminée CBV 712 qui contient des mésopores. Dans un premier temps, regardons le profil obtenu lorsque seuls les micropores sont occupés par le cyclohexane (figure 5.3). L'échantillon a été préparé de sorte à remplir uniquement le volume microporeux avec un taux de remplissage de 80 %. L'allure de la courbe de dispersion obtenue est la même que pour la CBV 300. Un ajustement par une loi de puissance donne en effet un exposant de 0,39. En revanche, les valeurs de R_1 sont plus faibles dans le cas de la CBV 712 d'environ un facteur dix. Ceci pourrait s'expliquer par la différence de diffusion entre les deux matériaux. Effectivement, la diffusivité pourrait être meilleure dans la CBV 712 car les mésopores présents dans celle-ci favorisent une diffusion rapide contrairement à la CBV 300 qui présente un réseau zéolitique non modifié. Or, la vitesse de relaxation est directement corrélée à la diffusivité. Plus celle-ci est importante, plus la valeur de R_1 est faible. En faisant une translation du profil du cyclohexane dans la CBV 300 vers des valeurs de R_1 plus petites, on retombe sur la courbe de dispersion dans la CBV 712. Le facteur 10 de différence pourrait aussi s'expliquer par la présence de molécules de cyclohexane à l'état gazeux dans la mésoporosité ce qui engendrerait une diffusion de Knudsen (temps de relaxation long). Ce résultat est inattendu et les hypothèses doivent être approfondies pour comprendre cette différence importante.

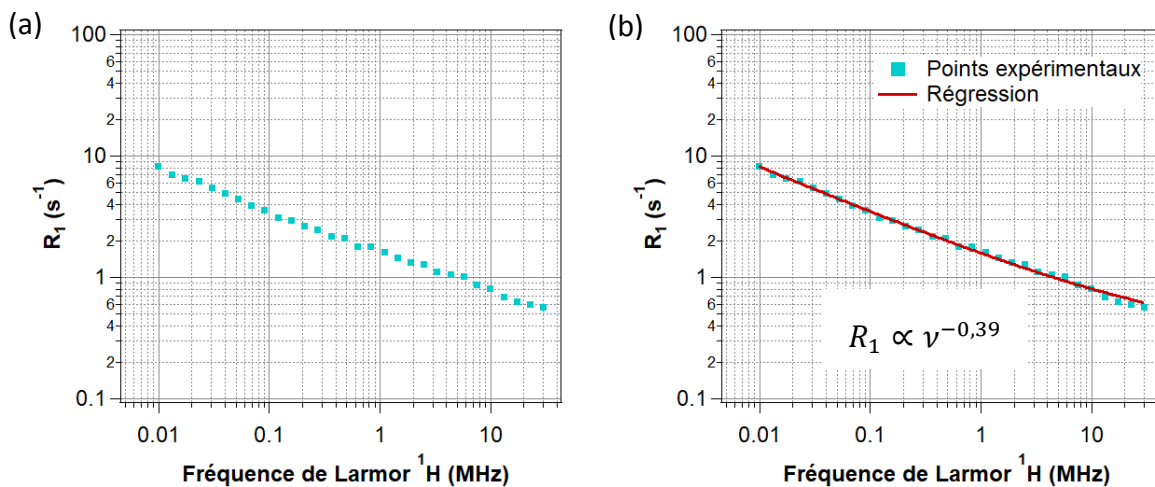


Figure 5.3 : Profil de relaxation 1H du cyclohexane dans les micropores de la CBV 712 (0,8 micro) mesuré à 25 °C (a) et ajustement par une loi de puissance (b)

L'effet du taux de remplissage des micropores est mis en évidence sur la figure 5.4. Les profils de dispersion du cyclohexane ont été mesurés pour un volume microporeux rempli à 40 % et 70 % en plus du précédent. Les trois courbes présentent la même allure donc les processus dynamiques ne semblent pas être impactés par l'encombrement moléculaire. On remarque toutefois une légère diminution des valeurs de R_1 quand le nombre de molécules de

cyclohexane augmente. Pour expliquer ces variations en R_1 avec le taux de remplissage des micropores, il peut être intéressant de faire un parallèle avec une étude sur les ciments [10]. Le modèle utilisé dans ces travaux pour décrire les profils RMND de l'eau dans des ciments, introduit le paramètre $S_{p,NMR}$ qui est une surface spécifique descriptible par la RMN. D'après ce modèle, la valeur de R_1 est proportionnelle à $S_{p,NMR}$. En outre, plus la quantité de liquide est grande, moins $S_{p,NMR}$ est importante car celle-ci dépend du rapport entre les masses de solide et de liquide. Automatiquement, plus le taux d'hydratation d'un ciment est grand, plus la surface spécifique $S_{p,NMR}$ diminue et plus les valeurs de R_1 sont faibles. Dans notre cas, c'est la quantité de cyclohexane dans le réseau zéolitique qui va jouer sur la hauteur du profil. On retrouve la même évolution, c'est-à-dire une diminution de R_1 quand le taux de remplissage de la microporosité augmente. Ceci pourrait donc s'expliquer par une diminution de la « surface spécifique » du liquide (visible par la RMN) quand le taux de remplissage des micropores augmente.

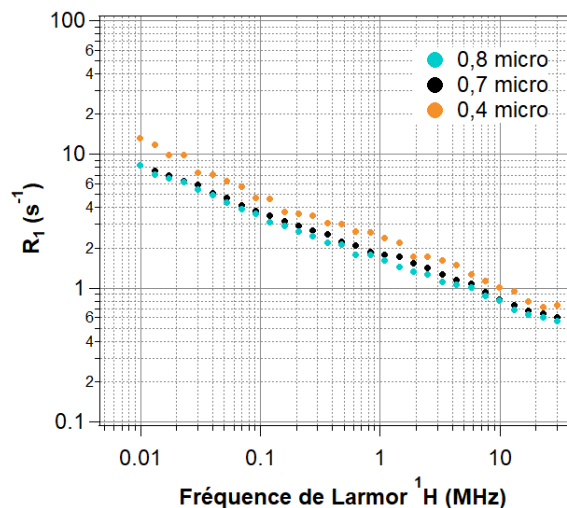


Figure 5.4 : Profils de relaxation ^1H du cyclohexane pour trois taux de remplissage des micropores de la CBV 712 mesurés à 25 °C

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser au comportement dynamique du cyclohexane dans la seconde échelle de porosité du matériau à savoir les mésopores créés par la désalumination.

b. Comportement dans les mésopores

La relaxation du cyclohexane dans les micropores de la CBV 712 a montré un comportement en loi de puissance mais qu'en est-il lorsque la mésoporosité est occupée ? Les courbes de dispersion des échantillons présentant un taux de remplissage plus élevé ont été mesurées. Avant de se pencher sur les profils RMND, il est important de s'intéresser aux

distributions de T_1 afin de déterminer le nombre de populations sur toute la gamme de fréquence étudiée. La figure 5.5 montre que l'échantillon de CBV 712 saturé en cyclohexane présente une valeur de T_1 pondérée à toutes les fréquences. C'est également le cas pour tous les autres taux de remplissage. L'aimantation suit donc une évolution mono-exponentielle en fonction du temps à 25 °C ce qui se traduit par une seule valeur de T_1 .

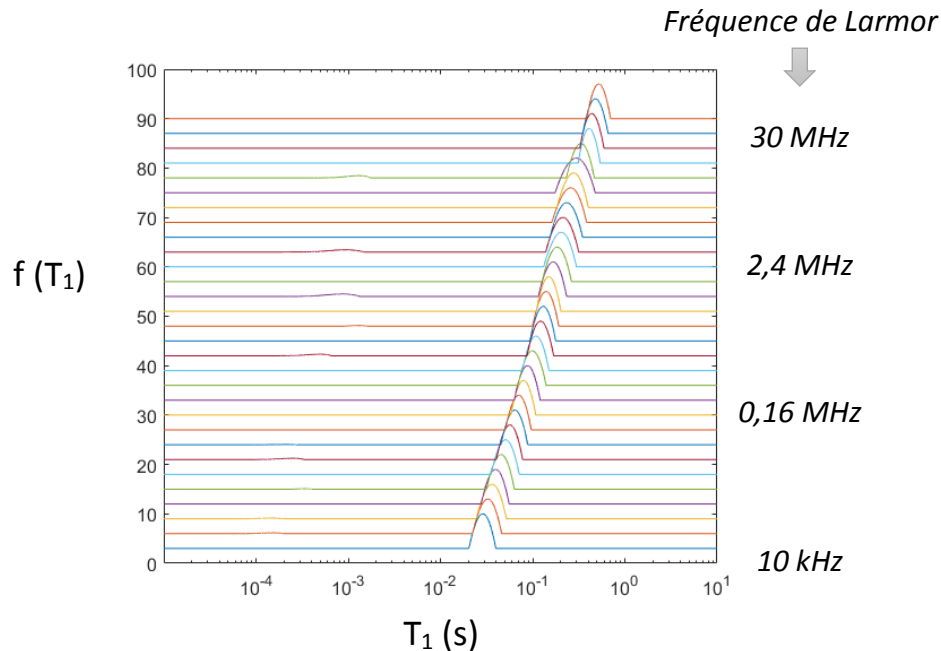


Figure 5.5 : Distributions de T_1 du cyclohexane dans la CBV 712 saturée de 10 kHz à 30 MHz

Les profils des huit échantillons sont mesurés à l'aide du relaxomètre à champ cyclé à 25 °C entre 10 kHz et 30 MHz (30 points en fréquence). Trois échantillons supplémentaires ont été préparés afin de mesurer la vitesse de relaxation au-delà de 30 MHz grâce à l'aimant à champ variable. La figure 5.6 montre les huit courbes de dispersion du cyclohexane dans la CBV 712. On retrouve le comportement en loi de puissance dans les micropores de la zéolithe pour les échantillons 0,4 micro, 0,7 micro et 0,8 micro. Lorsque le taux de remplissage augmente et que la mésoporosité commence à être occupée, on observe clairement une augmentation des vitesses de relaxation. C'est la même tendance qu'à champ fixe et ceci a été justifié par la présence de clusters superparamagnétiques majoritairement localisés dans les mésopores. Ce sont des sources de relaxations importantes qui diminuent les temps de relaxation. En augmentant encore le taux de remplissage des mésopores, les vitesses de relaxation atteignent un palier. Au-delà d'un remplissage des mésopores de 50 %, une superposition des profils est effectivement observée.

Par ailleurs, le taux de remplissage joue clairement sur l'allure des profils RMND. Lorsqu'une partie des mésopores est remplie, la loi de puissance visible dans les micropores n'est alors plus respectée. Il y a en effet une nouvelle contribution qui se traduit à haute fréquence par

une légère bosse et à basse fréquence par un changement de pente des profils. Le « bump » visible à haute fréquence pourrait être dû à la présence des espèces superparamagnétiques. Une théorie de la relaxation du proton induite par des particules superparamagnétiques fut développée par Roch *et al.* en 1999 [11]. La relaxation est alors gouvernée par les interactions dipolaires entre le moment magnétique du centre superparamagnétique et le moment magnétique nucléaire de spin du proton. Cela se traduit par un profil de relaxation qui présente l'allure de la courbe grise sur la figure 5.6. Les profils de dispersion obtenus à haut taux de remplissage de la CBV 712 en cyclohexane seraient la somme de deux contributions à savoir une évolution en loi de puissance dans les micropores et un effet des espèces superparamagnétiques dans les mésopores. D'autres travaux sur la relaxation de l'eau dans une zéolithe Y ont également montré ce type de profil présentant une bosse à plusieurs dizaines de mégahertz [12]. Dans le cas de nanoparticules magnétiques, la position du « pic » de R_1 dépend de la taille de ces nanoparticules. Lorsque celle-ci augmente, le maximum de R_1 se décale vers une fréquence plus faible [13].

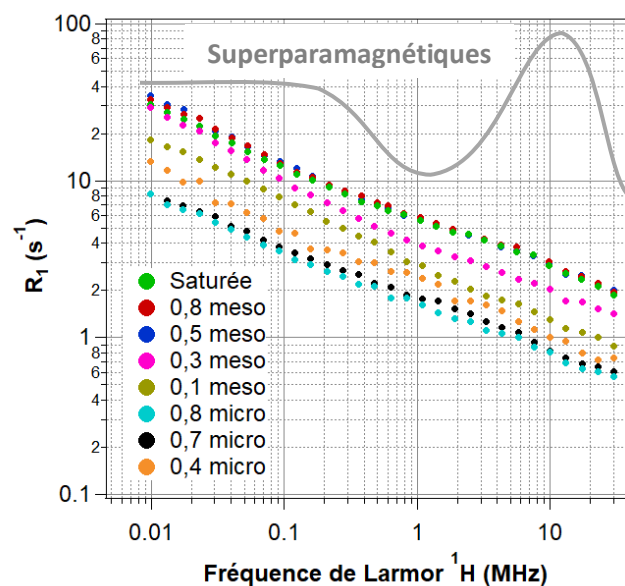


Figure 5.6 : Profils de relaxation ^1H du cyclohexane pour huit taux de remplissage des pores (micropores et mésopores) de la CBV 712 mesurés à 25 °C

Afin de réaliser des mesures complémentaires entre 10 MHz et 120 MHz, il était nécessaire de préparer de nouveaux échantillons. En effet, rappelons qu'il n'est pas possible d'utiliser les mêmes échantillons sur les deux appareils car le relaxomètre à champ cyclé est équipé d'une sonde de 10 mm tandis que c'est une sonde 5 mm sur l'aimant à champ variable. Ces mesures ont permis de prolonger les profils de relaxation au-delà de 30 MHz. La continuité entre les deux zones de fréquences est assez bonne dans le cas des échantillons 0,7 micro et 0,7 méso.

En revanche, les valeurs de R_1 mesurées avec les deux appareils pour les échantillons *0,3 méso* ne se superposent pas. Pour ce dernier taux de remplissage, la quantité de cyclohexane adsorbée dans le tube 5 mm semble trop importante. L'aimant à champ variable nous oblige à travailler avec des petites quantités donc il est beaucoup moins aisé d'évaluer avec précision le volume de cyclohexane adsorbé. En outre, ces mesures à plus haute fréquence confirment le comportement observé jusqu'à 30 MHz et il n'y a pas de contribution supplémentaire visible.

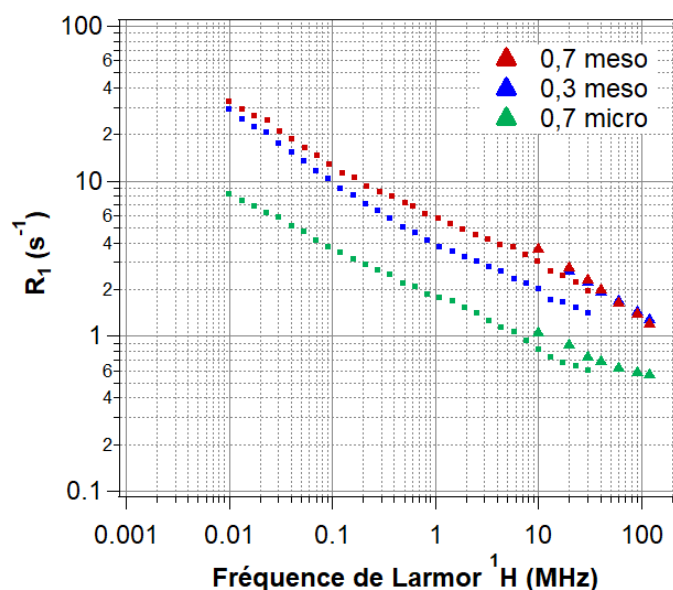


Figure 5.7 : Profils de relaxation ^1H du cyclohexane pour trois taux de remplissage de la CBV 712 mesurés à 25 °C avec le relaxomètre en champ cyclé (carrés) et l'aimant à champ variable (triangles)

Les profils de dispersion du cyclohexane dans les zéolithes étudiées ont permis de mettre en évidence différents comportements selon l'environnement. Dans les micropores, une loi de puissance permet d'ajuster les données avec un exposant proche de 0,4. Cela a été observé d'une part dans la CBV 300 (purement microporeuse) et d'autre part à faible taux de remplissage de la CBV 712 (le cyclohexane diffuse préférentiellement dans les micropores). En revanche, le comportement est différent dans les mésopores où une nouvelle contribution apparaît notamment à haut champ sous forme d'une légère bosse. Celle-ci a été attribuée à la présence d'espèces superparamagnétiques qui sont une source importante de relaxation des protons du cyclohexane.

Comme expliqué précédemment, la modélisation des courbes de dispersion est délicate et il faut procéder par élimination pour déterminer quel(s) modèle(s) pourrai(en)t convenir. Afin

de simplifier l'analyse des profils, il est possible d'isoler la contribution intramoléculaire en mesurant la vitesse de relaxation du cyclohexane deutéré.

c. Profils de relaxation ^2H

Les profils de dispersion en fréquence peuvent apporter de nombreuses informations sur la dynamique d'un système mais leur interprétation est souvent assez complexe. C'est pourquoi il est indispensable de procéder à d'autres types d'expériences pour simplifier leur compréhension. Nous avons vu que plusieurs types d'interactions, à savoir intra ou intermoléculaires, peuvent être à l'origine des phénomènes de relaxation. Une façon de faciliter l'interprétation des courbes de dispersion est de s'intéresser à la relaxation du deutérium car il possède un noyau quadripolaire. Sa relaxation est donc essentiellement due aux interactions intramoléculaires et en mesurant les profils de relaxation du deutérium, on peut alors isoler cette contribution intramoléculaire. Des résultats identiques entre un profil ^1H et un profil ^2H prouveraient que les phénomènes mis en jeu sont principalement intra-dipolaire tandis qu'une différence serait synonyme d'interactions inter-dipolaires responsables de la relaxation (seules ou entre autres interactions).

Le deutérium est un noyau beaucoup moins sensible à la RMN que le proton ce qui rend l'acquisition d'un profil beaucoup plus longue. Pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant, il faut accumuler environ vingt fois plus de scans pour chaque expérience que dans le cas du proton. Le temps de mesure d'un seul point en fréquence peut atteindre une dizaine d'heures et un profil complet plus d'une semaine. De plus, on rappelle que le rapport gyromagnétique du deutérium est 6,51 fois inférieur à celui du proton, c'est pourquoi les profils sont mesurés entre 1,5 kHz et 18 MHz. Nous avons préparé six échantillons avec le cyclohexane deutéré : trois pour la sonde 5 mm de l'aimant à champ variable et trois pour la sonde 10 mm du relaxomètre à champ cyclé. Dans le but de comparer les profils de dispersion en proton et en deutérium, trois taux de remplissage ont été préparés pour couvrir une large gamme de remplissage : *0,7 micro*, *0,1 méso* et *0,8 méso*.

Les profils de relaxation ^2H ont donc été mesurés à 25 °C pour ces trois taux de remplissage (figure 5.8). Globalement, les valeurs de R_1 mesurées sont supérieures dans le cas de la relaxation du deutérium. Cela est logique car c'est un noyau quadripolaire qui relaxe beaucoup plus vite que le proton. On observe, comme dans le cas du cyclohexane non deutéré, une augmentation des vitesses de relaxation avec le taux de remplissage. En revanche l'allure des profils est assez différente. En deutérium, quel que soit le taux de remplissage, il y a un palier de la vitesse de relaxation à basse fréquence donc les courbes suivent une évolution de type lorentzienne. La courbe rouge semble d'ailleurs être la somme

de deux lorentziennes puisqu'un second palier est visible entre 2 et 4 MHz. La contribution à bas champ pourrait être due à la rotation gênée du cyclohexane dans les micropores tandis qu'à haut champ, c'est le confinement dans les mésopores qui pourrait être observé.

Quoi qu'il en soit, les profils de relaxation en deutérium ne présentent pas les mêmes résultats qu'en relaxation des protons. Le deutérium étant un noyau quadrupolaire, sa relaxation est majoritairement due aux interactions intramoléculaires. Cela prouve que la relaxation n'est pas majoritairement gouvernée par les interactions intramoléculaires pour les profils de relaxation ^1H . Pour compléter les analyses des courbes de dispersion, nous proposons d'étudier dans la suite deux autres molécules sonde, à savoir le dodécane et l'eau, pour modifier la taille moléculaire ainsi que l'affinité avec la surface de la zéolithe.

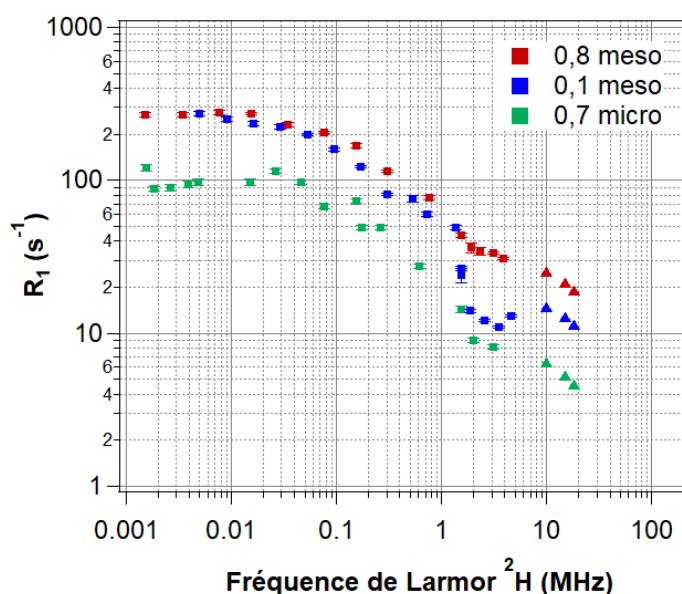


Figure 5.8 : Profils de relaxation ^2H du cyclohexane pour trois taux de remplissage de la CBV 712 mesurés à 25 °C avec le relaxomètre en champ cyclé (carrés) et l'aimant à champ variable (triangles)

2. Effet de la molécule sonde

a. Dodécane

Le dodécane est une huile modèle pour les pétroliers et contrairement au cyclohexane, c'est un alcane linéaire. Son diamètre moléculaire est d'environ 760 pm ce qui est comparable au cyclohexane (690 pm), néanmoins leurs formes diffèrent. Le cyclohexane est cyclique tandis que le dodécane se présente sous forme d'une longue chaîne ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$). Concernant la préparation des échantillons, pour les raisons évoquées précédemment (cf. chapitre 3), nous ne pouvons pas contrôler la quantité adsorbée dans la faujasite de la même manière que pour

le cyclohexane. On rappelle que trois échantillons ont été préparés avec différents volumes de dodécane adsorbé : 0,1 ; 0,2 et 0,6 cm³.g⁻¹. Les trois profils de dispersion en fréquence du dodécane dans la CBV 712 ont été mesurés par relaxométrie à champ cyclé à 25 °C entre 10 kHz et 30 MHz ¹H (figure 5.9). L'échantillon à 0,2 cm³.g⁻¹ présente les plus grandes valeurs de vitesse de relaxation longitudinale R_1 tandis que c'est pour le plus petit volume (0,1 cm³.g⁻¹) que R_1 est le plus faible. Paradoxalement, la courbe de l'échantillon saturé en dodécane se situe entre les deux autres avec des valeurs de R_1 allant de 3 s⁻¹ à 40 s⁻¹ alors que des vitesses de relaxation plus élevées seraient plutôt attendues. Il est possible qu'un effet de saturation partielle des pores de la faujasite augmente le temps de relaxation [14].

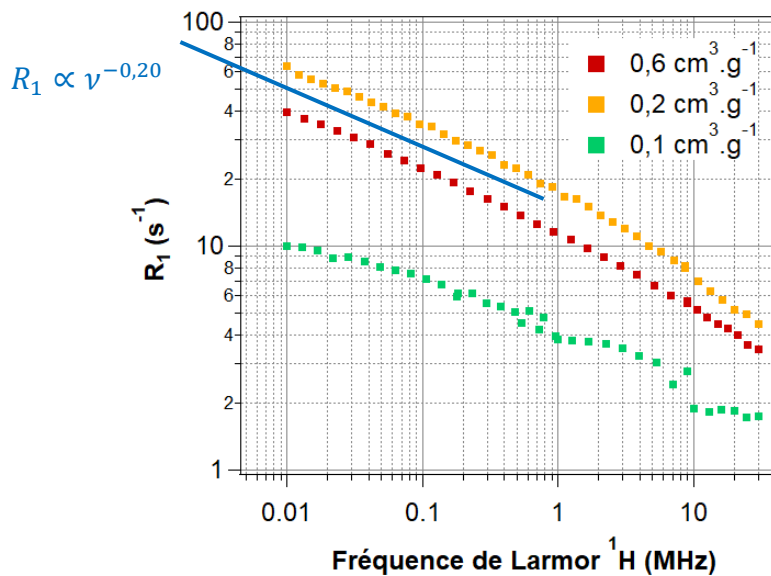


Figure 5.9 : Profils de relaxation ¹H pour trois volumes de dodécane par gramme de CBV 712, mesurés à 25 °C

Les profils ci-dessus montrent une allure globale différente des courbes de dispersion du cyclohexane dans la CBV 712. La courbe verte pourrait éventuellement être décrite par une loi de puissance mais à basse fréquence, R_1 semble tendre vers un plateau. Notons que le rapport signal sur bruit n'est pas optimal car cet échantillon contient une quantité très faible de dodécane. Pour les deux autres profils, ni une fonction lorentzienne, ni une loi algébrique ne permettent d'ajuster correctement les données expérimentales sur toute la gamme de fréquences. Une loi de puissance peut tout de même permettre de fitter les courbes à basse fréquence pour les échantillons 0,2 cm³.g⁻¹ et 0,6 cm³.g⁻¹. L'exposant est alors plus faible que dans le cas du cyclohexane. Or, plusieurs modèles dont celui qui décrit la relaxation d'une huile brut dans un réseau macroporeux démontre une proportionnalité entre R_1 et le coefficient de diffusion [15]. La faible pente observée à basse fréquence pour les courbes

orange et rouge pourrait être témoin d'une diffusion plus lente du dodécane par rapport au cyclohexane. Ces mesures mettent donc en évidence une différence de comportement d'une part entre le dodécane et le cyclohexane et, d'autre part, selon la quantité de molécules diffusant dans le réseau de la zéolithe.

b. Eau

L'autre molécule sonde testée est l'eau car elle possède des propriétés différentes aussi bien en termes géométriques que thermodynamiques. C'est une molécule plus petite que le cyclohexane et le dodécane (son diamètre est de 343 pm) et elle est polaire ce qui va certainement jouer sur son affinité avec la surface de la zéolithe. La courbe RMND a été mesurée pour l'échantillon de CBV 712 qui présente un taux d'humidité relative de 75 % (figure 5.10). Les valeurs de R_1 mesurées pour l'eau sont bien supérieures aux deux autres molécules sonde. Cela montre que la dynamique moléculaire au sein de la CBV 712 est clairement différente dans le cas de l'eau. Les molécules d'eau peuvent explorer l'intégralité du réseau poreux dont les cages sodalite qui présentent un diamètre de 0,63 nm. Elles sont donc très confinées et en plus grande quantité ce qui peut expliquer de telles valeurs de la vitesse de relaxation R_1 . L'allure de la courbe ci-dessous est une fois de plus différente de ce qui a été observé, aussi bien pour le cyclohexane que pour le dodécane. Le profil ne suit ni une loi de puissance ni une fonction lorentzienne, et un plateau est notamment observé à haute fréquence. Il est délicat de déterminer si le plateau à basse fréquence est bien réel car il y a trop peu de données dans une zone où le bruit est assez présent (très bas champ).

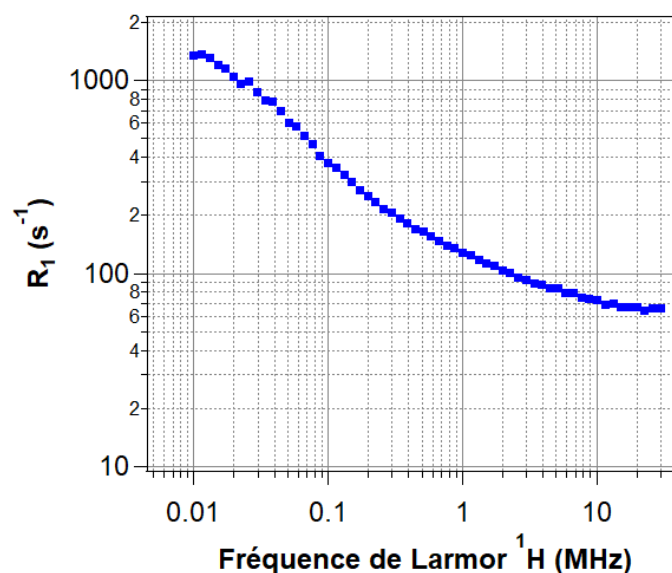


Figure 5.10 : Profil de relaxation ^1H de l'eau dans la CBV 712 (75 % d'humidité relative), mesuré à 25 °C

Dans l'optique de développer un modèle permettant d'ajuster les données expérimentales et d'expliquer l'origine des principaux mécanismes de relaxation, nous avons joué sur différents paramètres comme la taille de la molécule, sa polarisabilité, le taux de remplissage. Des différences ont été observées sur l'allure des profils pour les trois molécules sonde dans le même matériau (CBV 712). Les processus prédominants à l'origine de la relaxation ne sont donc pas les mêmes pour les trois molécules sonde étudiées. Ceci démontre que la dynamique moléculaire diffère pour chacune de ces espèces. Un autre paramètre jouant sur la relaxation nucléaire peut également être étudié : la température.

c. Étude en température

Les propriétés thermodynamiques des molécules influent directement sur leur transport dans un milieu poreux. La diffusion et l'adsorption peuvent être caractérisées par des mesures énergétiques dans un système adsorbant/adsorbat. Nous proposons ici de réaliser une étude en température des temps de relaxation de différentes molécules dans la faujasite CBV 712. L'évolution des profils de relaxation en fonction de la température permettra de comparer les comportements du cyclohexane, du dodécane et de l'eau au sein de la CBV 712.

Les profils de relaxation présentés dans cette partie ont tous été mesurés par relaxométrie à champ cyclé entre 10 kHz et 30 MHz. Afin de s'affranchir des problèmes de remplissage partiel des pores, les échantillons retenus pour cette étude présentent un taux de remplissage important (75 % d'humidité relative pour l'eau, $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ de dodécane et $0,8 \text{ méso}$ pour le cyclohexane). Pour les trois molécules sonde, les courbes de dispersion en proton sont mesurées de 20 à 40 °C par pas de 5 °C. La température est régulée 15 minutes avant de commencer l'expérience afin de s'assurer que la température est stabilisée.

Sur les trois figures suivantes, on peut voir l'influence de la température sur les courbes de dispersion. Dans les cas du cyclohexane et du dodécane (figures 5.11 et 5.12 respectivement), les valeurs de R_1 diminuent lorsque la température augmente. À l'inverse, la vitesse de relaxation de l'eau semble plutôt augmenter avec la température (figure 5.13). La dépendance de R_1 en température semble plus marquée dans le cas du dodécane que pour le cyclohexane. Afin de le quantifier, nous verrons par la suite l'évolution de R_1 en fonction de la température à une fréquence donnée. Par ailleurs, la température ne joue pas sur l'allure des courbes de dispersion mais simplement sur la hauteur.

D'une façon générale, une diminution de la vitesse de relaxation quand la température augmente est typique d'une relaxation gouvernée par un transport diffusif [16]. Ces mesures montrent donc que dans le cas des alcanes (cyclohexane et dodécane), le système est

gouverné par un processus de diffusion. En revanche, dans le cas de l'eau, la dépendance en température ne montre pas un comportement diffusif. Les zéolithes étant des matériaux très hydrophiles, on s'attendait effectivement à ce que les effets de surface mis en jeu soient importants.

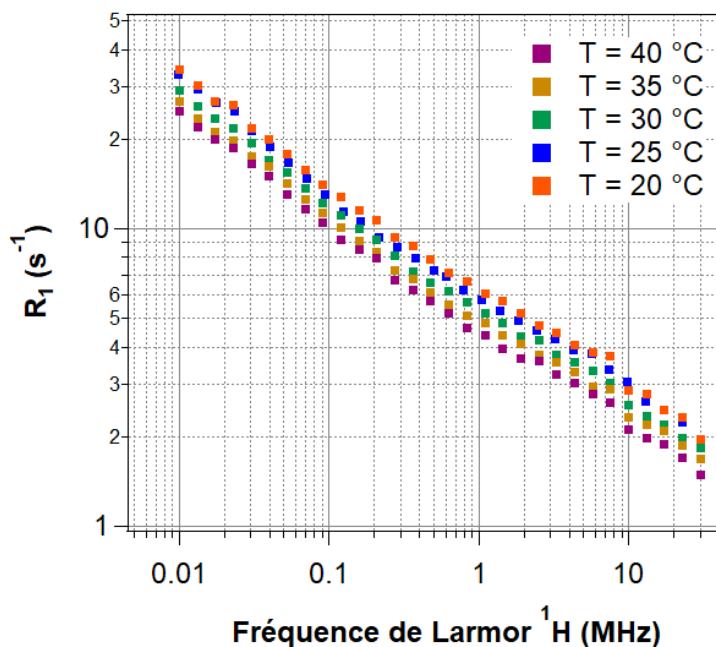


Figure 5.11 : Profils de relaxation 1H du cyclohexane dans la CBV 712 (0,8 méso) mesurés entre 20 °C et 40 °C

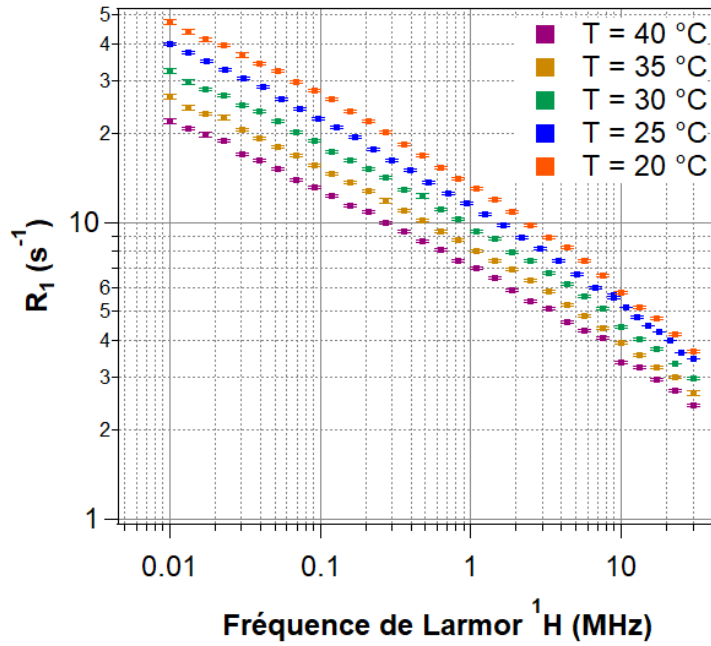


Figure 5.12 : Profils de relaxation ^1H du dodécane dans la CBV 712 ($0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) mesurés entre 20 °C et 40 °C

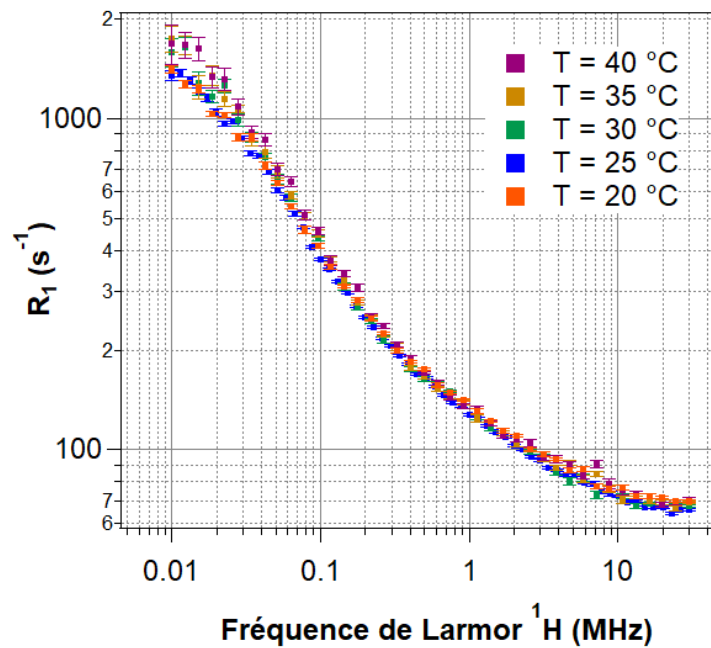


Figure 5.13 : Profils de relaxation ^1H de l'eau dans la CBV 712 (75 % d'humidité relative) mesurés entre 20 °C et 40 °C

Les profils de relaxation des trois liquides ont montré différents comportements de dépendance en température. Il est alors intéressant de représenter l'évolution de la valeur de

R_1 en fonction de $1000/T$ afin de vérifier la loi d'Arrhenius. Nous disposons de beaucoup de données puisque les courbes de dispersion sont mesurées entre 10 kHz et 30 MHz. Cinq fréquences ont donc été retenues pour balayer toute la gamme étudiée : 10 kHz, 50 kHz, 0,5 MHz, 4 MHz et 30 MHz.

Les diagrammes d'Arrhenius ont été représentés pour les trois molécules à chacune de ces fréquences (figures 5.14, 5.15 et 5.16 correspondant respectivement aux molécules de cyclohexane, dodécane et eau). La loi d'Arrhenius est respectée à toutes les fréquences pour le cyclohexane et le dodécane. La pente permet alors de calculer l'énergie d'activation propre à la fréquence d'observation de la vitesse de relaxation. Dans le cas de l'eau, l'évolution de R_1 en température ne suit pas la loi d'Arrhenius, et ce quelle que soit la fréquence de Larmor. Cette observation est plus évidente à haute fréquence (figure 5.16.b). Cela montre que la diffusion de l'eau dans la zéolithe CBV 712 n'est pas un processus activé en température et que l'interaction de l'eau à la surface est très forte.

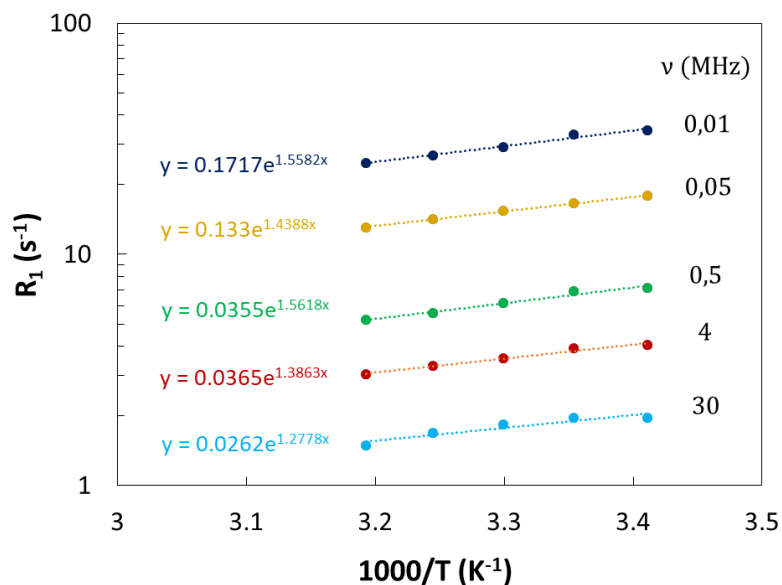


Figure 5.14 : Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de relaxation R_1 du cyclohexane dans la CBV 712 pour cinq fréquences de Larmor

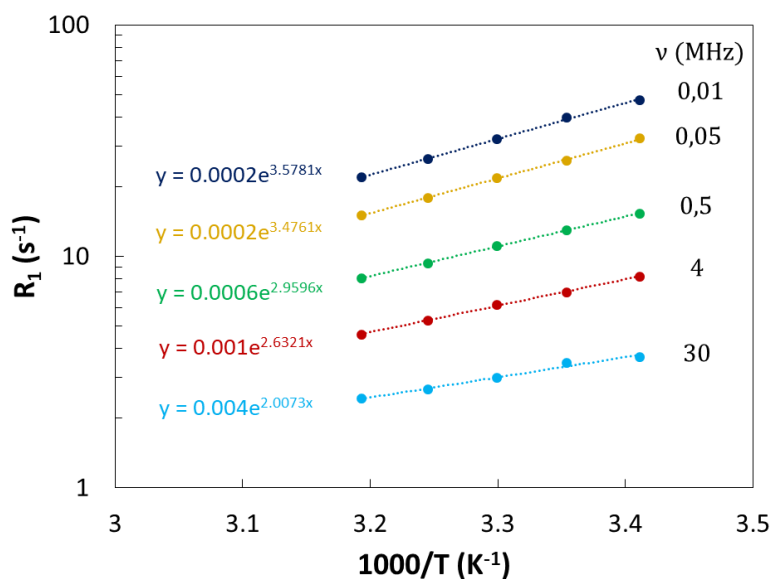


Figure 5.15 : Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de relaxation R_1 du dodécane dans la CBV 712 pour cinq fréquences de Larmor

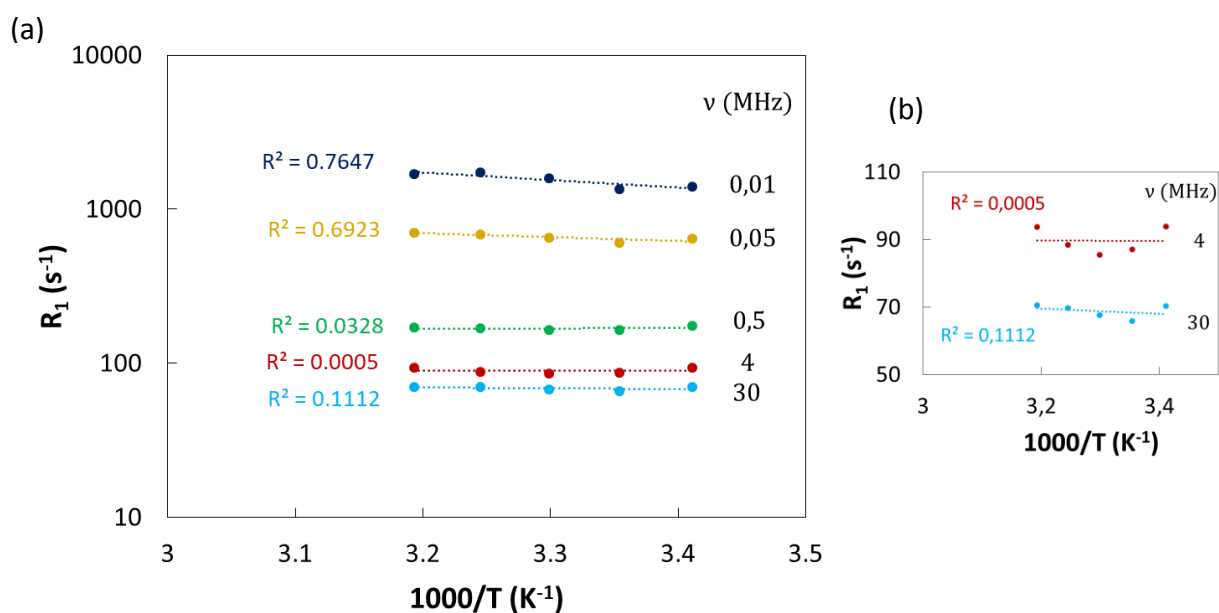


Figure 5.16 : Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de relaxation R_1 de l'eau dans la CBV 712 pour cinq fréquences de Larmor

Si on s'intéresse de plus près aux énergies d'activation calculées (tableau 5.1), on observe une diminution de celle-ci avec l'augmentation de la fréquence pour les deux alcanes. À haute fréquence, les mouvements sondés sont plus rapides et nécessitent logiquement moins d'énergie que les processus diffusifs observés sur des temps plus longs. De plus, les valeurs d'énergie d'activation du dodécane sont supérieures à celles déterminées pour le

cyclohexane. Cela démontre une affinité avec la surface plus importante dans le cas du cyclohexane.

ν (MHz)	C ₆ H ₁₂	C ₁₂ H ₂₆	H ₂ O
0,01	13,1	30,0	
0,05	12,0	29,1	
0,5	13,1	24,8	
4	11,6	22,0	
30	10,7	16,8	

Tableau 5.1 : Énergies d'activation du cyclohexane et du dodécane dans la CBV 712 pour cinq fréquences de Larmor (données en kJ.mol⁻¹)

Cette étude en température a permis de montrer la différence d'affinité avec la surface de la zéolithe selon la molécule qui diffuse dans le réseau. La vitesse de relaxation R_1 des alcanes diminue lorsque la température augmente ce qui montre qu'un processus de diffusion gouverne la relaxation. Dans le cas de l'eau, l'inverse a été observé car les effets de surface sont plus importants. Son affinité avec la surface de la zéolithe est très importante. Enfin, le cyclohexane a montré une affinité avec la surface de la CBV 712 plus importante que le dodécane car les énergies d'activation sont supérieures pour ce dernier.

d. Effet de l'extraction du fer

L'influence des espèces paramagnétiques sur les processus de relaxation a été évoquée plusieurs fois dans cette étude. Malgré les faibles quantités détectées par spectroscopie RME, les interactions entre les protons et les ions Fe³⁺ ainsi que les clusters superparamagnétiques ne sont pas négligeables. Afin de s'affranchir de ce problème, il serait idéal d'étudier la même zéolithe sans aucune source paramagnétique. Il est impossible d'éliminer l'intégralité de ces espèces mais il est envisageable d'en réduire la quantité. Une technique d'extraction d'oxydes de fer dans les sols et les argiles a été développée par Mehra et Jackson dans les années 1950 [17]. Elle consiste à utiliser une solution d'extraction composée de citrate de sodium qui joue le rôle de complexant, et de bicarbonate de sodium (solution tampon). Une solution réductrice de dithionite de sodium est également employée.

La zéolithe étant une roche aluminosilicate, de composition et structure assez proches de l'argile, on se propose d'utiliser ce traitement pour extraire les oxydes de fer. Pour cela, on

broie la CBV 712 que l'on met dans un ballon à fond plat contenant 75 ml de citrate de sodium à $0,267 \text{ g.mol}^{-1}$ et 75 ml d'hydrogencarbonate de sodium à $0,111 \text{ g.mol}^{-1}$. Le tout est porté à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ au bain marie puis on ajoute 9 ml de dithionite de sodium à 200 g.l^{-1} et on laisse agir 40 minutes en agitant par intermittence [18]. Après avoir laissé refroidir, le produit obtenu est filtré et placé à l'étuve à $55 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure.

Afin d'évaluer l'efficacité du traitement d'extraction d'oxydes de fer, les spectres RME de la CBV 712 ont été mesurés avant et après le traitement Mehra-Jackson détaillé ci-dessus. Les échantillons ont été pesés pour permettre la comparaison de l'intensité des pics et ainsi la quantité d'espèces paramagnétiques présentes dans les matériaux. La figure 5.17 montre que le pic correspondant au Fe^{3+} libre a une intensité trois fois plus faible après traitement. De plus, le signal à 300 mT a quasiment disparu et les clusters superparamagnétiques sont également en moins grande quantité grâce à la méthode d'extraction. La méthode Mehra-Jackson a permis d'extraire une quantité non négligeable de sources paramagnétiques ce qui va certainement jouer sur les temps de relaxation des liquides dans la zéolithe traitée.

Par ailleurs, nous avons réalisé des mesures par ICP-AES²² et par microsonde électronique avant et après l'extraction de fer. La concentration en fer dans la CBV 712 brute a été évaluée à 72 ppm par ICP et à 111 ppm par microsonde. Après traitement Mehra-Jackson, on trouve une concentration en fer de 30 ppm par microsonde tandis qu'elle est inférieure à 25 ppm par ICP qui correspond à la limite de détection de l'appareil. Cela prouve d'une part l'efficacité du traitement d'extraction du fer et d'autre part, en raison des quantités détectées, qu'une partie du fer n'est pas superparamagnétique.

²² ICP-AES : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy

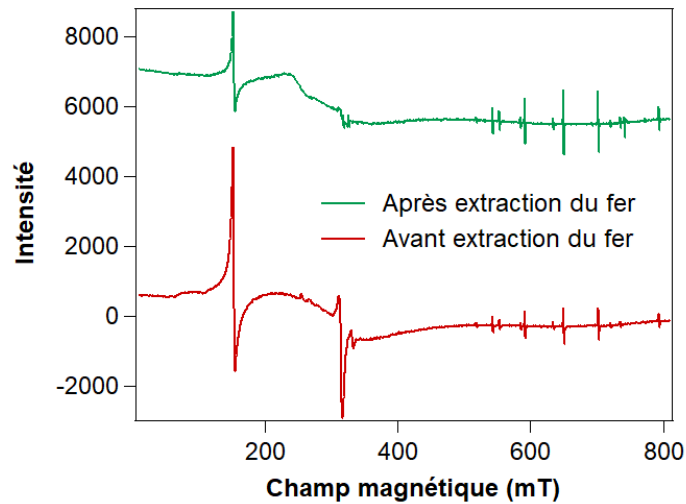


Figure 5.17 : Spectres RME de la CBV 712 avant et après traitement Mehra-Jackson, mesurés à 77 K

Le profil de relaxation de l'eau dans la CBV 712 après traitement Mehra-Jackson a été mesuré à 25 °C. La figure 5.18 compare le résultat des courbes avant et après traitement de la CBV 712 pour une humidité relative de 75 %. Les valeurs de R_1 sont bien plus faibles après le traitement ce qui confirme qu'une partie des espèces paramagnétiques a été éliminée. L'allure de la courbe change également ce qui suggère une modification des processus de relaxation dominants. La contribution des sources paramagnétiques est logiquement moins importante puisque celles-ci sont en quantité moindre pour la courbe verte.

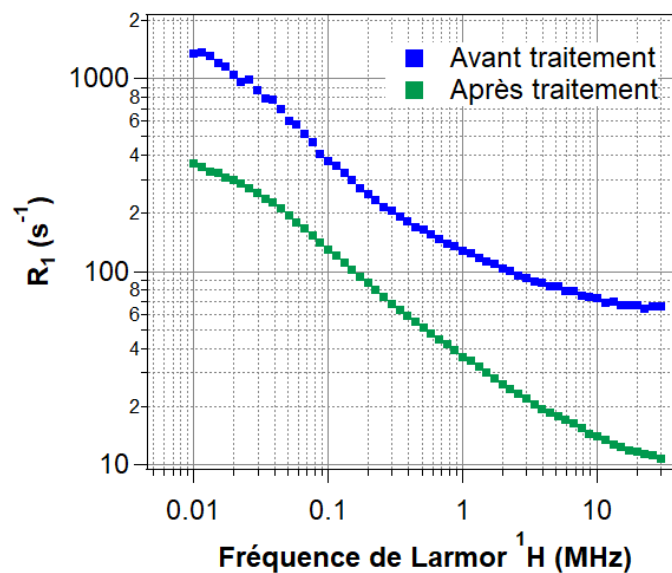


Figure 5.18 : Profils de relaxation 1H de l'eau avant et après traitement Mehra-Jackson de la CBV 712 (75 % d'humidité relative), mesurés à 25 °C

La méthode d'extraction d'oxydes de fer a permis de réduire la quantité d'espèces paramagnétiques présentes dans la CBV 712. Sur les courbes de dispersion, cela se traduit par une diminution des vitesses de relaxation sur toute la gamme de fréquences étudiée. Les plateaux présents aux deux extrémités du profil avant le traitement ont également disparu suite à l'utilisation de la méthode Mehra-Jackson. Il serait intéressant d'appliquer plusieurs fois le traitement sur un même échantillon de zéolithe pour quantifier son efficacité. De plus, la préparation de plusieurs taux de remplissage en cyclohexane dans la CBV 712 traitée par la méthode Mehra-Jackson permettrait de compléter notre étude. D'une part, la mesure des courbes de dispersion apportera des éléments nouveaux sur la dynamique du cyclohexane dans la CBV 712. D'autre part, nous pourrions étudier l'évolution des temps de relaxation en fonction du taux de remplissage des porosités. Le résultat étonnant observé précédemment, à savoir une diminution de T_2 avec l'augmentation de la taille des pores, devrait être différent en absence d'espèces paramagnétiques (ou en quantité réduite).

3. Étude par simulation numérique de la courbe de dispersion du cyclohexane dans la faujasite Y

Dans cette dernière partie, nous allons nous concentrer sur les résultats de RMND du cyclohexane saturant le réseau cristallin de la faujasite CBV 300. On observe expérimentalement une courbe de dispersion $R_1(\omega)$ algébrique s'étendant en fréquence, de 10 kHz à 30 MHz. L'exposant observé est proche de 0,4. Un résultat très similaire est observé pour la CBV 712 (exposant 0,39). Nous nous proposons de mieux comprendre l'origine de ce comportement. Nous présentons ici une étude par simulation numérique qui comprend trois volets. En premier lieu, nous définissons la méthode d'extraction du sous réseau poreux où est susceptible de diffuser la molécule de cyclohexane ou plus exactement son centre de gravité. Puis, nous décrivons les principales étapes de la simulation numérique qui permettront de coupler la dynamique temporelle de diffusion aux fluctuations magnétiques donnant lieu à la relaxation magnétique longitudinale $R_1(\omega)$. La présence d'ions paramagnétiques au sein du réseau de la zéolithe nous a guidés dans le choix de l'Hamiltonien magnétique utilisé dans notre simulation, à savoir celui associé au couplage I-S [19]. Cette simulation numérique est mise en œuvre dans un cas analytiquement connu [16], à savoir la diffusion bidimensionnelle d'un spin I sur une surface plane en interaction magnétique dipolaire avec un spin S enterré près de la surface. Enfin, le cas du réseau cristallin de la faujasite Y est considéré. Une comparaison avec les résultats expérimentaux est menée donnant lieu à une discussion sur l'intérêt et les limitations de notre approche numérique simple.

a. Extraction du sous réseau poreux de diffusion

La taille de la molécule de cyclohexane ne lui permet pas d'explorer l'ensemble du réseau microporeux de la faujasite Y. Les cages sodalites sont inatteignables et seul le réseau des supercages est à considérer. Nous nous proposons d'extraire le sous volume accessible au centre de gravité de la molécule, ce qui permet de tenir compte du volume exclu des supercages lié aux répulsions entre les oxygènes de la zéolithe et la molécule. Une des difficultés est la forme plane du cyclohexane et la possibilité d'une grande variété de configurations de cette molécule près de la surface des supercages. Un modèle simple, peut-être simpliste, est de définir un sous espace de diffusion du centre de gravité (CDG) de la molécule, noté Π , appartenant au réseau poreux des supercages. Pour ce faire, nous définissons deux rayons, $r_0 = 0,07 \text{ nm}$ associé au rayon de l'oxygène et r_c au rayon du cyclohexane. L'espace de diffusion du CDG est défini par tous les points de l'espace étant à une distance r d'un centre d'un oxygène quelconque de la structure et satisfaisant l'inégalité $r > (r_0 + r_c)$.

Nous montrons en figure 5.19 l'image 3D de Π pour une valeur de $r_c = 0,25 \text{ nm}$ et en figure 5.20, son graphe de rétraction topologique qui caractérise le réseau de supercages. Ce graphe de rétraction n'évolue pas dans le domaine $r_c > 0,23 \text{ nm}$. Pour $r_c < 0,23 \text{ nm}$, le graphe de rétraction topologique se complexifie et envahit le réseau des cages sodalites. Dans la suite, l'ensemble des calculs sera effectué avec une valeur de $r_0 = 0,25 \text{ nm}$. Dans ce cas, la porosité de Π est égale à 0,23 et sa surface spécifique est de l'ordre de $630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (en prenant une densité de cristal de zéolithe de $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Cette surface spécifique est inférieure à celle mesurée par adsorption du cyclohexane mais se situe dans le même ordre de grandeur. La tortuosité de Π est de l'ordre de 2.

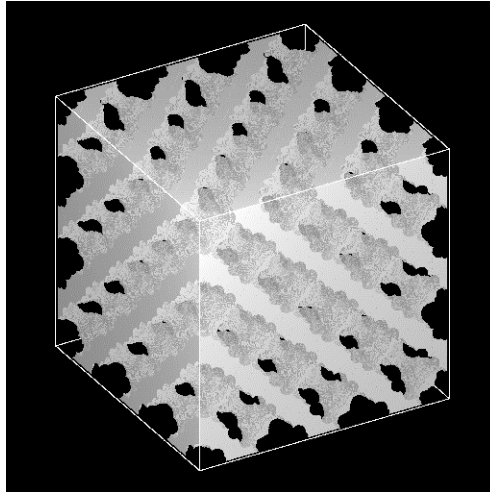


Figure 5.19 : Espace de diffusion Π du CDG de la molécule pour une valeur de $r_c = 0,25 \text{ nm}$.
Représentation de $3 \times 3 \times 3$ mailles élémentaires. Taille du cube : $3 \times 2,7 \text{ nm}$

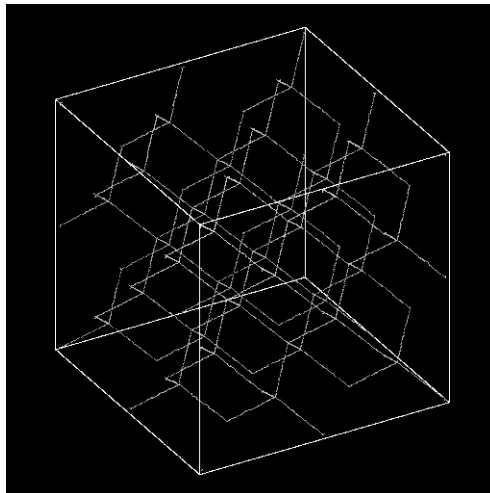


Figure 5.20 : Graphe de rétraction topologique de Π pour une valeur de $r_c = 0,25 \text{ nm}$.
Représentation de $2 \times 2 \times 2$ mailles élémentaires.

b. Description de la simulation numérique

Les principales propriétés de la simulation numérique devraient permettre de coupler la dynamique temporelle de diffusion aux fluctuations magnétiques donnant lieu à la relaxation magnétique longitudinale $R_1(\omega)$. Ici se pose le problème des échelles de temps nécessaires pour couvrir la fenêtre de temps de corrélation mise en œuvre dans l'expérience de RMND ; typiquement de dix nanosecondes à une dizaine de microsecondes, soit trois ordres de grandeur. Un calcul précis devrait utiliser une simulation de type dynamique moléculaire sur des temps très longs, ce qui n'a pas été envisagé dans le cadre de ce travail. Nous avons privilégié une approche plus schématique, à savoir la simulation d'un mouvement

brownien confiné dans l'espace Π [9]. Dans ce cadre, le coefficient d'autodiffusion local D_0 est estimé à partir de travaux de Mehlhorn *et al.* [20] qui ont mesuré sur des faujasites non mésoporisées, par une technique de RMN avec gradient de champs, une valeur de $10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. En prenant en compte la tortuosité de Π , nous avons fixé D_0 à $2.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. La simulation permet pour chaque contact de la molécule avec la surface $\partial\Pi$, d'introduire un temps « d'adsorption ». Cependant, dans ce qui sera présenté, nous avons fixé ce temps de résidence à 0 s.

La présence d'ions paramagnétiques au sein du réseau de la zéolithe nous a guidés dans le choix de l'Hamiltonien magnétique utilisé dans notre simulation, à savoir celui associé au couplage I-S. Les centres S sont enterrés au-delà de la surface $\partial\Pi$; plus exactement à une distance R_S . Ainsi, la dynamique du spin I (assimilé au CDG de la molécule) ne permettra pas une approche à distance nulle de S, évitant les divergences. Une sphère B_S centrée sur le spin S et de rayon R_d est définie. R_d est toujours supérieur à R_S . Le point de départ de la dynamique Brownienne est choisi aléatoirement dans l'ensemble $B_S \cap \Pi$. Pour les simulations au sein de la faujasite Y présentées ici, $R_S = 0,15 \text{ nm}$ et $R_d = 0,3 \text{ nm}$.

Les fluctuations magnétiques générées lors de la dynamique du spin I sont quantifiées suivant les notations et opérateurs décrits dans le livre de Kimmich. Ici, trois fonctions symétriques du temps sont à considérer (voir équations 12.4 de [21]) :

$$F^0(\tau) = \frac{1}{r^3(\tau)} (1 - 3 \cos^2(\theta(\tau))) \quad (5.5)$$

$$F^1(\tau) = \frac{1}{r^3(\tau)} (\sin(\theta(\tau)) \cos(\theta(\tau)) e^{-i\varphi(\tau)}) \quad (5.6)$$

$$F^2(\tau) = \frac{1}{r^3(\tau)} (\sin^2(\theta(\tau)) e^{-2i\varphi(\tau)}) \quad (5.7)$$

Où r est module du vecteur \mathbf{r} joignant les spins S et I. θ et φ définissent l'angle Ω entre le champ magnétique B_0 et \mathbf{r} .

Les fluctuations magnétiques, causes de la relaxation spin réseau, se caractérisent par leurs autocorrélations normées (équation 12.39).

$$G^m(\tau) = \langle F^m(\Omega(\tau=0), r(\tau=0)). F^{m,*}(\Omega(\tau), r(\tau)) \rangle / \langle |F^m(\Omega(\tau=0), r(\tau=0))|^2 \rangle \quad (5.8)$$

Dans le repère du laboratoire où une moyenne angulaire isotrope est réalisée, ces trois fonctions évoluent de façon identique ($m = 1, 2, 3$) suivant une fonction $G(\tau)$.

Le moteur en fréquence de la relaxation spin-réseau est caractérisé par la densité spectrale de $G(\tau)$ (équation 12.18) :

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (5.9)$$

Dans le cas d'une exploration 3D isotrope et du couplage dipolaire I-S, $R_1(\omega)$ est proportionnel à (équation 12.45 et conditions 12.37) :

$$R_1(\omega_I) \propto [3I(\omega_I) + 7I(\omega_S)] \quad (5.10)$$

Dans cette expression, on considère le cas d'un spin électronique pour lequel $\omega_S = 659 \omega_I$. La fréquence associée à ω_S est élevée, typiquement allant de 6,5 MHz à 13 GHz pour un ω_I s'étalant de 10 kHz à 20 MHz. Les temps de corrélation impliqués s'étendent alors de $1 \cdot 10^{-11}$ s à $25 \cdot 10^{-9}$ s. Dans ces conditions, il est loin d'être certain que le comportement basses fréquences de $I(\omega)$ puisse être extrapolé à haute fréquence, notamment dans le cadre d'une simulation aussi simple que la dynamique Brownienne.

Afin d'obtenir l'évolution numérique de $G(\tau)$ dans le repère du laboratoire dans le cas d'une moyenne de poudre, deux séries d'itérations consécutives sont réalisées. En premier lieu, on choisit une direction du vecteur B_0 sur la sphère unité (étape 1). On positionne aléatoirement le spin S dans les conditions décrites précédemment (étape 2). On effectue alors une série de trajectoires browniennes confinées pour le spin I (étape 3). On itère par une succession des étapes 1, 2 et 3.

La structure de l'Hamiltonien dipolaire I-S met en évidence des dépendances en $[L^{-6}]$, ce qui implique une perte très rapide de la mémoire de l'interaction dès que le spin I s'éloigne du spin S mais se renforce si elle s'en rapproche de nouveau. Afin de quantifier ce mécanisme important de fluctuation de l'interaction I-S, nous avons calculé durant la simulation, la probabilité de retour $P_R(\tau)$ du spin I sur l'ensemble $B_S \cap \Pi$ au temps τ , sachant que ce même spin I était parti de $B_S \cap \Pi$ au temps $\tau = 0$. Dans ce cadre, la densité spectrale associée à $P_R(\tau)$ et qui s'écrit en symétrisant $P_R(\tau)$ comme :

$$J_R(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} P_R(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (5.11)$$

sera comparée à $I(\omega)$.

- c. Étude d'un cas simple : la diffusion sur une surface plane et simulation de la densité spectrale $J_R(\omega)$

Afin de tester cette simulation numérique, nous avons choisi d'étudier un cas analytiquement connu [16], à savoir la diffusion *bidimensionnelle* d'un spin I sur une surface plane en interaction magnétique dipolaire avec un spin S enterré près de la surface. Nous montrons en figure 5.21, l'évolution de la probabilité de retour $P_R(\tau)$.

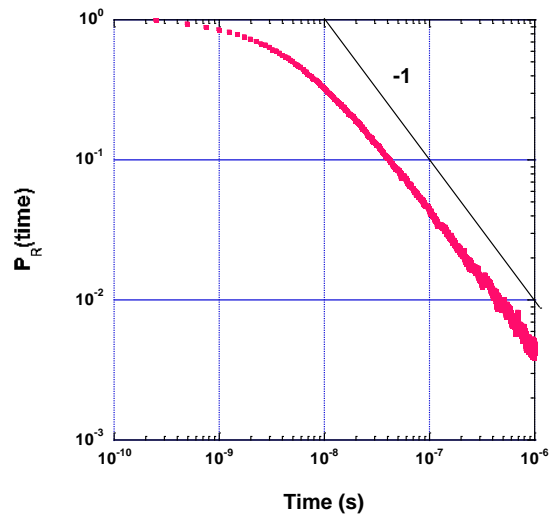


Figure 5.21 : Évolution de la probabilité de retour $P_R(\tau)$ dans le cas d'une diffusion bidimensionnelle du spin I, le coefficient d'autodiffusion est fixé à $5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Au-delà de 10 ns, on observe un comportement algébrique en $1/\tau$ ce qui est attendu pour un retour vers un point origine ($r = 0$) associé à un propagateur Gaussien 2D. En dessous de 1 ns, l'évolution est plus complexe, liée au retour dans un disque de taille non nulle. En figure 5.22, l'évolution de $J_R(\omega)$ montre aux basses fréquences une évolution logarithmique comme prévue analytiquement. Une forte déviation à ce comportement est observée à hautes fréquences comme attendu.

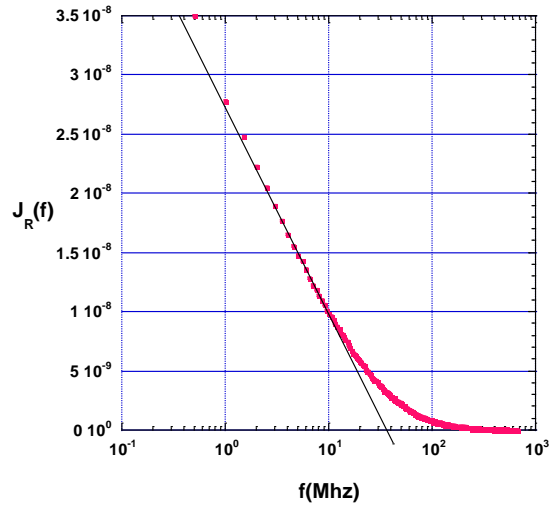


Figure 5.22 : Évolution de $J_R(f)$ dans le cas d'une diffusion bidimensionnelle du spin I, le coefficient d'autodiffusion est fixé à $5.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

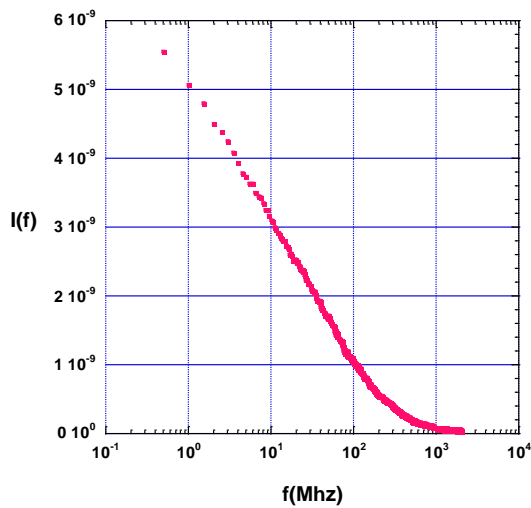


Figure 5.23 : Évolution de $I(f)$ dans le cas d'une diffusion bidimensionnelle du spin I, le coefficient d'autodiffusion est fixé à $5.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

Comme le montre la figure 5.23, l'évolution de la densité spectrale $I(f)$, avec $f = \omega/2\pi$, est très similaire à l'évolution de $J_R(f)$ avec une évolution logarithmique à basses fréquences.

d. Simulation de la courbe de dispersion dans le réseau poreux de la faujasite Y pour un couplage dipolaire I-S : cas du cyclohexane

Les conditions de la simulation sont données précédemment (cf. b). Nous montrons en figure 5.24, l'évolution de $P_R(\tau)$.

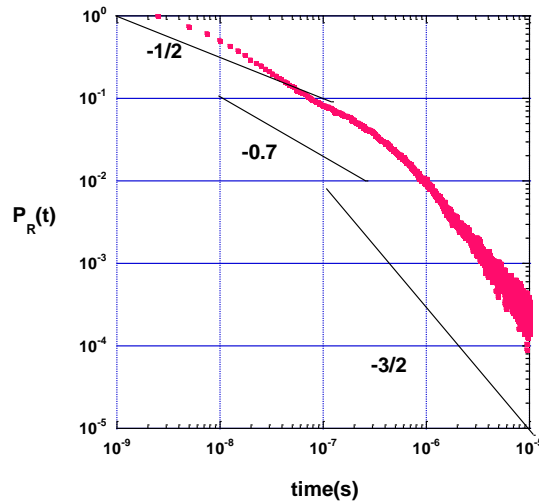


Figure 5.24 : Évolution de $P_R(\tau)$ dans le cas d'une diffusion du spin I dans l'espace Π , le coefficient d'autodiffusion est fixé à $2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$P_R(\tau)$ présente trois régimes successifs. Aux temps très courts, on observe une convergence vers une évolution en $1/\sqrt{\tau}$, typique d'un mouvement brownien 1D. Nous sommes ici sensibles à la forme des pores élémentaires mise en évidence dans le graphe de rétraction topologique (cf. figure 5.20). Au-delà de $2 \cdot 10^{-8}$ s et jusqu'à $0,7 - 1 \cdot 10^{-6}$ s, $P_R(\tau)$ évolue comme $1/\tau^\alpha$ avec α proche de 0,7. C'est un régime de cross-over où le spin explore la structure connectée mais discrète du réseau de pore montré en figure 5.20 et ce, sur une ou deux mailles. Enfin au-delà de $1 \mu\text{s}$, on observe le signe d'un mouvement 3D homogène avec un exposant associé de $3/2$. Le régime intermédiaire peut aussi être observé dans la même fenêtre de temps, en suivant l'évolution du déplacement quadratique moyen. Celui-ci montre un régime de sous-diffusion. L'ensemble de ces observations pointe pour cette fenêtre de temps intermédiaires, vers un mode d'exploration compacte où la marche aléatoire est récurrente [22 p. 191].

L'évolution de $J_R(f)$ est montrée en figure 5.25. On retrouve, dans une gamme de fréquence allant 0,1 MHz à 10 MHz, une évolution algébrique. Cependant l'exposant est supérieur à 0,3 et proche de 0,4. Les cross-overs vers d'une part le comportement 3D et d'autre part, la dynamique très locale, sont aussi observés.

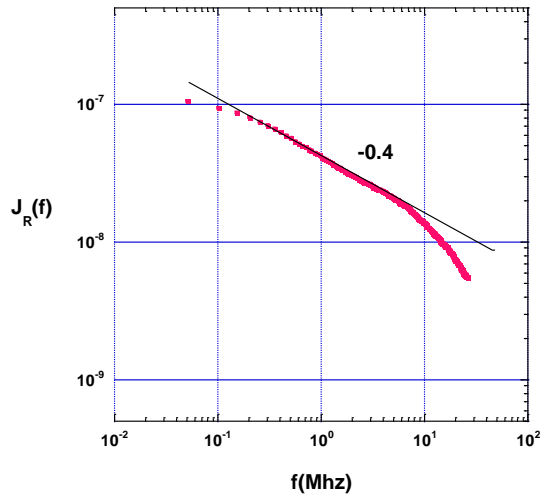


Figure 5.25 : Évolution de $J_R(f)$ dans le cas d'une diffusion du spin I dans l'espace Π , le coefficient d'autodiffusion est fixé à $2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Finalement, nous montrons en figure 5.26, l'évolution de $I(f)$ avec $f = \omega/2\pi$. Une évolution algébrique est observée sur la gamme de fréquences expérimentales. Cependant l'exposant associé est plus faible que celui observé pour $J_R(f)$. Une estimation de cet exposant entre 0,2 et 0,25 est proposée.

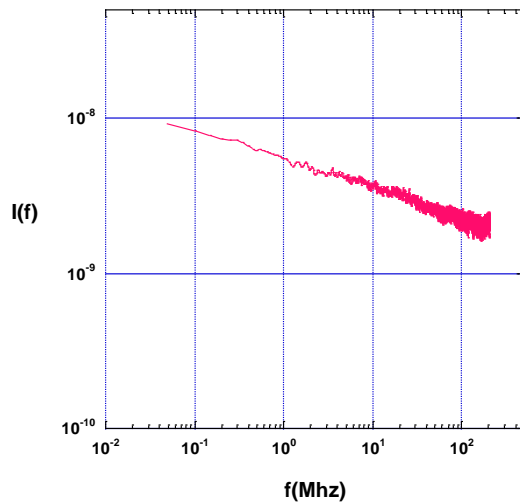


Figure 5.26 : Évolution de $I(f)$ dans le cas d'une diffusion du spin I dans l'espace Π , le coefficient d'autodiffusion est fixé à $2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

e. Conclusion

Cette simulation très simple, basée sur une dynamique de mouvement Brownien en confinement ne prétend pas refléter exactement le processus de relaxation spin-réseau du

cyclohexane dans la microporosité de la CBV 300 et/ou CBV 712. Elle permet cependant, sur une gamme de temps de corrélation très large et allant jusqu'à plusieurs microsecondes, de proposer une explication qualitative au comportement algébrique de $R_1(\omega)$. Celui-ci semble relié à la très faible valeur du coefficient d'autodiffusion « local » du cyclohexane dans les micropores accessibles par cette grosse molécule. L'exploration compacte à l'échelle de quelques mailles élémentaires apparaît comme une cause possible de ce type d'évolution. Il semble cependant que notre simulation sous-estime la valeur de cet exposant dans la gamme des fréquences expérimentales. Très certainement des travaux supplémentaires, utilisant des techniques numériques plus élaborées, seront nécessaires pour mieux quantifier ces observations expérimentales.

Bibliographie du chapitre 5

- [1] C. L. Teng, H. Hong, S. Kiihne, and R. G. Bryant, "Molecular oxygen spin-lattice relaxation in solutions measured by proton magnetic relaxation dispersion," *J. Magn. Reson.*, vol. 148, no. 1, pp. 31–34, 2001.
- [2] J. Ward-Williams, J. P. Korb, and L. F. Gladden, "Insights into Functionality-Specific Adsorption Dynamics and Stable Reaction Intermediates Using Fast Field Cycling NMR," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 35, pp. 20271–20278, 2018.
- [3] D. E. O'Reilly, E. M. Peterson, and D. L. Hogenboom, "Self-diffusion coefficients and rotational correlation times in polar liquids. V. Cyclohexane, cyclohexanone, and cyclohexanol," *J. Chem. Phys.*, vol. 57, no. 9, pp. 3969–3976, 1972.
- [4] P. Conte and G. Alonzo, "Environmental NMR: Fast-field-cycling relaxometry," *eMagRes*, vol. 2, no. 3, pp. 389–398, 2013.
- [5] W. Nusser, R. Kimmich, and F. Winter, "Solid-State NMR Study of Protein/Polypeptide Backbone Fluctuations Interpreted by Multiple Trapping Diffusion of Dilating Defects," 1988.
- [6] R. G. Bryant, D. A. Mendelson, and C. C. Lester, "The magnetic field dependence of proton spin relaxation in tissues," *Magn. Reson. Med.*, vol. 21, no. 1, pp. 117–126, Sep. 1991.
- [7] J. P. Korb and R. G. Bryant, "Magnetic field dependence of proton spin-lattice relaxation times," *Magn. Reson. Med.*, vol. 48, no. 1, pp. 21–26, Jul. 2002.
- [8] R. Kimmich and E. Anordo, *Field-cycling NMR relaxometry*, vol. 44, no. 3–4. 2004.
- [9] P. Levitz, "Probing interfacial dynamics of water in confined nanoporous systems by NMRD," *Mol. Phys.*, vol. 117, no. 7–8, pp. 952–959, 2019.
- [10] F. Barberon, J. P. Korb, D. Petit, V. Morin, and E. Bermejo, "Probing the Surface Area of a Cement-Based Material by Nuclear Magnetic Relaxation Dispersion," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 11, p. 4, 2003.
- [11] A. Roch, R. N. Muller, and P. Gillis, "Theory of proton relaxation induced by superparamagnetic particles," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 11, pp. 5403–5411, 1999.
- [12] M. Norek, I. C. Neves, and J. A. Peters, "1 H Relaxivity of Water in Aqueous Suspensions of Gd 3+ -Loaded NaY Nanozeolites and AlTUD-1 Mesoporous Material: the Influence of Si/Al Ratio and Pore Size," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 15, pp. 6190–6196, 2007.
- [13] A. L. Rollet, S. Neveu, P. Porion, V. Dupuis, N. Cherrak, and P. Levitz, "New approach for understanding experimental NMR relaxivity properties of magnetic nanoparticles: Focus on cobalt ferrite," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 48, pp. 32981–32991, 2016.
- [14] C. Mattea, R. Kimmich, I. Ardelean, S. Wonorahardjo, and G. Farrher, "Molecular exchange dynamics in partially filled microscale and nanoscale pores of silica glasses studied by field-cycling nuclear magnetic resonance relaxometry," *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 21, pp. 10648–10656, 2004.
- [15] S. Godefroy, J.-P. Korb, M. Fleury, and R. G. Bryant, "Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in macroporous media," *Phys. Rev. E*, vol. 64, no. 2, p. 21605, 2001.
- [16] J. P. Korb, "Multiscale nuclear magnetic relaxation dispersion of complex liquids in bulk and confinement," *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 104, pp. 12–55, 2018.
- [17] O. P. Mehra and M. L. Jackson, "Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate," in *Clays and Clay Minerals*, 2013, pp. 317–327.
- [18] S. Gatoux, "Extraction selon la méthode Mehra et Jackson." [Online]. Available: <https://www6.hautsdefrance.inrae.fr/las/Methodes-d-analyse/Sols/09.-Parametres-pedologiques/SOL-0906-Extraction-selon-la-methode-Mehra-et-Jackson>. [Accessed: 21-Jan-2020].
- [19] R. Kimmich, "Dipolar and Quadrupolar Magic Echoes," in *NMR, Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, 1997, pp. 42–50.

- [20] D. Mehlhorn, A. Inayat, W. Schwieger, R. Valiullin, and J. Kärger, "Probing mass transfer in mesoporous faujasite-type zeolite nanosheet assemblies," *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 8, pp. 1681–1686, 2014.
- [21] R. Kimmich, "Spin-Lattice Relaxation," in *NMR, Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, 1997, pp. 102–115.
- [22] J.-F. Gouyet, *Physique et structures fractales*, Masson. 1992.

Conclusions générales et perspectives

Trois principales questions ont été posées dans cette thèse : quelle est l'accessibilité aux sites actifs dans les catalyseurs poreux multi-échelle ? Quel est le rôle de l'interconnectivité des pores sur la diffusion moléculaire ? Et, quelle est la dynamique moléculaire aux différentes échelles spatiales et temporelles ? Dans le but de répondre à ces questions, nous nous sommes focalisés sur l'étude de zéolithes de type faujasite.

La question de l'accessibilité a d'abord été abordée d'un point de vue morphologique grâce à la tomographie électronique qui a apporté une description géométrique des cristaux zéolitiques avec des mésopores présentant une large distribution en taille, de 2 nm à 50 nm de diamètre. L'accessibilité aux sites actifs dans la microporosité a été mise en évidence par les isothermes d'adsorption mesurées par analyse thermogravimétrique. Celles-ci ont montré la double adsorption dans les micropores et les mésopores. Grâce à ces mesures d'adsorption, les volumes microporeux et mésoporeux de la faujasite accessibles aux molécules de cyclohexane, de dodécane et d'eau, ont pu être évalués. Le deuxième objectif était de déterminer les quantités nécessaires pour saturer les porosités de la faujasite CBV 712 et ainsi contrôler le taux de remplissage des pores lors de la préparation des échantillons. L'utilisation d'une rampe d'adsorption a permis d'obtenir différents taux de remplissage de la CBV 712 en cyclohexane. La méthode employée est précise mais nécessite un traitement thermique de la zéolithe au préalable. La durée importante de préparation de chaque échantillon a limité le nombre d'échantillons disponibles pour les études de l'échange et du transport moléculaires par relaxométrie RMN.

La mise en évidence de l'échange moléculaire entre les porosités de la faujasite était l'un des objectifs principaux de ce travail. Pour cela, nous avons utilisé la relaxométrie RMN à champ fixe (20 MHz ^1H) pour mesurer les cartes de corrélation 2D $T_2 - T_2$. Préalablement, il a fallu déterminer les conditions expérimentales optimales pour détecter l'échange moléculaire. L'abaissement de la température a permis de passer d'une situation d'échange rapide à la condition d'échange lent dans le cas du système cyclohexane/CBV 712. Les mesures des cartes de corrélation pour différents temps de stockage ont montré un temps d'échange du cyclohexane entre les micropores et les mésopores de la CBV 712 de l'ordre de 2 ms. Néanmoins, la méthode employée ici est apparue mal adaptée pour l'étude de notre système car les mesures sont très longues et le traitement des données s'est avéré délicat. En conséquence, nous nous sommes tournés vers d'autres approches pour la mise en place d'un test simple de la prédiction de l'interconnectivité. Le suivi du temps de relaxation en fonction

de la température à l'aide d'ajustements mono et bi-exponentiels a apporté une température de transition échange lent/échange rapide de 240 K (passage d'une à deux contributions en T_2). Dans un deuxième temps, à partir du modèle d'échange rapide et de la valeur du coefficient de diffusion donnée dans la littérature (pour le cyclohexane dans la faujasite Y), la température de transition a été évaluée à 200 K. Les valeurs obtenues par ces deux approches sont cohérentes. Ce résultat est donc intéressant et pourrait servir de base pour développer un test systématique valable. Cependant, cela nécessite une validation sur un nombre de matériaux plus grand pour comprendre les limites et la précision de l'approche. Les traitements post-synthèse sur les zéolithes ne modifient pas le réseau de manière significative. L'observation et le ciblage de ces effets faibles nécessitent une approche suffisamment sensible. Une fois le critère simple mis en place permettant de comparer différents matériaux, il est possible de relier la diffusion et/ou l'échange moléculaire à l'interconnectivité des pores et ainsi répondre à la deuxième question.

Concernant la troisième question posée, l'étude de la dynamique moléculaire de différents liquides au sein de zéolithes de type faujasite a été menée grâce à la relaxométrie RMN à champ cyclé. Les mesures des profils de relaxation ont été effectuées pour le cyclohexane en phase bulk et confiné dans un milieu microporeux. L'effet du confinement est bien visible via la dispersion en fréquence des valeurs de la vitesse de relaxation R_1 . De plus, la dynamique du cyclohexane dans la CBV 712 a montré différents comportements selon l'environnement poreux considéré. Comme pour les mesures à champ fixe, R_1 montre une évolution inattendue en fonction du taux de remplissage à savoir une augmentation avec la taille des pores. Les courbes de dispersion du cyclohexane dans les micropores évoluent comme une loi de puissance tandis que dans les mésopores, une contribution sous forme d'une bosse à haute fréquence est visible. La spectroscopie RME indique la présence d'ions Fe^{3+} et de clusters superparamagnétiques dans nos échantillons. Ces derniers sont majoritairement répartis dans les mésopores ce qui pourrait expliquer la contribution à haute fréquence et l'augmentation de R_1 avec le remplissage. Le comportement algébrique de R_1 dans les micropores de la CBV 712 se retrouve pour le cyclohexane dans la CBV 300 (zéolithe purement microporeuse) mais avec des valeurs de vitesse de relaxation beaucoup plus élevées. Il est envisageable qu'une partie du cyclohexane soit en phase gazeuse dans les mésopores de la CBV 712. Cela engendrerait une diffusion de Knudsen très rapide et une contribution en T_1 très longue ce qui pourrait expliquer une telle différence entre la CBV 300 et la CBV 712 concernant les valeurs de R_1 mais ce point reste à élucider.

Par ailleurs, les courbes de dispersion ont également été mesurées dans le cas des molécules de dodécane et d'eau confinées dans la CBV 712. Différentes allures observées mettent en

évidence des processus de relaxation dominants variables en fonction de la molécule sonde, ce qui signifie que la dynamique est dépendante des propriétés moléculaires. De plus, les mesures de R_1 à différentes températures pour les trois liquides (cyclohexane, dodécane et eau) ont apporté des éléments de réponse intéressants sur les affinités avec la zéolithe étudiée. On retrouve une diffusion activée en température dans le cas du cyclohexane et du dodécane tandis que pour l'eau, les résultats ont montré des effets de surface importants. Les énergies d'activation, calculées à partir des diagrammes d'Arrhenius des vitesses de relaxation du cyclohexane et du dodécane, ont permis de mettre en évidence une meilleure affinité du cyclohexane avec la CBV 712.

Comme nous l'avons mentionné dans ce texte, les processus de relaxation sont fortement influencés par la présence d'espèces paramagnétiques (ions Fe^{3+} isolés et clusters superparamagnétiques). Le traitement d'extraction d'oxydes de fer par la méthode Mehra-Jackson a permis de réduire la quantité de sources paramagnétiques. Ceci a été prouvé par la mesure des spectres RME et s'est traduit par une diminution des valeurs de R_1 sur les courbes RMND. Dans le but de mieux comprendre l'influence de ces éléments sur la relaxation, il serait intéressant de localiser précisément les ions Fe^{3+} d'une part et les clusters superparamagnétiques d'autre part. Une autre manière plus radicale de s'affranchir de ce problème serait d'éliminer intégralement ces impuretés paramagnétiques en répétant le traitement utilisé ou en utilisant un plus fort. L'évolution de T_1 et T_2 à différents taux de remplissage en cyclohexane pourrait alors apporter des éléments de réponse complémentaires sur le caractère inhabituel des temps de relaxation observé en fonction de la taille des pores. Si l'inhomogénéité de répartition des espèces paramagnétiques peut expliquer cette évolution inattendue, c'est confirmé par la spectroscopie RME d'une part et par les mesures des courbes de dispersion du dodécane et du cyclohexane d'autre part. En outre, les mesures des profils RMND à basse température permettraient de séparer la contribution des micropores de celle des mésopores et ainsi faciliter la compréhension de la dynamique dans ces deux échelles de porosité.

Les expériences de relaxométrie en champ cyclé ont été menées dans le but de permettre le développement d'un modèle fiable de transport multi-échelle. En jouant sur plusieurs paramètres (réseau zéolitique, molécule sonde, taux de remplissage, température), nous avons pu observer leur influence sur les courbes de dispersion. Les simulations ont permis de proposer une première explication qualitative au comportement de R_1 en loi de puissance dans les micropores de la faujasite, et de justifier une diffusion lente du cyclohexane dans le réseau zéolitique. En recoupant les différentes expériences présentées ici, un modèle pourrait

être construit pour quantifier l'impact de chaque paramètre sur les processus de relaxation et ainsi décrire la dynamique moléculaire.

Finalement, le travail expérimental mené ici couplé à des simulations numériques supplémentaires et plus élaborées permettrait d'aller vers une compréhension globale des phénomènes de transport dans ces matériaux multi-échelle. De nombreux enjeux restent à aborder comme l'effet de la mésoporisation sur le transport et l'échange moléculaires. L'ajout du liant peut également être examiné afin de relier les différentes échelles étudiées entre elles et ainsi connecter tous les régimes de porosité (zéolithe, inter-grain, inter-particule).

