

INTRODUCTION GENERALE

L'application sans cesse croissante des zéolithes est due à leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques: une structure poreuse, régulière, générant un grand volume libre, une surface spécifique importante, des propriétés acides intéressantes à l'origine de leur activité, une sélectivité énergétique et dimensionnelle, conduisant à un phénomène de tamisage, d'où l'appellation de tamis moléculaires qui leur est généralement attribuée. Ces solides constituent une classe importante de matériaux solides qui sont largement utilisés dans de nombreux domaines, tels que l'échange d'ions, l'adsorption, la séparation et la catalyse [1,2]. L'industrie pétrolière utilise ces aluminosilicates synthétiques comme support de catalyseurs dans de nombreux procédés de raffinage (reforming, hydro-isomérisation, hydrocracking, ...). Le cracking catalytique est, toutefois, leur plus importante utilisation en catalyse [3].

Dans le domaine de l'échange d'ions, elles sont utilisées dans les détergents [3], pour remplacer les tripolyphosphates de sodium dans l'adoucissement de l'eau (fixation préférentielle de Ca^{2+} et Mg^{2+}). Parmi les procédés de séparation ou de purification mis en œuvre, nombreux sont ceux qui utilisent des zéolithes sous forme cationique (séparation des xylènes, des n-paraffines, séparation N_2/O_2). Leurs principes reposent soit sur une sélectivité de forme ou de taille, soit sur une affinité particulière de l'un des constituants de la charge pour les cations. En adsorption, la séparation du mélange propane–propylène est réalisée sur ces tamis moléculaires [4].

En raison de leur structure cristalline stable, leur grand volume de pores ainsi que leur teneur élevée en cations, les zéolithes X sont largement utilisées dans les processus d'adsorption et de séparation [4]. C'est ainsi que la séparation du mélange propane–propylène est réalisée sur ces tamis moléculaires [5]. Par ailleurs, plusieurs procédés d'adsorption, en phase liquide, connus sous la dénomination de Sorbex [2], ont été couronnés de succès commerciaux. Les propriétés acides intéressantes des zéolithes X et la sélectivité que leur confère leur structure poreuse en ont fait également des catalyseurs potentiels. La taille de leurs pores et leur texture peuvent être modifiées permettant le tamisage souhaité des molécules de réactifs ou de produits. Ainsi, la présence des cations de transition dans la charpente des zéolithes, par un simple échange cationique, étend le champ d'application de ces zéolithes de la catalyse acide à la catalyse redox et peut produire une gamme de produits bifonctionnels avec un potentiel énorme dans la synthèse organique.

L'étude présentée dans ce manuscrit est consacrée à la modification chimique d'une zéolithe X par échange cationique. L'échange ionique de la zéolithe NaX par les cations Ni^{2+} et/ou Cr^{3+} est progressivement mené en suivant l'évolution de certaines de ses caractéristiques: cristallinité par DRX, volume microporeux par adsorption d'azote... Une fois caractérisées, les différents échantillons vont servir à l'adsorption de propane ou propylène à travers une étude thermodynamique assez exhaustive. Les effets enthalpiques et entropiques mis en jeu au cours du processus sont examinés. Une attention particulière est portée, par la suite, sur la modélisation des isothermes d'adsorption. Dans cet ordre d'idées, diverses équations d'isothermes d'adsorption localisée et mobile, quelques-unes prenant en considération les interactions adsorbat-adsorbat, sont utilisées pour décrire les isothermes expérimentales. Nous avons aussi eu recours à l'équation de Toth, un modèle mathématique à trois paramètres dont l'ajustement nécessite la régression non linéaire. La dernière partie est dédiée à la simulation par la méthode de Monte Carlo afin de reproduire les isothermes d'adsorptions expérimentales et de corréler l'expérience à la simulation moléculaire.

Les caractéristiques physico-chimiques de la zéolithe X, une étude bibliographique relative à l'échange ionique, à l'adsorption de C_3H_y ainsi qu'à la simulation sont présentées dans le premier chapitre. L'effet du remplacement à différents taux des ions Na^+ par les cations Cr^{3+} et/ou Ni^{2+} , sur la cristallinité ainsi que sur les propriétés texturales, est traité dans le second chapitre. Quelques résultats sur la morphologie des cristallites ainsi que sur les effets thermiques lors d'une élévation de température, obtenus par microscopie électronique à balayage et par analyseur thermique ATD-ATG, respectivement, sont également reportés dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'adsorption de C_3H_y par NaX, Cr(39)X, Ni(40)X et CrNi(39)X. Il s'agit d'une étude thermodynamique du C_3H_y adsorbée. Le quatrième chapitre traite une étude théorique de l'adsorption de nos différents échantillons à deux températures. L'évaluation de ces différentes caractéristiques permettra d'établir une comparaison entre les isothermes d'adsorption expérimentales et ceux obtenues par simulation moléculaire. Le manuscrit s'achève par une synthèse des principaux résultats de ce travail.

Si l'échange binaire a fait l'objet de nombreuses recherches, il n'existe pas à notre connaissance de travaux relatifs à l'influence de l'échange ionique, dans le cas de l'échange binaire et ternaire, et établissement d'une étude comparative.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves. Wiley-Interscience, New York (1974).
- [2] A. Dyer, An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. Wiley-Interscience, New York (1988).
- [3] J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, Synthesis, characterisation and use of zeolitic microporous materials, DecaGen Ltd., Szeged, (1998).
- [4] D.M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley-Interscience, New York (1984).
- [5] V.N. Choudhary, R.V. Jasra, T. Wara, S.G. Bhat, Ind. Eng. Chem. Res., 32, 548 (1993).

CHAPITRE I

ZEOLITHES

I.1. LES ZEOLITHES

I.1.1. Historique

Le mot "zéolithe" est constitué de mots grecs zéo « bouillir » et lithos « pierres » qui lui donnent la signification de pierre qui bout. Le suédois CRONSTEDT [1] fut le premier en 1756 a constaté que certain minéraux, tels que la stilbite, qui dégagent de la vapeur et semblent donc bouillir lorsqu'ils sont chauffés à une température inférieure à 100°C, il les nomma zéolithes. Pendant plus de deux siècles, les zéolithes furent des minéraux de collection des musées d'histoire naturelle avec de beaux cristaux naturels qu'on trouve essentiellement dans les régions volcaniques.

Au 19^{ème} siècle les propriétés des zéolithes ont été démontrées, par H. Eichhorn en étudiant la capacité d'adsorption et d'échange cationique sur la chabasite et la natrolite en 1858 [2]. La dénomination de "tamis moléculaire" est introduite par Mc Bain en 1932 [3] en se basant sur des études d'adsorption de gaz. Il faudra attendre près d'un demi-siècle pour que les premières zéolithes soient synthétisées en laboratoire. Les travaux de Barrer [4] et l'obtention de zéolithes synthétiques équivalentes aux naturelles donnent un grand essor au domaine de synthèse des matériaux poreux. Actuellement 194 structures de zéolithe ont été synthétisées, contre 40 pour les zéolithes naturelles [5].

I.1.2. Définition et structure des zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallins avec des cavités et /ou des canaux bien définies, appelées aussi tamis moléculaire. La structure tridimensionnelle des zéolithes est constituée par l'enchaînement de tétraèdres TO_4 (T=Si et/ou Al) où chaque atome d'oxygène est commun à deux tétraèdres. Les distances atomiques entre Si-O, O-O et Si-Si sont de 1,61 Å, 2,63 Å et 3,07 Å respectivement pour des zéolithes purement silicatées. Ces tétraèdres sont appelés unités de construction primaires (Primary Building Unit, PBU), leur arrangement régulier dans les trois dimensions de l'espace donne naissance à un réseau répétitif complexe contenant des cavités de tailles et de formes régulières, dont le diamètre des pores est inférieur à 20 Å d'après IUPAC [6].

La substitution d'un atome de silicium de degré d'oxydation IV par un atome d'aluminium dont le degré d'oxydation est de seulement III conduit donc à un déséquilibre de charges. Ainsi, cette perte de neutralité électrique de la structure est contre balancée par des cations de compensation comme schématiser dans la figure I.1. Ils prennent place dans les pores des zéolithes et se déplacent plus ou moins librement au sein de la structure. La nature de ces cations de compensation est diverse, ce sont généralement des cations des métaux alcalins, alcalino-terreux, et de transition ou de protons [7]. Ces cations jouent un rôle important dans la détermination des propriétés catalytiques, d'adsorption, et de séparation des zéolithes [8].

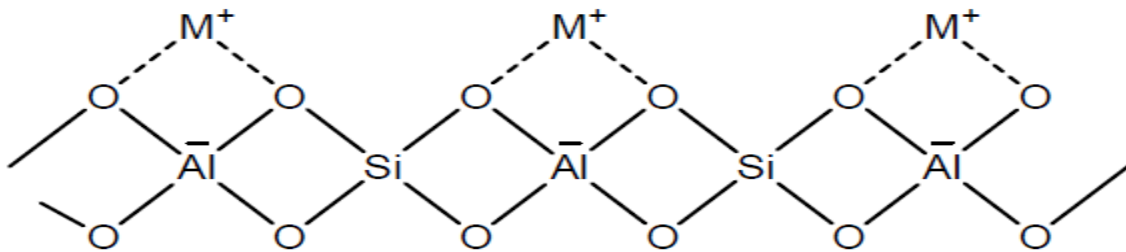
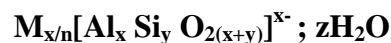


Figure I.1: Schéma de compensation de charge de la zéolithe NaX.

La formule générale d'une maille de zéolithe est la suivante :



Où M : est le cation compensateur de charge de valence n;

x et y : sont le nombre total de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 par maille;

z : est le nombre de molécule d'eau physisorbé par maille.

Le rapport y/x étant variable selon les zéolithes, il représente le rapport atomique Si/Al variant d'une valeur minimale unité à l'infini.

Aujourd'hui, la définition de ces matériaux zéolithiques a été élargie à tout solide microporeux cristallisé à base d'oxyde de silicium et dont une partie des atomes de silicium a été remplacée par des atomes d'éléments trivalents (Al, Fe, B, Ga...), tétravalents (Ge, Ti, Zr...) voire pentavalent (P, As) : ces matériaux sont alors appelés "zéotypes" [9–11].

La structure zéolithique peut être obtenue par l'assemblage de nombreuses unités de construction secondaires SBU (Secondary Building Unit), les unités primaires de construction étant bien sur les tétraèdres TO_4 . Ainsi, en 2007, 23 SBU différentes ont été répertoriées. Elles

sont représentées sur la Figure.I.2. Il convient de noter que certaines SBU ont été mises en évidence en solution par spectroscopie RMN ^{29}Si [10]. Ces SBU peuvent se recombinaer entre elles pour former une des 47 unités de construction composites (Composite Building Unit, CBU) précurseurs des zéolithes. Finalement, l'assemblage périodique de ces CBU avec d'autres SBU et/ou CBU conduit à la formation de structures variées.

Il n'y a pas eu de développement de méthode de nomenclature systématique pour les zéolithes. Ainsi, les premiers matériaux synthétiques découverts par Milton, Breck et leurs collaborateurs de l'entreprise Union Carbide sont indexés par des lettres de l'alphabet latin, c'est-à-dire, les zéolithes A, B, X, Y, L. Lorsqu'une nouvelle topologie est découverte, un code structural composé de trois lettres lui est attribué par la Commission des Structures de l'Association Internationales des Zéolithes (IZA). Ce code est généralement lié au nom du matériau ou de l'équipe de recherche à l'origine de sa découverte, et fait référence à une zéolithe existante, naturelle ou synthétique : LTA (Linde Type A), FAU (Faujasite), MOR (Mordénite), CHA (Chabazite), OFF (Offrétite). Par exemple la zéolithe naturelle Faujasite et ses équivalents synthétiques, les zéolithes X et Y appartiennent au type structural FAU. Ces trois zéolithes se différencient par leur rapport Si/Al qui est de 2 pour la Faujasite naturelle, entre 1 et 1,5 pour la zéolithe X et entre 1,5 et 3 pour la zéolithe Y [11–13].

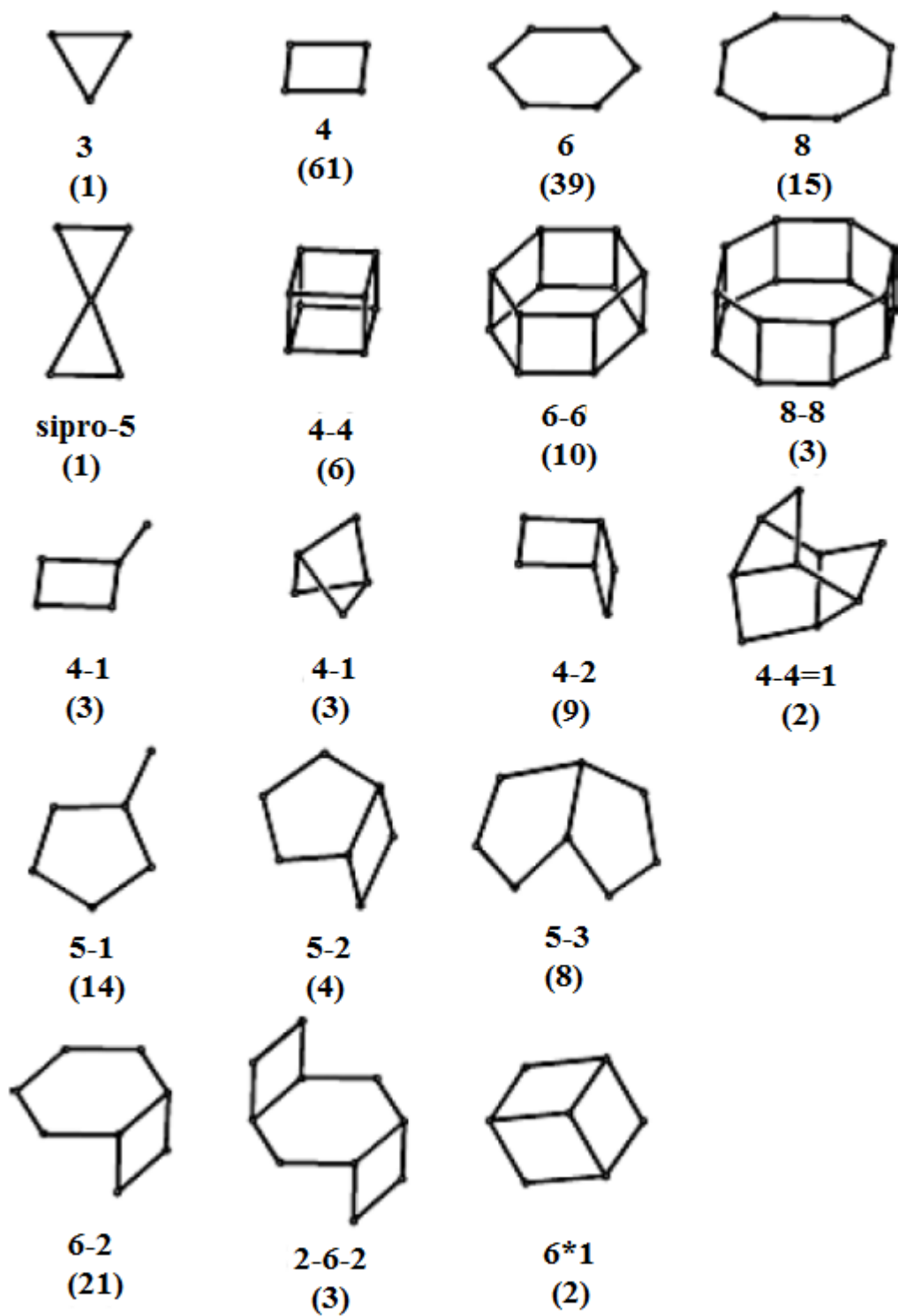


Figure I.2: Unités de construction secondaires (SBU).

I.1.3. Propriétés et applications

La variété des topologies de zéolithes et de leur composition chimique confère à ces dernières une large variété de propriétés pour des applications dans l'échange ionique, l'adsorption sélective et la séparation des mélanges gazeux ainsi qu'en catalyse. Tout cela contribue à faire des zéolithes des matériaux très répandus dans le monde industriel et le milieu universitaire.

I.1.3.1. L'échange ionique

L'échange ionique est la principale application des zéolithes. Cette capacité à échanger des cations est due à la présence, au sein de la charpente zéolithique, d'espèces trivalentes qui se substituent partiellement aux atomes de silicium. L'aluminium est l'élément le plus utilisé. Leur présence induit des charges négatives au sein de la charpente, neutralisées par des cations de compensation mobiles occlus au sein de la zéolithe. Les principales applications sont :

- La zéolithe A (ou LTA) est utilisée comme additifs et adoucissant dans les lessives, en substituant les ions calcium et magnésium afin de diminuer la dureté de l'eau [14].
- Les propriétés d'échangeurs ioniques sont aussi utilisées dans les centrales nucléaires pour éliminer certains déchets comme le césium et le strontium et pour la décontamination des eaux polluées.
- Les zéolithes peuvent également être utilisées afin de traiter des eaux usées chargées en ammoniac en nitrate et des métaux lourds (cuivre, nickel et zinc) [15–17].
- Dans le domaine de l'agriculture, les zéolithes peuvent être utilisées afin de libérer au cours du temps des agents fertilisants dans le sol [18].
- L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes. Les ions présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la géométrie des pores. Par exemple, en échangeant les ions Na^+ de la zéolithe Na–A (LTA), avec un diamètre de pores d'environ 0,4 nm, par les ions K^+ , une zéolithe K–A (LTA) possédant un diamètre de pores d'environ 0,3 nm est obtenue. Si, on remplace des ions K^+ par des Ca^{2+} , le diamètre des pores devient alors proche de 0,5 nm [19].

I.1.3.2. L'adsorption

Les zéolithes possèdent un large volume poreux, des pores aux dimensions calibrées et fixes, qui détermine la sélectivité à l'entrée des pores mais aussi des cages et cavités lorsque celle-ci sont présentés, et une hydrophobie ajustable en fonction du rapport Si/Al. Ces propriétés leur confèrent de nombreuses utilisations en adsorption, notamment pour la déshydratation et la purification.

La première utilisation fut en tant que tamis moléculaire, afin de préserver les solvants organiques et les gaz de l'humidité. Aujourd'hui les zéolithes à caractère hydrophile, telles que les zéolithes Na-X (FAU) et K-A (LTA), sont également utilisées afin d'éliminer les traces d'humidité au sein des vitres à double vitrage, de sulfure d'hydrogène à la sortie des cheminées d'usine ou de produits soufrés présents dans certaines fractions pétrolières [20]. Les propriétés de sélectivité de forme et de taille font que les zéolithes sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant des n et iso-paraffines sur la zéolithe 5A [21]. Les zéolithes peuvent être utilisées afin de purifier l'air ambiant, en adsorbant les composés organiques volatils présents. Par exemple le titanosilicate TS-1(MFI) dégrade après adsorption certaines molécules odorantes telles que le trichloroéthylène et le toluène [22].

I.1.3.3. Catalyse

De manière générale, un catalyseur est une espèce régénérée cycliquement qui accélère la cinétique et augmente la sélectivité d'une réaction chimique. En particulier, la catalyse hétérogène est basée sur un mécanisme de diffusion/adsorption/réaction/désorption/des réactifs et/ou produits à la surface du catalyseur. Ces interactions abaissent l'énergie d'activation, permettant de convertir plus rapidement et dans des conditions plus douces les réactifs en produits. L'industrie chimique, particulièrement la pétrochimie et le raffinage [23], utilise divers catalyseurs dans 80 % de ses procédés, les zéolithes constituent 18,5 % des catalyseurs utilisés [24]. Nous citerons quelques utilisations des zéolithes comme catalyseur hétérogène :

- La conversion du méthanol en hydrocarbures sur ZSM-5 (MFI) [25] ;
- L'isomérisation des xylènes sur mordenite (MOR), ZSM-5 (MFI) et FER [26].
- Oxydation du phénol en hydroquinone sur TS1, époxydation des oléfines [27].

- La zéolithe Y est utilisée dans le processus de craquage des hydrocarbures, processus qui permet de réduire la taille des molécules d'hydrocarbure d'un mélange.
- La Pt-mordénite et la Pt-ZSM-5 sont utilisées dans l'isomérisation des alcanes linéaires en alcanes branchés et enfin la ZSM-5 est utilisée dans la transformation d'alcanes en alcènes.

Il reste à noter que, malgré une meilleure sélectivité par rapport à d'autres catalyseurs, les zéolithes présentent certaines limites. En effet, des réactions catalytiques peuvent avoir lieu à la surface externe et à l'intérieur des pores. Ces réactions conduisent, par conséquent, à la diminution de leur sélectivité ainsi qu'à l'obstruction des pores, interdisant l'accès des réactifs à la microporosité.

I.1.3.4. Nouvelles applications

De nouveaux domaines de recherches ont été récemment attribués aux zéolithes, mais ces applications restent pour l'instant limitées à quelques cas particuliers [28]. Nous citerons :

- le stockage d'énergie par intrusion d'eau à haute pression au sein de matériaux hydrophobes et poreux, tel que les zéolithes [29,30]. Selon l'ouverture des pores, jusqu'à 15 J.g^{-1} peuvent ainsi être stockés au sein d'une zéolithe de manière réversible [31].
- Utilisation dans la photocatalyse des semi-conducteurs comme TiO_2 peuvent être déposés sur des supports zéolithiques [32].

De manière générale, les nouvelles applications présentées sont demandeuses de nouvelles zéolithes possédant des morphologies et des tailles contrôlées afin d'améliorer les procédés industriels existant.

I.2. LES ZEOLITHES X

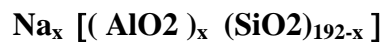
I.2.1. Généralités

Le nom de faujasite dérive du celui d'un géologue et vulcanologue français: Barthelemy Faujas de Saint Fond (1741–1819). La faujasite naturelle a été décrite pour la première fois par A. Damour en 1842, à partir d'un échantillon d'une roche provenant de Sasbach (région en Allemagne). La faujasite appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ [33]. Le paramètre de maille "a" est égal à $24,7 \text{ \AA}$. Son réseau cristallin est analogue à celui du diamant: c'est un réseau cubique faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés alternativement. Les positions attribuées aux atomes de carbone dans le diamant, sont

remplacées ici par le centre des unités sodalites. La faujasite naturelle possède des analogues synthétiques isostructuraux, zéolithe X notés NaX et zéolithe Y notés NaY qui n'ont pas une composition chimique constante. La distinction entre ces deux zéolithes repose sur la différence de composition chimique de la charpente aluminosilicate, ou, en terme plus courant, par leur rapport Si/Al. Dans la 1^{ère} famille le rapport est compris entre 1 et 1,5, alors que dans la 2^{ème} il passe au delà de 1,5.

I.2.2. Composition Chimique

La maille élémentaire de la zéolithe X, noté également NaX, à l'état déshydraté est donné par la formule suivante:



Où x représente le nombre d'Al par unité de maille, compris entre 77 et 96, de telle manière à obtenir un rapport atomique Si/Al se situant entre 1 et 1,5.

I.2.3. Structure de la charpente

La structure de la zéolithe X est similaire à celle de la faujasite naturelle, son réseau a une symétrie cubique à faces centrées et un groupe d'espace Fd3m avec un paramètre de maille variant de 24,86 Å à 25,09 Å suivant la valeur du rapport Si/Al. Le motif géométrique de base de la structure est un polyèdre octaédrique tronqué formé de 24 tétraèdres TO₄ avec (T = Si, Al). Ce octaèdre à 6 faces carrées et 8 faces hexagonales, est appelé cage sodalite (ou cavité β). Ces cages sodalites (représentées sur la figure I.3.), sont reliées entre elles par l'intermédiaire de prismes hexagonaux (ou D6R : doubles cycles à 6 tétraèdres), qui délimite de grandes cavités, appelées supercages (ou cage α). Elles sont reliées entre elles par des ouvertures circulaires à 12 atomes de 7,4 Å de diamètre, appelée fenêtre 12T. La maille élémentaire de la zéolithe NaX est constituée de 192 tétraèdres comportant:

16 unités D6R : 2,5 à 2,6 Å;

16 cages sodalite : 5 à 6,6 Å;

8 cages α : 13 Å [32].

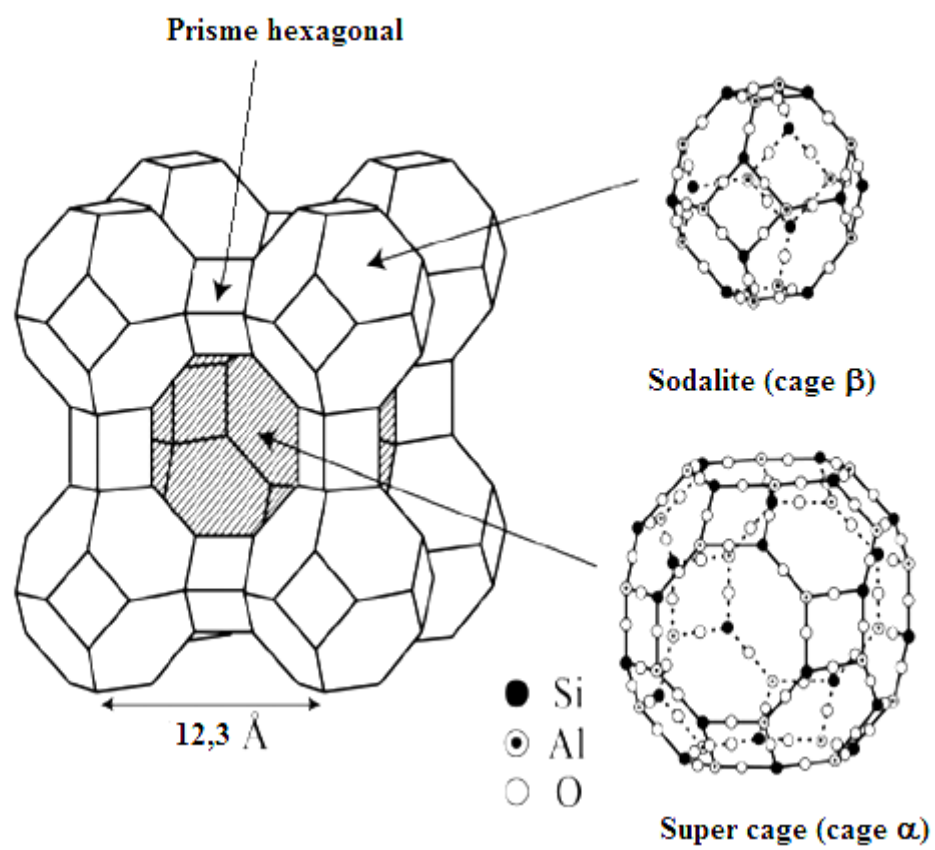


Figure I.3: La structure de la zéolithe X.

I.2.4. Position des sites cationiques

Les différentes propriétés des zéolithes dérivent de leur topologie (structure), mais aussi de la présence des cations compensateurs extra-réseau, résultant du déficit en charge du à la substitution d'un ion silicium par un ion aluminium, en effet, ces cations créent des champs électrostatiques qui dépendent de leurs nature et de leurs distribution au sein du réseau [34]. Il s'avère donc crucial de caractériser la localisation de ces cations afin de comprendre les propriétés physiques et chimiques des zéolithes. Nous distinguons six positions ou sites cristallographiques par maille de la faujasite [35] (regroupées dans le tableau I.1 et figure I.4)

- Site I: situé au centre du prisme hexagonal. La maille à 16 sites I et le cation occupant ce site est lié à 6 atomes d'oxygène de la zéolithe.
- Site I': situé sur l'axe du centre de la fenêtre hexagonale du prisme, à l'intérieur de la cage sodalite. Les sites I' sont au nombre de 32 par maille et le cation qui l'occupe est tri-coordonné.
- Site II: situé dans une supercage adjacente à une fenêtre hexagonale séparant une cage sodalite et la supercage. Les sites II sont au nombre de 32 par maille et le cation qui l'occupe est tri-coordonné aussi.
- Site II': situé dans une cage sodalite adjacente à une fenêtre hexagonale séparant une cage sodalite et une supercage. Ces derniers sont au nombre de 32 par maille et le cation qui l'occupe est tri-coordonné avec les mêmes atomes d'oxygène du site II.
- Site III: situé dans la supercage face à une fenêtre carrée d'une cage sodalite. Ces sites sont au nombre de 48 par maille et le cation qui l'occupe est bicoordonné.
- Site III': situé dans la supercage près d'une fenêtre carrée d'un prisme hexagonal, Ils sont au nombre de 96 par maille et le cation qui l'occupe est bi-coordonné aussi.

Ces sites ne peuvent pas être occupés tous au même moment en raison du nombre limité de cations. D'autre part, certaines configurations sont impossibles à cause d'effet répulsif entre les cations : des sites I et I' voisins ne peuvent être occupés simultanément. De plus les cations ont une certaine mobilité au sein de la zéolithe et leur distribution dépend de nombreux facteurs dont le degré d'hydratation, la température, la présence de molécules adsorbées et l'échange cationique.

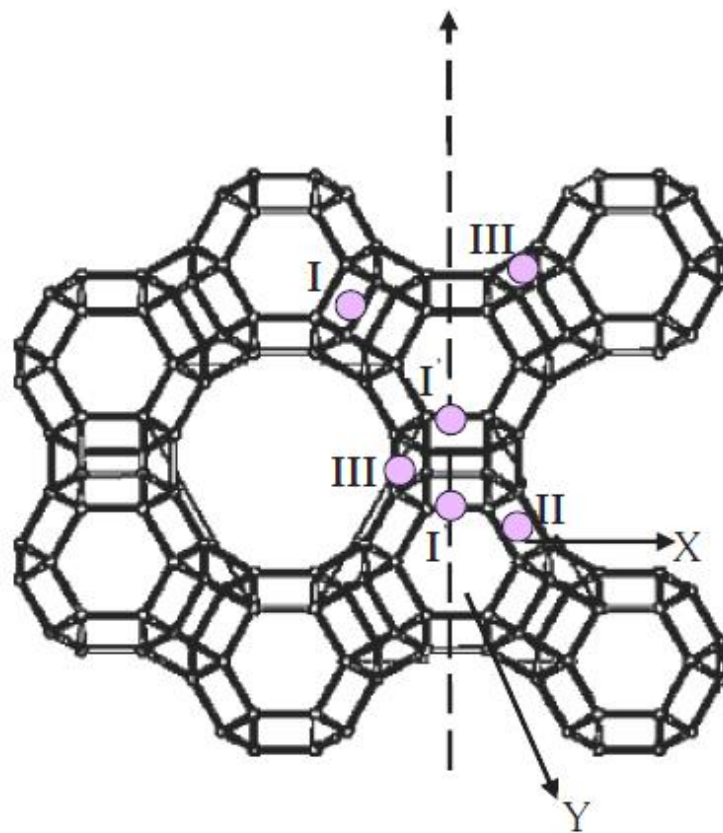


Figure I.4: Les principaux sites cationiques dans la Faujasite.

Tableau I.1: Les différents sites cationiques de la Faujasite et leurs positions.

Site	Position	Nombre /maille
I	Prisme hexagonal	16
I'	Cage sodalite	32
II	Supercage	32
II'	Intérieur de la cavité sodalite	32
III	Supercage	48
III'	Supercage	96

Malheureusement, l'occupation de ces sites n'est à ce jour toujours pas bien connue. Plusieurs facteurs peuvent influencer les types de sites occupés et leur taux d'occupation. Il peut s'agir de la nature des cations, l'environnement local autour des sites, le rapport des atomes Si/Al de la zéolithe, la distribution des atomes d'Al dans le réseau, la méthode de

synthèse de la zéolithe, la température, la présence d'impuretés au sein de la zéolithe ainsi que la sélectivité du processus d'échange. D'autre part, il est important de noter que lors de l'adsorption des molécules dans la zéolithe, un réarrangement dans la distribution des cations est attendu avec une amplitude plus ou moins importante selon la nature et la force de l'interaction cation–adsorbat, comme cela a été mis en évidence dans de nombreuses études expérimentales et théoriques antérieures [36–38].

Le tableau I.2 regroupe les résultats de travaux concernant la distribution cationique dans la faujasite X échangée au sodium.

Tableau I.2: Distribution des cations de Na⁺ dans des Faujasite X à l'état déshydraté.

Composition Chimique	Si/Al	SI	SI'	SII	SI I'	SIII	SIII' ou autre	Nbr de cation	Méthode d'analyse	Réf
Na _{83,5} Si ₁₀₈ Al _{83,5} O ₃₈₄ (Na _{83,5} X)	1,3	4	16	32	-	-	III'a=25 III'c=6	83	MAS RMN	[39]
Na ₈₆ Si ₁₀₆ Al ₈₆ O ₃₈₄ (Na ₈₆ X)	1,23	2	28	32	-	-	III'a=13 III'c=10	85	MAS RMN	[40]
Na ₈₆ Si ₁₀₆ Al ₈₆ O ₃₈₄ (Na ₈₆ X)	1,23	0	32	32	-	18	III'a=4	86	Simulation MC	[41]
Na ₈₆ Si ₁₀₆ Al ₈₆ O ₃₈₄ (Na ₈₆ X)	1,23	1	31	32	-	7	III'a=14 III'c=1	86	Simulation DM	[42]
Na ₈₇ Si ₁₀₅ Al ₈₇ O ₃₈₄ (Na ₈₇ X)	1,21	-	32	32	-	-	III'a=24	88	Diffraction de neutron	[43]
Na ₈₈ Si ₁₀₄ Al ₈₈ O ₃₈₄ (Na ₈₈ X)	1,18	2,9	I'=21,1 I''=8	31	-	-	III'a=8,6 III'b=10,6 III'c=10,6	92,8	Sc XRD	[44]
Na _{88,1} Si _{103,9} Al _{88,1} O ₃₈₄ (Na _{88,1} X)	1,18	1,1	25	32	-	10,6	Sj=7,8	76,6	Diffraction de neutron	[45]
Na ₉₂ Si ₁₀₀ Al ₉₂ O ₃₈₄ (Na ₉₂ X)	1,09	-	29,5	35,2	-	-	III'a=18 III'b=10	92,7	Sc XRD	[34]
Na ₉₆ Si ₉₆ Al ₉₆ O ₃₈₄ (Na ₉₆ X)	1	-	32	32	-	31	III'a=1	96	Simulation MC	[46]
Na ₉₆ Si ₉₆ Al ₉₆ O ₃₈₄ (Na ₉₆ X)	1	3	29	32	-	-	III'a=27 III'c=5	96	Simulation DM	[47]
Na ₉₆ Si ₉₆ Al ₉₆ O ₃₈₄ (Na ₉₆ X)	1	-	32	32	-	-	III'a=26,2 III'b=5,8	96	Simulation MC	[48]

Remarque:

Le site III'a est situé à coté d'un segment O(1) – Al– O(4) d'une fenêtre à 12T, le site III'b est à coté d'un segment O(1) – Si– O(4) et le site III'c est situé quasiment entre les deux sites précédents. Le site SJ trouvé par Hunger et al. [49] n'a pas d'équivalent avec les autres auteurs, est situé dans une fenêtre à 12T entre deux supercages.

RMN RAM: technique de résonance magnétique nucléaire couplée avec spectroscopie de masse.

SC XRD: Diffraction des rayons X, type mono-cristal.

Simulation MC: simulation de Monte Carlo.

Simulation DM: simulation de Dynamique Moléculaire.

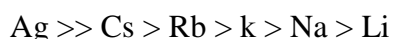
I.3. ECHANGE IONIQUE

Depuis quelques années, l'étude de l'échange ionique dans les zéolithes suscite, de nouveau, un intérêt grandissant, du fait de leurs multiples applications [50]. (Voir section I.1.3.1). L'opération de l'échange ionique sur une zéolithe consiste à remplacer tout ou une partie des cations structuraux par d'autres cations de valences différentes, c'est-à-dire que ions fixés sur la surface de cette zéolithe, par d'autres ions fournis par une source extérieure.

L'échange hydrothermal [51], est le procédé le plus utilisé, obtenu par la mise en contact de la zéolithe avec une solution aqueuse d'un sel contenant le cation à introduire. L'ensemble est maintenu sous agitation à une température donnée et pendant un temps fixé. La zéolithe échangée est séparée par filtration de la phase aqueuse, lavée à l'eau déminéralisée et séchée. La phase aqueuse et/ou la zéolithe sont analysées pour s'assurer que l'échange ionique a bien eu lieu et déterminer le taux d'échange obtenu. Ce mode d'échange est utilisé pour la préparation de nos échantillons.

I.3.1. Cas des cations monovalents

Les travaux de Sherry [52] sur l'échange ionique de la zéolithe Na_{86}X , montrent que la sélectivité varie en fonction du taux d'échange des cations alcalins. Pour un taux d'échange inférieur à 40%, la sélectivité d'échange pour les ions monovalents suit l'ordre suivant:



Cette série correspond à l'occupation des sites cationiques, les plus accessibles (site III et IV) disponibles à l'intérieur des supercages.

Pour un taux d'échange supérieur à 50%, les sites I et II sont mise à contribution; la sélectivité évolue selon la séquence suivante :

$Ag \gg Na > K > Rb > Cs > Li$.

Cette inversion est due au fait que les cations en site I sont les plus difficiles à échanger. Ainsi, à cause de leur taille, les ions Cs^+ et Rb^+ ne peuvent pas franchir, du moins dans des conditions ordinaires, l'anneau hexagonal menant aux sites I et I', ce qui conduit à un échange incomplet [53, 54].

L'affinité beaucoup plus grande de la zéolithe NaX pour les ions Ag^+ est vraisemblablement due à une préférence de la charpente pour les cations les plus polarisables, donc les plus déformables lorsque la charge négative portée par cette charpente est importante, cas de la zéolithe NaX.

De nombreuses études ont été consacrées à la distribution des cations monovalents, notamment les alcalins dans la zéolithe X [55, 56]. Pour une zéolithe X échangée par les ions Li^+ , déshydratée, 65 cations Li^+ occupent toutes les positions I' et II, quant aux autres cations, ils n'ont pas pu être localisés [57]. Pour une zéolithe X, presque en totalité échangée par les ions K^+ , hydratée, les résultats montrent que 9 K^+ occupent les sites I et 23 se répartissent dans les sites II [58]. De même, dans le cas d'une zéolithe X déshydratée, les cations K^+ préfèrent les sites I' et II [59]. Les différentes études réalisées sur la zéolithe X échangée par des cations monovalents, ont permis de dégager un principe général, à savoir que les cations préfèrent s'établir dans les sites dans l'ordre décroissant suivant: $I > II > III$.

I.3.2. Cas des cations divalents

L'échange de sodium de la zéolithe NaX par le calcium a lieu en deux étapes : rapide ou environ 82 à 85 % des ions Na^+ sont échangés et une étape lente ou l'échange est total (4 jours). Cette dernière correspond au remplacement des ions Na^+ dans les cages sodalite [52]. Dans le cas du Baryum, l'échange est incomplet. Par suite de leur rayon ionique élevé, les ions Ba^{2+} ne peuvent pas passer à travers l'anneau hexagonal.

En regroupant les différents résultats relatifs à la zéolithe X échangée par les cations divalents et déshydratée, les conclusions qui ont été retenues :

En retenant une partie de l'eau, les cations peuvent se stabiliser dans les sites I', II et II' avec une symétrie tétraédrique et dans les sites I avec une symétrie octaédrique.

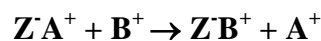
Une migration vers les sites I est manifestée par les cations, lorsque la déshydratation est poussée. Les cations divalents accompagnés d'un cortège de molécules d'eau se stabilisent sur les sites SI', SII et SII' avec une préférence pour les sites SI' [60].

I.3.3. Cas des cations trivalents

La distribution des cations trivalents au sein de la charpente zéolithique, a été peu étudiée. Toutefois l'étude spectroscopique [61] a montré que les cations Ce^{3+} et La^{3+} , se logent à l'intérieur de la cage sodalite dans la zéolithe NaX, contrairement au cation Y^{3+} qui occupe les sites répartis au sein de la supercage. L'occupation préférentielle, par les ions La^{3+} , de ces sites a été aussi signalée dans le cas de la zéolithe LaNaY [62].

I.3.4. Principe et propriétés d'échange

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (échangeur d'ion) pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés. La réaction d'échange ionique peut être écrite :



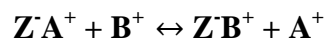
A^+ : l'ion échangeable du matériau échangeur d'ion,

B^+ : l'ion existant dans la solution.

Les anions existant dans la solution ne participent pas dans la réaction d'échange ionique. Cette réaction exprime le phénomène d'échange ionique qui se produit dans le solide et dépend de plusieurs facteurs tels que la capacité d'échange, le taux d'échange et la sélectivité.

I.3.4.1. Cinétique d'échange ionique

Si on considère un échangeur ionique Z, la réaction d'échange peut s'écrire :



L'échange ionique entre une phase et une solution renfermant le cation B procède selon trois phénomènes de diffusion pouvant définir la cinétique de la réaction [63]:

- La diffusion des ions appartenant initialement à l'échangeur de l'intérieur de celui-ci vers sa périphérie (diffusion intraparticulaire).
- La diffusion de ces mêmes ions au travers d'un film liquide de quelques centièmes de mm d'épaisseur à la surface de grains (diffusion dans le film).
- La diffusion de la périphérie du film liquide au coeur de la solution. Dans le même temps, les ions B effectuent, bien entendu, le trajet inverse. La cinétique est en fait le plus souvent contrôlée par la diffusion intraparticulaire et par la diffusion dans le film, car le transfert des ions du coeur de la solution à la périphérie du film est un phénomène plus rapide.

I.3.4.2. Capacité d'échange

La capacité d'échange notée (q_e) représente la quantité d'ions échangeables par unité de masse ou de volume de zéolithe. Elle est en fonction du rapport Si/Al des zéolithes puisque chaque tétraèdre est généralement un site cationique échangeable. La capacité d'échange est déterminée à partir des formules de la maille des zéolithes, elles mêmes déduites de l'analyse chimique élémentaire des éléments de base. La capacité d'échange de la zéolithe (q_e) est donnée par la relation suivante [64] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{I.1})$$

où :

q_e (mg/g) : Capacité d'échange de la zéolithe à l'équilibre.

C_0 : Concentration initiale de l'ion à échanger.

C_e : Concentration de l'ion à échanger à l'équilibre.

$V(\text{l})$: Volume de la solution.

m (g) : Masse de zéolithe.

I.3.4.3. Taux d'échange

Le taux d'échange (TE) est exprimé par le taux de substitution des ions sodium Na^+ par la relation suivante :

$$TE(\%) = \frac{[\text{Na}]_{\text{int}} - [\text{Na}]_{\text{fin}}}{[\text{Na}]_{\text{fin}}} \times 100 \quad (\text{I.2})$$

Ou bien on le déterminera indirectement avec l'élément fixé sur la zéolithe par la relation suivante :

$$TE(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{I.3})$$

I.4. L'ADSORPTION DE PROPANE ET PROPYLENE SUR NAX

I.4.1. Généralités

Le phénomène d'adsorption est caractérisé par l'augmentation de la concentration du fluide (liquide ou gaz) en contact avec un solide. Ce phénomène se passe donc en surface du solide. En revanche, lorsque les molécules du fluide pénètrent à l'intérieur de la phase solide, on parlera d'absorption.

Au cours de l'adsorption, il existe deux types de forces qui régissent les interactions possibles entre le solide (adsorbant) et le gaz dit adsorbat. Selon les forces qui régissent les interactions, deux types d'adsorption différents sont admis: l'adsorption physique (ou la physisorption) et l'adsorption chimique (ou la chimisorption).

D'un point de vue de la Thermodynamique, il est à noter que c'est une diminution de l'énergie libre qui entraîne le phénomène d'adsorption. Ce phénomène est par ailleurs exothermique. Lorsque la variation d'énergie est faible, l'adsorption est appelée physisorption ou adsorption de Van Der Waals et la chaleur dégagée est de même ordre de grandeur que celle de liquéfaction des gaz (quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [65]. Si la variation d'énergie est très importante, l'enthalpie d'adsorption peut atteindre l'ordre de grandeur de certaines réactions chimiques ($40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et plus). Il s'agit alors de chimisorption ou l'adsorption activée, qui intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes. La chimisorption implique un transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle intervient uniquement si le gaz est capable de former des liaisons chimiques avec les atomes de surface [66].

Pour caractériser l'adsorption d'un gaz par un adsorbant, on mesure par des techniques volumétriques ou pondérales, la quantité de gaz adsorbé, considérée comme fixée sur le solide. Cette mesure se fait en fonction de la pression du gaz et à une température donnée. Les courbes donnant les quantités adsorbées (exprimées en masse, en nombre de moles ou en volume à température et pression normales (T.P.N.)) en fonction de la pression sont appelées isothermes d'adsorption. Les différentes formes des isothermes d'adsorption font l'objet de la classification de BRUNAUER qui comporte cinq types isothermes, qui donne des indications qualitatives sur la nature des interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [67], nous citerons :

- ✓ Les isothermes de type I sont observés lors d'une adsorption en monocouche, correspondant au remplissage de micropores. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

- ✓ Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- ✓ Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).
- ✓ Les isothermes de types IV et V représentent une adsorption multicouche avec condensation capillaire dans les pores de l'adsorbant.

Les différents types d'isothermes selon la classification de BRUNAUER sont regroupés dans la figure I.5

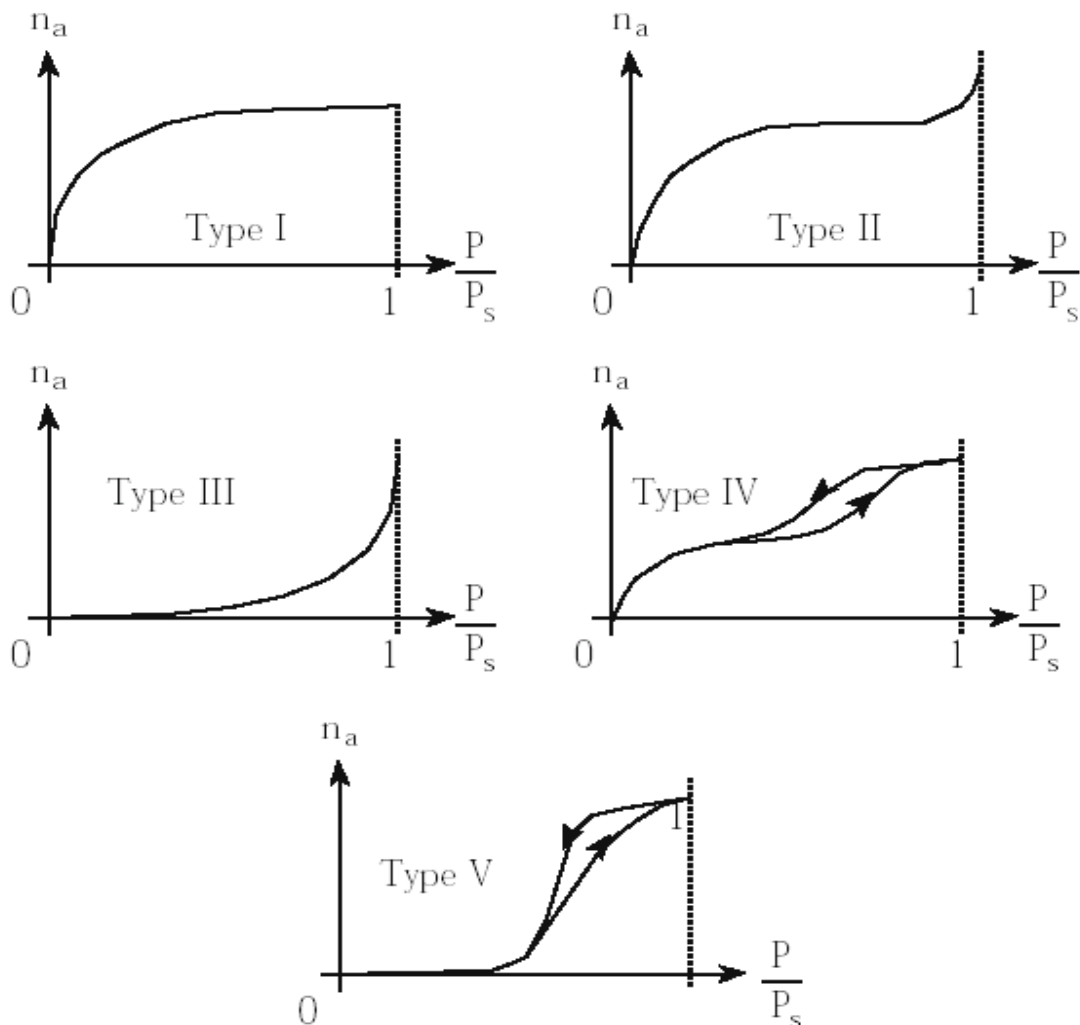


Figure I.5: Différents types d'isothermes selon la classification de BRUNAUER.

I.4.2. Propriétés du propane et propylène

Le propylène est principalement produit par vapocraquage catalytique ou par craquage catalytique de coupes lourdes, et il est généralement obtenu en mélange avec du propane. Afin de valoriser le propylène, il est nécessaire d'éliminer le propane. A l'heure actuelle, cette étape est assurée à l'échelle industrielle par distillation mais puisque les points d'ébullition de propane et propylène étant très proches, cette distillation nécessitera un nombre très important d'étages théoriques, ce qui entraîne une forte consommation d'énergie. Pour pallier à ce problème il est indispensable de comprendre le phénomène d'adsorption des oléfines et /ou paraffines sur des matériaux microporeux tels que les zéolithes.

Le tableau I.3 regroupe quelques propriétés physique et chimique du propylène et propane.

Tableau I.3: propriétés physiques et chimiques du propane et propylène.

Propriété	propane	propylène
Formule chimique	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	44	42
Pression de vapeur saturante (bar) à 20°C	8,25	10,14
Pression de vapeur saturante (bar) à 50°C	17,081	20,602
Température d'ébullition (°C)	-42,1	-47,69
Température de fusion (°C)	-187,63	-185,24
Masse volumique du gaz (kg.m ⁻³)	2,01	1,81

I.4.3. Etat d'art de l'adsorption du propane et propylène sur la NaX

L'adsorption d'hydrocarbures par les zéolithes est due à leurs natures selon qu'ils soient des molécules saturées, donc incapables d'interactions spécifiques avec l'adsorbant (le solide), ou insaturés, autrement dit capables d'interactions spécifiques avec l'adsorbant.

L'adsorption dans le cas des d'hydrocarbures oléfiniques est due aux interactions spécifiques entre les sites d'adsorption et l'adsorbat, résultant de la formation de la liaison de π complexation entre la double liaison carbone-carbone (de l'oléfine) et les métaux de transitions (cation de compensation) cette liaison est forte. Au contraire les interactions entre les zéolithes et les paraffines sont moins importantes puisque ils sont de type Van Der Waals [68].

Quelques travaux ont été consacrés à l'adsorption du propane et/ou propylène, nous citerons celle de A. Miltenburg [69] investiguant une adsorption d'un mélange C_3H_6 , C_3H_8 sur une zéolithe NaX échangée avec du cuivre à 36%, cette étude démontre que le propylène adsorbe plus que le propane du fait de l'existence de la double liaison. Une étude par RMN [70] indique que le propylène s'adsorbe par la double liaison sur deux types de sites au moins dans les zéolithes NaX, 4A et 5A. Une telle hypothèse est confirmée par Wright et Riekel [71] qui affirment que la présence de la double liaison impose une adaptation "à plat" de C_3H_6 face aux cations. La figure I.6 illustre l'approche du propane et propylène vers la zéolithe X.

L'intérêt grandissant ces dernières années, pour les zéolithes (tamis moléculaires) a développé les procédés de séparation par l'étude cinétique de l'adsorption. Les zéolithes NaA, NaLiA, $AlPO_4-14$ [72] et 4A [73] ont été ainsi utilisées pour la séparation du mélange propylène/propane. Le choix de ces zéolithes est dû à leur caractère hydrophile. Plus les champs électrostatiques, régnant à l'intérieur d'une zéolithe, sont intenses, et plus la fixation du propylène est favorisée, au détriment du propane.

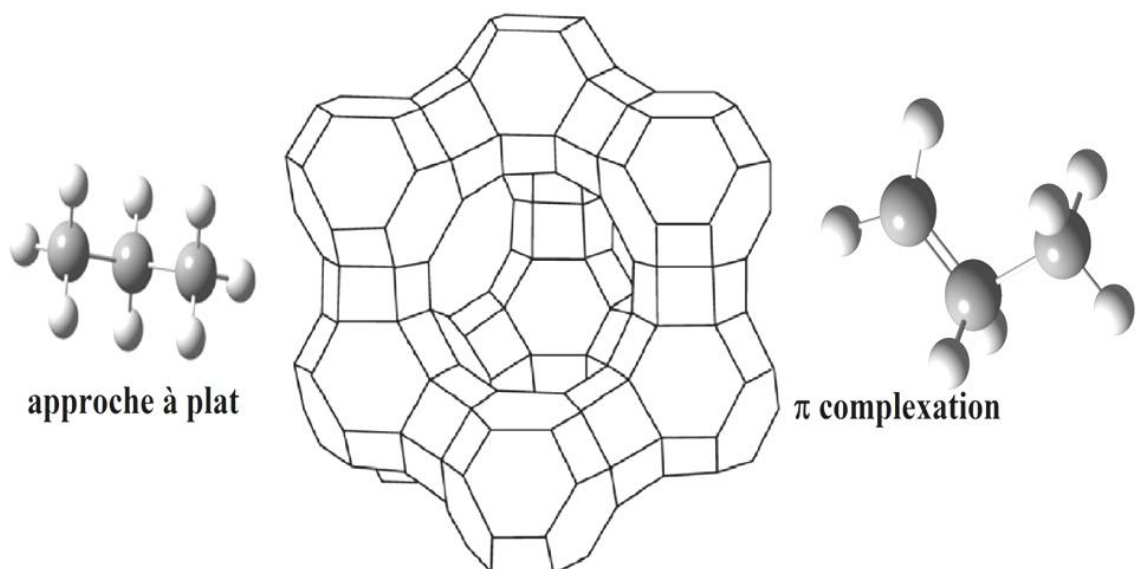


Figure I.6: Schéma d'approche du propane et propylène avec la zéolithe X.

I.5. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DES ZEOLITHES

La progression de la puissance des ordinateurs et le développement des méthodes de calculs pendant ces dernières années ont permis à la modélisation moléculaire de devenir un outil très pratique et performant, dans la plupart des domaines de recherche scientifique.

Dans la science des zéolithes, un survol rapide de la littérature montre que la modélisation a acquis une place très importante du fait de l'augmentation du nombre des études publiées dans ce sujet [74]. Ainsi la modélisation fournit des informations pratiques et essentielles sur la structure, la réactivité des zéolithes et aussi sur les phénomènes d'adsorption et de diffusion. Dans certains cas, ces informations ne sont pas accessibles par les outils expérimentaux ce qui met en évidence l'intérêt de la complémentarité de ces approches théoriques dans l'étude de tel systèmes. Nous citerons les travaux de Bao et al [75] qui ont étudié l'adsorption des mélanges éthane/éthylène et propane/propylène sur les structures Mg–MOF–74 par la simulation Monté Carlo dans le but de séparer les oléfines/paraffines. L'étude de Rubes et al [76] a combiné les deux approches expérimentale et théorique sur l'adsorption de propane et propylène sur CuBTC afin d'expliquer la différence des valeurs de l'enthalpie d'adsorption.

Deux types de traitement sont généralement utilisés pour modéliser des zéolithes. Le premier est fondé sur des techniques quantiques, alors que le second est fondé sur des simulations classiques. La pertinence de ces techniques repose sur deux critères essentiels d'une part, l'élaboration de modèle fiable capable de bien décrire le matériau (la zéolithe), et d'autre part, la mise en œuvre de champs de forces capables de décrire le plus exactement possible toutes les interactions existants dans le système en étude.

Deux modèles ont été reportés dans la littérature pour représenter le réseau zéolithique, où on est amené ou pas à distinguer les atomes métalliques (Si et Al). Dans le premier modèle, dit modèle de « *T-atome* » les atomes d'aluminium et de silicium ne sont pas distingués, et une seule charge est alors utilisée sur les deux atomes. Alors que dans le deuxième, dit modèle « *explicite* », les deux atomes sont distingués [77].

Les techniques de simulations classiques les plus répandues sont la méthode de Monte Carlo (MC) et la méthode de dynamique moléculaire (DM) [78]. Ces méthodes sont capables de décrire avec précision la structure et la dynamique des zéolithes et sont aussi utilisées pour étudier les phénomènes d'adsorption (physisorption), et le transport de molécules dans les pores dans les zéolithes. L'étude de B.Smit [79] a démontré que la Dynamique Moléculaire

est généralement utilisée pour l'étude des phénomènes de diffusion et cinétique, par contre la Monte Carlo (CBMC) s'intéresse aux phénomènes d'adsorption.

Les simulations classiques (MC et DM) sont efficace dans l'étude des phénomènes d'adsorption et de diffusion, mais ces derniers sont incapables d'étudier la chimisorption ni les processus réactionnels catalysés par les zéolithes. En effet, la description de la formation et/ou de la destruction des liaisons qui auront lieu au cours d'une réaction chimique nécessite de prendre en compte explicitement la structure électronique du système, ce qui ne pourrait être possible qu'avec une description quantique du système. Parmi les méthodes de modélisation quantiques, on distingue les méthodes *ab-initio* (Hartree-Fock (HF) et Post-HF), DFT et semi-empiriques. La modélisation des zéolithes avec ces méthodes se fait le plus souvent en utilisant une approche périodique. Cependant, dans le cas des zéolithes ayant des mailles unitaires très grandes l'utilisation d'une approche cluster devient indispensable. Dans cette approche, un cluster de taille restreinte est coupé à partir de la maille de la zéolithe et la modélisation sera effectuée dessus. Un calcul quantique de niveau abinitio et DFT a été réalisé en utilisant le modèle de cluster, ainsi l'énergie d'interaction a été calculée dans le but d'expliquer le processus d'adsorption de l'isobutane sur la H-mordenite [80]. De plus pour de larges systèmes, un troisième type de technique de modélisation peut aussi être utilisée. Il s'agit des méthodes hybrides dans lesquels le centre d'intérêt du système est décrit par mécanique quantique alors que les entourages sont traités d'une façon classique.

I.6. CONCLUSION

Les zéolithes synthétiques constituent une importante famille de matériaux microporeux parfaitement cristallisés. Ces zéolithes sont composées de canaux et de cavités interconnectés qui après l'évacuation de l'eau de constitution, possèdent un volume poreux accessible à un grand nombre de molécules. Elles trouvent un vaste champ d'application dans le domaine de la catalyse, de l'adsorption, de la séparation et en tant qu'échangeur d'ions.

Leurs propriétés adsorptives et catalytiques dépendent considérablement des cations présents dans les cavités zéolithiques et, par conséquent, de l'échange cationique. L'échange ionique s'accompagne quelquefois, de dégradations cristallines. L'altération des propriétés structurales et texturales des zéolithes modifiées est généralement étudiées par adsorption de gaz.

Le choix de la zéolithe s'explique par le fait que des zéolithes, présentant un rapport Si/Al aussi bas que celui de la NaX, ont une affinité nettement plus grande pour l'introduction de cations polyvalents. Par ailleurs, l'introduction des ions Ni^{2+} et/ou Cr^{3+} dans la zéolithe, par échange cationique, modifie fortement le comportement physico-chimique de ces solides, lequel sera confirmé par différentes analyses, telles que la diffraction des rayons X, l'adsorption d'azote, la microscopie électronique à balayage et l'analyse thermique. Les zéolithes X modifiées seront utilisées pour l'adsorption de C_3H_y par NaX, Cr(39)X, Ni(40)X et CrNi(39)X. Il s'agit d'une étude thermodynamique du C_3H_y adsorbée. Une dernière partie traitera une étude théorique de l'adsorption de nos différents échantillons à deux températures. L'évaluation de ces différentes caractéristiques permettra d'établir une comparaison entre les isothermes d'adsorption expérimentales et ceux obtenues par simulation moléculaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.F. Cronstedt, Akad. Handl, Stockholm., 18, 120 (1756).
- [2] H. Eichhorn, A. Poggendorf, Phys. Chem., 105, 126 (1858).
- [3] J.W. McBain, "The sorption of gases and vapors by solids", Ed. George Routledge & sons, Londres (1932).
- [4] R.M. Barrer, J.W. Baynham, F.W. Bultitude, W.M. Meier, J. Chem. Soc., 195 (1959).
- [5] Ch. Baerlocher, L.B. Mccusker, D.H. Olson, "atlas of zeolite framework types", 6th revised Ed. Elsevier (2007).
- [6] J. Rouquérol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pericone, J.D.F. Ramsay, K. S.W. Sing, K.K. Unger, Pure Appl. Chem., 66, 1739 (1994).
- [7] T. Frising, P. Leflaive, Microp. Mesop. Mat., 114, 27 (2008).
- [8] K.H. Lim, C.P. Grey, J. Am. Chem. Soc., 122, 9768 (2000).
- [9] B. Sulikowski, Heterogeneous Chem. Rev., 3, 203 (1996).
- [10] A. Corma, A. Martinez, Adv. Mater., 7, 137 (1995).
- [11] A. Thangaraj, M.J. Eapen, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, Zeolites., 12, 943 (1992).
- [12] C.T.G. Knight, S.D. Kinrade, J. Phys. Chem. B 106, 3329 (2000).
- [13] D.W. Breck, "Zéolites Molecular Sieves Structure chemistry and use", Ed John Wiley-Interscience, New York, (1974).
- [14] D. Mravec, J. Hudec, I. Janotka, Chem. Pap., 59, 62 (2005).
- [15] R.P. Townsend, E.N. Coker, Stud. Surf. Sci. Catal., 137, 467 (2001).
- [16] J. Schick, T.J. Daou, P. Caullet, J.L. Paillaud, J. Patarin, C. Mangold-Callarec, Chem. Commun., 47, 902 (2011).
- [17] T. Erwe, V. Mavrov, H. Chmiel, Chem. Pap., 57, 45 (2003).
- [18] J. Tuleja, Agrochemia., 20, 134 (1986).
- [19] J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, Synthesis, Characterisation and Use of Zeolitic Microporous Material, Ed. DecaGen Ltd, Szeged (1998).
- [20] J. Dhainaut, Thèse, Haute Alsace (2012).
- [21] J. Cornier, J. M. Popa, M. Gubelmann, Industrial Applications of zeolites, L'actualité Chimique, Nov-Déc (1992).
- [22] A.J. Maira, W.N. Lau, C.Y. Lee, P.L. Yue, C.K. Chan, K.L. Yeung, Chem. Eng. Sci., 53, 959 (2003).
- [23] Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie, Chin. J. Catal., 33, 22 (2012).
- [24] W. Vermeiren, J.P. Gilson, Top. Catal., 52, 1131 (2009).

- [25] C. Marcilly, *Oil and Gas Science and Technology, Rev. I.F.P.*, 56, 499 (2001).
- [26] C. Marcilly, *J. Catal.*, 216, 47 (2003).
- [27] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37, 413 (1987).
- [28] T. Maesen, B. Marcus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 137, 1 (2001).
- [29] A.Y. Fadeev, V.A. Eroshenko, *J. Colloid Interface Sci.*, 187, 275 (1997).
- [30] V.A. Eroshenko, R.C. Regis, M. Soulard, J. Patarin, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 8129 (2001).
- [31] L. Tzani, M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, *Micro. Meso. Mater.*, 146, 119 (2011).
- [32] M. Anpo, T.H. Kim, M. Matsuoka; *Catal. Today* 142, 114 (2009).
- [33] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", 6th Edition, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [34] L. Zhu, K. Seff, *J. Phys. Chem. B.*, 44, 9512 (1999).
- [35] J. V. Smith, *Advan. Chem. Ser.*, 101, 171 (1971).
- [36] N. Jardillier, A. Villagomez Enrique, G. Delahay, B. Coq, D. Berthomieu, *J. Phys. Chem. B.*, 33, 16413 (2006).
- [37] S. Calero, D. Dubbeldam, R. Krishna, B. Smit, T. J. H. Vlugt, J. F.M. Denayer, J.A. Martens, T. L. M. Maesen, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 11377 (2004).
- [38] G. Maurin, D. F. Plant, F. Henn, R. G. Bell, *J. Phys. Chem. B.*, 110, 18447 (2006).
- [39] S. Caldarelli, A. Buchholz, M. Hunger, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 7118 (2001).
- [40] K. H. Lim, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 9768 (2000).
- [41] S. Buttefey, A. Boutin, C. Mellot-Draznieks, A. H. Fuchs, *J. Phys. Chem. B.*, 105, 9569 (2001).
- [42] E. Jaramillo, S. M. Auerbach, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 9589 (1999).
- [43] G. Vitale, C.F. Mellot, L. M. Bull, A.K. Cheetham, *J. Phys. Chem. B.*, 101, 4559 (1997).
- [44] D. H. Olson, *Zeolites.*, 15, 439 (1995).
- [45] J. Hunger, I. A. Beta, H. Boehlig, C. Ling, H. Jobic, B. Hunger, *J. Phys. Chem. B.*, 110, 342 (2006).
- [46] S. Buttefey, A. Boutin, C. Mellot-Draznieks, A.H. Fuchs, *J. Phys. Chem. B.*, 105, 9569 (2001).
- [47] E. Jaramillo, S. M. Auerbach, *J. Phys. Chem. B.*, 103, 9589 (1999).
- [48] G. Vitale, C.F. Mellot, L.M. Bull, A.K. Cheetham, *J. Phys. Chem. B.*, 101, 4559 (1997).
- [49] J. Hunger, I.A. Beta, H. Boehlig, C. Ling, H. Jobic, B. Hunger, *J. Phys. Chem. B.*, 110, 342 (2006).
- [50] A. Dyer, *An introduction to zeolite molecular sieves*, Ed. Wiley, Chichester, (1988).

- [51] H. Sherry, Handbook of zeolite science and technology. Ed. Marcel Dekker Inc., New York (2001).
- [52] H.S. Sherry, J. Phys. Chem., 72, 4086 (1968).
- [53] H.S. Sherry, J. Phys. Chem., 70, 1158 (1966).
- [54] R.M. Barrer, L.V.C. Rees, M. Shamsuzzoha, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 629 (1966).
- [55] V.J. Inglezakis, S.G. Pouloupoulos, "Adsorption, Ion Exchange and Catalysis". Ed. Elsevier, (2007).
- [56] T. F. Chaves, H. O. Pastore, D. Cardoso, Micro. Meso. Mater., 161, 67 (2012).
- [57] H. Herden, W. Einicke, R. Schoellner, W. Mortier, L.R. Gellens, Zeolites., 2, 131 (1982).
- [58] W.J. Mortier, H.J. Bosmans, J. Phys. Chem., 75, 3327 (1971).
- [59] W.J. Mortier, J. Phys. Chem., 76, 650 (1972).
- [60] W.J. Mortier, "Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites", Ed. Butterworths, London, (1982).
- [61] J.G. Kim, T. Kompany, R. Ryoo, T. Ito, J. Fraissard, Zeolites, 14 (1994) 427.
- [62] D.S. Shy, S.H. Chen, J. Lievans, S.B. Liu, K.J. Chao, J. Chem. Soc. Faraday Trans.I.,87, 2855 (1991).
- [63] B. Biskup, B. Subotic, Separation and Purification Technology 37, 17 (2004).
- [64] M. Guisnet, M. Rumeau, B. Tyburce, Journ. Chem. Phys., 83, (4), 255 (1986).
- [65] R. Papin, Adsorption. Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés, n° J2730, 1-12, (1965).
- [66] D.M. Young, A.D. Crowell, "Physical adsorption of gases",Ed. Butterworths, (1962).
- [67] H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma; «Active Carbon». Military Technical Academy, Warsaw, Poland, (1991).
- [68] I. Tiscornia, S. Irusta, P. Pradanos, C. Tellez, J. Coronas, J. Santamaria, J. Phys. Chem. C., 111, 4702 (2007).
- [69] A.V. Miltenburg, J. Gascon, W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Adsorption 14, 309 (2008).
- [70] M.V. Susic, D.R. Vucelic, D.B. Karaulic, S.V. Pausak, Surf. Sci., 18, 204 (1969).
- [71] C.J. Wright, C. Riekel, Mol. Phys., 36, 695 (1978).
- [72] J. Padin, S.U. Rege, R.T. Yang, L.S. Cheng. Chem. Eng. Sci., 55, 4525(2000).
- [73] C.A. Grande, S. Cavenati, P. Barcia, J. Hammer, H.G. Fritz, A.E. Rodrigues., Chem. Eng. Sci., 61, 3053 (2006).

- [74] B. Van de Graaf, S. Lan Njo, "Introduction to zeolite Modelling. In Reviews in computational Chemistry", Eds. Wiley-VCH, John Wiley and Sons: New York, (2000).
- [75] Z. Bao, S. Alnemrat, L. Yu, I. Vasiliev, Q. Ren, X. Lu, S. Deng, *Langmuir.*, 27, 13554 (2011).
- [76] M. Rubes, A.D. Wiersum, P.L. Lewellyn, L. Grajciar, O. Bludsky, *J. Phys. Chem C.*, 117, 11159 (2013).
- [77] Z. Nour, Thèse, Montpellier, (2011).
- [78] M. P.Allen, D.J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids". Ed. Clarendon, Oxford, (1987).
- [79] B. Smit, R. Krishna, *Chemical Engineering Science.*, 58, 557 (2003).
- [80] L.A. Garcia-Serrano, C.A. Flores-Sandoval, I.P. Zaragoza, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 200, 205 (2003).

CHAPITRE II

PREPARATION ET CARACTERISATION DE ZEOLITHES X ECHANGEES PAR Cr³⁺ ET/OU Ni²⁺

II.1. ECHANGE IONIQUE

Les diverses zéolithes échangées, avec les cations Cr³⁺ et/ou Ni²⁺, ont été préparées par voie aqueuse au contact de solutions salines. Les opérations d'échange ionique ont été réalisées dans des flacons contenant 100 ml de solution de nitrate du (des) cation(s) à introduire et 2g de zéolithe NaX. L'échange dure 24 heures, sous agitation magnétique et à température ambiante. Une fois l'équilibre atteint, les solutions surnageantes sont filtrées et les échantillons solides lavés à l'eau déminéralisée et séchés à l'étuve pendant une nuit, à 353 K. Le pH des solutions d'échange, mesuré à l'équilibre, s'échelonne entre 6,25 et 7,56. Ces valeurs sont globalement compatibles avec le domaine de stabilité de la NaX [1]. En effet, cette dernière est stable dans un domaine de pH compris entre 4 et 11. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Conditions opératoires lors de la préparation des Cr(39)X, Ni(40)X et CrNi(39)X.

Zéolithe	Concentration initiale de [Ni ²⁺] et/ou [Cr ³⁺] (mol.l ⁻¹)	Cations Ni ²⁺ et/ou Cr ³⁺ par maille élémentaire	pH final
Cr(39)X	0,01	11,3	6,50
Ni(40)X	0,05	17,4	7,56
CrNi(39)X	0,02[Ni ²⁺] + 0,01[Cr ³⁺]	7,5 [Ni ²⁺] + 6,3 [Cr ³⁺]	6,25

Les taux d'échange sont déterminés à partir de la variation des concentrations cationiques en solution et dans la zéolithe, au moyen du spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 2380. La mise en solution de la zéolithe se fait au moyen du couple HF–H₃BO₃ [2]. A 0,1 g de chacun des échantillons, nous ajoutons 3 ml de HF (3 N), en agitant jusqu'à dissolution totale; nous ajoutons ensuite une solution aqueuse, contenant 0,3 g de H₃BO₃; nous complétons jusqu'à 100 ml dans une fiole jaugée et nous procédons à la dilution qui s'impose.

Les diverses zéolithes sont désignées par $M(x)X$, où M est le cation introduit à x pourcent de la capacité d'échange totale. La détermination de cette capacité nécessite la connaissance du nombre de molécules d'eau contenu dans la maille élémentaire. La quantité d'eau est obtenue thermogravimétriquement. Elle est égale à 250 molécules/maille, dans le cas de la NaX . Le dosage de Al^{3+} et/ou de Si^{4+} est rarement effectué, dans la mesure où il est établi que l'échange ionique n'affecte pas les cations constituants la charpente zéolithique.

Les pourcentages inférieurs à 50 % obtenus, ne représentent pas une saturation des zéolithes $Cr(39)X$ et $CrNi(39)X$, dans la mesure où des taux d'échange nettement supérieurs peuvent être obtenus, causant, toutefois, un endommagement irréversible, principalement lors de l'introduction de Cr^{3+} [3, 4]. La même observation a été faite dans le cas des $Cu(x)X$ [5]. L'obtention de taux d'échange relativement élevés, en comparaison avec la faible concentration des solutions d'échange, s'explique par le fait que des zéolithes, présentant un rapport Si/Al aussi bas que celui de la NaX , ont une affinité nettement plus grande pour les cations polyvalents. Des études ont montré que l'affinité croît dans l'ordre $Ni < Co < Zn < Cu < Cd$, dans les zéolithes NaX , NaY , NaA et mordenite [6, 7].

II.2. CARACTERISATION STRUCTURALE PAR D.R.X.

II.2.1. Principe de la D.R.X

La diffraction des rayons X (DRX) se divise en deux méthodes:

- ✓ La méthode des poudres qui permet de déterminer les distances interréticulaires et donc d'identifier le composé solide analysé ;
- ✓ La méthode des monocristaux permet de déterminer la résolution structurale.

La diffraction X, qui est un phénomène d'interférences entre les ondes diffusées par tous les électrons d'atomes du cristal dans un nombre défini de directions privilégiées, repose sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où; d_{hkl} : distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en Å (distance interréticulaire).

θ : angle de Bragg.

λ : longueur d'onde du rayonnement en Å.

Cette formule montre un rapport de proportionnalité entre la distance interréticulaire et l'angle de diffraction qui doit obéir à la loi de Bragg.

II.2.2. Caractérisation des échantillons par DRX

Les différents échantillons sont tout d'abord broyés dans un mortier en agate puis déposés en couche mince sur un support en verre. Les spectres sont enregistrés dans le domaine de 2θ variant de 5 à 40° , en utilisant le diffractomètre Phillips PW 1830, muni d'une anticathode en cuivre de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$.

La cristallinité est définie comme étant la périodicité du réseau et le degré d'ordre dans la structure. Le pourcentage de cristallinité est généralement évalué par le rapport de la somme des aires ou des intensités de pics caractéristiques de la zéolithe utilisée.

Les diffractogrammes de NaX, Cr(39)X, Ni(40)X, et CrNi(39)X sont regroupés dans la Figure II.1. L'examen des diffractogrammes montre que certains pics de faible intensité, caractéristiques des zéolithes X, ont disparu après l'échange. Cette évolution peut être attribuée par la distribution des cations Cr^{3+} et Ni^{2+} dans des sites forcément différents à ceux occupés par Na^+ [8]. Le même comportement a été observé dans le cas des échanges $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ et $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ [9].

Les pics de forte intensité pour la zéolithe de référence NaX (Figure II.1.d) pour des valeurs 2θ : $6,04$, $23,27$, $26,67$ et $30,92^\circ$ peuvent être assignés aux réflexions (111), (533), (642) et (660) respectivement [10]. Les pics d'intensité moyenne pour les angles 2θ de valeurs : $9,92$, $15,37$, $20,03$ et $32,05^\circ$ peuvent être attribués aux réflexions (220), (331), (440) et (550) respectivement.

Pour l'ensemble des échantillons, les pics de forte et de moyenne d'intensité, caractéristiques de la zéolithe NaX, persistent après la réaction d'échange. Le remplacement de Na^+ par Ni^{2+} et/ou Cr^{3+} n'affecte pas la structure de la zéolithe X, à l'exception de CrNi(39)X (Figure II.1 c) où une légère diminution de l'intensité des réflexions est observée. Ceci peut être expliquer du fait de la diminution du nombre de cations Na^+ dans un plan réticulaire et par maille, autrement dit, le remplacement de sodium par Ni^{2+} et Cr^{3+} nécessite le départ de deux ou trois Na^+ .

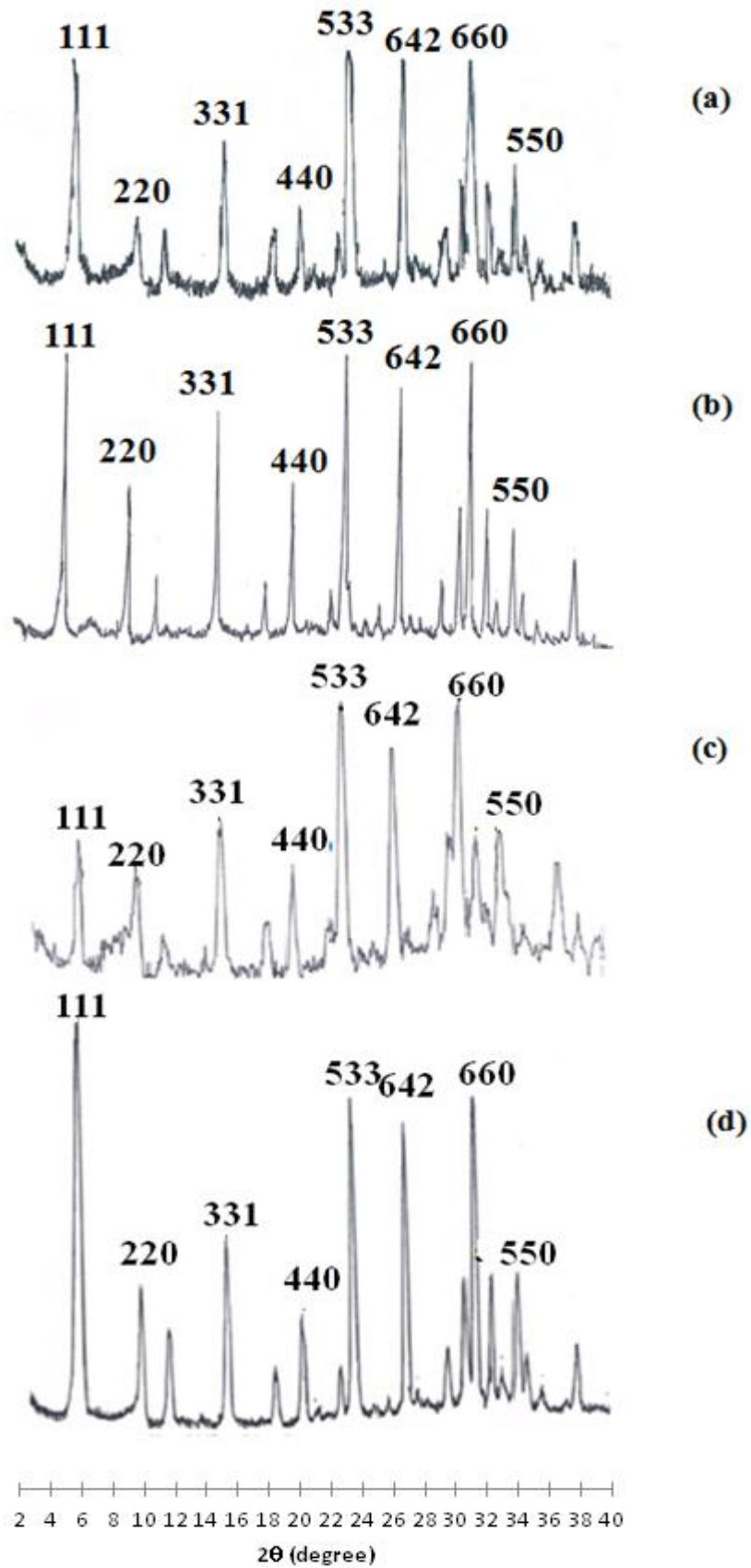


Figure II.1: Diffractogrammes de : (a) Cr(39)X; (b) Ni(40)X; (c) CrNi(39)X et (d) NaX.

Afin de quantifier la diminution de l'intensité des pics suscités, nous avons jugé utile de déterminer le pourcentage de cristallinité et de suivre son évolution au cours de l'échange ionique. Le pourcentage de cristallinité, c , est déterminé par le rapport: $c = \frac{\Sigma H}{\Sigma H_0}$ où H et H_0 sont respectivement les largeurs à mi-hauteur des pics caractéristiques de l'échantillon échangé et de la zéolithe NaX. Les pics caractéristiques de la NaX, considérés lors de ce calcul, ainsi que leurs indices de Miller, sont présentés dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Pics caractéristiques de la zéolithe NaX.

N° pics	1	2	3	4	5	6	7	8
Indice de Miller	{111}	{220}	{331}	{440}	{533}	{642}	{660}	{555}
d (Å)	14,63	8,91	5,76	4,43	3,82	3,34	2,89	2,79

Où, d est la distance interréticulaire.

Le pourcentage de cristallinité des différentes zéolithes échangées est représenté dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Pourcentage de cristallinité.

Zéolite	NaX	Cr(39)X	Ni(40)X	CrNi(39)X
% de cristallinité	100	58,705	90,917	33,653

Le tableau II.3 montre qu'au fur et à mesure que les cations Ni^{2+} et/ou Cr^{3+} sont introduits à l'intérieur de l'édifice cristallin de la zéolithe X, la cristallinité diminue. La perte de cristallinité reste faible pour Ni(40)X. Cette diminution est plus importante pour l'échantillon Cr(39)X. Dans le cas de CrNi(39)X, la chute de cristallinité est plus importante. Il semblerait ainsi que le pourcentage de cristallinité dépend non seulement du taux d'échange global mais aussi du nombre et de la nature des cations introduits.

Une perte de cristallinité ne prouve pas forcément qu'un échantillon a subi une altération profonde quant à ses propriétés adsorptives. Il a été montré auparavant que Ba(48)X adsorbe un volume d'azote comparable à celui adsorbé par NaX ainsi que par d'autres échantillons échangés par des cations bivalents, bien que le pourcentage de cristallinité de Ba(48)X soit faible [11]. Par ailleurs, l'échange cationique modifie la nature chimique de la maille cristalline de façon à entraîner, inévitablement, une variation du taux de cristallinité, indépendamment de la perte due à un endommagement de la charpente zéolithique.

II. 3. ETUDE TEXTURALE PAR ADSORPTION D'AZOTE

II. 3.1. Principe de la BET

L'adsorption de gaz s'avère une méthode de vérification plus fine que la diffraction de rayons X et paraît particulièrement adaptée au contrôle des échantillons échangés. L'adsorbant choisi est l'azote qui ne présente aucune difficulté à pénétrer dans les sites de la zéolithe X. L'adsorption de N₂ permet ainsi de vérifier si la capacité d'adsorption est maintenue, autrement dit si la structure cristalline est conservée. Le volume de gaz adsorbé dépend entre autres, en effet, de l'espace délimité par l'édifice cristallin.

L'échantillon est placé dans une cellule de mesure qui est au sein de l'azote liquide. On détermine, à l'aide de l'hélium, le volume mort, c'est-à-dire le volume du porte échantillon non occupé par l'échantillon lui-même (l'adsorption de l'hélium à la surface de l'échantillon à la température de liquéfaction de l'azote 77 K). La méthode de mesure utilise l'azote comme adsorbant, à la température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique; elle emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption de gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbant et le gaz restant soient en équilibre.

II. 3.2. Interprétation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sont réalisées volumétriquement à l'aide de l'appareil ASAP 2010 (Micromeritics, NoCross) en utilisant hélium et azote à 99.99% de pureté. Avant analyse, les échantillons sont dégazés sous vide dynamique secondaire pendant 4 heures à une température de 573 K. la mesure est effectuée sur environ 250 mg de zéolithe.

L'analyse de l'isotherme d'adsorption (volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative) nous renseigne sur la texture poreuse du matériau. S'il y a dégradation de la structure cristalline suite à l'échange ionique, ou bien aux traitements thermiques, il doit se former un solide disposant d'une texture différente de celle de la zéolithe de référence. Dès lors, la courbe expérimentale de l'isotherme d'adsorption ne peut plus être classifiée selon un des modèles bien déterminés, décrites par Brunauer et Coll. [12].

Les isothermes d'adsorption d'azote sur les zéolithes NaX, Ni(40)X, Cr(39)X et CrNi(39)X sont représentées en coordonnées, volume adsorbée = f (pression relative), sur la figures II.2. Les isothermes sont proches du type I de la classification de Brunauer et al. [12] avec une contribution minimale du type II. Les types I et II sont respectivement caractéristiques des micropores et des surfaces externes des cristallites zéolithiques.

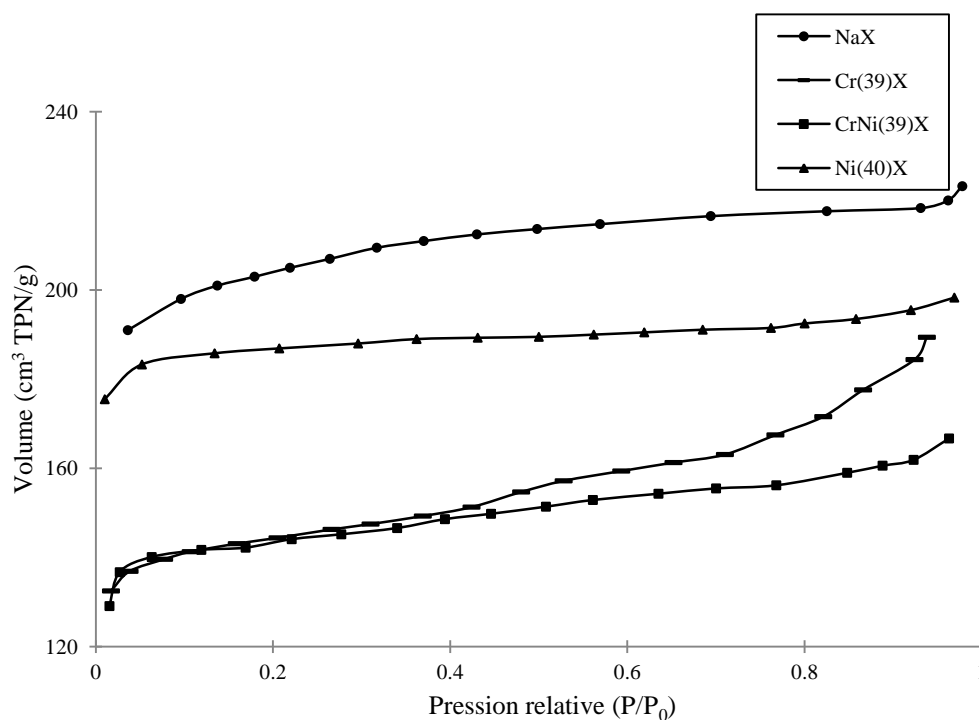


Figure II.2: Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sur: NaX; Cr(39)X; Ni(40)X et CrNi(39)X.

A partir de la figure II.2, on constate que la courbe relative à CrNi(39)X tend vers celle de Cr(39)X jusqu'à $P/P_s = 0,3$. Ceci indique que le comportement de CrNi(39)X est régi par les ions chrome pendant le remplissage de micropores. Sachant que le remplissage des micropores s'achève pour $P/P_s \cong 0,3$, au-delà, l'adsorption s'effectue à l'extérieur des micropores, qui s'apparente à une isotherme du type II. Pour les échantillons étudiés, la quantité adsorbée, entre $P/P_s = 0,3$ et $0,94$, est relativement faible, autour de 10%, par rapport à celle adsorbée à l'intérieur des micropores (Tableau II.3). Sachant que ces derniers sont saturés dès les plus faibles pressions relatives, la différence de quantité adsorbée, entre $P/P_s = 0,3$ et $0,94$, peut être attribuée à la quantité adsorbée sur la surface externe des cristallites zéolithiques. Nous pouvons affirmer que l'adsorption de N_2 sur Cr(39)X, CrNi(39)X et Ni(40)X, se produit principalement dans les micropores.

Tableau II.3: Capacité d'adsorption à l'intérieur et hors micropores.

Zéolithe	Quantité adsorbée ($Q_{0,3}$) à $P/P_s^* = 0,3$ ($\text{cm}^3 \text{TPN.g}^{-1}$)	Quantité adsorbée ($Q_{0,94}$) à $P/P_s = 0,94$ ($\text{cm}^3 \text{TPN.g}^{-1}$)	% adsorbé hors micropores [[$Q_{0,94} - Q_{0,3}$]/ $Q_{0,3}$].100 (%)
NaX	209,0	218,8	4,7
Cr(39)X	157,0	183,7	17,0
Ni(40)X	188,1	196,2	4,3
CrNi(39)X	145,8	163,0	11,8

* P_s : pression de saturation de l'azote (754,5 mm Hg à $T = 77,3 \text{ K}$)

En considérant le diamètre cinétique de la molécule de N_2 , 0,364 nm, par rapport à l'ouverture de la cage sodalite, 0,26 nm, il a été établi que les molécules d'azote ne peuvent être adsorbées que dans les supercages. En conséquence, la diminution de la capacité de l'adsorption, lorsque l'on introduit les cations Ni^{2+} et/ou Cr^{3+} à la place de Na^+ , pourrait être attribuée à une dépopulation des sites cationiques répartis au sein de la supercage, autrement dit à une diminution de la densité cationique de la supercage, lesdits cations occupant préférentiellement les sites inaccessibles localisés à l'intérieur des unités sodalites (I', II') et/ou au sein du prisme hexagonale (I). Kim et al. [13] ont aussi trouvé que les cations trivalents Ce^{3+} et La^{3+} , insérés dans la zéolithe NaX, s'établissent de préférence dans les sites inaccessibles. Par conséquent, la capacité d'adsorption des zéolithes échangées ne peut être, relativement, que moins importante, comparativement à celle de la zéolithe de référence. Le même phénomène a été observé, dans le cas de l'adsorption de CO_2 sur $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{Cu}(x)\text{X}$ [14] et de C_3H_6 sur $\text{Cu}(x)\text{X}$ [15].

II.3.3. Détermination de l'aire spécifique et du volume microporeux

II.3.3.1. Surface spécifique

La mesure d'une surface spécifique d'un solide résulte des interactions de ce solide soumis à une pression connue de gaz, le tout à volume constant. Dans ces conditions, il y a alors adsorption d'une quantité constante de molécules de gaz à la surface d'un solide, et ce jusqu'à atteindre une pression d'équilibre. Brunauer, Emmet et Teller [16] ont montré qu'il existe une relation entre la quantité de gaz adsorbé par unité de masse du solide étudié, et la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même, d'où la notion de surface BET.

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.2})$$

Avec P : pression d'équilibre;

P₀ : pression de la vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'adsorption;

V : volume total de gaz adsorbé à la pression mesurée P;

V_m : volume du gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'une couche monomoléculaire de gaz;

C : constante décrivant les interactions adsorbant-adsorbat.

L'équation de la BET est applicable pour des pressions relatives (P/P₀) comprises entre 0,05 et 0,35.

Le trace de $\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ donne une droite de pente (C-1)/(V_mC) et en ordonnée à l'origine est 1/(V_mC). Si V_m est connu, la surface spécifique A de l'échantillon sera donné par :

$$A = \frac{V_m S_0}{w} \quad (\text{II.3})$$

Où, w : poids de l'échantillon.

S₀ : la surface recouverte par 1 ml de couche monomoléculaire, est calculée d'après :

$$S_0 = \frac{N \cdot \sigma}{M} \quad (\text{II.4})$$

N : étant le nombre d'Avogadro;

M : le volume molaire;

σ : la section d'une molécule adsorbée peut être obtenue à partir de l'équation :

$$\sigma = 4 \left[0,866 \left(\frac{m}{4 N d \sqrt{2}} \right)^{2/3} \right] \quad (\text{II.5})$$

II.3.3.2. Volume microporeux

Les zéolithes sont des solides microporeux, caractérisés par un important volume poreux. Deux types de cavités sont à considérer dans la NaX: les supercages appelées cages α et cages β. Lors de l'adsorption de molécules telles que N₂, CO₂ et C₃H₆, seules les cages α seront accessibles. Par contre, les molécules de petite taille, comme l'eau, pourront accéder à la fois aux supercages et aux cages β. Il est donc très important de bien caractériser le volume microporeux de cette zéolithe.

La détermination de la microporosité de la zéolithe peut s'effectuer de deux façons différentes:

- ✓ soit par adsorption d'azote, qui va seulement permettre d'accéder au volume des micropores, relatif aux supercages, mais sans avoir à émettre d'hypothèses quant à la structure du solide;
- ✓ soit par méthode cristallographique qui, à partir de considérations géométriques (paramètre de maille des zéolithes...) et d'hypothèses d'ordre structurales, permettra de faire la distinction entre le volume des cages α et des cages β .

En vue d'évaluer le volume microporeux après l'échange cationique, nous nous proposons de le déterminer en utilisant deux méthodes:

II.3.3.2.a. Méthode de Dubinin-Radushkevich [17]

Cette méthode est basée sur un processus de remplissage du volume des micropores et est exprimée par la relation :

$$\ln V = \ln V_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{p_s}{p} \right) \quad (\text{II.6})$$

Où V et V_0 sont les volumes d'azote adsorbés aux pressions p et p_s (pression de vapeur saturante) respectivement.

β : coefficient d'affinité,

E_0 : chaleur d'adsorption caractéristique,

T : température de l'azote liquide ($T = 77 \text{ K}$).

D'après l'équation (II.6) le tracé DR de $\ln V$ en fonction de $\ln^2 \left(\frac{p_s}{p} \right)$ devrait conduire à une droite dont l'ordonnée à l'origine permet d'accéder à V_0 lequel, converti en volume liquide, est considéré comme étant le volume des micropores, d'après DR, $W_{0,DR}$.

A partir de βE_0 , la chaleur isostérique à un taux de recouvrement θ de $1/e$, $q_{st}^{\theta=1/e}$, est obtenue à partir de l'équation:

$$q_{st}^{\theta=1/e} = \beta E_0 + \Delta H_L \quad (\text{II.7})$$

ΔH_L étant l'enthalpie de liquéfaction de l'azote ($\Delta H_L = 5,58 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 77 K).

Nous avons représenté à titre d'illustration, sur la figure II.3, le tracé d'après la méthode de DR pour l'ensemble de nos échantillons.

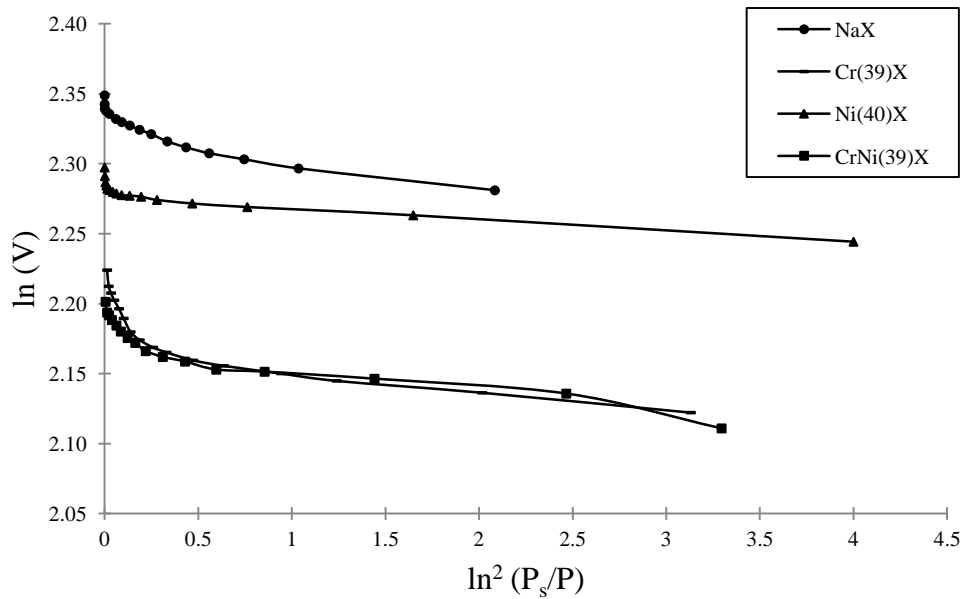


Figure II.3: Tracés d'après le modèle de D.R. pour NaX; Cr(39)X; Ni(40)X et CrNi(39)X.

II.3.3.2. b. Méthode de De Boer

La méthode préconisée par De Boer [18,19], dite méthode « t » permet de déterminer les volumes microporeux et mésoporeux, et ainsi d'avoir accès aux surfaces microporeuse et mésoporeuse appelée surface externe. Elle a été appliquée avec succès au cas des zéolithes [20].

La détermination de cette surface externe est basée sur la comparaison des données expérimentales de l'échantillon étudié avec une isotherme de référence connue, obtenue pour un échantillon non poreux. Comparons l'isotherme d'adsorption d'azote sur un solide microporeux avec une isotherme de référence, correspondant à un solide non poreux du même type que le solide étudié (figure II.4.a). La courbe t est obtenue en portant la quantité adsorbée, n, dans l'échantillon étudié, ou encore le volume de liquide correspondant, en fonction de t: épaisseur de la couche adsorbée sur le solide de référence à même P/Ps. Si l'échantillon étudié ne possède pas de micropores, la courbe $n = f(t)$ passe par l'origine (courbe 1, figure II.4.b).

Si le solide est microporeux, la courbe n en fonction de t présente une partie linéaire dans la région des fortes pressions relatives (courbe 2, figure II.4.b). Son ordonnée à l'origine est équivalente au volume microporeux et la pente est proportionnelle à l'aire de la surface externe du solide.

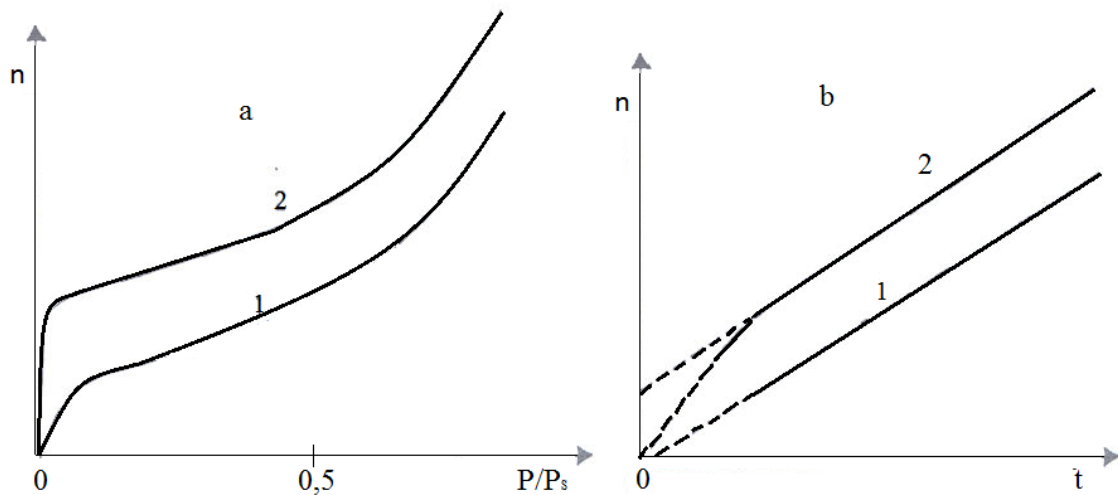


Figure II.4: Isothermes d'adsorption (a) et quantité adsorbée en fonction de l'épaisseur de la couche t (b). a_1 et b_1 : corps non poreux, a_2 et b_2 : corps microporeux ayant la même surface externe que le corps non poreux.

L'étape première, pour l'application de la méthode t , est la détermination de l'isotherme de référence. Il serait préférable, bien entendu, de choisir un adsorbant de référence de même nature chimique que le corps étudié. Il faudra aussi chercher une expression analytique du type $t = f(P/P_s)$.

Pour l'adsorbant de référence, nous avons opté pour un modèle zéolithique saturé à l'ambiante pendant 24 heures sous vapeur d'eau. Le solide a été ensuite dégazé à température ambiante pendant une dizaine d'heures, dans le but d'éliminer l'eau adsorbée à l'extérieur des cristallites, sachant que les micropores saturés ne sont pas affectés. Par la suite, nous procédons à l'adsorption d'azote hors micropores, à 77 K, la courbe obtenue étant de type II. Grâce à des calculs intermédiaires [4, 21], nous aboutissons aux relations entre l'épaisseur de la couche adsorbée, t , et la pression relative, P/P_s .

$$0,07 < P/P_s \leq 0,46 \quad \ln t = -0,6144 - 0,5744 \ln \ln P_s/P \quad (\text{II.5})$$

$$0,46 < P/P_s < 0,95 \quad \ln t = -0,5916 - 0,4830 \ln \ln P_s/P \quad (\text{II.6})$$

La démarche consiste à tracer le graphe de la quantité d'azote adsorbée en fonction de l'épaisseur de l'adsorbat (t), pour cela Le volume liquide de l'azote est calculé d'après la quantité adsorbée en utilisant la masse volumique de l'azote liquide, prise égale à $0,808 \text{ g/cm}^3$, tandis que l'épaisseur de la couche d'adsorbat est évaluée à partir de la pression relative correspondante, en appliquant l'une des deux équations précédentes. Les courbes obtenus sont reportés sur la figure II.5.

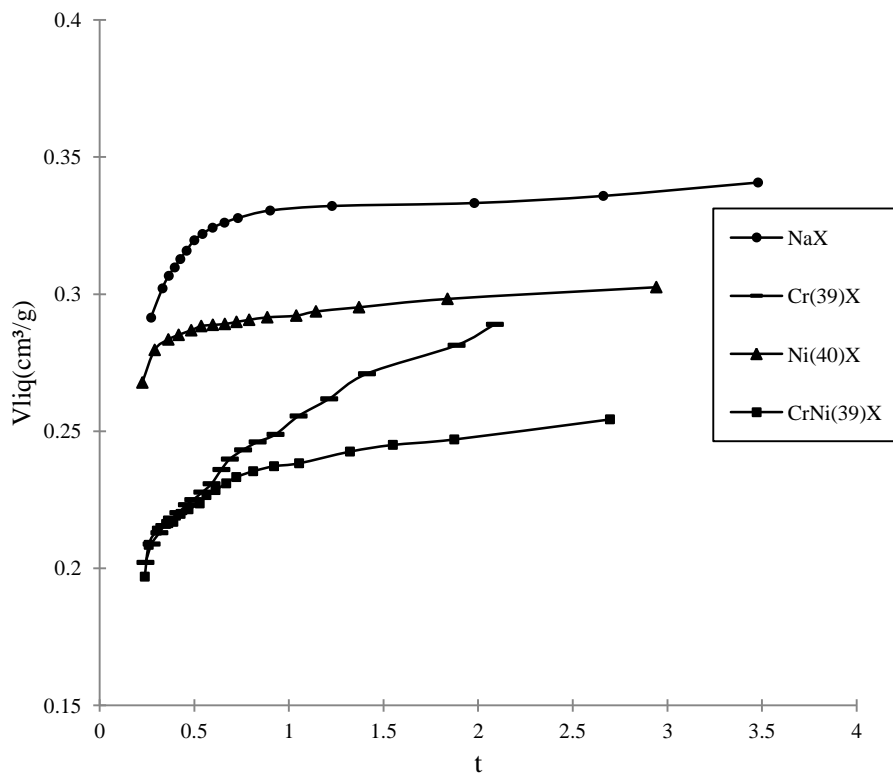


Figure II.5: Tracés d'après le modèle de De Boer pour NaX; Cr(39)X; Ni(40)X et CrNi(39)X.

Les différentes valeurs relatives à l'évolution de la surface spécifique d'après BET, S_{BET} , du volume microporeux d'après les modèles de Dubinin–Radushkevich, $W_{0,DR}$, et de De Boer, $W_{0,t}$, de l'aire de la surface extérieure des cristallites, S_{ext} , et de la chaleur isostérique, $q_{st}^{\theta=1/e}$, sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4: Propriétés texturales de la zéolithe X et ses formes modifiée.

Zéolithe	Surface spécifique S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume des micropores $W_{0,\text{DR}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume des micropores $W_{0,\text{t}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Aire de surface externe S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$q_{st}^{\theta=1/e}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
NaX	622,1	0,315	0,327	2,3	16,9
Ni(40)X	582,7	0,289	0,279	2,1	16,3
Cr(39)X	451,8	0,224	0,211	2,5	13,7
CrNi(39)X	411,2	0,225	0,228	3,6	13,4

Afin d'évaluer la force de l'interaction adsorbat–adsorbant, les chaleurs isostériques ont été calculées et présentées dans le tableau II.4. Pour la NaX, la valeur de $q_{st}^{\theta=1/e}$ est $16,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. $q_{st}^{\theta=1/e}$ pour NaX, trouvée dans la bibliographie est autour de $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [22,23]. Notre valeur n'est pas sous-estimée, étant donné que celle trouvée dans la littérature a été déterminée pour un taux de recouvrement égal à zéro ($\theta = 0$), laquelle est généralement plus élevée que celle obtenue à $\theta = 1/e$.

L'adsorption d'azote par des zéolithes X échangées par Co^{2+} à différents taux a été examinée par Sebastian et al. [24]. Les fortes interactions du système $\text{N}_2\text{--Co}(x)\text{X}$ ont été expliquées en terme de π -complexation entre les molécules de N_2 et les cations cobalt. Grâce aux mesures microcalorimétriques, l'adsorption d'azote par des zéolithes X échangées par Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} a été interprétée par des considérations électrostatiques et de polarisation [22]. Par spectroscopie DRIFT, l'interaction de N_2 avec les zéolithes NaLSX et LiLSX a abouti à la polarisation des molécules d'azote, conséquence de leur fixation sur les cations Na^+ ou Li^+ [25].

Le tableau II.4 montre que la chaleur isostérique décroît pour l'ensemble de nos échantillons échangés par rapport à la 13X. Cette évolution a été aussi reportée dans le cas des systèmes $\text{Cu}(x)\text{X--N}_2$ [26]. La forte décroissance de la chaleur isostérique de Cr(39)X, CrNi(39)X par rapport à celle de Ni(40)X est due à l'introduction de Cr^{3+} , elle pourrait être attribuée à un affaiblissement progressif des champs électrostatiques présents à l'intérieur des cavités zéolithiques. La force de l'interaction adsorbat–adsorbant ne peut s'expliquer en terme de π -complexation entre les molécules d'azote et les cations Cr^{3+} et Ni^{2+} , car les valeurs de $q_{st}^{\theta=1/e}$ ne sont pas très élevées. Le mécanisme mis en jeu est vraisemblablement dû à une

combinaison des interactions électrostatiques et de polarisation, lesquelles résultent de l'adsorption de N_2 sur les cations Na^+ , Ni^{2+} et Cr^{3+} .

La valeur de $W_{0,DR}$ de $0,315 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ trouvée dans le cas de NaX est en accord avec celle reportée par Maurin et al. [22], soit $0,304 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, tandis que des valeurs de 0,27 et 0,35 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ont été reportées par Du et Wu [27] et Joshi et al. [28], respectivement. Beutekamp et Harting [29] ont reporté un volume des micropores de $0,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, pour une 13X dont la surface spécifique est de $383 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ tandis que la notre a une aire de $622 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les valeurs de $W_{0,DR}$ pour les zéolithes échangées sont globalement légèrement plus élevées que celle de $W_{0,t}$ (Tableau II.4), malgré les faibles valeurs de la surface externe, obtenues dans cette étude. Remy and Poncelet [30] ont suggéré que l'équation de Dubinin-Radushkevich surestime $W_{0,DR}$ par rapport à $W_{0,t}$, lorsque un solide présente une importante surface externe. La valeur de S_{ext} de $2,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, trouvée pour NaX est comparable à celle de Ginoux ($2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [31] et par Amari et al. ($3,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pour la NaA [32].

II. 3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous avons examiné un certain nombre de modèles d'adsorption classiques, proposés pour décrire les isothermes d'adsorption expérimentales. Parmi ceux-ci, le modèle de Langmuir s'est avéré le plus représentatif.

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes: une surface librement atteinte, des sites localisés, sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, a proposé, dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante [33]:

$$n = n_m \frac{kp}{1 + kp} \quad (\text{II. 7})$$

avec n : quantité adsorbée calculée selon le modèle;

n_m : quantité adsorbée à saturation;

p : pression d'équilibre ;

k : coefficient dépendant de la température: $k = k_0 \exp E/RT$.

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir, en coordonnées $p/n_{exp} = f(p)$, des droites. Les principaux résultats sont représentés dans le tableau II.5. Dans cet ordre d'idées,

les paramètres X et Y, figurant dans l'équation d'isotherme, sont respectivement égaux à p et p/n_{exp} .

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne, Erm, est déterminée par la relation suivante:

$$\text{Erm (\%)} = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|n_{\text{exp}} - n|}{n_{\text{exp}}} \quad (\text{II. 8})$$

avec n_{exp} : quantité adsorbée expérimentale,

n : quantité adsorbée calculée selon le modèle,

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

Le tableau II.5 regroupe l'essentiel de résultats obtenu lors de la modélisation des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir.

Tableau II.5: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Zéolithe	Coefficient de détermination	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)
NaX	0,999	Y= 0,0045X+0,0598	2,2
Cr(39)X	0,966	Y= 0,0054X+0,2233	4,4
Ni(40)X	0,999	Y= 0,0051X+0,03	4,0
CrNi(39)X	0,999	Y= 0,0062X+0,0889	5,1

L'équation de Langmuir permet d'avoir une bonne représentation des isothermes d'adsorption d'azote, à 77 K, par NaX, Cr(39)X, Ni(40)X et CrNi(39)X. En effet, l'erreur relative moyenne ne dépasse pas 10% dans la majorité des cas, tandis que le coefficient de détermination, R^2 , est $\geq 0,97$.

II. 3.4. Enthalpie libre de la phase adsorbée

Une mesure quantitative de l'affinité peut être représentée par la décroissance du potentiel chimique, au fur et à mesure qu'un gaz est transféré, de façon réversible et isotherme, de la phase gazeuse sous une pression standard P_0 (habituellement prise égale à 76 cm Hg) vers une quantité infinie du mélange adsorbat-adsorbant sous une pression d'équilibre P . En supposant que la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait, la variation du potentiel chimique est donnée par:

$$\Delta\mu = \Delta G = RT \ln P/P_0 \quad (\text{II.9})$$

La valeur de $-\Delta\mu$ est une mesure de l'affinité adsorbat-adsorbant [34, 35]. Les graphes de $-\Delta\mu$ en fonction de la quantité de N_2 adsorbée, représentés sur la figure II.6, permettent, ainsi, de suivre l'évolution de l'affinité en fonction du taux d'échange. Pour les échantillons échangés par les ions Cr^{3+} et/ou Ni^{2+} , les séquences suivies sont:

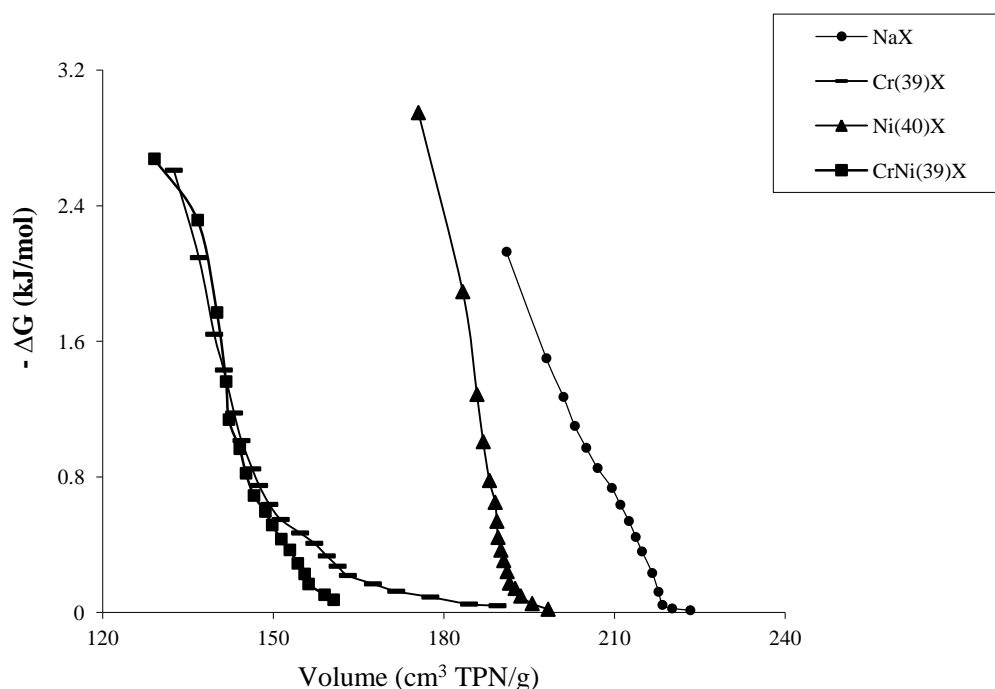
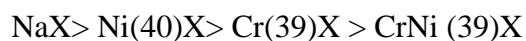


Figure II.6: Enthalpie libre d'adsorption d'azote sur NaX; Cr(39)X; Ni(40)X et CrNi(39)X.

Ceci montre que la zéolithe NaX a la plus grande affinité d'adsorption de N_2 et qu'au fur et à mesure que le solide est échangé, autrement-dit que, Na^+ est remplacé par d'autres cations, dans le cristal zéolithique, l'affinité diminue. En effet, cette dernière décroît quand le taux d'échange augmente. La même séquence a été obtenue par Shiralkar et Kulkarni [36] pour une zéolithe Y échangée par des ions La^{3+} , idem pour des zéolithes X et Y échangées par des cations alcalino-terreux [37]. L'introduction des cations polyvalents des métaux de transition, dans les zéolithes, abaisse également l'affinité d'adsorption de CO_2 [38,39].

Une comparaison graphique entre l'échange binaire et ternaire (figure II.6) montre que la courbe relative à Cr(39)X coïncide avec celle de CrNi(39)X, à l'exception du domaine des fortes quantités adsorbées où une certaine divergence est à remarquer. A partir de ces considérations, il est raisonnable de supposer que les premières molécules adsorbées interagissent avec les sites occupés par les cations Cr^{3+} . Ce n'est que par la suite que les cations Ni^{2+} sont mis à contribution. Une telle explication est plausible, étant donné que l'une des propriétés intrinsèques des zéolithes est la sélectivité énergétique. Les premières molécules de N_2 adsorbées entrent ainsi en interaction avec les champs électrostatiques les plus intenses générés par les cations de Cr^{3+} .

II.4. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE

La caractérisation de la morphologie des différents solides zéolithiques a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL, JSM-6360, Japon. Les clichés relatifs à la NaX, Ni(40)X, Cr(39)X et CrNi(39)X sont représentés sur la figure II.7. Ces clichés montrent que l'échange ionique n'affecte pas les propriétés morphologiques des cristallites zéolithiques.

Quelque soit l'échantillon, nous avons affaire à des cristallites de type bipyramide à base carrée, de forme régulière dont la taille varie entre 1-2 μm .

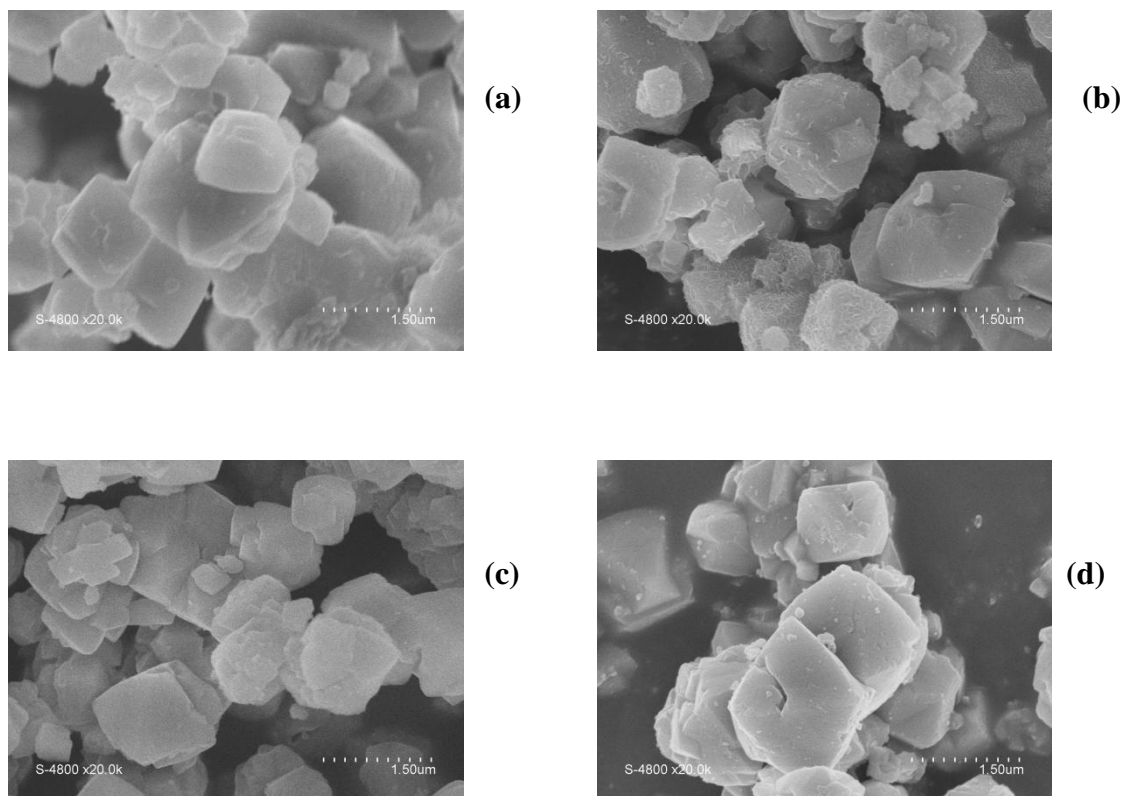


Figure II.7: Clichés MEB: (a) NaX; (b) Ni(40)X; (c) Cr(39)X et (d) CrNi(39)X.

II.5. CARACTERISATION PAR ATD et ATG

Les analyses thermodifférentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG) ont été réalisées sur un appareil SDT Q600 TA Instruments. L'analyse est effectuée sous flux d'air de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, dans un intervalle de températures étudiées compris entre 0 et 1200°C . On chauffe 200 mg de zéolithe avec une rampe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux effets thermiques que peut produire une élévation de température sur la NaX et ses formes échangée. Les courbes ATD–ATG sont présentées sur les figures II.8 à II.11.

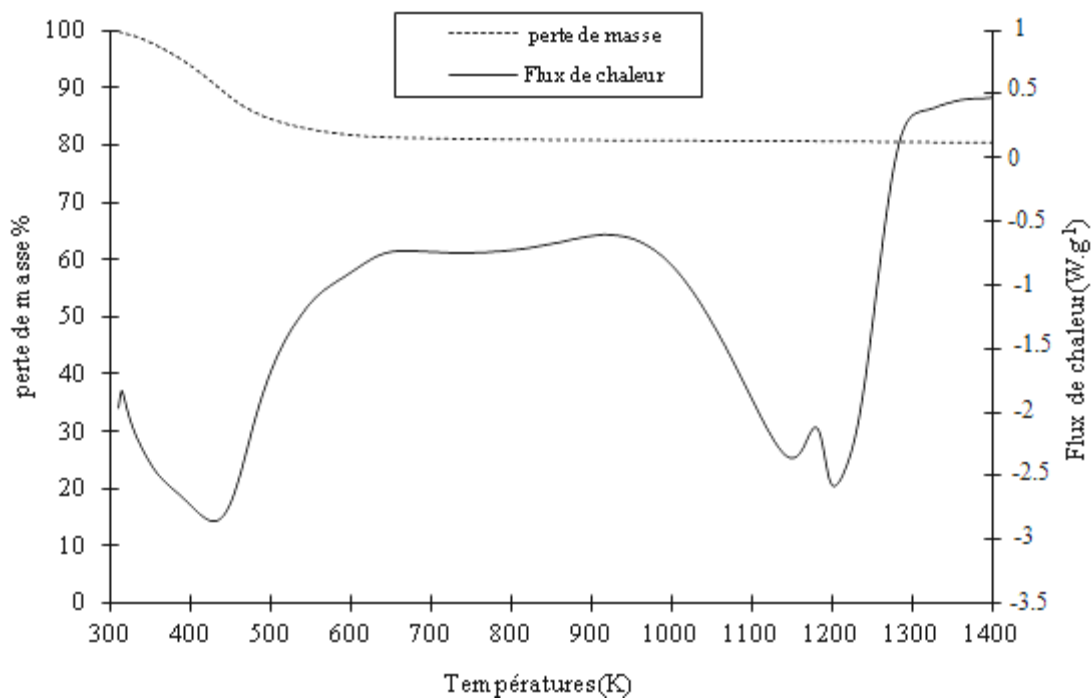


Figure II.8: Courbes ATD–ATG de la NaX.

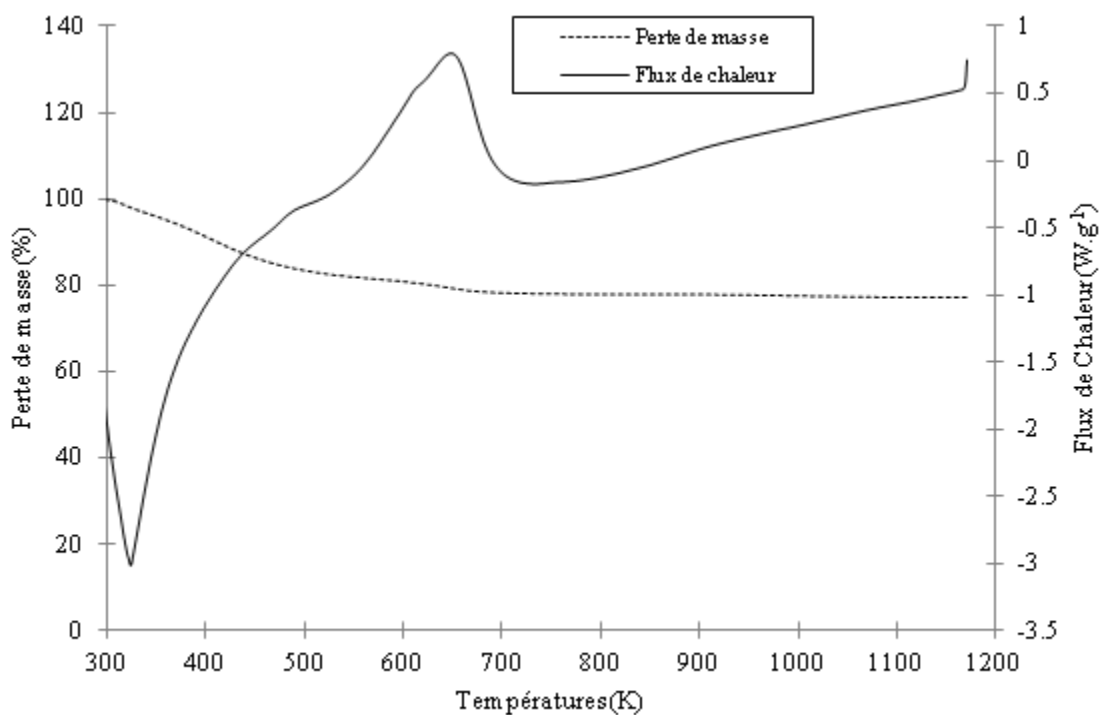


Figure II.9: Courbes ATD–ATG de la Cr(39)X.

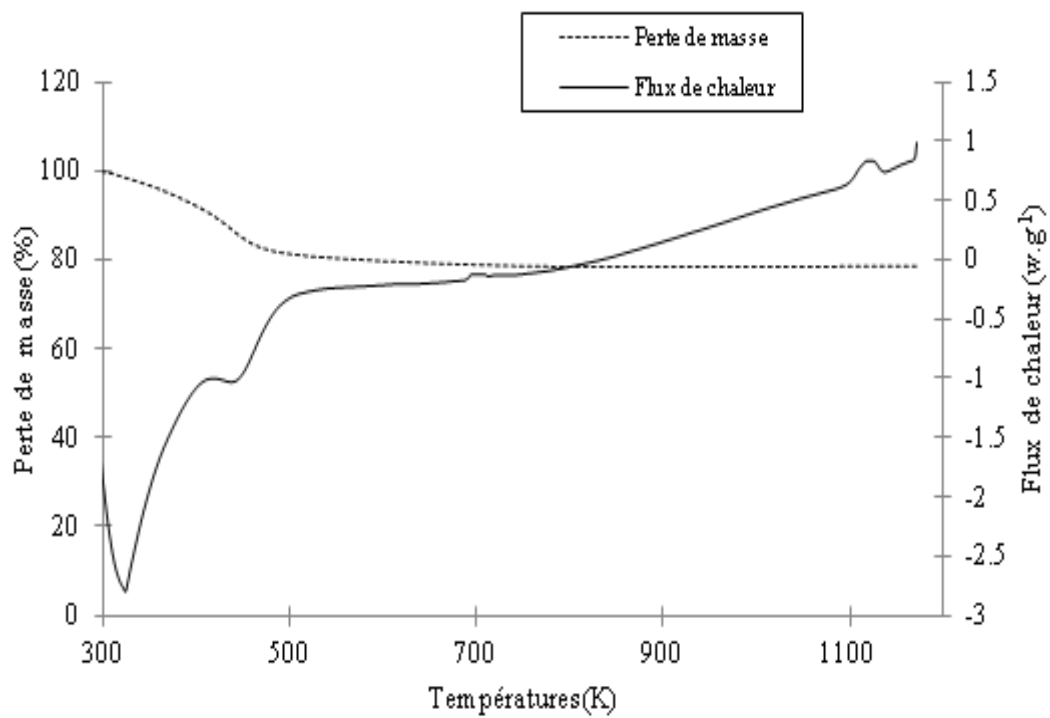


Figure II.10: Courbes ATD-ATG de la Ni(40)X.

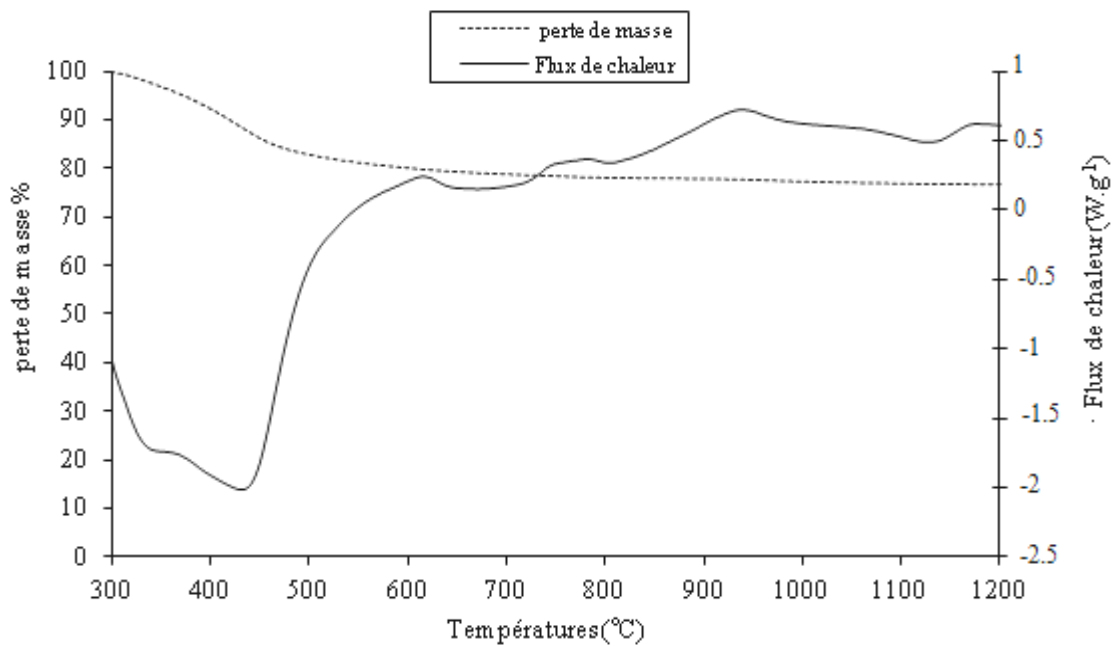


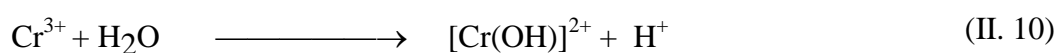
Figure II.11: Courbes ATD-ATG de la CrNi(39)X.

La courbe ATD de la NaX (Figure II.8) présente un premier pic endothermique à partir de 353 K, s'étalant jusqu'à 623 K. Ce pic est dû à une perte d'eau zéolithique. Il s'agit d'une eau liée physiquement. Ce résultat concorde avec les travaux réalisés par Z. Lounis et al [40]. Les deux pics endothermiques, situés entre 1073 et 1273 K, correspondent vraisemblablement à un réarrangement de la structure. Sur la courbe ATG, on observe une perte de masse totale de 20 % sur l'intervalle de températures exploré. Elle est due principalement à l'élimination des molécules d'eau occluses dans la structure.

La courbe ATD de Cr(39)X (figure II.9) présente un pic endothermique aigu, dans la gamme de température de 300 à 350 K, dû à la désorption de l'eau liées physiquement. Suivie de deux pics exothermiques à 500 et 650 K. Le premier résulte de l'hydrolyse de l'eau par les ions Cr^{3+} et la formation de $\text{Cr}(\text{OH})_2$ selon l'équation (II.10). Le second est attribué à l'effondrement structurale de Cr(39)X. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Khodakov et al [41] pour l'étude du comportement thermique de Cr(21)X. La courbe thermogravimétrique de Cr(39)X montre une perte de masse totale de 22,9%. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue pour la NaX.

L'ATD de Ni(40)X (figure II.10) présente deux pics endothermiques à 320 et 438 K, résultant de l'élimination de l'eau préadsorbée et l'eau zéolithique respectivement. Le pic exothermique à 700 K peut être attribué à l'hydrolyse de l'eau par les ions Ni^{2+} [42] selon l'équation (II.11). Le deuxième pic exothermique à 1100 K résulte de l'effondrement de la structure Ni(40)X. Les mêmes résultats ont été obtenus par Schoonheydt et al [43]. La courbe ATG signale une perte de masse totale de 21,3%.

La courbe ATD de CrNi(39)X est beaucoup plus sinueuse (figure II.11), en comparaison avec celles de la NaX, Cr(39)X et Ni(40)X. Le large pic endothermique, dans la gamme de température de 325 à 450 K, est attribué à l'élimination de l'eau. Ce dernier, est suivi d'une série de quatre pics exothermiques à 615, 781, 938 et 1176 K. Les deux premiers pics sont dûs à l'hydrolyse de l'eau par les cations Cr^{3+} et Ni^{2+} , selon les réactions suivantes :



Le pic à 615 K est attribué à la formation de $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, cela s'explique par le fait que le potentiel d'ionisation de Cr^{3+} est plus intense que celui de Ni^{2+} , soit 30,9 et 18,2 V. Les pics exothermiques à 938 et 1176 K sont dus à l'effondrement de la structure de $\text{CrNi}(39)\text{X}$. Le premier aux entités associées au chrome, le second à celles liées au nickel. L'étude de El-Mekkawi et al [44] montre que la zéolithe Y (la même famille que la zéolithe X) échangée avec des métaux de transition s'effondre à de hautes températures lorsque ces métaux de transitions sont liés aux aluminium. A partir de la courbe thermogravimétrique de $\text{CrNi}(39)\text{X}$, nous observons une perte de masse totale de 23 %.

II.6. CONCLUSION

Le but essentiel de cette partie consistait en l'évaluation et comparaison des propriétés structurales et texturales de Cr(39)X, Ni(40)X et CrNi(39)X. La perte de cristallinité reste faible pour Ni(40)X. Cette diminution est plus importante pour l'échantillon Cr(39)X. Dans le cas de CrNi(39)X, la chute de cristallinité est plus importante. Il semblerait ainsi que le pourcentage de cristallinité dépend non seulement du taux d'échange global mais aussi du nombre et de la nature des cations introduits.

Le remplacement de Na^+ par Ni^{2+} et/ou Cr^{3+} , dans la zéolithe NaX, affecte profondément ses propriétés adsorptives. L'adsorption d'azote par Ni(40)X se produit essentiellement à l'intérieur des micropores. En comparaison avec NaX, la quantité adsorbée par les échantillons échangés par Ni^{2+} est relativement plus faible. Cette légère perte de la capacité d'adsorption, lors du remplacement de Na^+ par les cations Ni^{2+} , pourrait s'expliquer par une dépopulation des sites cationiques répartis au sein de la supercage. L'échange du sodium par les ions Cr^{3+} conduit, à des taux moyens, à une importante perte de cristallinité alliée à une faible capacité d'adsorption d'azote.

La comparaison entre l'échange binaire et ternaire étudiée montre que l'évolution des propriétés de CrNi(39)X converge vers celle de Cr(39)X. Ceci confirmerait à nouveau la sensibilité de la structure cristalline de CrNi(39)X vis-à-vis de l'introduction de cations Cr^{3+} . Par ailleurs, les premières molécules d'azote, adsorbées, interagissent avec les sites occupés par Cr^{3+} . Ce n'est que par la suite que les ions Ni^{2+} sont mis à contribution. Une telle explication est plausible, étant donné que l'une des propriétés intrinsèques des zéolithes est la sélectivité énergétique. Les premières molécules de N_2 adsorbées entrent ainsi en interaction avec les champs électrostatiques les plus intenses générés par les cations, soit ceux de Cr^{3+} .

La sensibilité de la structure cristalline des zéolithes X à l'égard des cations Cr^{3+} s'expliquerait par la forte affinité exercée par ces cations sur les oxygènes constituant la charpente zéolithique. Cet effet conduit à la distorsion des six oxygènes entourant les cations Cr^{3+} situés dans les sites de compensation de charges négatives, de sorte à conduire à un effondrement du cristal zéolithique, le cas échéant.

La caractérisation morphologique des échantillons étudiés a mené à des solides de type bipyramide à base carrée de forme régulière dont la taille varie entre 1–2 μm .

Une étude complémentaire par ATD/ATG a été réalisée, pendant notre travail, prouvant que toutes les zéolithes ont subies une perte de masse totale légèrement supérieur à 20%. Les courbes ATD de l'ensemble des matériaux échangés présentent un important pic

endothermique dû à une perte d'eau zéolithique. Il s'agit d'une eau liée physiquement. L'analyse différentielle thermique des solides modifiés montre que les zéolithes X échangées avec les métaux de transition s'effondrent à de hautes températures. Ce résultat a été trouvé par d'autres auteurs avec des zéolithes Y.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. Shibala, K. Seff, *Zeolites.*, 19, 87 (1997).
- [2] B. Bernas, *Anal. Chem.*, 40, 1682 (1968).
- [3] M. Pansini, C. Colella, M. De Geneiro, *desalumination*, 83, 145 (1991).
- [4] S. Bendenia, Thèse, Mostaganem, (2011).
- [5] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, *J. Soc. Alg. Chim.*, 8 (1998) 165.
- [6] A. Maes, A. Cremers, *J.C.S. Faraday I.*, 71, 265 (1975).
- [7] R.M. Barrer, R.P. Townsend, *J.C.S. Faraday I.*, 72, 661 (1976).
- [8] B. Coughlan, J. McEntee, *Proc. Roy. Irish. Akad. B.*, 76, 473 (1976).
- [9] A. Khelifa, Thèse de Magister, Oran, (1994).
- [10] A. Khelifa, L. Bencheida, Z. benmaamar, Z. Derriche, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 31, 11 (2006).
- [11] A. Khelifa, L. Benchehida, Z. Derriche, *Communication au 5^{ème} Congrès de la S.A.C.*, Bejaia, (1999).
- [12] S. Brunauer, P.H. Emmet, Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940).
- [13] J.G. Kim, T. Kompany, R. Ryoo, T. Ito, J. Fraissard, *Zeolites.*, 14, 427 (1994).
- [14] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, *J. Soc. Alg. Chim.*, 9, 25 (1999).
- [15] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, *Appl. Catal. A: General.*, 178, 61 (1999).
- [16] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938).
- [17] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *Proc. Akad. Sci. USSR.*, 55, 331 (1947).
- [18] B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catal.*, 4, 319 (1965).
- [19] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. de Boer, *J. Cata.*, 3, 32 (1964).
- [20] M.F.L. Johnson, *J. Catal.*, 52, 425 (1978).
- [21] D. Amari, Thèse, Grenoble, (1990).
- [22] G. Maurin, P.L. Llewellyn, Th. Poyet, B. Kuchta, *Microporous Mesoporous Mater.*, 79, 53 (2005).
- [23] J.A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A.L. Myers, *Langmuir.*, 12, 5896 (1996).
- [24] J. Sebastian, S.A. Peter, R.V. Jasra, *Langmuir.*, 21, 11220 (2005).
- [25] V.B. Kazansky, M. Bulow, E. Tichomirova, *Adsorption.*, 7, 291 (2001).
- [26] H. Hammoudi, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, R. Marouf, J. Schott, A. Khelifa, *Microporous Mesoporous Mater.*, 113, 343 (2008).
- [27] X. Du, E. Wu, *J. Phys. Chem. Solids.*, 68, 1692 (2007).

- [28] P.N. Joshi, U.D. Joshi, T.H. Kim, K.I. Kim, V.P. Shiralkar, *Adsorption.*, 7, 279 (2001).
- [29] S. Beuterkamp, P. Harting, *Adsorption.*, 8, 255 (2002).
- [30] M.J. Remy, G. Poncelet, *J. Phys. Chem.*, 99, 773 (1995).
- [31] J.L. Ginoux, Thèse, Grenoble (1983).
- [32] D. Amari, J.L. Ginoux, L. Bonnetain, *Zeolites.*, 14, 58 (1994).
- [33] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221 (1916).
- [34] R.M. Barrer, B. Coughlan, *Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind.*, 233 (1968).
- [35] B. Coughlan, S. Kilmartin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 71, 1809 (1975).
- [36] V.P. Shiralkar, S.B. Kulkarni, *Z. Phys. Chemie, Leipzig.*, 265, 313 (1984).
- [37] A.J. Chandwadkar, J.G. Chandwadkar, S.B. Kulkarni, *J. Colloid Interface Sci.*, 97, 435 (1984).
- [38] B. Coughlan, S. Kilmartin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 71, 1809 (1975).
- [39] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, *Microporous Mesoporous Mater.*, 32, 199 (1999).
- [40] Z. Lounis, F. Djafri, A. E. K. Bengueddach, *Journal de la Société Chimique de Tunisie.*, 12, 97 (2010).
- [41] Yu.S. khodakov, I.D. Mikheikin, V.S. Nakhshunov, V.A. Shvets, V.B. Kazanskii, Kh.M. Minachev, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 18, 465 (1969).
- [42] R. Khaleghian–Moghadam, F. Seyedeyn–Azad, *Microporous Mesoporous Mater.*, 120, 285 (2009).
- [43] R.A. Schoonheydt, L.J. Vandamme, P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, *J. Catal.*, 43, 292 (1976).
- [44] D.M. EL-Mekkawi, F.A. Ibrahim, M.M. Selim, *Solid State Sci.*, 48, 294 (2015).

CHAPITRE III

ADSORPTION DE PROPANE ET DE PROPYLENE PAR LES ZEOLITHES X ECHANGEES AU CHROME ET/OU NICKEL

III.1. INTRODUCTION

Après L'échange ionique et la caractérisation par diffraction de rayons X, adsorption d'azote, MEB et ATD/ATG, nous avons procédé à l'adsorption de propane et propylène sur la zéolithe NaX ainsi que sur ses formes échangées, par les ions Ni^{2+} et/ou Cr^{3+} à taux équivalents.

Cette approche dite thermodynamique est basée sur la détermination d'isothermes expérimentales, lesquelles ont été obtenues par gravimétrie. Les isothermes d'adsorption de propane et propylène par microbalance ont été obtenues et modélisées en mettant à contribution différents modèles. Par la suite des grandeurs thermodynamiques, telles que ΔG , ΔH et l'entropie différentielle ont été déterminées.

L'étude des différents paramètres thermodynamiques et leurs évolutions nous a permis d'établir une comparaison entre les échanges binaire et ternaire.

III.2. TECHNIQUE D'ADSORPTION

L'appareillage utilisé est une microbalance électronique de type SARTORIUS 4433 (figure III.1). C'est une balance comportant deux nacelles en verre, l'une contenant l'échantillon et l'autre servant de tare. Chacune de ces nacelles est suspendue à un fléau et plongée dans un tube laboratoire. Le fléau repose sur un ruban de torsion surmonté d'une tige. Le déséquilibre du fléau est repéré par un dispositif optique. Il est alors compensé par un champ électromagnétique créé par un courant de compensation circulant à l'intérieur de bobines en cuivre dont l'intensité est proportionnelle à la prise de masse. La masse est lue avec une précision de 10^{-4} mg.

Préalablement à toute étude d'adsorption, environ 15 mg d'échantillon tamisé (0,2–0,4 mm) sont activés sous vide secondaire (10^{-5} mbar) à 623 K pendant 12 heures. La rampe de température est fixée à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Après activation, l'échantillon est amené à la température d'adsorption. Après la fermeture du vide secondaire, les doses d'adsorbat sont introduites successivement dans la balance. Pour chaque dose, la prise de masse en fonction du temps est suivie par ordinateur, ce qui permet de vérifier l'obtention de l'équilibre thermodynamique

avant tout nouvel ajout. On procède ainsi par incréments de pression jusqu'à ce qu'une large gamme de pressions relatives soit couverte. Les isothermes d'adsorption sont obtenues en reportant la quantité de matière adsorbée en fonction de la pression d'équilibre.

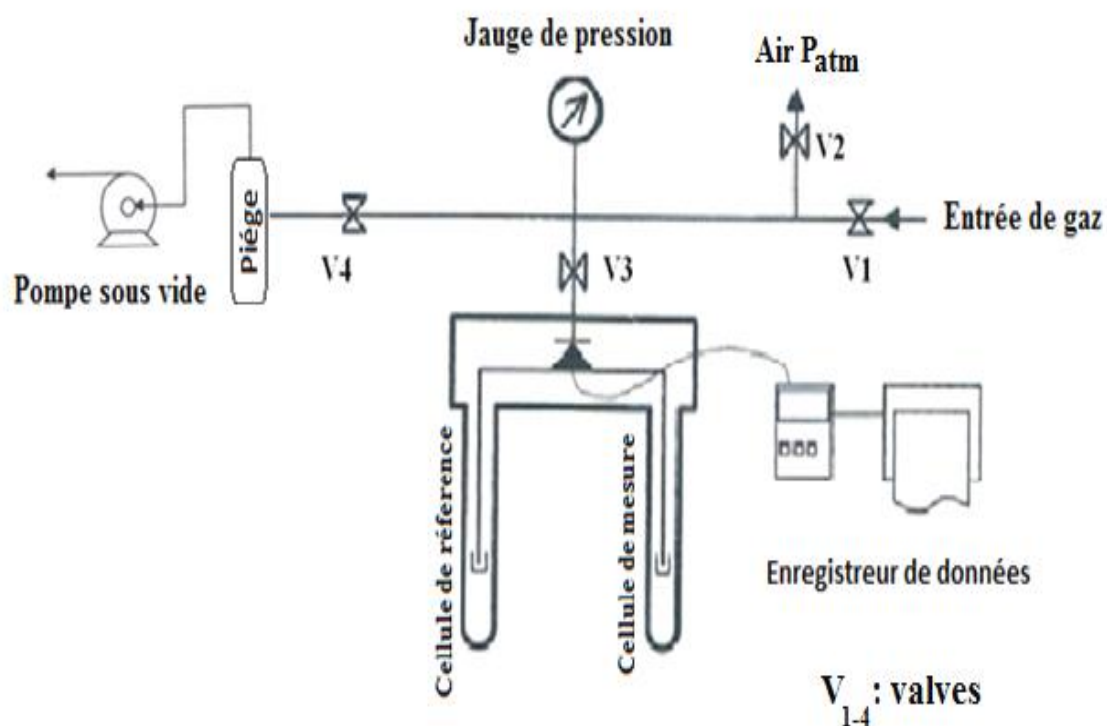


Figure III.1: Schéma du dispositif expérimental d'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 par gravimétrie (balance).

III.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 par NaX, Cr(39)X, Ni(40)X et CrNi(39)X sont représentées en coordonnées n (quantité adsorbée) = f (pression relative), sur les figures III.2–III.7. Les isothermes ont été obtenues aux températures 293 et 323K, la gamme de pressions explorée variant de 0 à 400 mbar. Les échantillons ont été choisis sur la base d'un taux d'échange presque identique.

En coordonnées $n = f(P/P_0)$, les isothermes obtenues sont de type I d'après la classification de Brunauer. Ce résultat est classique pour les solides microporeux tels que les zéolithes [1–3]. Ces isothermes présentent leur concavité vers l'axe des abscisses ainsi qu'un palier horizontal pour les pressions élevées. Cela indique que le propane et le propylène s'adsorbent dans le volume microporeux des solides. A des pressions relativement basses, l'adsorption est importante. Elle caractérise ainsi des systèmes adsorbat–adsorbant dit favorables [4].

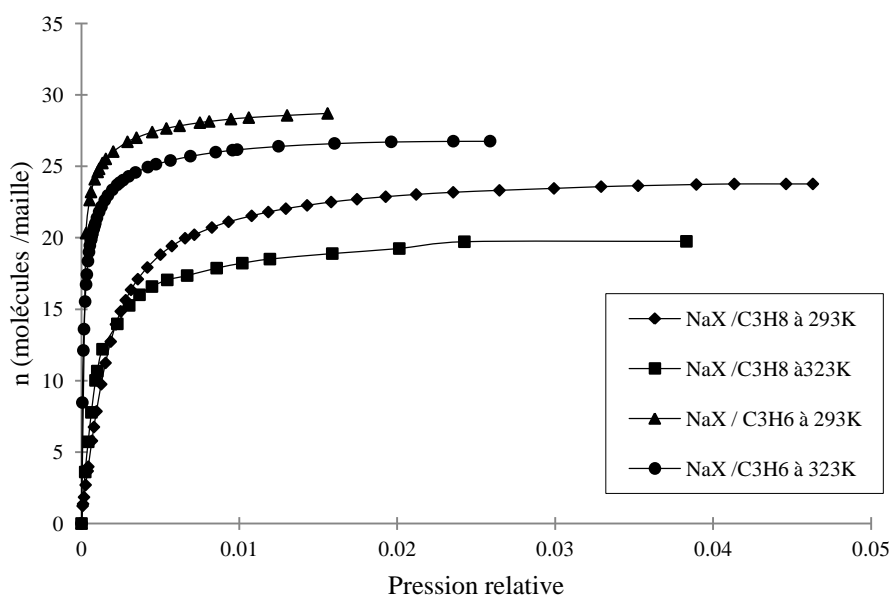


Figure III.2: Isothermes d'adsorption de propane et propylène par NaX à 293 et 323K.

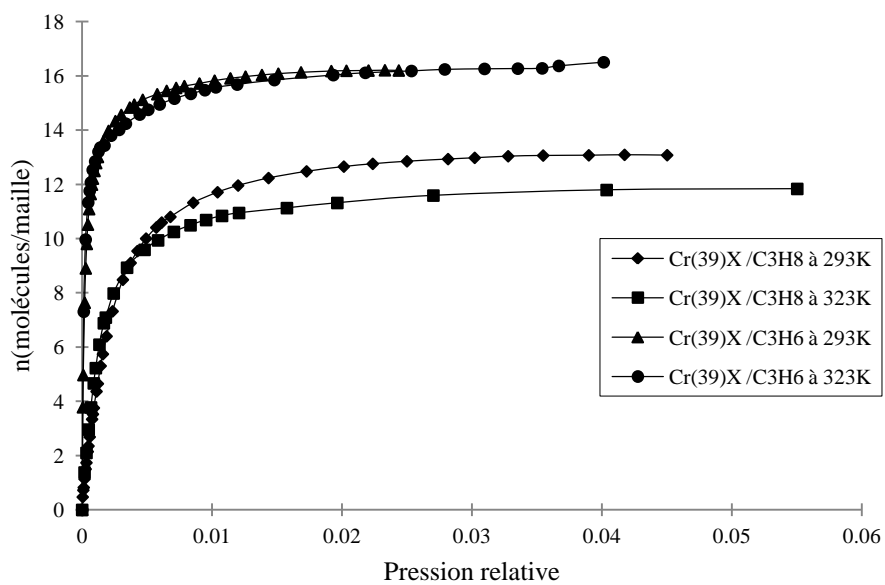


Figure III.3: Isothermes d'adsorption de propane et propylène par Cr(39)X à 293 et 323K.

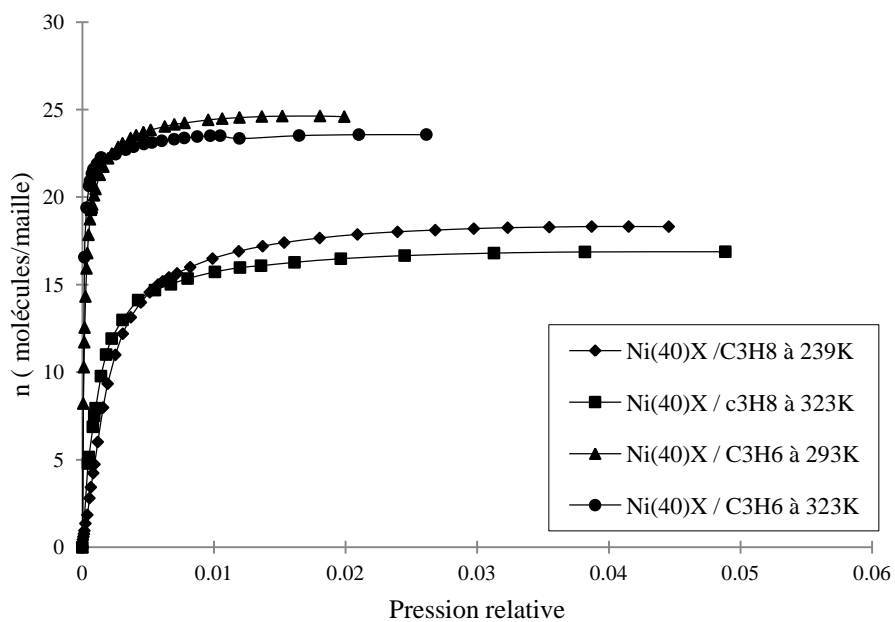


Figure III.4: Isothermes d'adsorption de propane et propylène par Ni(40)X à 293 et 323K.

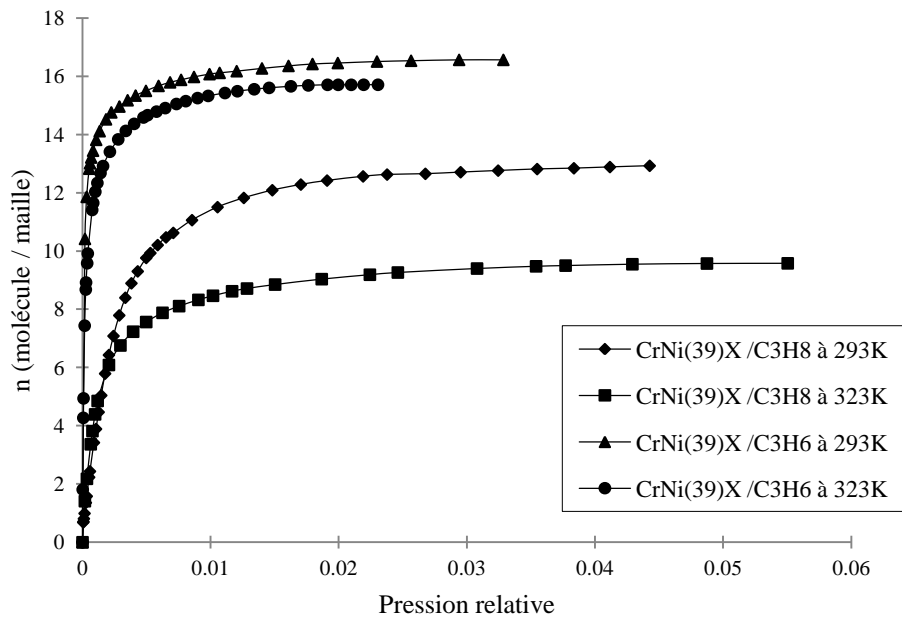


Figure III.5: Isothermes d'adsorption de propane et propylène par CrNi(39)X à 293 et 323K.

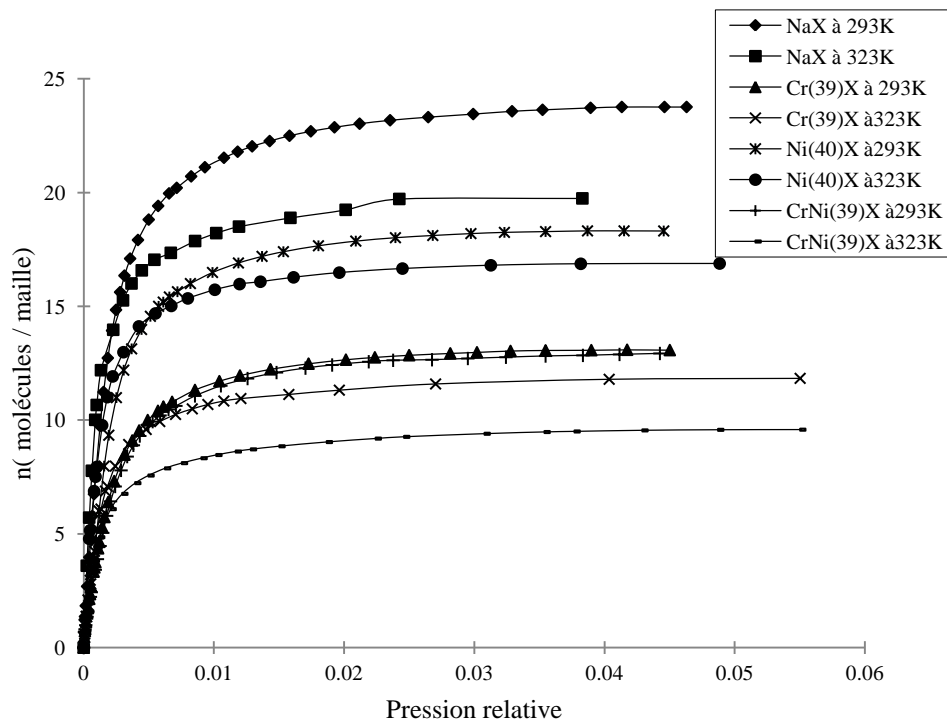


Figure III.6: Cas de comparaison des Isothermes d'adsorption pour le propane à 293 et 323K.

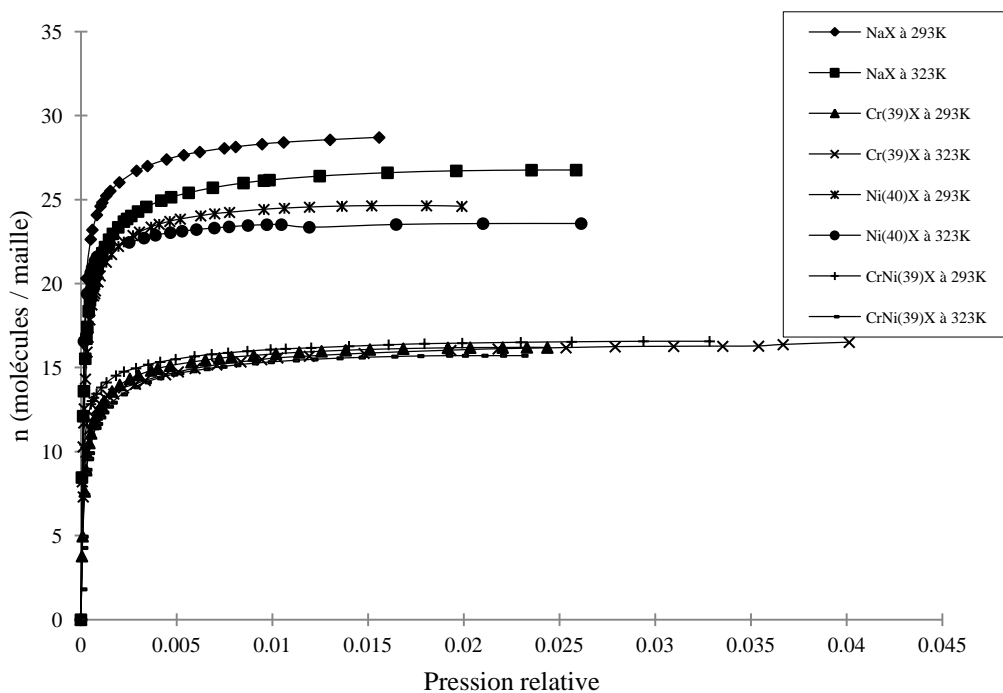


Figure III.7: Cas de comparaison des Isothermes d'adsorption pour le propylène à 293 et 323K.

Les figures III.2 à III.5 montrent que l'adsorption du propane et propylène est plus importante à basse température. A titre d'exemple, l'échantillon CrNi(39)X (figure III.5) adsorbe 12,89 et 9,51 molécule de C_3H_6 par maille élémentaire à 293 et 323K respectivement, sous une pression relative de 0,04. Cette observation confirme le caractère physique des interactions mise en jeu lors de l'adsorption.

Les résultats montrent également qu'à la même température, le propylène s'adsorbe plus par rapport au propane. Cette différence peut s'expliquer du fait que les métaux de transitions Cr^{3+} et Ni^{2+} forment un complexe π avec la double liaison du propylène et interagissent avec le propane par des interactions faibles de types Van Der Waals. Cela conduit à une plus grande affinité en faveur du propylène [5]. Les deux types d'interactions, π complexation et l'interaction de Van Der Waals, sont des interactions physiques.

Les figures III.6 et III.7 représentent une comparaison entre l'échange binaire et ternaire. Cette comparaison montre que la courbe relative de CrNi(39)X converge vers celle de Cr(39)X. Par conséquent, Cr(39)X et CrNi(39)X interagissent avec les hydrocarbures par les mêmes entités, probablement les cations Cr^{3+} . La même constatation a été établie pour

l'adsorption de l'azote (chapitre II). Dans une étude précédente, il a été prouvé que CrNi(39)X et Cr(39)X ont les mêmes sites acides de Lewis [6]. Egalement, Truit et al [7] démontrent que les sites les plus forts sont les responsables de l'activation des paraffines, ce sont les sites de Lewis associés aux cations de compensations.

III.4. ENTHALPIE LIBRE DE LA PHASE ADSORBEE

Une mesure quantitative de l'affinité peut être représentée par la décroissance du potentiel chimique, au fur et à mesure qu'un gaz est transféré, de façon réversible et isotherme, de la phase gazeuse sous une pression standard P_0 (habituellement prise égale à 76 cm Hg) vers une quantité infinie du mélange adsorbat-adsorbant sous une pression d'équilibre P . En supposant que la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait, la variation du potentiel chimique est donnée par:

$$\Delta\mu = \Delta G = RT \ln P/P_0 \quad (\text{III.1})$$

La valeur de $-\Delta\mu$ est une mesure de l'affinité adsorbat-adsorbant [1,8]. Les graphes de $-\Delta\mu$ (ou $-\Delta G$) en fonction de la quantité de C_3H_y adsorbée, représentés sur les figures III.8–III.11, permettent de suivre l'évolution de l'affinité en fonction du type d'adsorbat.

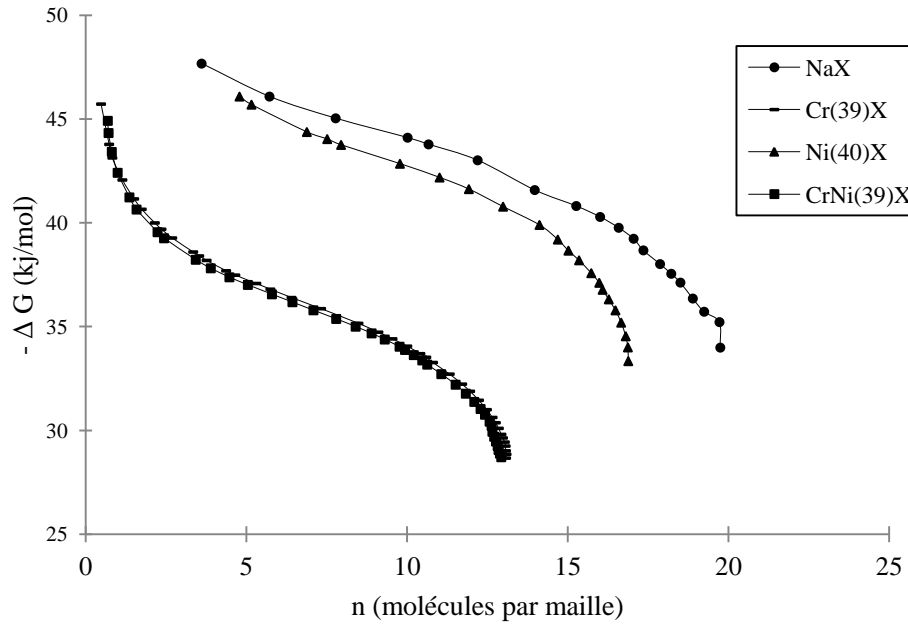


Figure III.8: Enthalpie libre d'adsorption du propane à 293K.

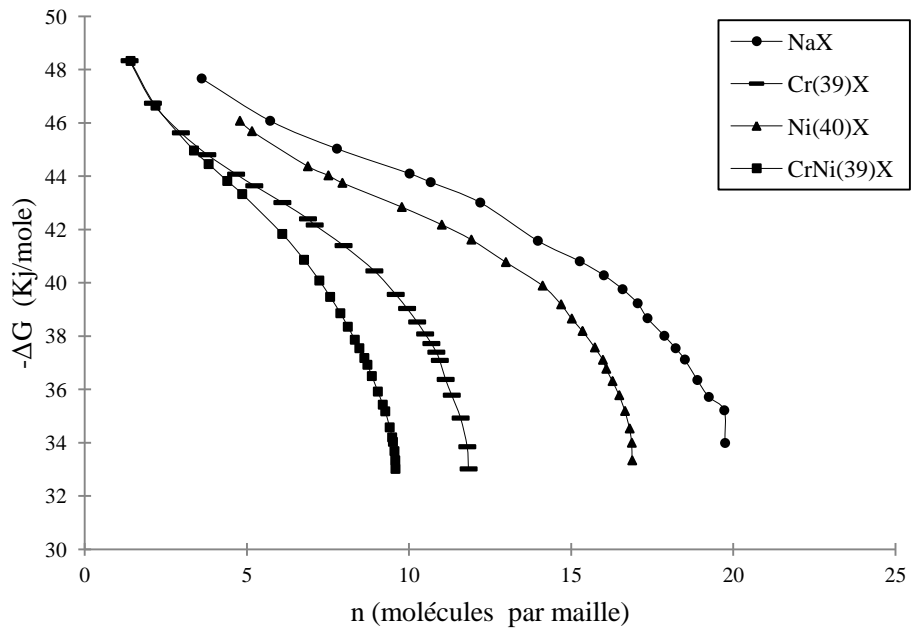


Figure III.9: Enthalpie libre d'adsorption de propane à 323K.

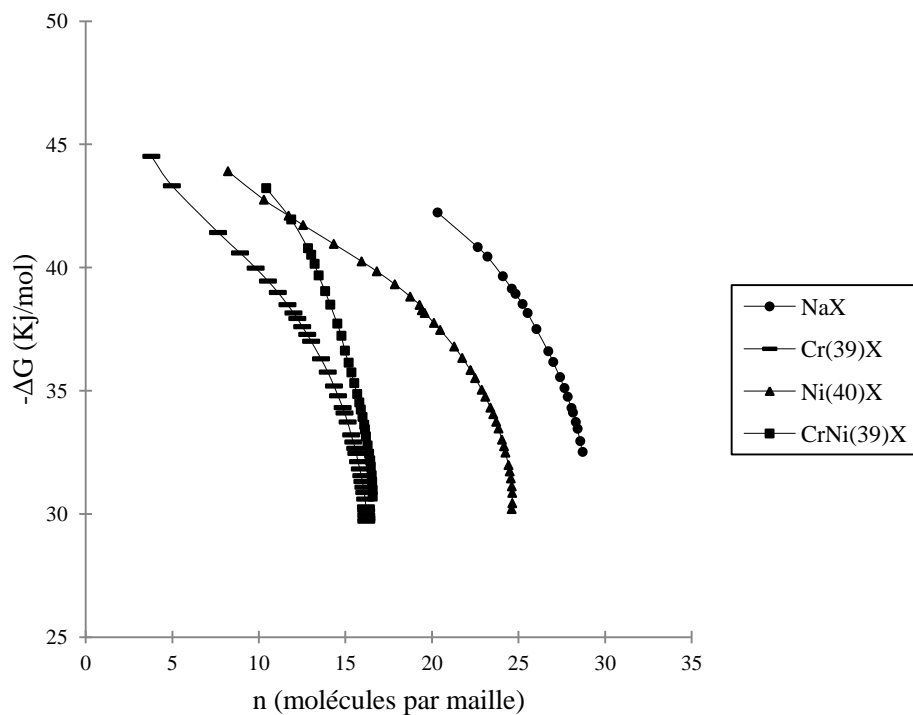


Figure III.10: Enthalpie libre d'adsorption de propylène à 293K.

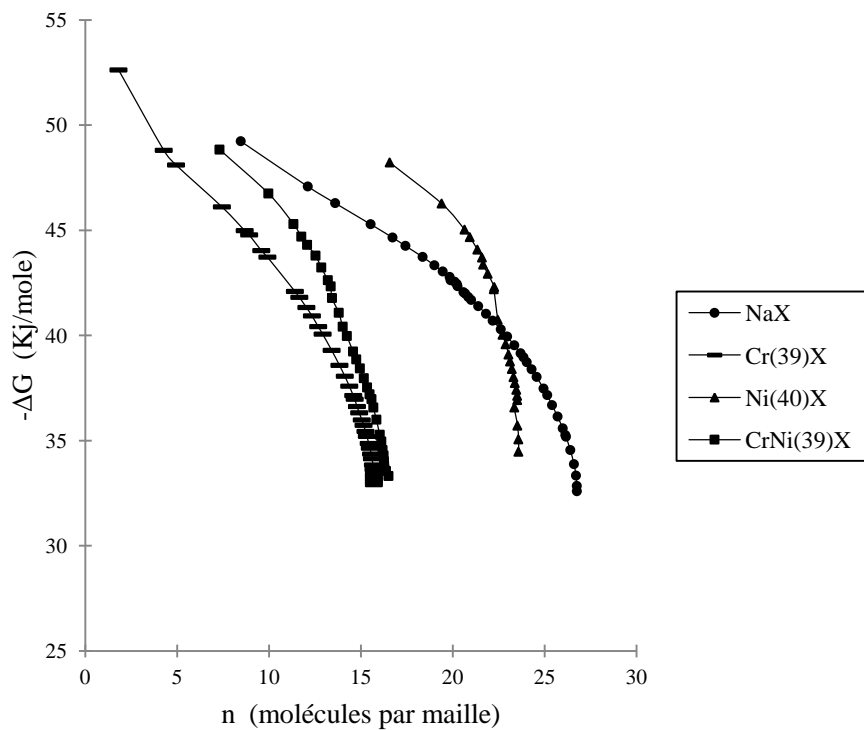


Figure III.11: Enthalpie libre d'adsorption de propylène à 323K.

Les figures III.8–III.11 donnent l'évolution de l'affinité en fonction du type d'adsorbat. Ils montrent ainsi que cette affinité décroît dans le sens:

Pour le propane:

A 293K $\text{NaX} > \text{Ni(40)X} > \text{Cr(39)X} \cong \text{CrNi(39)X}$

A 323K $\text{NaX} > \text{Ni(40)X} > \text{Cr(39)X} > \text{CrNi(39)X}$

Pour le propylène:

A 293K $\text{NaX} > \text{Ni(40)X} > \text{CrNi(39)X} > \text{Cr(39)X}$

A 323K, (et pour Qads >25 molécules/maille)

$\text{NaX} > \text{Ni(40)X} > \text{CrNi(39)X} > \text{Cr(39)X}$

En analysant les figures précédentes il en ressort les points suivants:

✓ La zéolithe NaX présente la plus grande affinité vis-à-vis de propane et de propylène. Suivie de celle de Ni(40)X, quel que soit le gaz adsorbé considéré. La capacité maximale d'adsorption ne dépend pas seulement du volume microporeux disponible mais aussi de la nature du cation compensateur. La diminution de la quantité adsorbée, lors du remplacement de Na^+ par les cations M^{n+} , pourrait être attribuée à une dépopulation des sites cationiques répartis au sein de la supercage, autrement dit à une diminution de la densité cationique de la cage α [9].

✓ L'affinité de CrNi(39)X converge vers celle de Cr(39)X confirmant que ce dernier matériau (CrNi(39)X) réagit avec les hydrocarbures par Cr^{3+} .

✓ Une inversion entre l'affinité de Cr(39)X et CrNi(39)X entre les deux adsorbats. L'affinité de CrNi(39)X pour le propylène est plus importante que celle de Cr(39)X et vice versa pour le propane, peut s'expliquer par le fait que C_3H_6 est plus polaire que C_3H_8 ainsi que les champs électrostatiques distribués à l'intérieur du réseau zéolithique de CrNi(39)X sont plus importants que ceux associés à Cr(39)X.

✓ Une nette diminution de l'enthalpie libre a été observée avec l'augmentation de la quantité adsorbée. Une telle évolution met en évidence le caractère énergétiquement hétérogène de ces adsorbants vis-à-vis de l'adsorption de C_3H_y .

III.5. CHALEUR ISOSTERIQUE

La chaleur isostérique d'adsorption dérive de l'équation de Clausius-Clapeyron:

$$-\Delta \overline{H}_a = Q_{st} = R \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{III.2})$$

La chaleur isostérique, Q_{st} , est obtenue en traçant les courbes isostères: $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$, à quantités adsorbées constantes. Si Q_{st} est indépendante de la température, les courbes isostères doivent être linéaires, ce qui est le cas dans la présente étude.

L'évaluation de Q_{st} et sa variation en fonction du recouvrement de la surface fournissent des informations utiles quant à la nature énergétique de la surface et au type d'interactions adsorbat-adsorbant. En général, une nette décroissance de Q_{st} , au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité adsorbée par la zéolithe, révèle une prédominance de l'interaction hétérogène site cationique-adsorbat, tandis qu'une légère variation de Q_{st} indique une dualité entre l'interaction adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat [10]. Les différentes courbes de chaleur isostérique de propane et propylène sont représentées sur les figures III.12 et III.13 respectivement.

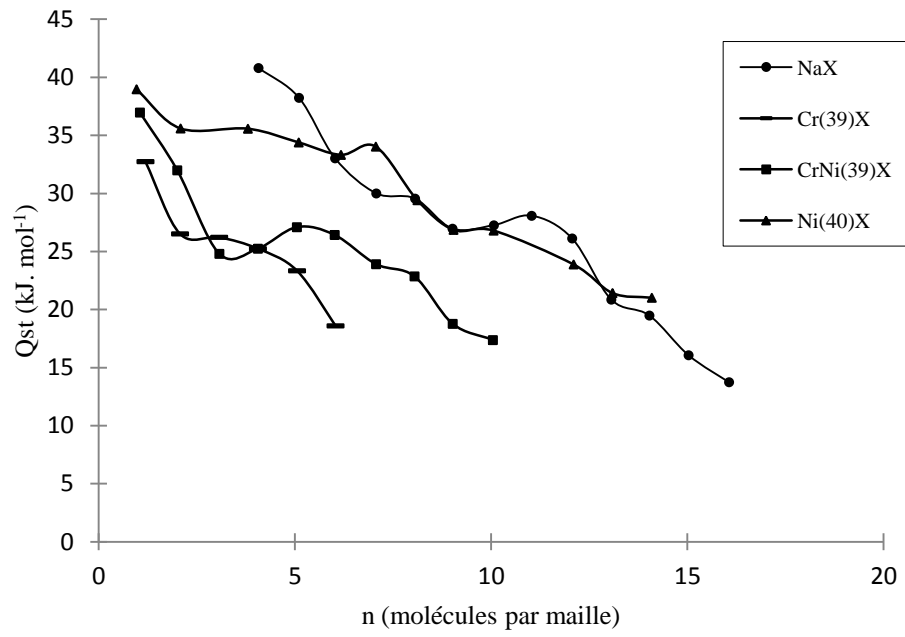


Figure III.12: Chaleur isostérique d'adsorption du propane.

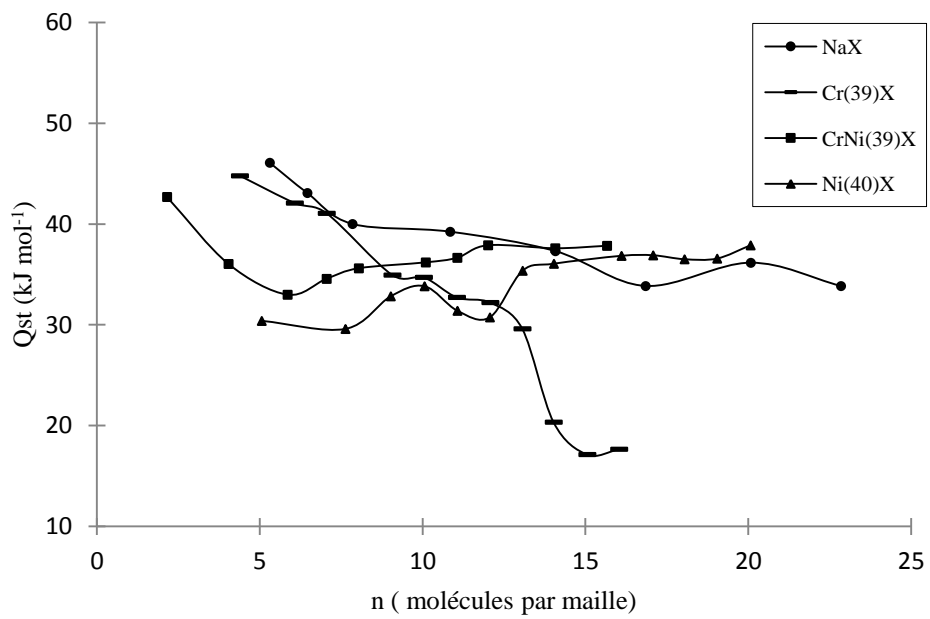


Figure III.13: Chaleur isostérique d'adsorption du propylène.

L'évolution de la chaleur isostérique Q_{st} en fonction de la quantité de propane adsorbé (figure III.12), présente un profil plat, témoignant des interactions non spécifiques de types électrostatiques entre C_3H_8 et les zéolithes $M^{n+}X$. L'étude de Fisher [11] a également reporté une absence d'interactions spécifiques pour l'adsorption du propane.

La figure III.13 représente la courbe de la chaleur isostérique en fonction de la quantité adsorbée de propylène. La courbe relative à la zéolithe NaX présente une décroissance continue, de 46,076 jusqu'à 33,846 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette nette décroissance de la chaleur isostérique, au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente, est attribuée à l'interaction des ions Na^+ avec les molécules de C_3H_6 . Le même profil de la chaleur isostérique, ainsi obtenu, a été retrouvé dans le cas de l'adsorption de CO_2 sur NaX [10,12]. La valeur de Q_{st} de la NaX, extrapolée à quantité adsorbée nulle, est égale à 47,51 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette dernière est en bon accord avec celle trouvés par Lamia [13,14], soit 44,2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la 13X.

La courbe relative à l'adsorption du propylène par Cr(39)X (figure III.13) diminue de façon continue de 44,8 à 17,7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette diminution peut être attribuée aux interactions spécifiques entre les cations chrome et le propylène par le biais de l'orbitale π . En effet, la polarisation de la double liaison par les cations induit à des interactions spécifiques entre la zéolithe étudiée et le gaz adsorbé [14].

Pour davantage, la comparaison des valeurs de la chaleur Q_{st} à concentrations zéro pour l'adsorption du propylène sur Cr(39)X et d'autres adsorbants sont regroupées dans le tableau III.1

Tableau III.1: Chaleur isostérique à $n=0$.

Adsorbant	Q_{st} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Référence
4A	28,2	[15]
5A	47	[16]
13X	42,4	[17]
Tamis moléculaire en carbone	32,1	[18]
$Cu_3(BTC)_2$	49	[19]
Gel de silice	36	[20]
Cr(39)X	52,6	Cette étude

Le tableau III.1 souligne une grande chaleur d'adsorption associée au système $C_3H_6 - Cr(39)X$ (zéolithe échangée par un cation trivalent) comparé à ceux des interactions de dispersion tel que les silices et les charbon activés.

La courbe Q_{st} relative à adsorption du propylène sur $Ni(40)X$ (figure III.13) est homogène énergétiquement. Au bas taux d'échange, les cations Ni^{2+} ne sont pas accessibles aux molécules d'adsorbant. Dans les zéolithes X déshydratés, les ions M^{2+} occupent principalement les sites I et I' jusqu'à 40 à 50% de la capacité d'échange [21]. De ce fait, le remplacement de Na^+ par Ni^{2+} à des taux inférieurs à 40–50% ne conduit pas à une interaction entre Ni^{2+} et C_3H_6 . Une absence d'interaction spécifique entre $Ni(x)X$ et N_2 à des taux d'échanges inférieurs à 50% a déjà été observée [22].

D'après les tracés (figure III.13), et d'après la comparaison entre les zéolithes modifiées, $CrNi(39)X$ a un comportement intermédiaire entre celui de $Cr(39)X$ et $Ni(40)X$ jusqu'à 6 molécules par maille. Le $CrNi(39)X$ montre une interaction spécifique, probablement entre le propylène et les ions Cr^{3+} . Avec l'augmentation des molécules de C_3H_6 adsorbées, un profil plat a été obtenu avec $CrNi(39)X$, conséquence du remplacement des cations de Ni^{2+} dans les sites inaccessibles. De ces considérations, il est raisonnable de supposer que les premières molécules adsorbées agissent sur les sites cationiques occupés par Cr^{3+} . Le même comportement a été obtenu auparavant, pour l'adsorption de N_2 sur NaX , $Cr(39)X$, $Ni(40)X$ et $CrNi(39)X$.

III.6. DETERMINATION DE L'ENTROPIE DIFFERENTIELLE

L'entropie différentielle molaire, \bar{S}_a , et l'entropie intégrale molaire, \tilde{S}_a , de la phase adsorbée sont données par les relations suivantes [23]:

$$\bar{S}_a = \tilde{S}_g^0 + R \ln (P_0/P) - Q_{st}/T, \quad (III.3)$$

$$\tilde{S}_a = \frac{1}{n_0} \int_0^n \bar{S}_a dn, \quad (III.4)$$

Où Q_{st} : chaleur isostérique;

P : pression d'équilibre;

P_0 : pression standard (760 Torr);

R : constante des gaz parfaits;

n : quantité adsorbée;

\tilde{S}_g^0 : entropie intégrale du gaz (sous la pression standard $P_0 = 1$ atm, et à la température T de l'expérience.

\tilde{S}_g^0 est estimée en appliquant l'équation suivante:

$$\tilde{S}_g^0(T) = \tilde{S}_g^0(298) + \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T}, \quad (\text{III.5})$$

C_p étant obtenu par la relation

$$C_p = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3, \quad (\text{III.6})$$

Où ; les constantes A_0 , A_1 , A_2 et A_3 sont prises du handbook de Perry [24].

L'évolution de l'entropie différentielle molaire de nos échantillons en fonction de la quantité de C_3H_6 adsorbée est représentée sur la figure III.14. En se basant sur le profil plat de la chaleur isostérique du propane obtenue précédemment (figure III.12) et l'absence d'interactions spécifiques adsorbat/adsorbant, la variation de l'entropie différentielle molaire en fonction de la quantité de propane n'est pas prise en considération.

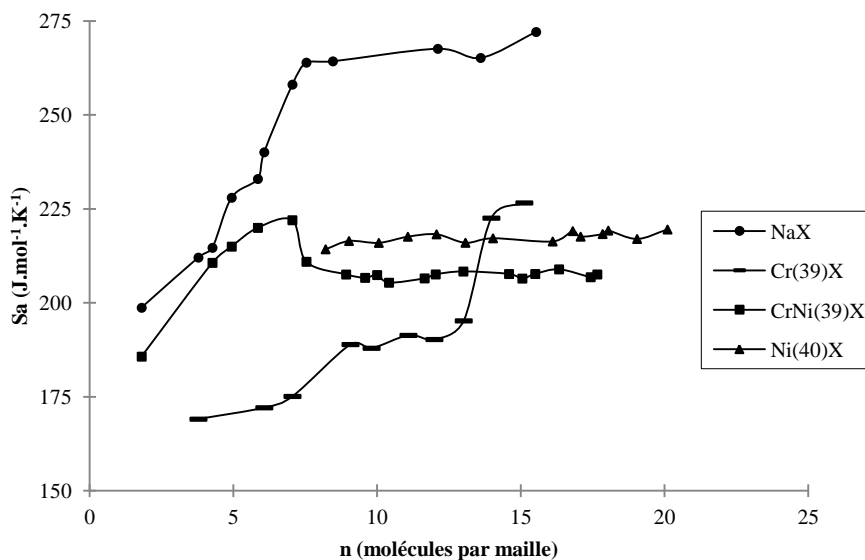


Figure III.14: Entropie différentielle molaire d'adsorption du propylène.

L'évolution de l'entropie différentielle molaire de la NaX en fonction de la quantité de C_3H_6 adsorbée est représentée sur la figure III.14. L'entropie relative à de NaX augmente avec l'augmentation des quantités adsorbées, indiquant une forte interaction cation–adsorbat.

la courbe d'entropie de Cr(39)X (figure III.14) présente une augmentation régulière, indiquant une forte interactions propylène–ions Cr^{3+} . Les cations constituant les centres actifs pour l'adsorption du propylène. Par conséquent, quand la zéolithe présente des cations trivalents le champ électrostatique est plus fort conduisant à une interaction spécifique avec l'oléfine.

La courbe d'entropie de Ni(40)X (figure III.14) est relativement constante avec peu de variations. L'absence d'interactions spécifiques entre Ni(40)X et le propylène prouve que le champ électrostatique produits par Ni^{2+} n'agit pas avec les molécules C_3H_6 . De ce fait, le remplacement de Na^+ par Ni^{2+} à des taux inférieur à 40-50% n'aboutit pas à une interaction entre les cations Ni^{2+} et les molécules C_3H_6 . D'après la figure, il est important de noter également que la courbe associée à Ni(40)X se trouve au dessus de celle de CrNi(39)X, indiquant une plus grande liberté des molécules C_3H_6 adsorbés.

La variation de \overline{S}_a relative à CrNi(39)X (figure III.14) présente une augmentation graduelle jusqu'à une quantité adsorbée d'environ 6 molécules/maille de propylène. Cette évolution justifie le caractère hétérogène de ce matériau ainsi que l'implication des cations chrome. Ce résultat confirme la conclusion trouvée de l'analyse de la courbe Q_{st} . Par la suite, l'entropie \overline{S}_a reste plus au moins constante prouvant une dualité entre l'interaction adsorbat–adsorbat et adsorbat–adsorbant. Avec l'augmentation des quantités adsorbées, une solvation progressive des centres d'adsorption se produit [25]. Quand la solvation se développe, les molécules adsorbées entourant les centres adsorption agissent entre eux. Le fait que la courbe de CrNi(39)X se trouve au dessous de Ni(40)X cela indique la faible liberté des molécules de propylène. De ces considérations, il est raisonnable de supposer que les premières molécules C_3H_6 adsorbées agissent sur les sites cationiques occupés par Cr^{3+} .

III.7. INTERPRETATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Dans cette section, nous allons examiner successivement les principaux modèles d'adsorption classiques, proposés pour décrire les isothermes expérimentales. Nous ne considérons que l'adsorption en couche monomoléculaire dans ces modèles divisés en adsorption localisée et en adsorption mobile.

III.7.1. Modèle de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes: une adsorption localisée sur des sites énergétiquement équivalents, ne pouvant fixer chacun qu'une seule molécule, sans interaction mutuelle, propose, dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante [26] :

$$n = n_m \cdot \frac{kp}{1 + kp} \quad (\text{III.7})$$

Avec n : quantité adsorbée,

n_m : quantité adsorbée à saturation,

k : coefficient dépendant de la température: $k = k_0 \exp E/RT$.

Si cette équation est vérifiée, nous devons obtenir, en coordonnées $n/p = f(n)$, des droites. Les principaux résultats figurent dans le tableau III.4.

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne, E_{rm} , est déterminée par la relation suivante:

$$E_{rm}(\%) = \frac{100}{N_{exp}} \sum_0^{N_{exp}} \frac{|n_{exp} - n_{cal}|}{n_{exp}} \quad (\text{III.8})$$

avec n_{exp} : quantité adsorbée expérimentale,

n_{cal} : quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

Les tableaux III.2 et III.3 regroupent les différents résultats de paramétrisation de la méthode de Langmuir pour adsorption du propane et propylène aux deux températures (293 et 323 K) respectivement.

Tableau III.2: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour C₃H₈.

Zéolites/Propane	Température	Equation	R ²	n _∞	K _L	Erm%
NaX	293K	Y= 0,0403X+1,218	0,9998	24,813	0,033	4,50
NaX	323K	Y= 0,0493X+0,416	0,9999	20,284	0,1183	1,93
Cr(39)X	293K	Y= 0,0724X+2,5386	0,9996	13,812	0,0285	6,61
Cr(39)X	323K	Y= 0,0823X+0,9292	0,9999	12,150	0,088	2,39
Ni(40)X	293K	Y= 0,0511X+2,0188	0,9984	19,569	0,025	9,95
Ni(40)X	323K	Y= 0,0577X+0,5068	1	17,331	0,113	1,76
CrNi(39)X	293K	Y= 0,0734X+2,6442	0,9993	13,623	0,027	6,82
CrNi(39)X	323K	Y=0,1018X+1,177	0,999	9,823	0,086	3,37

Tableau III.3: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour C₃H₆.

Zéolites/Propylène	Température	Equation	R ²	n _∞	K _L	Erm%
NaX	293K	Y= 0,0346X+0,0692	0,9999	28,901	0,500	2,81
NaX	323K	Y= 0,0371X+0,1896	0,9999	26,954	0,195	5,16
Cr(39)X	293K	Y= 0,061X+0,3902	0,9999	16,393	0,156	4,06
Cr(39)X	323K	Y= 0,0606X+0,2613	0,9998	16,501	0,231	6,86
Ni(40)X	293K	Y= 0,0402X+0,1684	1	24,875	0,238	2,60
Ni(40)X	323K	Y= 0,0423X+0,0408	1	23,640	1,036	1,44
CrNi(39)X	293K	Y= 0,06X+0,1676	0,9999	16,666	0,357	4,41
CrNi(39)X	323K	Y= 0,628X+0,4101	0,9999	15,923	0,153	6,83

Il est intéressant de remarquer que ce modèle décrit convenablement les isothermes expérimentales d'adsorption de propane et propylène. L'erreur relative moyenne est, toutefois, quelque peu élevée. Elle atteint par exemple pour C₃H₈-Ni(40)X, 9,95% à la température de 293K.

III.7.2. Modèle de Fowler-Guggenheim

Fowler et Guggenheim [27] ont étudié, par la thermodynamique statistique, l'adsorption monomoléculaire localisée, en introduisant les interactions entre molécules adsorbées. L'équation de ce modèle s'écrit comme suit:

$$kp = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[\frac{zw}{RT} \theta\right] \quad (\text{III.9})$$

θ : taux de recouvrement,

p : pression,

w : énergie d'interaction mutuelle entre deux molécules adsorbées sur des sites voisins,

z : nombre de sites entourant un site donné,

k : constante dépendant de la température:

$$k = k_0 \exp E/RT \quad (\text{III.10})$$

L'équation de l'isotherme peut s'écrire également:

$$y = \ln \frac{p[1-\theta]}{\theta} = -\ln k + \frac{zw}{RT} \frac{n}{n_m} \quad (\text{III.11})$$

Si cette équation est vérifiée, nous obtenons en coordonnées $y = f(n)$ des droites. Nous avons tracé $y = f(n)$ et pour les isothermes dont le modèle de Fowler–Guggenheim s'applique, les valeurs du coefficient de détermination, l'erreur relative moyenne, la droite de l'isotherme théorique et zw , ont été déterminées, et rassemblées dans le tableau III.4 et III.5 pour les deux adsorbats aux deux températures.

Tableau III.4: Paramètres de linéarisation du modèle de Fowler–Guggenheim pour le propane.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination	Equation d'isotherme	n_{∞}	zW (cal.mole ⁻¹)
NaX	293	0,2053	$Y = -0,0067 X + 3,5093$	20,284	-97,42
NaX	323	0,1015	$Y = -0,0165X + 2,9389$	24,833	-222,05
Cr(39)X	293	0,0255	$Y = -0,005 X + 3,5853$	13,812	-40,46
Cr(39)X	323	0,3126	$Y = -0,0121 X + 2,5155$	12,150	-94,97
Ni(40)X	293	0,3097	$Y = -0,0188 X + 3,8736$	17,331	-116,43
Ni(40)X	323	0,2934	$Y = -0,0104 X + 2,3087$	19,569	-2158,58
CrNi(39)X	293	0,0001	$Y = -0,0005 X + 3,5759$	13,625	-3,991
CrNi(39)X	323	0,4041	$Y = 0,323 X + 2,2044$	9,823	204,96

Tableau III.5: Paramètres de linéarisation du modèle de Fowler-Guggenheim pour le propylène.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination	Equation d'isotherme	n_{∞}	zW (cal.mole ⁻¹)
NaX	293	0,2142	$Y = 0,0479 X - 0,6067$	28,901	811,23
NaX	323	0,5246	$Y = 0,0463 X + 0,5865$	26,954	806,18
Cr(39)X	293	0,474	$Y = 0,0441X + 1,2356$	16,393	423,63
Cr(39)X	323	0,696	$Y = 0,1622X - 0,8775$	16,501	1728,99
Ni(40)X	293	0,1998	$Y = 0,015X + 1,0915$	24,875	218,65
Ni(40)X	323	0,0456	$Y = 0,0377 X + 0,9629$	23,640	575,73
CrNi(39)X	293	0,4434	$Y = 0,1484X - 1,2763$	16,666	1449,31
CrNi(39)X	323	0,6116	$Y = 0,0682X + 0,9666$	15,923	701,52

D'après les résultats obtenus, ce modèle ne décrit pas nos isothermes expérimentales. L'énergie d'interaction, zW , négative dans le cas du propane et positive pour le propylène, indique, respectivement, une attraction et une répulsion entre les molécules adsorbées. La validité de ce modèle est par ailleurs très limitée, car le coefficient de détermination est faible.

III.7.3. Modèle de Hill De Boer

Hill [28] et De Boer [29] ont donné une équation de l'isotherme, qui tient compte des interactions et de la mobilité de la phase adsorbée:

$$k_1 p = \frac{\theta}{1-\theta} \exp \left[\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{k_2}{RT} \theta \right] \quad (\text{III.12})$$

où : $k_1 = k_{01} \exp \left[\frac{E_1}{RT} \right]$ représente les interactions adsorbat-adsorbant et k_2 est la constante d'interaction adsorbat-adsorbat.

Cette équation s'écrit également:

$$y = \ln \frac{p[1-\theta]}{\theta} - \frac{\theta}{1-\theta} = -\ln k_1 - \frac{k_2}{RT} \theta \quad (\text{III.13})$$

Si l'équation de Hill De Boer est vérifiée, nous devons obtenir en coordonnées $y = f(n)$ des droites. Les paramètres déterminés de l'adsorption du propane et propylène figurent dans les tableaux III.6 et III.7 respectivement.

Tableau III.6: Paramètres de linéarisation du modèle de Hill-De Boer pour le propane.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination	Equation d'isotherme	k_2 (cal.mole ⁻¹)
NaX	293	0,5744	Y= -0,7489 X+8,5952	10889,31
NaX	323	0,3095	Y= -2,917X+29,32	33589,10
Cr(39)X	293	0,6639	Y= -1,136X+7,1886	9194,59
Cr(39)X	323	0,4355	Y= -1,9956X+11,23	15663,26
Ni(40)X	293	0,6338	Y= -1,0834X+7,1295	12423,81
Ni(40)X	323	0,5172	Y= -2,0988X+18,64	23497,8
CrNi(39)X	293	0,6338	Y= -1,0834X+7,1295	8648,86
CrNi(39)X	323	0,4465	Y= -3,4087X+16,269	21630,44

Tableau III.7: Paramètres de linéarisation du modèle de Hill-De Boer pour le propylène.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination	Equation d'isotherme	k_2 (cal.mole ⁻¹)
NaX	293	0,3993	Y= -9,4423 X+8,5952	159914,66
NaX	323	0,2849	Y= -4,3325x+76,841	75438,72
Cr(39)X	293	0,3603	Y= -5,3135x+50,136	51043,06
Cr(39)X	323	0,3188	Y= -7,7206x+89,336	82298,86
Ni(40)X	293	0,3644	Y= -4,22x+63,322	61513,88
Ni(40)X	323	0,2705	Y= -33,673x+671,31	514235,19
CrNi(39)X	293	0,3476	Y= -17,97x+234,38	175499,97
CrNi(39)X	323	0,3634	Y= -4,4419x+35,999	45690,52

Globalement les valeurs de la constante k_2 sont positives, ce qui indiquerait une attraction entre les molécules adsorbées [29]. La même observation a été faite dans le cas du modèle de Fowler-Guggenheim, mais uniquement pour le propane. S'il existe une interaction entre les molécules de C₃H₈ adsorbées, elle ne pourrait être que de type attractive.

III.7.4. Modèle de Volmer

Volmer [30] a proposé une équation qui tient compte de la mobilité de la phase adsorbée sans interactions adsorbat–adsorbat:

$$KP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[\frac{\theta}{1-\theta}\right] \quad (\text{III.14})$$

Cette équation est écrite également :

$$y = \frac{n}{n_m - n} + \ln\left(\frac{n}{n_m - n}\right) = \ln K + \ln P \quad (\text{III.15})$$

La linéarisation de ce modèle nécessite le tracé de la courbe: $y = f(\ln P)$. Les paramètres de linéarisation de l'adsorption du propane et propylène sont représentés dans les tableaux III.8 et III.9 respectivement.

Tableau III.8 : Paramètres de linéarisation du modèle de Volmer pour le propane

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination	Equation d'isotherme
NaX	293	0,799	Y= 4,5834X-11,867
NaX	323	0,6914	Y= 6,8683X-13,896
Cr(39)X	293	0,8217	Y= 3,8344X-9,5007
Cr(39)X	323	0,7286	Y= 6,2609X-13,12
Ni(40)X	293	0,8607	Y= 3,891X-8,4261
Ni(40)X	323	0,8178	Y= 8,2606X-18,48
CrNi(39)X	293	0,8035	Y= 3,632X-9,1358
CrNi(39)X	323	0,7048	Y= 7,1928X-15,961

Tableau III.9 : Paramètres de linéarisation du modèle de Volmer pour le propylène.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination	Equation d'isotherme
NaX	293	0,5833	Y= 22,866X-46,282
NaX	323	0,5549	Y= 17,511X-40,117
Cr(39)X	293	0,649	Y= 14,311X-32,189
Cr(39)X	323	0,5923	Y= 14,827X-30,623
Ni(40)X	293	0,677	Y= 17,224X-35,344
Ni(40)X	323	0,702	Y= 6,9284X-52,061
CrNi(39)X	293	0,5576	Y= 25,288X-55,514
CrNi(39)X	323	0,6059	Y= 11,508X-20,699

Le modèle de Volmer n'ajuste pas convenablement les données expérimentales relatives aux propane et propylène, à l'exception des systèmes : Cr(39)X/C₃H₈ à 293 K, Ni(40)X/C₃H₈ à 293 et 323 K et CrNi(39)X/C₃H₈ à 293 K. Sachant que ce modèle prend en considération la mobilité de la phase adsorbée, une telle hypothèse est peu plausible, surtout pour C₃H₆. La présence de la double liaison impose une adaptation «à plat» vis-à-vis des cations, de sorte à restreindre la liberté de mouvement de cette molécule.

III.7.5. Modèle de Sips

Ce modèle, valable pour une adsorption localisée sans interaction adsorbat-adsorbat, a pour équation [31] :

$$\theta = \frac{AP^c}{(1 + AP^c)} \quad (\text{III. 16})$$

Avec A et c : constantes,

P : pression d'équilibre,

θ : taux de recouvrement.

La différence avec le modèle de Langmuir est que, dans ce modèle, il n'est plus question d'une interaction centre adsorptif-adsorbat de type 1:1.

Dans le domaine des faibles pressions, cette équation se réduit à celle de Freundlich. Si l'équation de Sips est vérifiée, nous devons obtenir en coordonnées $\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = f(\log P)$ des droites, sachant que la linéarisation de ce modèle aboutit à une équation du type:

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log A + c \log P \quad (\text{III.17})$$

Pour les deux températures et les deux adsorbats, la courbe $\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = f(\log P)$ a été tracée, le coefficient de détermination, l'équation de l'isotherme, l'erreur relative moyenne, A et c , ont été déterminés et rassemblés dans les tableaux III.10 et III.11.

Tableau III.10: Paramètres de linéarisation du modèle de Sips, pour propane.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)	A	C
NaX	293	0,9924	Y= 0,9926X-2,1023	2,017	0,1221	0,9926
NaX	323	0,9964	Y= 1,0176X-3,4756	4,02	0,0309	1,0176
Cr(39)X	293	0,9983	Y= 1,0197X-2,4851	1,84	0,0833	1,0197
Cr(39)X	323	0,9945	Y= 0,9976X-3,5367	10,75	0,0291	0,9976
Ni(40)X	293	0,9976	Y= 1,0199X-2,2482	1,26	0,1055	1,0199
Ni(40)X	323	0,9894	Y= 1,0434X-3,8286	8,06	0,0217	1,0434
CrNi(39)X	293	0,9953	Y= 0,9605X-2,2838	1,63	0,1018	0,9605
CrNi(39)X	323	0,991	Y=0,9831X-3,5024	7,41	0,0301	0,9831

Tableau III.11: Paramètres de linéarisation du modèle de Sips, pour propylène.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)	A	c
NaX	293	0,9718	Y= 0,9513X-0,1347	1,32	0,8739	0,9513
NaX	323	0,9729	Y= 0,903X-1,2549	2,83	0,2851	0,903
Cr(39)X	293	0,9571	Y= 0,8021X-0,681	2,74	0,5061	0,8021
Cr(39)X	323	0,9876	Y= 0,9361X-1,5734	2,12	0,2073	0,9361
Ni(40)X	293	0,9589	Y= 0,9862X-0,1703	0,95	0,8434	0,9862
Ni(40)X	323	0,9909	Y= 0,9782X-1,32	1,78	0,2671	0,9782
CrNi(39)X	293	0,9467	Y= 0,8756X-0,4881	2,31	0,6137	0,8756
CrNi(39)X	323	0,9806	Y= 0,8917X-1,4122	3,40	0,2436	0,8917

La détermination des paramètres de linéarisation nous a permis de calculer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience (figures III.15 à III.18). L'équation de Sips permet d'avoir une bonne représentation des couples $M^{n+}X / C_3H_8$ et $M^{n+}X / C_3H_6$ où $M^{n+}=Cr^{3+}$ et/ou Ni^{2+} . Les valeurs des erreurs moyennes sont relativement basse inférieure à 3,50% pour le propylène. En dépit d'une erreur relative moyenne (Erm%) atteignant les 10% pour le propane, le coefficient de détermination reste adéquat. Un bon accord, entre les isothermes expérimentales et le modèle de Sips, a aussi été trouvé, dans le cas de l'adsorption de CO_2 / NaX , $CO_2 / Ni(x)X$, $CO_2 / Cr(x)X$ et $CO_2 / CrNi(x)X$ [22]. Egalement, l'adsorption de C_3H_y par $Zn(x)X$, $Cu(x)X$ et $ZnCu(x)X$ [32], CO_2 par $Zn(x)X$ et $Cu(x)X$ [6] et de NH_3 par $Co(x)A$ et $Y(x)L$ [33].

La constante A pourrait être considérée comme étant représentative de la force d'adsorption. Plus la valeur de A est grande, plus l'interaction centre adsorptif–adsorbat est forte, du moins pour les faibles quantités adsorbées.

Au fur et à mesure que la température augmente, A diminue (Tableaux III.10 et III.11), indiquant une interaction adsorbat–adsorbant de plus en plus faible. Avec l'augmentation de la température, l'agitation thermique des molécules adsorbées, au sein des cavités zéolithiques, augmente. La phase adsorbée aurait ainsi une plus grande propension à la mobilité à l'intérieur de la zéolithe, au détriment de l'interaction site–adsorbat.

A 293 K, le paramètre A varie selon la séquence:

Pour le propane $\text{NaX} > \text{Ni(40)X} > \text{CrNi(39)X} > \text{Cr(39)X}$

Pour le propylène $\text{NaX} > \text{Ni(40)X} > \text{CrNi(39)X} > \text{Cr(39)X}$

A 323 K, le paramètre A varie selon la séquence:

Pour le propane $\text{NaX} > \text{CrNi(39)X} > \text{Cr(39)X} > \text{Ni(40)X}$

Pour le propylène $\text{NaX} > \text{Ni(40)X} > \text{CrNi(39)X} > \text{Cr(39)X}$

Quelque soit l'adsorbat considéré, l'interaction $\text{C}_3\text{H}_y\text{-NaX}$ est la plus forte. Ceci s'expliquerait par la multitude de cations Na^+ présents dans la zéolithe de référence et qui occupent différents sites cationiques parmi lesquels ceux de type III, responsables du caractère hétérogène de l'adsorption [21]. Les zéolithes échangées réagissent par contre différemment avec les molécules adsorbées, car C_3H_8 est symétrique et apolaire tandis que C_3H_6 est très polarisable à cause de la liaison π .

Lorsque la constante c est égale à 1, l'équation de Sips se réduit à celle de Langmuir. Dans cet ordre d'idées, l'écart par rapport à 1, pourrait être considéré comme étant une mesure de la déviation du modèle de Sips vis-à-vis de celui de Langmuir. Il est raisonnable d'admettre que cette déviation consiste, du point de vue phénoménologique, en l'existence d'interactions adsorbat-adsorbat minoritaires.

Les valeurs de c divergent par rapport à 1, quelque soit l'adsorbat. Ceci montrerait que la phase adsorbée, à faible quantité, est localisée sur des centres d'adsorption et qu'elle est sujette à des interactions adsorbat-adsorbat minoritaires. Ces interactions adsorbat-adsorbat pourraient être à caractère attractif, du moins pour le propane, en se basant sur les modèles de Fowler-Guggenheim et Hill-De Boer.

Les figures III.15 à III.18 regroupent les isothermes expérimentales d'adsorption du propane et propylène sur nos échantillons et les superposent aux isothermes du modèle de Sips.

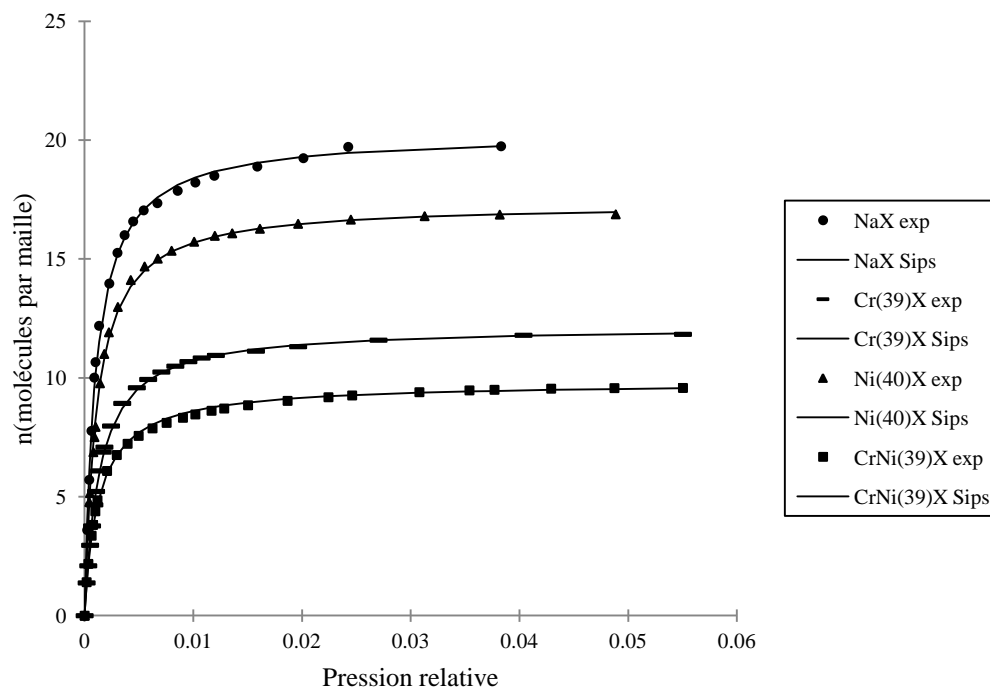


Figure III.15: Comparaison entre isothermes expérimentales (···) et modèle de Sips (—) pour le propane à 293K.

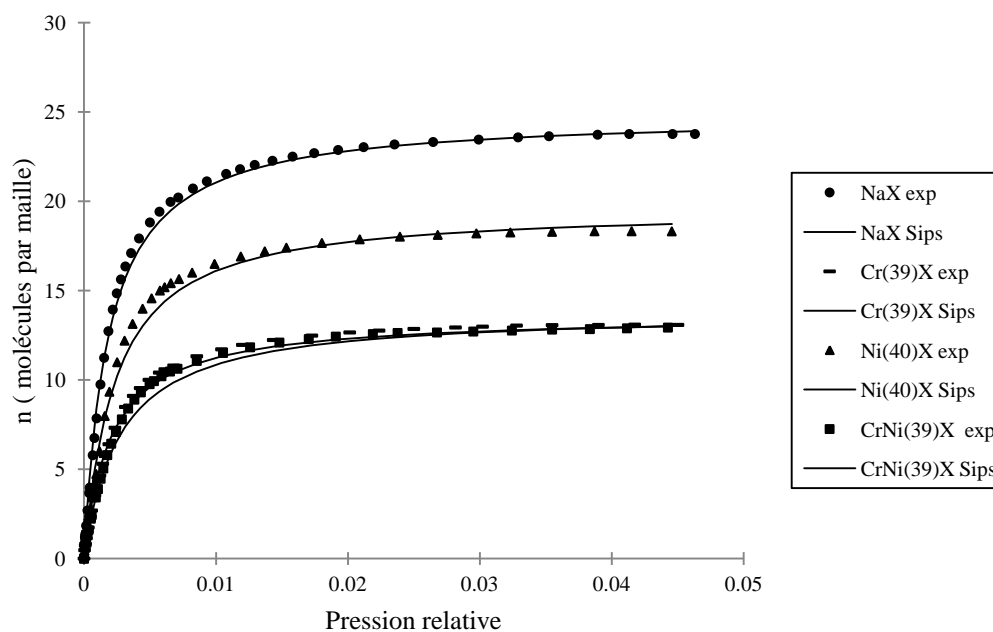


Figure III.16: Comparaison entre isothermes expérimentales (···) et modèle de Sips (—) pour le propane à 323K.

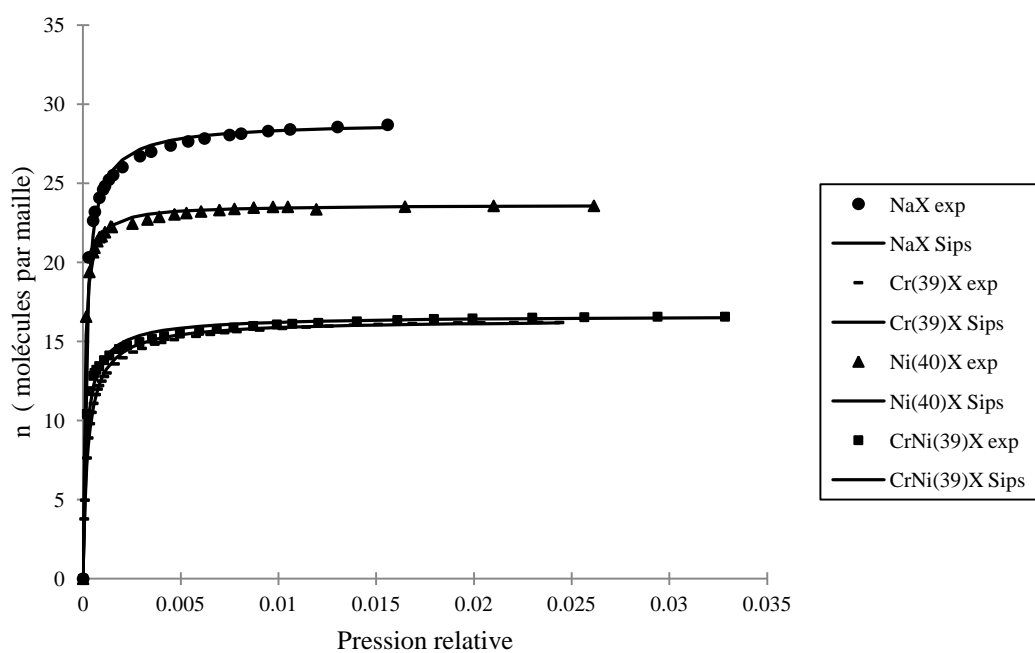


Figure III.17: Comparaison entre isothermes expérimentales (···) et model de Sips (—) pour le propylène à 293K.

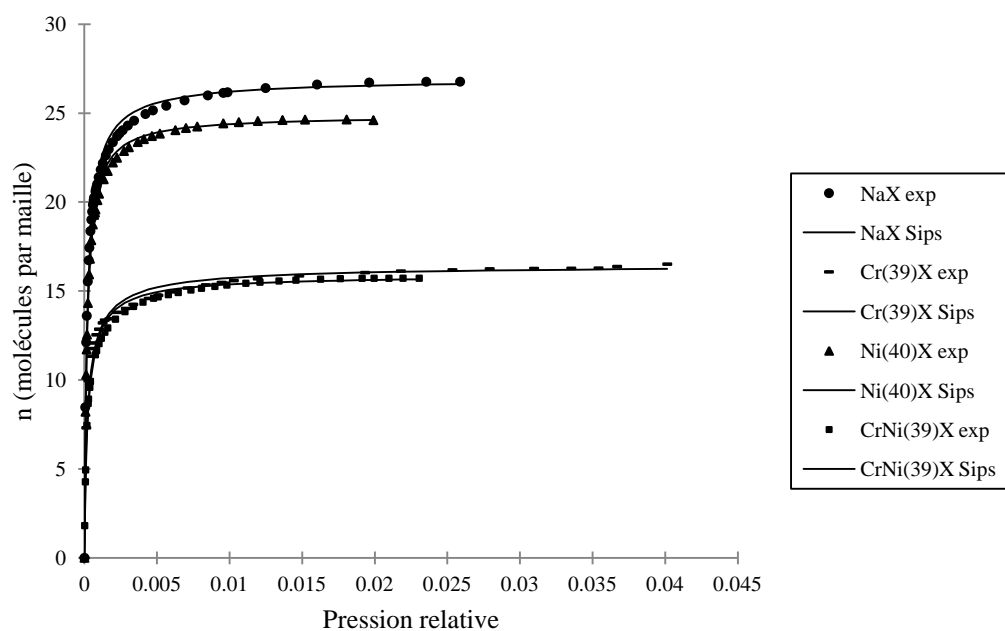


Figure III.18: Comparaison entre isothermes expérimentales (···) et model de Sips (—) pour le propylène à 323K.

L'ensemble des comparaisons (figures III.15 à III.18) montrent une bonne corrélation entre nos données expérimentales et le modèle de Sips. Cette convergence est prouvée par une faible valeur de l'erreur moyenne surtout pour l'adsorption du propylène.

III.7.6. Modèle de Toth

L'isotherme de Toth [34] est souvent utilisée pour la corrélation des données de l'équilibre de nombreux solides, tels que les zéolithes. Toth a modifié l'isotherme de Langmuir pour minimiser l'erreur entre les données expérimentales à l'équilibre d'adsorption et les valeurs prédites. C'est un modèle à trois paramètres généralement représenté sous la forme:

$$n = \frac{n_s KP}{[1 + (KP)^m]^{1/m}} \quad (\text{III.18})$$

Où:

P : pression d'équilibre;

n_s : capacité de la monocouche;

m : paramètre décrivant l'hétérogénéité énergétique de la surface adsorbante

K : est liée à la pente de la loi d'Henry.

Cette équation d'isotherme comprend trois paramètres ajustables qui ne peuvent pas être ajustés par régression linéaire. L'ajustement des paramètres K , m et n_s , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience. L'équation de Toth permet d'avoir une très bonne représentation des couples $C_3Hy-Cr(39)X$, $C_3Hy-Ni(40)X$ et $C_3Hy-CrNi(39)X$ (figure III.19 à III.24). Les valeurs des paramètres K , m et n_s sont, par ailleurs, rapportées dans le tableau III.12.

Tableau III.12: Paramètres du modèle de Toth.

Zéolithe	T(K)	n_S (molec par maille)	K (mbar ⁻¹)	$n_S * K(K_H)$	m	R ²	Erm%	adsorbant
NaX	293	24,11	0,026	0,627	1,255	0,999	2,9	
NaX	323	20,03	0,125	2,504	1,020	0,997	2,1	
Cr(39)X	293	13,47	0,023	0,309	1,228	1,000	4,7	
Cr(39)X	323	11,90	0,078	0,928	1,148	0,999	1,5	
Ni(40)X	293	18,40	0,019	0,349	1,580	0,999	4,3	C ₃ H ₈
Ni(40)X	323	17,12	0,094	1,609	1,140	0,999	1,1	
CrNi(39)X	293	13,22	0,021	0,277	1,282	0,999	5,9	
CrNi(39)X	323	9,996	0,123	1,229	0,836	0,999	0,9	
NaX	293	30,03	4,501	135,165	0,557	0,999	0,2	
NaX	323	27,80	0,771	21,433	0,632	1,000	0,4	
Cr(39)X	293	16,67	0,337	5,617	0,753	1,000	0,5	
Cr(39)X	323	17,08	2,891	49,378	0,525	0,993	1,1	
Ni(40)X	293	25,22	0,401	10,113	0,810	1,000	0,5	C ₃ H ₆
Ni(40)X	323	23,67	2,326	55,056	0,833	0,995	0,4	
CrNi(39)X	293	17,371	7,355	127,766	0,489	0,998	0,4	
CrNi(39)X	323	16,57	0,533	8,831	0,630	0,999	0,8	

Le coefficient de détermination et l'erreur relative moyenne ont été également calculés comme un indicateur d'ajustement des données expérimentales au modèle proposé. Sur la base des erreurs relatives moyennes qui ne dépassent pas 6% pour un coefficient de détermination de 0,99 (tableau III.12). L'équation de Toth permet d'avoir une bonne représentation de nos échantillons étudiés. Il semblerait ainsi que le modèle de Toth convient non seulement dans le cas de l'échange binaire mais aussi pour l'échange ternaire. Une bonne corrélation entre les isothermes expérimentales et celle du modèle de Toth a été trouvées dans le cas de l'adsorption de CO₂ sur les systèmes Cr(x)X, Ni(x)X et CrNi(x)X [6] et également pour l'adsorption de propane et propylène sur le charbon active [7].

L'équation de Toth fournit un meilleur ajustement des données d'adsorption comparativement à celle de Langmuir (le meilleur modèle jusqu'à présent).

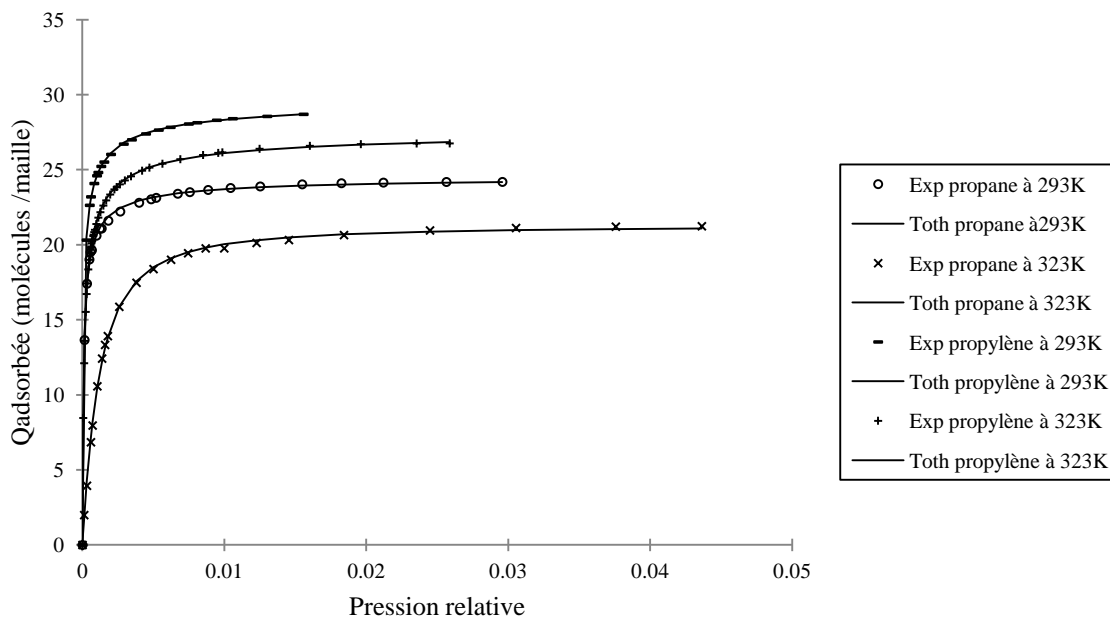


Figure III.19: Comparaison entre isothermes expérimentales (...) et modèle de Toth (—) pour la zéolithe NaX.

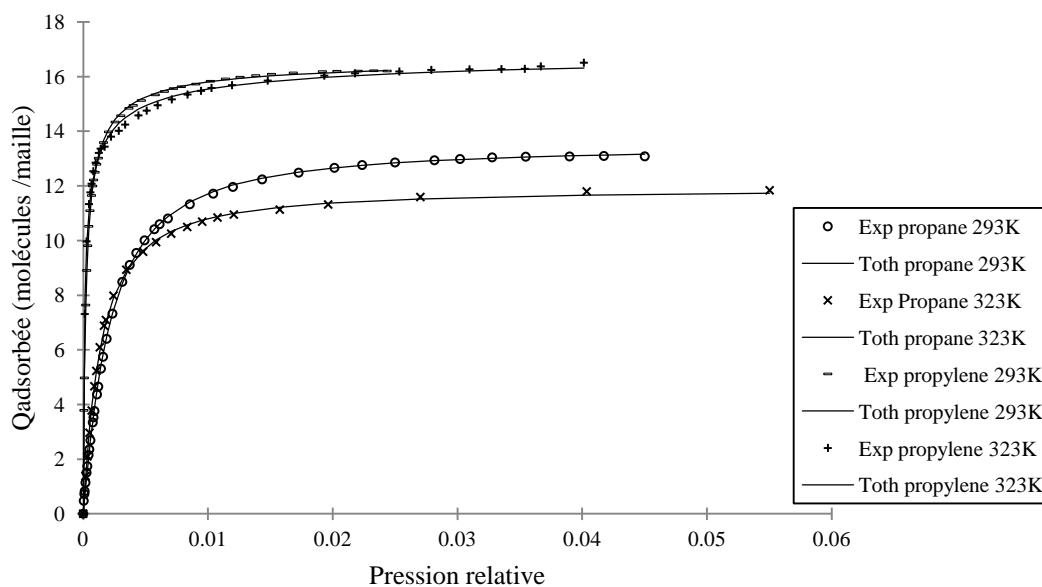


Figure III.20: Comparaison entre isothermes expérimentales (...) et modèle de Toth (—) pour la zéolithe Cr(39)X.

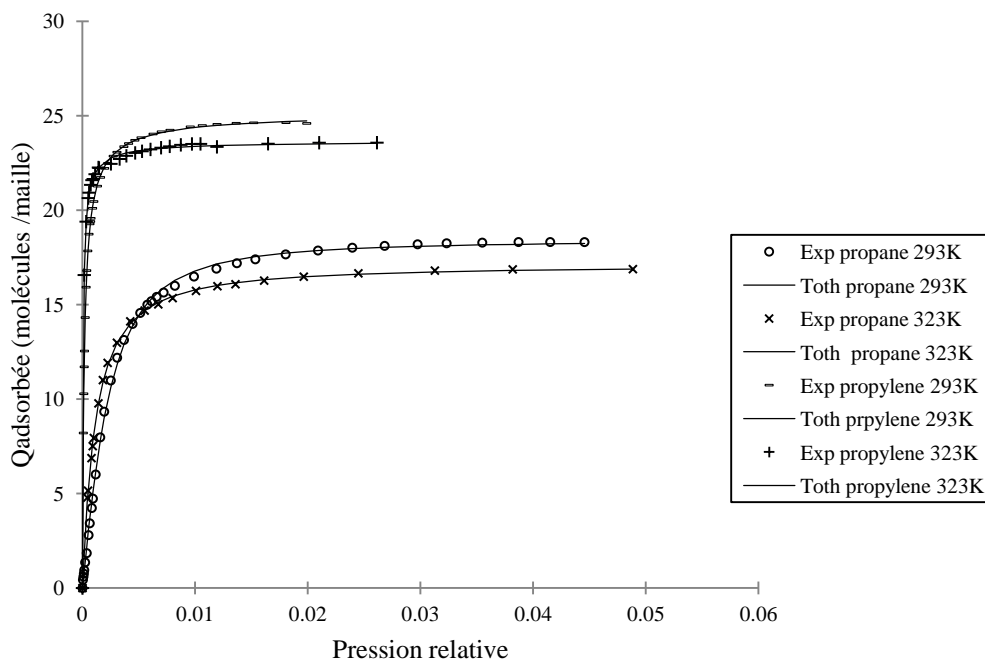


Figure III.21: Comparaison entre isothermes expérimentales (...) et modèle de Toth (—) pour la zéolithe Ni(40)X.

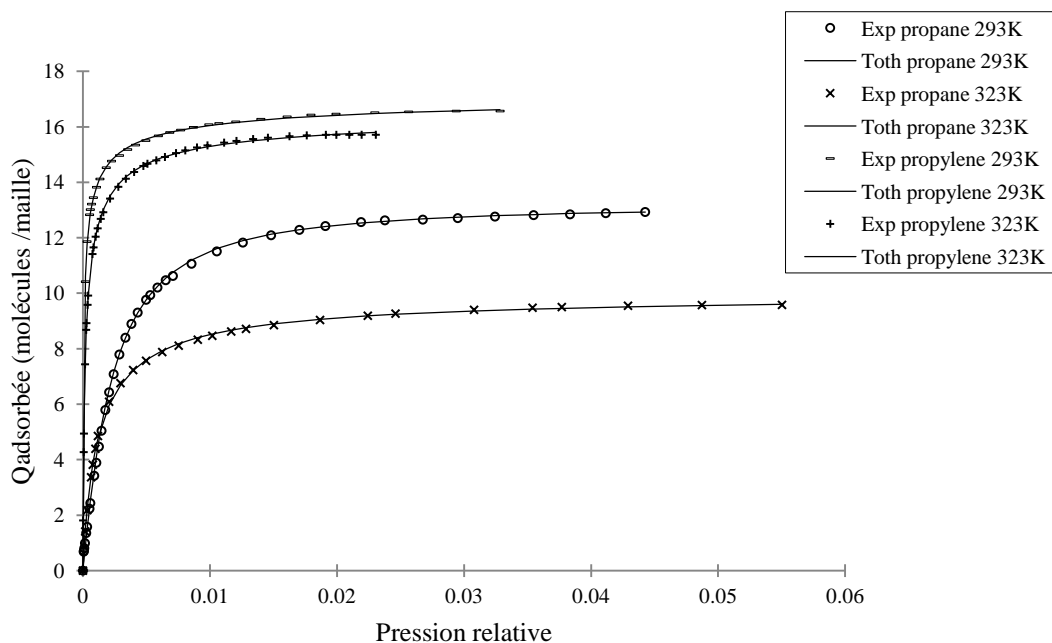


Figure III.22: Comparaison entre isothermes expérimentales (...) et modèle de Toth (—) pour la zéolithe CrNi(39)X.

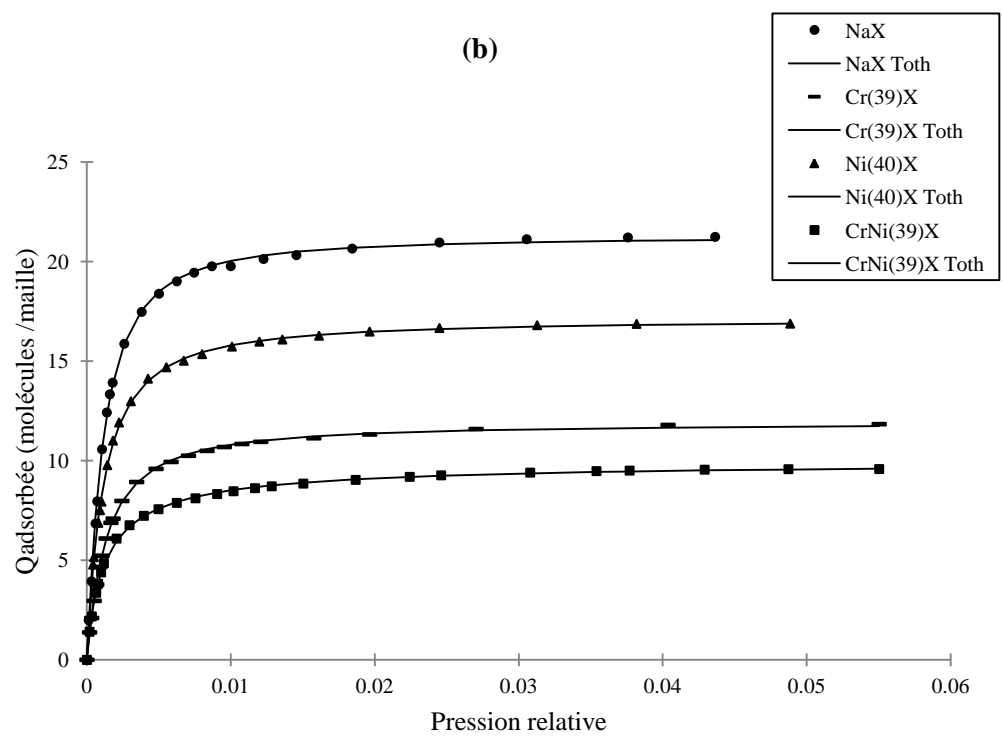
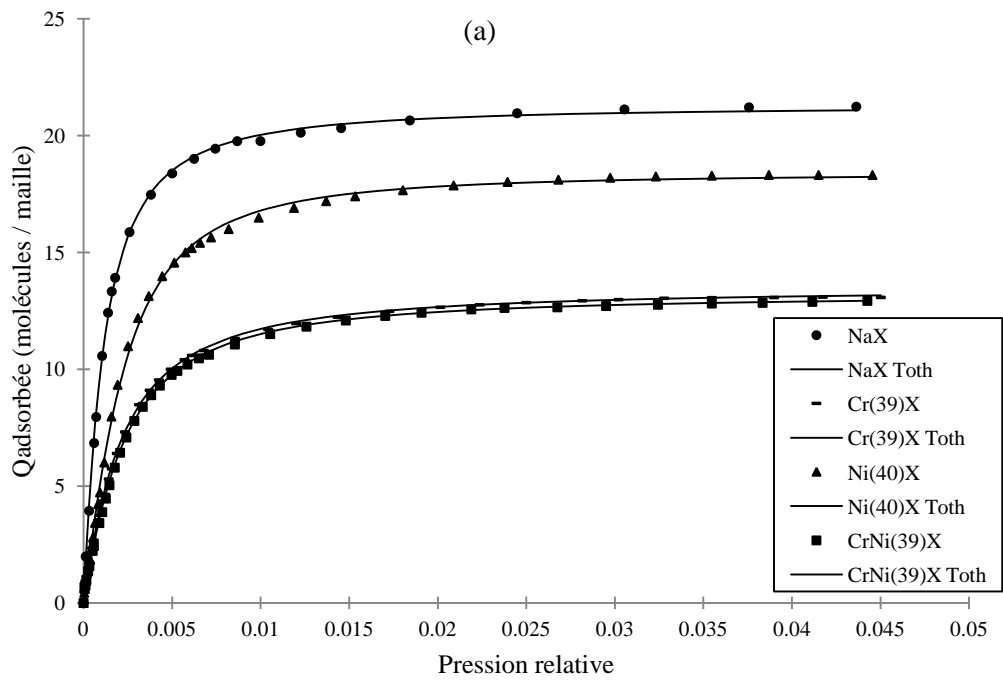


Figure III.23: Comparaison entre isothermes expérimentales (...) et modèle de Toth (—) pour le propane : (a) à 293K ; (b) à 323K

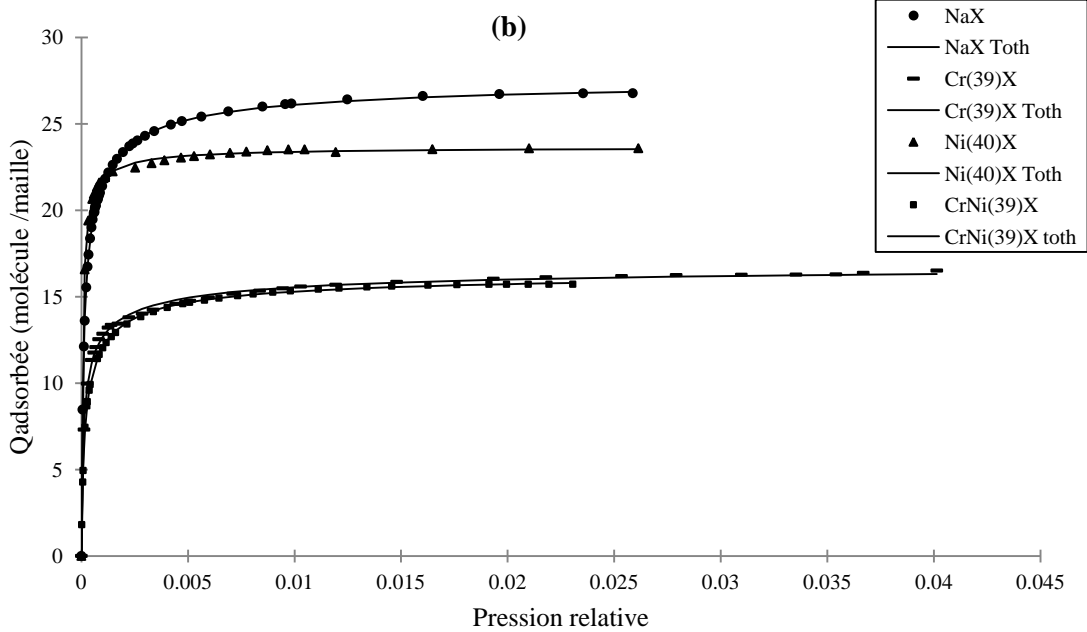
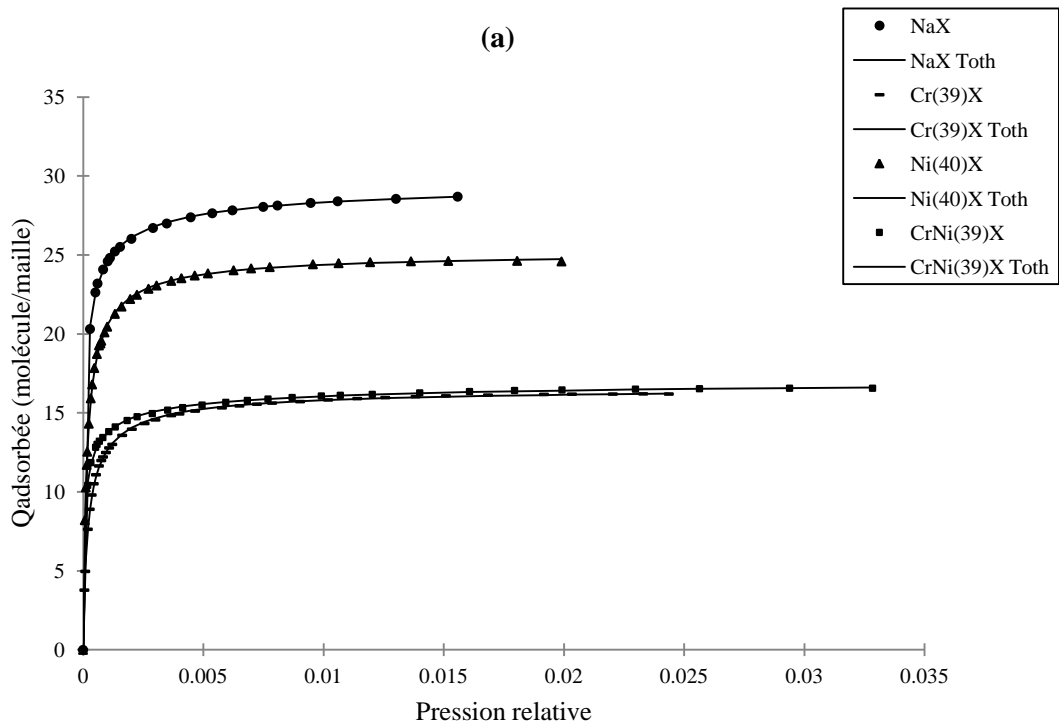


Figure III.23: Comparaison entre isothermes expérimentales (...) et modèle de Toth (—) pour le propylène : (a) à 293K ; (b) à 323K

En général, on peut observer, à partir du tableau III.12, que la capacité de la monocouche diminue avec l'augmentation de la température, cela indique qu'une basse température favorise l'adsorption du propane et du propylène. Ce comportement, confirme le caractère physique mise en jeu lors de l'adsorption de paraffines et d'oléfines. La même observation a été établie pour l'adsorption de CO₂ par les zéolithe NaX échangées [12].

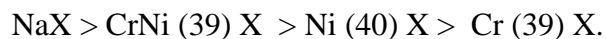
Le produit des paramètres de Toth, $n_S K$, constitue la pente de la loi d'Henry, k_H . Cette pente est directement liée à l'interaction d'un adsorbat avec la surface. Une valeur élevée de k_H indique une forte interaction adsorbat-adsorbant. D'après le tableau III.12, le produit $n_S K$ diminue avec l'augmentation de la température, quel que soit l'échantillon considéré. Cette évolution confirme à nouveau le caractère physique de l'adsorption de propane et propylène sur les zéolites X échangées. On constate aussi des valeurs de K_H élevés pour le propylène, indiquant une forte interaction pour les systèmes C₃H₆-M(x)X avec M=Cr³⁺ et/ou Ni²⁺. Les valeurs de K_H du propane sont nettement plus faible que celle du propylène, indiquant la faible interaction mis en jeu entre C₃H₈ et M(x)X.

Les figures III.25 et III.26 présentent les tracés de Van't Hoff pour l'adsorption de C₃H₈ et C₃H₆ sur NaX, Cr(39)X, Ni(40)X et CrNi(39)X, qui sont généralement utilisés comme critère de l'affinité d'adsorption.

D'après la figure III.25, l'ordre des affinités pour le propane jusqu'à 323 K, est :



Et l'ordre des affinités, figure III.26, pour le propylène est :



L'écart devient plus important avec l'augmentation de la température. Ce résultat est identique à celui obtenu à partir des chaleurs isostériques, calculées par l'équation de Clausius-Clapeyron.

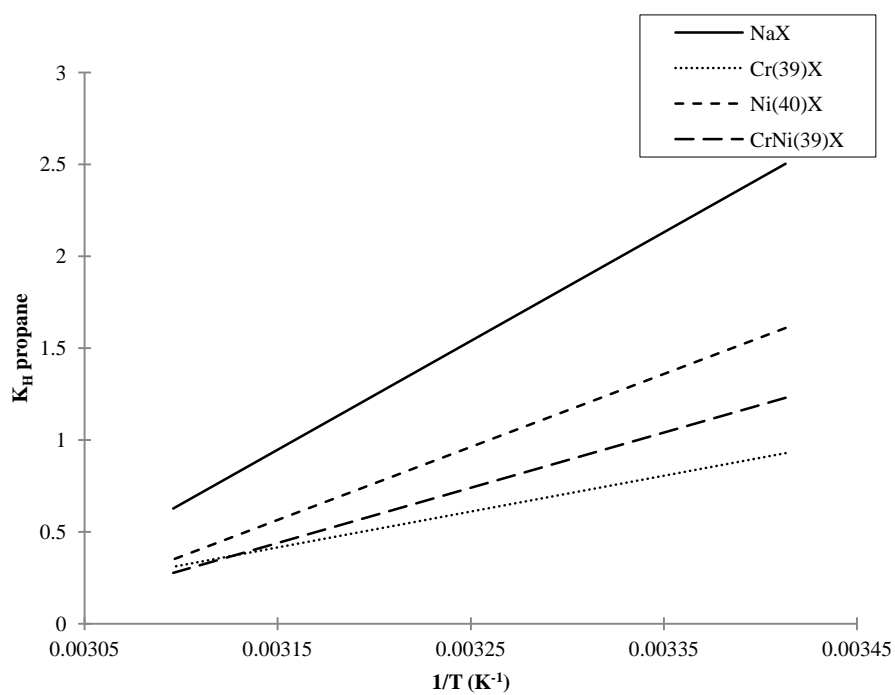


Figure III.25: Tracé de Van't Hoff pour l'adsorption du propane.

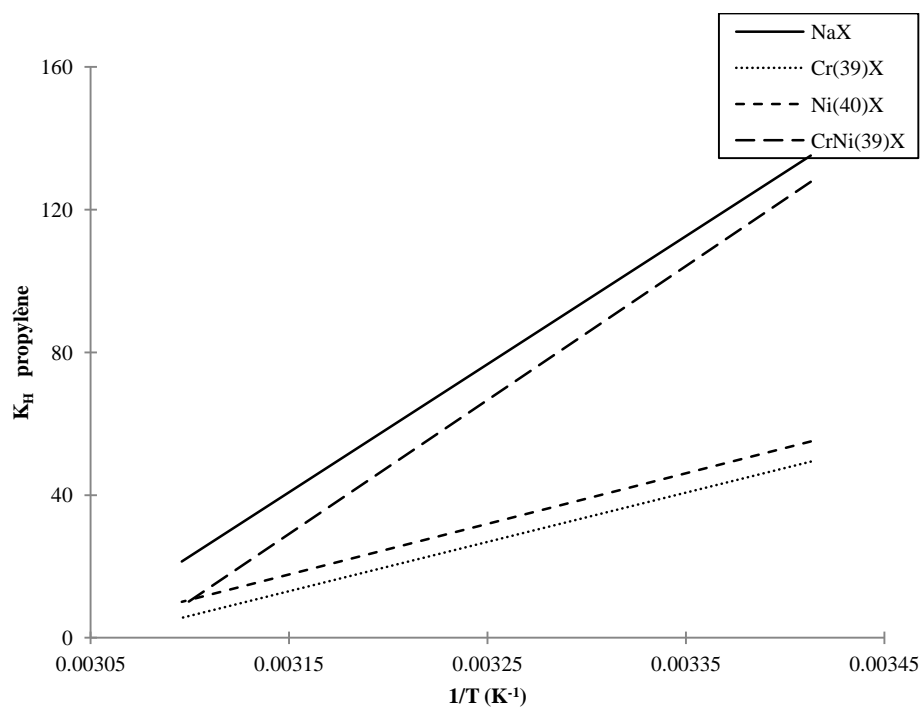


Figure III.26: Tracé de Van't Hoff pour l'adsorption de propylène.

III.8. CONCLUSION

Au terme de cette partie ayant trait à l'adsorption de C_3H_8 sur la zéolithe NaX ainsi que sur ses formes échangées par Cr^{3+} et/ou Ni^{2+} , nous avons mis en évidence un certain nombre de résultats. Les isothermes d'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 par NaX, Cr(39)X, Ni(40)X et CrNi(39)X sont de type I, indiquant que ces deux gaz s'adsorbent dans le volume microporeux des échantillons zéolithiques.

L'adsorption du propane et propylène est plus importante à basse température ce qui confirme le caractère physique des interactions mise en jeu lors de l'adsorption.

À la même température, le propylène s'adsorbe plus par rapport au propane. Cette différence peut s'expliquer du fait que les métaux de transitions Cr^{3+} et Ni^{2+} forment un complexe π avec la double liaison du propylène et interagissent avec le propane par des interactions faibles de types Van Der Waals. Cela conduit à une plus grande affinité en faveur du propylène. Les deux types d'interactions, π complexation et l'interaction de Van Der Waals, sont des interactions physiques.

La comparaison entre l'échange binaire et ternaire montre que la courbe d'adsorption relative à CrNi(39)X converge vers celle de Cr(39)X. Par conséquent, Cr(39)X et CrNi(39)X interagissent avec les hydrocarbures par les cations Cr^{3+} .

La diminution de la quantité adsorbée, lors du remplacement de Na^+ par les cations M^{n+} , pourrait être attribuée à une dépopulation des sites cationiques répartis au sein de la supercage, autrement dit à une diminution de la densité cationique de la cage α .

L'évolution de la chaleur isostérique (Qst) en fonction de la quantité de propane adsorbé présente un profil plat, témoignant des interactions non spécifiques de types électrostatiques entre C_3H_8 et les zéolithes $M^{n+}X$.

La chaleur isostérique en fonction de la quantité de propylène adsorbé sur la CrNi(39)X à un comportement intermédiaire entre celui de Cr(39)X et Ni(40)X. Ce dernier est du à une interaction spécifique entre le propylène et les ions Cr^{3+} . L'évolution de l'entropie différentielle molaire \overline{S}_a relative aux échantillons zéolithiques confirme le caractère hétérogène de CrNi(39)X- C_3H_6 . Ce résultat concorde et confirme celui trouvé de la chaleur isostérique. De ces considérations, il est raisonnable de supposer que les premières molécules adsorbées agissent sur les sites cationiques occupés par Cr^{3+} .

Différents modèles ont été utilisés afin de modéliser nos isothermes expérimentales tels que : Langmuir, Flower Guggenheim, Hill de Boer, Volmer, Sips et Toth. Parmi ceux les

plus représentatifs nous citerons le modèle de Langmuir (adsorption localisé en monocouche) qui donne une bonne corrélation.

Les isothermes sont bien représentées par le modèle de Sips. Ceci montre que la phase adsorbée, à faibles quantités, est localisée sur des centres d'adsorption, et qu'elle est due à des interactions adsorbat–adsorbat minoritaires, à caractère répulsif. A partir de ce modèle, nous avons accédé au paramètre A qui est considéré comme étant représentative de la force de l'interaction adsorbat–adsorbant. Au fur et à mesure que la température augmente, A diminue. Avec l'augmentation de la température, l'agitation thermique des molécules adsorbées augmente. La phase adsorbée aurait ainsi une plus grande propension à la mobilité à l'intérieur de la zéolithe, au détriment de l'interaction site–adsorbat.

L'équation de Toth a permis d'avoir un meilleur ajustement des données d'adsorption, comparativement à celle de Sips. Ce modèle convient non seulement dans le cas de l'échange binaire mais aussi pour l'échange ternaire. L'isotherme de Toth comprend trois paramètres ajustables qui ont été estimés par régression non linéaire.

Le produit des paramètres de Toth, $n_S K$, constitue la pente de la loi d'Henry, k_H , laquelle est directement liée à l'interaction d'un adsorbat avec la surface. L'évolution de la constante k_H confirme le caractère physique de l'adsorption.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.M. Barrer, B. Coughlan, *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., 233 (1968).
- [2] J. Cruchaudet, M.H. Simonot-Grange, A. Cointot, *Bull. Soc. Fr.*, 11, 2936 (1973).
- [3] N.N. Avgul, B.G. Aristov, A.V. Kiselev, L.Ya. Kurdyukova, *Russ. J. Phys. Chem.*, 42, 1424 (1968).
- [4] De Vaut, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 532 (1943).
- [5] A. Van Miltenburg, J. Gascon, W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Adsorption*, 14, 309 (2008).
- [6] S. Bendenia, I. Batonneau-Gener, J. D. Comparot, K. Marouf–Khelifa, H. Hammoudi, A. Khelifa, *Microporous Mesoporous Mater.*, 159, 111 (2012).
- [7] M. J. Truitt, S. S. Toporek, R. Rovira–Hernandez, K. Hatcher, J. L. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 11144 (2004).
- [8] B. Coughlan, S. Kilmartin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 71, 1809 (1975).
- [9] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, *Proceedings of the 13th International Zeolite Conference (13th I.Z.C)*, A. Galarneau, J. Vadrine et al. Ed., Montpellier (2001).
- [10] J.A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A.L. Myers, *Langmuir*, 12, 5888 (1996)
- [11] M. Fischer, J. R. B. Gomes, M. Froba, M. Jorge, *Langmuir*, 28, 8537 (2012).
- [12] S. Bendenia, *Thèse*, Mostaganem, (2011).
- [13] N. Lamia, L. Wolff, P. Leflaive, P.S. Gomes, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, *Sep. Sci. Technol.*, 42, 2539 (2007).
- [14] G. Aguilar-Armenta, M. E. Patino–Iglesias, *Langmuir*, 18, 7456 (2002).
- [15] C.A. Grande, F. Poplow, A.E. Rodrigues, *Sep. Sci. Technol.*, 45, 1252 (2010).
- [16] C.A. Grande, G. Gigola, A. E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 85 (2002).
- [17] N. Lamia, L. Wolff, P. Leflaive, D. Leinekugel–Le–Cocq, P.S. Gomes, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, *Sep. Sci. Technol.*, 43, 1124 (2008).
- [18] C.A. Grande, S. Cavenati, F.A. Da Silva, A.E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 7218 (2005).
- [19] J.W. Yoon, I.T. Jang, K.Y. Lee, Y.K. Hwang, J.S.B. Chang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 31, 220 (2010).
- [20] C.A. Grande, A.E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1686 (2001).
- [21] A. Khelifa, L. Benchehida, Z. Derriche, *J. Colloid Interface Sci.*, 278, 9 (2004).

- [22] S. Bendenia, K. Marouf–Khelifa, I. Batonneau–Gener, Z. Derriche, A. Khelifa, *Adsorption.*, 17, 361 (2011).
- [23] D.W. Breck, *Zeolite molecular sieves*, Wiley, New York, (1974).
- [24] D.W. Green, R.H. Perry, *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*, 8th ed.; Mc Graw-Hill: New York, (2007).
- [25] B. Coughlan, S. Kilmartin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 71, 1809 (1975).
- [26] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221 (1916).
- [27] R.H. Fowler, E.A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, (1965).
- [28] T.L. Hill, *J. Chem. Phys.*, 14, 1441 (1946).
- [29] J.H. De Boer, *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford University Press, Oxford, (1953).
- [30] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York, (1984).
- [31] R. Sips, *J. Chem. Phys.*, 16, 491 (1948).
- [32] H. Hamoudi, thèse, Mostaganem, (2012).
- [33] B. Coughlan, P.M. Larkin, *Proc. Roy. Irish Akad. Chem. Centenary Issue*, 77 B (1977).
- [34] J. Toth, *Acta. Sci. Hung.*, 69, 311 (1971).

CHAPITRE IV

SIMULATIONS MONTE CARLO DE L'ADSORPTION DE PROPANE ET PROPYLENE DANS LA ZEOLITHE NaX MODIFIEE

IV.1. INTRODUCTION

Les simulations moléculaires constituent une approche complémentaire aux approches : expérimentale, analytique et théorique, pour l'étude de systèmes physiques ou chimiques. En effet, dans de nombreux cas, la réalisation d'expériences et leur interprétation restent limitées par la complexité des phénomènes et le nombre de paramètres entrant en jeu. Les simulations numériques donnent accès à un certain nombre de grandeurs microscopiques mais aussi macroscopiques, grâce aux lois de la physique statistique.

Les méthodes de simulations sont de plus en plus utilisées en complément des approches expérimentales. Le développement de ces méthodologies nous a permis d'explorer des propriétés variées des zéolithes. Les propriétés d'adsorption des zéolithes ont été bien sûr étudiées, mais nous nous sommes aussi intéressés à leurs propriétés d'échange cationique.

Dans cette ordre d'idée, nous avons utilisé une méthode théorique, de simulation moléculaire de type Monte Carlo afin de reproduire nos isothermes expérimentales d'adsorption de propane et propylène sur les échantillons zéolithiques échangées par Cr^{3+} et /ou Ni^{2+} aux deux températures 293 et 323K.

IV.2. PRINCIPES FONDAMENTALE DE LA METHODE MONTE CARLO

IV.2.1. Mécanique statistique

En mécanique statistique [1], l'état thermodynamique macroscopique d'un système constitué de N particules peut être complètement décrit en spécifiant les positions et les quantités de mouvement de ses N constituants. Etant donné que chaque particule est définie par trois coordonnées de positions (x_i, y_i, z_i) et trois coordonnées de vitesse donc trois coordonnées de quantité de mouvement (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}), on définit alors pour le système un espace à $6N$ coordonnées appelé «espace des phases». Chaque point (X) de cet espace, constitue un micro état du système et correspondant à une configuration donnée, s'écrit sous la forme :

$$X = (x_1, y_1, z_1, px_1, py_1, pz_1, x_2, y_2, z_2, px_2, py_2, pz_2, \dots \dots) \quad (\text{IV.1})$$

Pour simplifier l'écriture, on pose :

$$r = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots \dots \dots)$$

$$p = (px_1, py_1, pz_1, px_2, py_2, pz_2, \dots \dots \dots) \quad (\text{IV.2})$$

Ce qui nous permet de noter X de la façon suivante :

$$X = (r, p) \quad (\text{IV.3})$$

Les micro-états ne sont pas tous générés d'une manière équivalente. Chaque état ou configuration possède une certaine probabilité d'existence liée à l'énergie totale (cinétique et potentielle) de cette configuration qui fait intervenir la constante de Boltzmann. L'expression de cette relation pour un état donnée dépend des conditions dans lesquelles se trouve le système.

IV.2.1.1. Constante de Boltzmann

A l'équilibre thermodynamique, l'état microscopique d'un système donné fluctue constamment vu que les particules sont en permanence en mouvement et en interaction. Il en résulte une perte importante d'information lors du passage de l'état microscopique à l'état macroscopique. La mécanique statistique profite du grand nombre de particules présentes dans le système pour compenser cela en définissant la probabilité d'occupation des états microscopiques i et en effectuant des moyennes sur les propriétés de ces états [2]. La fonction entropie statistique introduite par Boltzmann est alors exprimée de la façon suivante :

$$S(\{p_i\}) = -K_B \sum_i^M p_i \ln(p_i) \quad (\text{IV.4})$$

Où, k_B : est la constante de Boltzmann.

M : est le nombre d'états microscopiques i de probabilité P_i .

La constante de Boltzmann n'est autre que la constante des gaz parfaits R divisée par le nombre d'Avogadro. Elle peut s'interpréter comme le facteur de proportionnalité reliant la température d'un système à son énergie thermique.

IV.2.2. Moyenne statistique

Le formalisme de la physique statistique permet de relier les grandeurs accessibles à partir de ces micro-états et les grandeurs macroscopiques. Ainsi, la valeur d'une grandeur

observable « A » macroscopique, correspond à la valeur moyenne de cette observable sur l'ensemble des états microscopiques du système en prenant en compte la probabilité d'apparition de chaque micro-état $P(r, p)$. La valeur d'une grandeur observable « A » s'écrit sous la forme :

$$\langle A \rangle = \iint A(r, p) P(r, p) drdp \quad (IV.5)$$

Une solution analytique de cette équation est impossible même pour des systèmes de taille modeste (exemple pour 100 atomes, on a 100×3 coordonnées dans l'espace et 100×6 coordonnées dans l'espace des phases) vu qu'un domaine suffisamment important de l'espace des phases doit être exploré. Cependant, il est important de savoir que cet espace est constitué d'un grand nombre de régions pour lesquelles, il n'est pas nécessaire d'estimer la valeur de la grandeur A, car les configurations correspondantes ont des énergies très élevées et donc des probabilités d'existence très faibles. Elles ne contribuent donc que très peu dans le calcul de l'observable A. Par ailleurs leurs estimations nécessiteraient des temps de calculs exorbitants. Il est donc nécessaire de trouver un moyen qui nous permette de sonder uniquement les régions de l'espace des phases qui vont avoir une influence significative sur la valeur de A. La valeur moyenne recherchée de cette observable sera alors calculée en tenant compte uniquement des configurations qui ont une probabilité d'existence non négligeables. Nous utilisons pour cela la méthode des « moyennes d'ensemble » par la méthode Monte Carlo que nous avons utilisé dans ce travail.

Cette dernière méthode est tout à fait adaptée pour réaliser un tel échantillonnage de l'espace de phase en générant des configurations représentatives d'une façon pseudo-aléatoire. On définit alors la valeur de A à l'aide de l'équation IV.6 :

$$A = \langle A \rangle_{ensemble\ statistique} = \frac{1}{R} \sum_i^R A(\Gamma(R)) \quad (IV.6)$$

Où : $\Gamma(R)$ représente l'espace des phases ;

R correspond aux nombres de configurations sélectionnées dans l'ensemble statistique.

IV.2.3. Ensembles statistique

Un ensemble statistique est constitué d'un très grand nombre d'états microscopiques différents mais qui correspondent au même état thermodynamique macroscopique. Plusieurs types d'ensemble statistiques existent selon les conditions thermodynamiques considérées. La

probabilité d'existence des différents micro-états d'un système dépend de l'ensemble dans lequel on se place. Les ensembles les plus couramment utilisés sont: l'ensemble microcanonique (NVE), l'ensemble canonique (NVT) et l'ensemble grand canonique (μVT). Dans ce qui suit, nous développerons brièvement quelques ensembles et nous expliquerons celui choisi pour l'étude sur l'adsorption de propane et propylène dans la faujasite NaX échangée au chrome et/ou nickel.

IV.2.3.a. Ensemble Microcanonique (NVE)

L'ensemble microcanonique est un ensemble dans lequel le volume V , l'énergie E et le nombre de particules N du système sont fixés. Le système n'échange ni énergie ni matière avec l'extérieur, on parle alors de système isolé.

Dans ce système, le postulat fondamental de la mécanique statistique suppose qu'à l'équilibre, tous les états microscopiques représentatifs (Ω) ont la même probabilité d'apparition P_i :

$$P_i = \frac{1}{\Omega} \quad (\text{IV.7})$$

Ces probabilités « microcanonique » P_i constituent ce que l'on appelle la distribution microcanonique pour un système isolé à l'équilibre macroscopique. Dans cet ensemble, l'entropie s'écrit sous la forme:

$$S = K_B \ln \Omega \quad (\text{IV.8})$$

L'ensemble microcanonique est l'ensemble naturel des simulations de dynamique moléculaire, mais son utilisation pour réaliser des simulations de type Monte Carlo est délicate bien que possible [3].

IV.2.3.b. Ensemble Canonique (NVT)

L'ensemble canonique est un ensemble où le volume (V), le nombre de particules (N) et la température (T) sont fixés. C'est le cas d'un système fermé qui n'échange donc pas de matière avec l'extérieur, en équilibre avec un thermostat à la température T .

En appliquant le postulat fondamental de la mécanique statistique à l'ensemble (système et thermostat) qui constitue un système isolé, on obtient l'expression de la probabilité canonique $P_i(N, V, T)$ qui ne dépend que de l'énergie du système :

$$P_i(N, V, T) = \frac{e^{-E_i(N,V,T)/K_B T}}{Z(N,V,T)} \quad (\text{IV.9})$$

Où : $Z(N,V,T)$ est la fonction de partition canonique qui assure la normalisation de la distribution de probabilité. Elle correspond à une intégration sur tout l'espace des phases du facteur de Boltzmann, et s'écrit sous la forme :

$$Z(N, V, T) = \sum_i e^{-E_i(N,V,T)/K_B T} \quad (\text{IV.10})$$

L'ensemble canonique est l'ensemble naturel de la méthode Monte Carlo. Par contre, pour l'utiliser avec la dynamique moléculaire, il faut ajouter aux algorithmes courants l'utilisation explicite d'un « thermostat » qui permet de thermaliser le système. Ce thermostat modélise les échanges d'énergie cinétique du système avec l'extérieur en apportant ou retirant au système de l'énergie cinétique. Il existe plusieurs types de thermostats.

Cet ensemble est souvent employé pour déterminer l'équilibre thermodynamique des zéolithes à la fois en absence et en présence d'adsorbats [4–10], notamment pour déterminer la localisation et la distribution des cations dans les différents types de sites. Cependant, cet ensemble n'est pas adapté aux phénomènes d'adsorption où le nombre de molécules de l'adsorbat change.

IV.2.3.c. Ensemble Grand Canonique (μVT)

L'ensemble grand-canonique est l'ensemble dans lequel le système est en équilibre avec un réservoir de molécules de potentiel chimique donné. Les systèmes placés dans cet ensemble évoluent à température T , volume V et potentiel chimique μ_i de l'espèce i dans le réservoir fixés.

En appliquant le postulat fondamental de la mécanique statistique au système global isolé (système + réservoir), on montre là aussi que la probabilité d'existence d'un état microscopique, appelé « probabilité grand canonique » $P_i(\mu, V, T)$, dépend de l'énergie correspondante à cet état s'écrit sous la forme :

$$P_i(\mu, V, T) = \frac{e^{-(E_i - \mu N_i)/K_B T}}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (\text{IV.11})$$

Où ; $\Xi(\mu, V, T)$ est la fonction de partition Grand canonique qui assure la normalisation de la distribution de probabilité :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_i e^{-(E_i - \mu N_i)/K_B T} \quad (\text{IV.12})$$

Où ; la sommation s'effectue sur l'ensemble des états accessibles i du système avec le nombre de particules N_i et l'énergie E_i qui varient.

Cet ensemble est très utilisé pour les études de phénomènes d'adsorption pour lesquels une espèce est en équilibre entre une phase fluide et le volume poreux d'un adsorbant. L'utilisation de cet ensemble nécessite l'introduction de pas non physiques, comme l'insertion ou la destruction d'une molécule pour faire varier le nombre de molécules du système. Il est, de ce fait, naturellement utilisé en simulation Monte Carlo [11]. Cependant, il existe quelques études de dynamique moléculaire dans l'ensemble grand-canonique [12–14].

Au cours de ce travail, nous avons utilisé ce type d'ensembles dans les simulations de Monte Carlo pour calculer les isothermes et les enthalpies d'adsorption de propane et propylène dans la zéolithe NaX échangée aux cations chrome et/ou nickel. Il s'agit d'un ensemble de choix pour étudier l'adsorption à partir duquel nous pouvons accéder à la fois au nombre de molécules dans le système et à l'énergie d'interactions mise en jeu.

IV.3. SIMULATION MONTE CARLO (FORMALISME MATHEMATIQUE)

IV.3.1. Simulation Monte Carlo dans l'ensemble canonique algorithme de Métropolis

Le but de la méthode Monte Carlo est de rendre le calcul de l'équation IV.5 possible en générant aléatoirement les configurations représentatives du système. La valeur moyenne à l'équilibre de la grandeur A exprimée par l'équation IV.5 se réécrit de la façon suivante :

$$A = \int A(r) \left[\int P(r, p) dp \right] dr + \int A(p) \left[\int P(r, p) dr \right] dp \quad (\text{IV.13})$$

Où : (r, p) correspond à l'ensemble des positions et des quantités de mouvements des N particules du système ;

$P(r)$, $P(p)$ sont les fonctions de probabilité reliées respectivement aux énergies potentielles $K(\{p\})$ et cinétiques $U(\{r\})$, (l'énergie totale $E(\{r, p\}) = K(\{p\}) + U(\{r\})$).

En supposant que les dépendances en position et en quantité de mouvement sont séparables, l'équation IV.13 peut se réécrire de la façon suivante :

$$\langle A \rangle = \int A(r) P(r) dr + \int A(p) P(p) dp \quad (\text{IV.14})$$

De cette façon, le calcul de l'intégral à $6N$ -dimensions est réduit aux calculs de deux intégrales à $3N$ -dimensions. Pour des raisons de simplification, nous considérons dans ce qui suit une propriété qui ne dépend que des positions des constituants du système.

Malgré cette importante simplification, la convergence de l'équation IV.14 pour un système réel reste difficile en raison de sa taille. C'est l'utilisation de l'algorithme de Métropolis et al [15] qui va rendre un tel calcul possible. Le principe de cet algorithme est

qu'au lieu de sélectionner les configurations aléatoirement puis de les pondérer chacune par sa probabilité de Boltzmann, on ne choisit que les configurations qui ont les probabilités les plus significatives.

Pour construire cet ensemble d'états, on engendre une chaîne de Markov qui est une suite d'états dont chacun ne dépend que du précédent. On appelle π_{ij} la probabilité de passer de l'état i à l'état j , ou bien, π_{ij} est la probabilité que l'élément de la chaîne de Markov $n+1$ soit l'état j , l'élément n étant l'état i . L'ensemble des valeurs π_{ij} constitue les coefficients d'une matrice π de dimension $M \times M$ où M est le nombre d'états accessibles du système. Cette dernière est appelée « matrice de transition » et doit présenter les propriétés suivantes:

1– La matrice de transition doit être une matrice stochastique.

$$\sum_j \pi_{ij} = 1 \quad (\text{IV.15})$$

2– La chaîne de Markov est ergodique.

$$\sum_j P_i \pi_{ij} = \sum_j P_j \pi_{ij} \quad (\text{IV.16})$$

3– Elle doit respecter la condition de micro-réversibilité ou de bilan détaillé. A l'équilibre, le nombre moyen de déplacements acceptés à partir d'un état quelconque i vers n'importe quel état j est égal au nombre moyen de déplacements inverses.

$$\sum_j P_i \pi_{ij} = \sum_j P_j \pi_{ji} \quad (\text{IV.17})$$

La probabilité π_{ij} de passer de l'état i à l'état j est égale au produit de la probabilité α_{ij} de tenter ce passage par la probabilité P_{ij}^{acc} d'accepter cette tentative.

$$\pi_{ij} = \alpha_{ij} P_{ij}^{acc} \quad (\text{IV.18})$$

La matrice α , définie par les coefficients α_{ij} , est appelée matrice de base de la chaîne de Markov. Elle est choisie symétrique afin de ne pas favoriser un sens de déplacement. De ce fait, la condition de micro-réversibilité se réécrit :

$$P_i P_{ij}^{acc} = P_j P_{ji}^{acc} \quad (\text{IV.19})$$

Par la suite on définit la distribution de probabilité P_{ij}^{acc} indépendamment de la fonction de partition du système $Z(N, V, T)$ par :

$$\frac{P_{ij}^{acc}}{P_{ji}^{acc}} = \frac{P_j}{P_i} = \frac{e^{-U_j/K_B T}}{e^{-U_i/K_B T}} = e^{-(U_j - U_i)/K_B T} \quad (IV.20)$$

Il existe de nombreuses distributions qui satisfont cette condition. Le choix de Metropolis et al a été le suivant :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Si } P_j < P_i \quad P_{ij}^{acc} = \frac{P_j}{P_i} \text{ et } P_{ji} = 1 \quad \pi_{ij} = \frac{\alpha_{ij} P_j}{P_i} \text{ et } \pi_{ji} = \alpha_{ji} = \alpha_{ij} \\ \text{Si } P_j \geq P_i \quad P_{ij}^{acc} = \frac{P_i}{P_j} \text{ et } P_{ji} = 1 \quad \pi_{ji} = \frac{\alpha_{ji} P_i}{P_j} \text{ et } \pi_{ij} = \alpha_{ji} = \alpha_{ij} \end{array} \right\} (IV.21)$$

Ce choix de distribution respecte bien les propriétés requises de la matrice de transition π .

Dans la pratique, l'algorithme de Metropolis consiste à :

1- faire une tentative de passage de l'état i à l'état j (α_{ij}).

2- calculer la variation d'énergie ΔU_{ij} associée à cette transition :

Si $\Delta U_{ij} \leq 0$, on accepte toujours car $P_{ij}^{acc} = 1$

Si $\Delta U_{ij} > 0$, la tentative doit être acceptée avec la probabilité définie dans l'équation (IV.20).

IV.3.2. Simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand-canonique algorithme de Métropolis

L'algorithme de Metropolis peut être étendu à l'ensemble grand canonique en le modifiant pour engendrer des états de la chaîne de Markov qui conduisent à des fluctuations de l'énergie et du nombre de particules. La chaîne de Markov dans l'ensemble grand canonique est semblable à celle décrite pour l'ensemble canonique, mais deux nouvelles étapes sont ajoutées pour engendrer des états du système avec des nombres d'atomes différents. A chaque pas de simulation de Monte Carlo, un déplacement d'atome est tenté ainsi que la création d'un atome ou bien la destruction d'un atome déjà existant. La matrice de passage doit évidemment vérifier les propriétés générales qui ont été présentées dans le cadre de l'ensemble canonique. La condition de symétrie (équation IV.17) impose que la probabilité de créer une nouvelle particule soit identique à la probabilité d'éliminer une particule.

Supposons une tentative de passage d'un état i à N particules à un état j à $N + 1$ particules correspondant à une variation de l'énergie ΔU_{ij} du système. La probabilité d'accepter la nouvelle configuration est :

$$P_{ij}^{acc} = \min \left[1, \frac{zV}{N+1} e^{-(U_j - U_i)/K_B T} \right] \quad (IV.22)$$

Où; $z = \exp\left(\frac{\mu}{K_B T}\right) / \Lambda$, et Λ est la longueur d'onde thermique de De Broglie de la particule (atome ou molécule) considérée.

Pour une particule sphérique $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m K_B T}} L$ où ; m est la masse de la particule et h la constante de Planck.

IV.4. QUELQUES APPLICATIONS THERMODYNAMIQUES DES SIMULATIONS MONTE CARLO

IV.4.1. Isothermes d'adsorption

La méthode de choix pour étudier par simulation moléculaire les propriétés d'adsorption dans un matériau poreux rigide est la simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique (μ, V, T). Dans cet ensemble, le nombre de particules fluctue, on peut ainsi calculer le nombre de molécules adsorbées à l'équilibre thermodynamique. À une température donnée, la quantité de molécules adsorbée $\langle N \rangle$ dans un volume donné V est alors calculée en fonction du potentiel chimique μ . Chaque point de l'isotherme simulée correspond alors à une simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand-canonique (GCMC) pour une valeur donnée du potentiel chimique. Cependant, expérimentalement les isothermes d'adsorption sont mesurées en fonction de la pression extérieure de gaz. Ainsi, il est nécessaire d'établir la relation entre le potentiel chimique du gaz et sa pression de manière à pouvoir comparer les isothermes expérimentales et celles déterminées par simulation.

En phase gazeuse, le potentiel chimique μ d'un gaz pur est lié à l'activité a de ce gaz

$$a = \gamma P/P_0 \quad (\text{IV.23})$$

Où γ est le coefficient d'activité du gaz.

Pour un gaz parfait, ou pour un gaz réel dans le domaine de validité de l'approximation du gaz parfait, la relation entre le potentiel chimique et la pression s'écrit :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{IV.24})$$

Où P_0 représente la pression de référence, prise égale à la pression standard.

Dans le cas d'un mélange de gaz idéal, cette relation reste valable en remplaçant la pression du gaz par la pression partielle de chacun des gaz du mélange. Cependant, l'approximation du gaz parfait ne pouvant s'appliquer qu'à basse pression, on introduit la fugacité f telle que :

$$f = \gamma_i P_i \quad (\text{IV.25})$$

À basse pression, on approxime la fugacité à la pression ($\gamma = 1$ pour un gaz parfait). En effet, dans cette gamme de pression le potentiel chimique est linéaire en fonction du logarithme de la pression du gaz du réservoir, la phase vapeur du gaz se comporte alors comme un gaz parfait jusqu'à la pression de vapeur saturante. Or, lorsque l'on se place à une pression

supérieure à la pression de vapeur saturante le potentiel chimique que l'on impose correspond alors au potentiel chimique d'une phase liquide. La relation potentiel chimique – pression précédente n'est donc plus applicable. Il faut alors établir une nouvelle relation reliant les deux grandeurs. Il est possible d'établir cette relation à partir de l'évolution du volume molaire (V_m) avec la pression. En effet, ces deux grandeurs sont reliées par la thermodynamique via l'équation suivante :

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = V_m(P) \quad (\text{IV.26})$$

D'où ;

$$\mu(P) = \mu(P_{ref}) + \int_{P_{ref}}^P V_m(P)dP \quad (\text{IV.27})$$

IV.4.2. Chaleurs isostériques (Q_{st})

Au-delà de l'isotherme d'adsorption, la méthode Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique permet aussi de calculer la chaleur isostérique d'adsorption, Q_{st} , définie comme la chaleur libérée par le système au cours de l'adsorption de dN atomes. Elle correspond à l'opposé de l'enthalpie différentielle d'adsorption.

Lorsque l'équilibre thermodynamique du système est atteint, on peut calculer Q_{st} à partir des fluctuations du nombre de particules et de l'énergie interne du système [16] :

$$Q_{st} = K_B T - \frac{\partial\langle U \rangle}{\partial\langle N \rangle} \approx K_B T - \frac{\langle UN \rangle - \langle U \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (\text{IV.28})$$

IV.5. POTENTIEL D'INTERACTIONS MOLECULAIRE

Pour simuler un système donné, il ne suffit pas d'introduire les conditions initiales mais il faut aussi introduire des informations concernant les interactions entre les différentes particules suivant un potentiel d'interaction.

L'expression de l'énergie potentielle d'un système consiste en une combinaison d'équations classiques, représentant tous les types d'interactions pouvant exister entre les différents atomes de ce système. On divise en générale ces interactions en deux :

- ✓ interactions intremoléculaires,
- ✓ interactions intramoléculeaires.

IV.5.1. Interactions intermoléculaires

L'énergie d'interaction entre les molécules d'un système représenté classiquement peut être décomposée en quatre termes :

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{el}} + U_{\text{pol}} + U_{\text{disp}} + U_{\text{rép}} \quad (\text{IV.29})$$

- ✓ Le terme électrostatique U_{el} prend en compte les interactions entre charges ponctuelles, celle entre charges ponctuelles et multipôles permanents (dipôles, quadripôles).
- ✓ Le terme U_{pol} est appelé énergie de polarisation. Il correspond à la prise en compte de l'énergie qui résulte de l'interaction entre le champ E créé par le système et le nuage électronique des molécules déformé par ce champ E . Cette interaction est une interaction attractive et est en général appelée interaction de Keesom.
- ✓ Le terme U_{disp} correspond à l'interaction entre dipôles induits instantanés créés par la déformation instantanée (fluctuations) des nuages électroniques des molécules. Ce terme est attractif et correspond à l'interaction dite de London.
- ✓ Le dernier terme $U_{\text{rép}}$ permet de prendre en compte la répulsion entre les électrons de deux molécules lorsque leurs nuages électroniques sont trop proches.

Les termes de dispersion et de répulsion sont en général regroupés dans un seul terme dit «dispersion-répulsion ». Le terme de dispersion peut se décomposer sous la forme d'un terme d'interaction à deux corps, un terme à trois corps et ainsi de suite. Pour des raisons de temps de calcul, on ne calcule dans la simulation que des interactions à deux corps. Toutefois, les termes d'ordres supérieurs sont partiellement pris en compte de manière implicite dans l'ajustement des paramètres du potentiel à deux corps, ces paramètres étant ajustés pour reproduire les propriétés du système, on parle alors de potentiel effectif.

IV.5.1.1. Interactions électrostatiques

Afin de prendre en compte la polarité des liaisons, ou la présence d'ions, on modélise les interactions électrostatiques entre molécules, en plaçant des charges ponctuelles sur certains atomes, ou sur une liaison. Ces charges peuvent être issues de calculs ab initio ou ajustées sur certaines propriétés physiques des molécules comme le moment dipolaire dans la phase gaz, ou sur des propriétés thermodynamiques.

L'énergie d'interaction électrostatique s'écrit alors :

$$U_{\text{el}} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{IV.30})$$

Où: i et j sont des charges ponctuelles placées sur les molécules de la boîte;
 q_i et q_j les valeurs de ces charges;
 ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide;
 r_{ij} la distance entre i et j .

IV.5.1.2. Interactions de dispersion–répulsion

L'énergie de dispersion est due à l'interaction entre dipôles instantanés créés par la déformation des nuages électroniques des molécules. Ce terme peut s'écrire en première approximation sous la forme d'un terme en $(-C.r^{-6})$. Cette interaction est toujours attractive, le terme C est donc toujours positif.

Le terme répulsif est un terme à très courte portée, résultant de l'impossibilité pour les nuages électroniques des molécules de s'interpénétrer. Comme il est de très courte portée, la forme analytique utilisée pour le décrire n'a pas beaucoup d'importance, seule sa portée influe sur le résultat. Il existe plusieurs modèles pour prendre en compte cette répulsion.

Deux formes analytiques sont souvent utilisées : la forme la plus courante est celle qui modélise les interactions de répulsion sous la forme d'un terme en C'/r^{12} . La somme du terme attractif et du terme répulsif conduit alors au potentiel de Lennard-Jones [17] très utilisé en simulation :

$$U_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{IV.31})$$

- Le terme ϵ permet de contrôler la profondeur du puits, c'est-à-dire l'intensité de l'interaction.
- Le terme σ contrôle la position de la distance d'équilibre.

Toutefois, une autre forme analytique couramment utilisée pour modéliser les interactions répulsives est la fonction exponentielle. Le potentiel de dispersion–répulsion résultant est dit potentiel de Buckingham [18] et s'écrit sous la forme :

$$U_{Buck} = \alpha e^{-\frac{\beta}{r}} - \frac{\gamma}{r^6} \quad (\text{IV.32})$$

Dans ce cas, trois paramètres sont à ajuster pour reproduire les interactions expérimentales : α contrôle l'intensité de la répulsion, β sa portée et γ l'intensité des interactions de dispersion.

IV.5.2. Interactions intramoléculaires

Les degrés de liberté interne (vibration, rotation) d'une molécule peuvent être pris en compte, ce qui conduit à modéliser les interactions entre atomes de la molécule sous la forme de potentiels analytiques. Ces degrés de liberté peuvent avoir une influence importante sur certains phénomènes. Par exemple, dans le cas des matériaux poreux, il est connu que la flexibilité des molécules, mais aussi du matériau influe sur les propriétés diffusives de la molécule dans les pores du matériau. En revanche, si l'on s'intéresse seulement aux propriétés thermodynamiques des phénomènes d'adsorption, l'influence de cette flexibilité est en général relativement faible et il n'est pas nécessaire de les prendre en compte pour comprendre ces phénomènes dans le cas de zéolithes [19]. Le travail de M. Jofferey[11] rend compte de l'influence de la flexibilité de la charpente zéolithiques sur la localisation des cations, et sur les propriétés d'adsorption du matériau, spécialement dans le cas de zéolithes échangées avec certains cations bivalents.

Le potentiel que nous avons utilisé lors des simulations Monté Carlo pour reproduire les isothermes d'adsorption du propane et propylène sur la zéolithe NaX échangée par le chrome et/ou nickel est décrit dans la section suivante.

IV.6. METHODOLOGIE DE SIMULATION PAR LE LOGICIEL RASPA

Les isothermes d'adsorption ont été calculées via code de calcul RASPA2 développé par D.Dubbdam et al [20]. C'est un logiciel de simulation moléculaire basé sur les méthodes de Dynamique Moléculaire (DM) et Monté Carlo (MC), utilisé pour la simulation de la diffusion et d'adsorption des matériaux nanoporeux [21]. Le programme est rédigé en langage C++ sous le système d'exploitation Linux.

La procédure de modélisation des isothermes d'adsorption de propane et propylène sur la zéolithe 13X modifiée par le Chrome et/ou Nickel, a été réalisé en utilisant l'algorithme Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (GCMC) qui permet la création et la destruction des espèces adsorbées. Ces simulations consistent à évaluer le nombre moyen de molécules adsorbées dont le potentiel chimique est égal à celui des molécules de la phase gazeuse pour une température donnée en faisant varier la gamme des pressions d'adsorption. Les simulations ont été entreprise aux deux températures d'adsorption expérimentale 293 et 323K en faisant varier la gamme des pressions d'adsorption de 0 jusqu'à 100MPa, en utilisant la maille unitaire NaX de dimensions $25,099 \times 25,099 \times 25,099 \text{ \AA}^3$, pour un nombre de

pas Monte Carlo (MC) de 25000. Chaque pas MC peut correspondre à une translation, rotation, création ou annihilation d'une molécule de C_3H_8 et C_3H_6 jusqu'à une convergence de l'énergie totale et du nombre de molécules adsorbée pour une pression donnée.

Afin d'exécuter une simulation de Monte Carlo nous commencerons par introduire nos paramètres dans des fichiers input (ou fichier d'entrée), illustrée dans le tableau IV.1, les paramètres introduits sont assez minimales que possible et le fichier input fait appel à d'autres fichiers, qui complète les paramètres requis [22]. Les différents paramètres de la simulation des isothermes d'adsorption sont décrits dans le tableau IV.1.

Le tableau IV. 2 schématise, comme exemple, un fichier d'entrée de données type input pour la reproduction des isothermes d'adsorption. A titre d'illustration, nous représentons le phénomène d'adsorption de propylène sur la zéolithe CrNi(39)X à 293K.

Tableau IV.1: Les différents paramètres des fichiers input.

Paramètre	Signification
SimulationType	Introduit la méthode utilisée, dans notre travail la simulation Monté Carlo.
NumberOfCycles	Le nombre d'itérations utilisé lors de la simulation.
PrintEvery	La fréquence d'écriture des résultats.
Ensemble	L'ensemble de simulation utilisé.
Forcefield	fait renvoi au nom du dossier du potentiel d'interaction, ou sont introduite les différents paramètres d'interactions moléculaires.
FrameworkName	Fait renvoi au fichier CIF (Crystallographic Information File) de la structure utilisé, dans notre travail la NaX.
ExternalTemperature	Introduit la température d'adsorption.
ExternalPressure	Donne les valeurs des pressions d'adsorption.
Component	Peut être soit les cations de compensation et /ou bien les molécules adsorbées.
MoleculeDefinition	Fait renvoi au fichier décrivant la molécule.
ExtraFrameworkMolecule	Yes : pour les cations de compensation. No : pour les adsorbats
CreateNumberOfMolecules	Le nombre de molécules de cations introduit
ComputeNumberOfMoleculesHistogram	Pour affiche le nombre de molécules adsorbées.

Tableau IV.2: Exemple de fichier input pour la simulation des isothermes d'adsorption du propylène à 293K sur la zéolithe CrNi(39)X.

```

SimulationType           MonteCarlo
NumberOfCycles           25000
NumberOfInitializationCycles 10
RestartFile              no
PrintEvery               10
Ensemble                 GCMC
Forcefield                ZeoPot
ModifyOxgensConnectedToAluminium yes
Framework 0
FrameworkName NaX
RemoveAtomNumberCodeFromLabel yes
UnitCells 1 1 1
ExternalTemperature 293.0
ExternalPressure 0.0 100 250 500 1000 2500 5000 10000 25000 50000 100000
Component 0 MoleculeName           Na
             MoleculeDefinition      Cations
             TranslationProbability     1.0
             RandomTranslationProbability 1.0
             ExtraFrameworkMolecule  yes
             CreateNumberOfMolecules   55
Component 1 MoleculeName           Chrome
             MoleculeDefinition      Cations
             TranslationProbability     1.0
             RandomTranslationProbability 1.0
             ExtraFrameworkMolecule  yes
             CreateNumberOfMolecules   6
Component 2 MoleculeName           Ni
             MoleculeDefinition      Cations
             TranslationProbability     1.0
             RandomTranslationProbability 1.0
             ExtraFrameworkMolecule  yes
             CreateNumberOfMolecules   7
Component 3 MoleculeName           propene
             MoleculeDefinition      TraPPE
             BlockPockets              yes
             BlockPocketsFilename      FAU NaX
             TranslationProbability     1.0
             ReinsertionProbability     1.0
             SwapProbability            1.0
             ExtraFrameworkMolecule  no
             CreateNumberOfMolecules   1
ComputePressure          yes
WritePressureEvery      10
ComputeNumberOfMoleculesHistogram yes
WriteNumberOfMoleculesHistogramEvery 10
NumberOfMoleculesHistogramSize 30
NumberOfMoleculesRange 90
Movies                  yes
ComputeMolecularPropreties yes

```

Le nombre de molécules de cations introduit dans les fichiers d'entrée de simulation MC suit le tableau (§.tableau II.1) qui détermine les nombres de cations pour chaque matériau échangé. Sachant que le nombre total de cations de compensation de la zéolithe NaX est de 87 molécules par maille, et puisque les cations introduits sont chargés différemment, dans notre exemple CrNi(39)X, le cation Cr^{3+} remplace trois sodium et Ni^{2+} est contre deux cations sodium.

La modélisation de zéolithes contenant des cations bivalents et/ou trivalents a nécessité le développement de champs de force et de potentiel. Comme conditions limites, la sommation d'Ewald a été utilisée pour calculer les interactions électrostatiques, et l'interaction de van der Waals a été estimée en utilisant un rayon de coupure de 12 Å. Pour la construction du potentiel d'interactions moléculaires, on a pris en considération seulement les interactions entre les cations de compensations, les deux adsorbats (propane et propylène) et la molécule de zéolithe. Le propane et propylène sont décrits en mode « united model atoms » où chaque groupement CH_3 , CH_2 et CH sont traités comme un seul centre d'interaction. Ces atomes sont décrits par un potentiel harmonique en définissant les longueurs et angles de liaison [23-26].

Les interactions adsorbat-adsorbat, adsorbat-zéolithe et adsorbat-cations de compensations sont développée par le potentiel de Lennard Jones [17]. Les interactions entre le propane et la structure zéolithique sont prédominées par les forces entre le pseudo atomes de l'adsorbat et les atomes d'oxygène de la zéolithe. Les interactions entre le propylène et la zéolithe sont décrit entre les atomes de carbone hybridés sp^2 et les atomes d'oxygène de la structure zéolithique. La contribution des atomes de silicium et d'aluminium sont aussi prises en considérations dans les interactions adsorbat –zéolithe malgré que leurs faible polarisabilité par rapport à celle de l'oxygène.

Le potentiel de Lennard Jones (LJ) est exprimé par l'équation suivante :

$$U(LJ) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] & \text{pour } (r_{ij} \leq r_{cut}) \\ 0 & \text{pour } (r_{ij} > r_{cut}) \end{cases} \quad (IV.33)$$

Les interactions croisées à l'exception de celles des cations compensateurs est données par la formule de Lorentz Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (\text{IV.34})$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \quad (\text{IV.35})$$

Dans ce travail, les paramètres de potentiel ont été inspirés de plusieurs travaux antérieurs [27-30] dans le but de bien reproduire les isothermes expérimentales. Le potentiel utilisé s'écrit sous la forme :

$$U^{\text{intermoléculaire}} = U(LJ) + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{IV.36})$$

Les différents paramètres du potentiel LJ construit et les charges des différents atomes sont regroupés dans les tableaux (IV.3) et (IV.4) suivants :

Tableau IV.3: Paramètre du potentiel LJ utilisé.

Paramètres	Interaction	O	Al	Si	Na	Cr	Ni	CH ₃ Sp ³	CH ₂ Sp ³	CH ₂ Sp ²	CH Sp ²
ε/K_B (K)	CH ₃	72,12	129,8	129,80	115,91	28,55	28,55	108,00	77,77	95,81	71,25
σ (Å)	Sp ³	3,40	3,83	3,78	1,88	3,23	3,24	3,76	3,86	3,72	3,73
ε/K_B (K)	CH ₂	51,93	93,46	93,46	83,46	20,56	20,56	77,77	56,00	68,99	51,30
σ (Å)	Sp ³	3,50	3,93	3,88	1,98	3,33	3,24	3,86	3,96	3,82	3,84
ε/K_B (K)	CH ₂	63,98	115,15	115,15	102,83	25,33	25,33	95,81	68,99	85,00	63,21
σ (Å)	Sp ²	3,33	3,79	3,74	1,84	3,19	3,10	3,72	3,82	3,68	3,70
ε/K_B (K)	CH	47,57	85,63	85,63	76,46	18,83	18,83	71,25	51,30	63,21	47,00
σ (Å)	Sp ²	3,38	3,82	3,77	1,86	3,21	3,13	3,74	3,84	3,70	3,73
ε/K_B (K)	Na	77,40	139,3	139,30	124,4	19,06	19,06	115,91	83,46	102,83	76,46
σ (Å)		1,52	1,95	1,90	2,16	2,86	2,79	1,88	1,98	1,84	1,86
ε/K_B (K)	Cr	19,06	34,31	34,31	30,64	7,55	7,55	28,55	20,56	25,33	18,83
σ (Å)		2,86	3,30	3,25	1,35	2,69	2,61	3,23	3,33	3,19	3,21
ε/K_B (K)	Ni	19,06	34,31	34,31	30,64	7,55	7,55	28,55	20,56	25,33	18,83
σ (Å)		2,79	3,22	3,16	1,26	2,61	2,52	3,14	3,24	3,10	3,13

Tableau IV.4: Les charges atomiques introduites.

Atome	O _{Al}	O _{Si}	Na	Si	Al	Cr	Ni
Charge « q (e) »	-1,20	-0,853	+1,00	+2,05	+1,75	+3,00	+2,00

IV.7. ISOTHERMES D'ADSORPTION DES ZEOLITHES M(x)X CALCULEES PAR MONTE CARLO

Les isothermes d'adsorption, reproduites par la méthode de Monté Carlo, de C_3H_8 et C_3H_6 sur les zéolithes NaX, Cr(39)X, Ni(40)X et CrNi(39)X sont représentées en coordonnées n (quantité adsorbée) = f (pression relative), sur les figures IV.1 à IV.7. Les isothermes ont été obtenues aux deux températures 293 et 323K, la gamme de pressions explorée variant de 0 à 400 mbar, sachant que les pressions de vapeur saturantes du propane est de 8,25 et 17,081 bar aux températures 293 et 323K respectivement. Pour le propylène les valeurs de pressions de vapeur saturantes sont données 10,14 et 20,602 bar aux températures 293 et 323K respectivement. Les échantillons étudiés ont été choisis sur la base d'un taux d'échange presque identique.

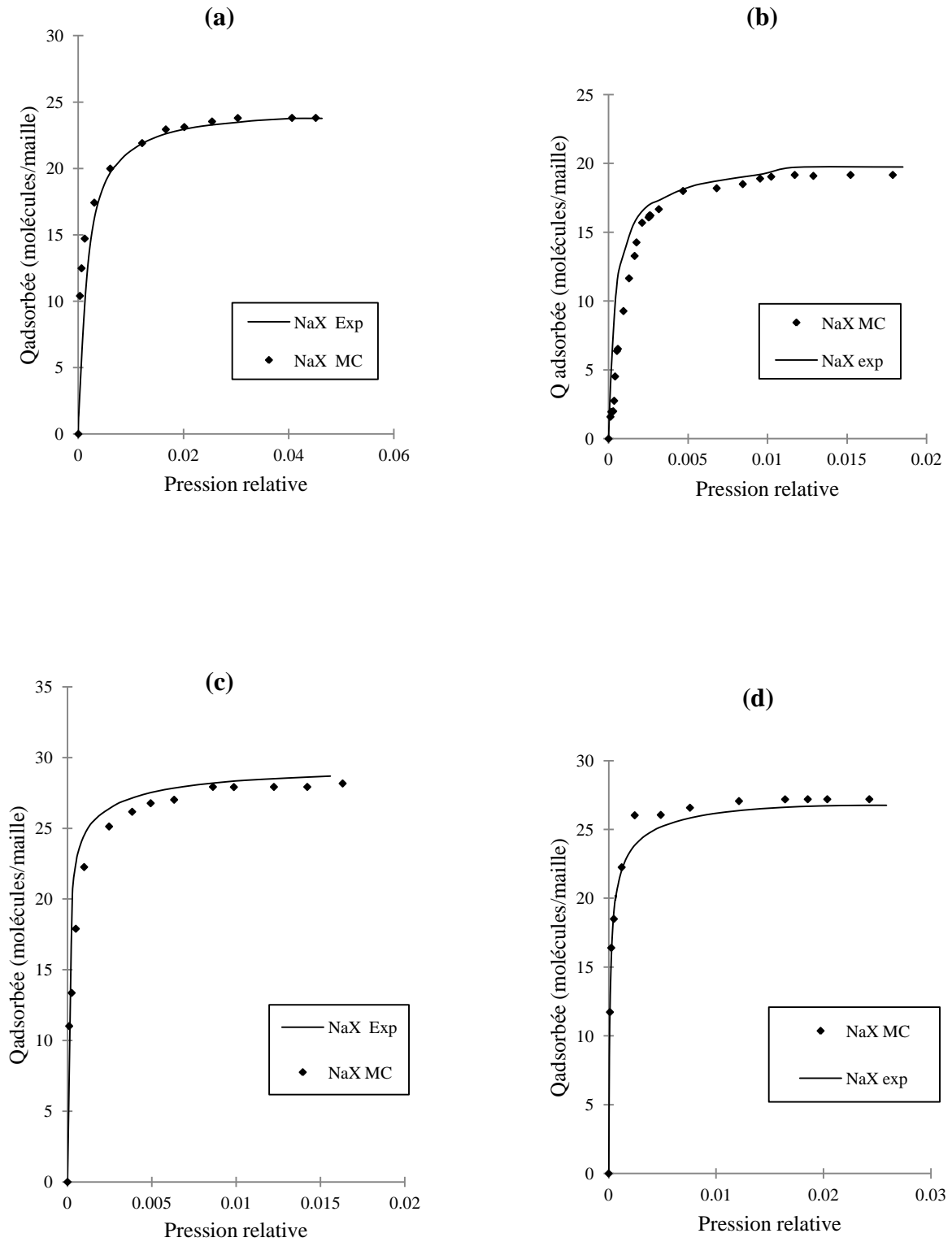


Figure IV.1: Comparaison entre isotherme expérimental et simulé par MC:
 (a) NaX /C₃H₈ à 293K; (b) NaX /C₃H₈ à 323; (c) NaX /C₃H₆ à 293K
 et (d) NaX /C₃H₆ à 323K.

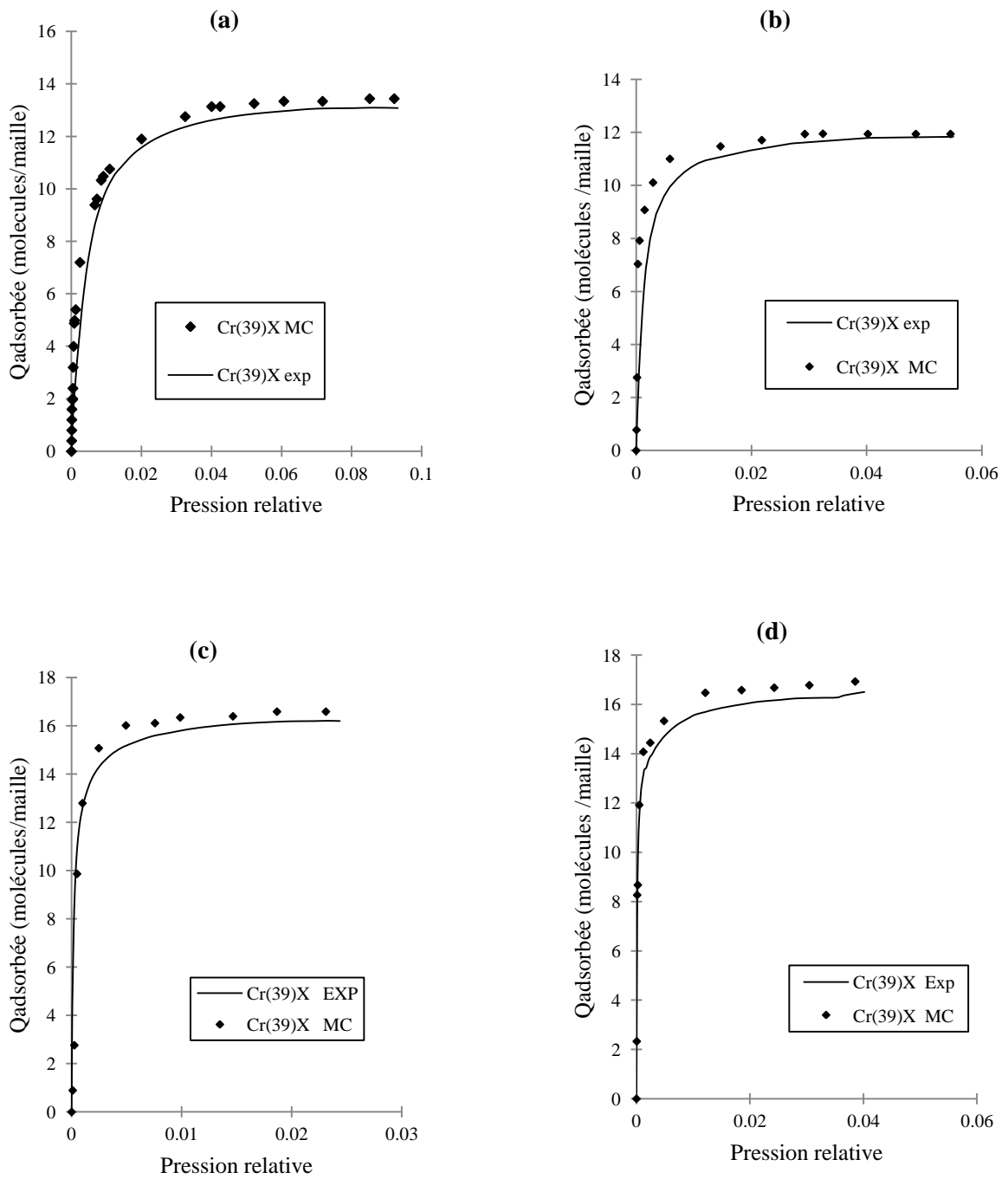


Figure IV.2: Comparaison entre isotherme expérimental et simulé par MC :
(a) Cr(39)X / C₃H₈ à 293K; (b) Cr(39)X / C₃H₈ à 323K; (c) Cr(39)X / C₃H₆ à 293K
et (d) Cr(39)X / C₃H₆ à 323K.

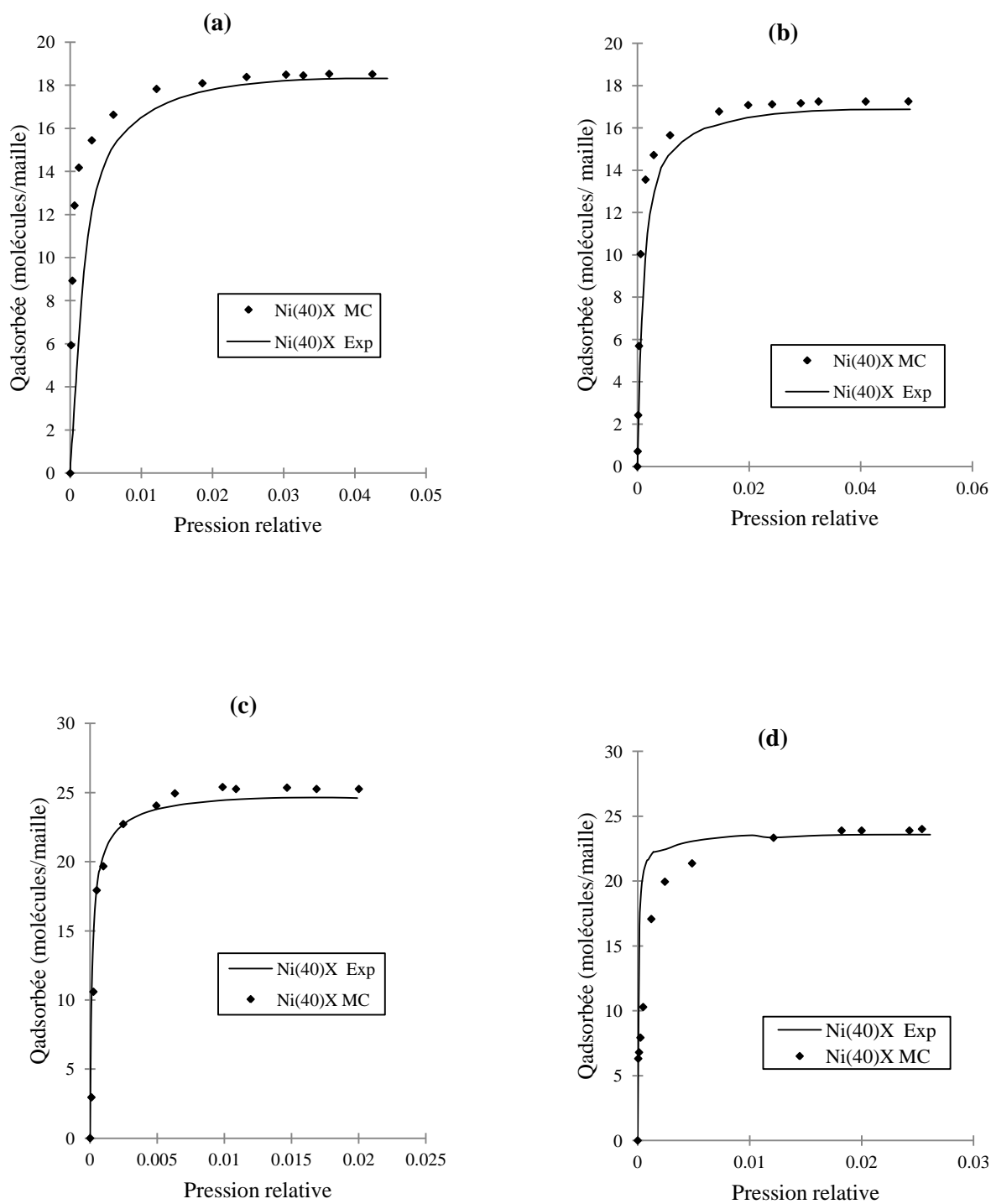


Figure IV.3: Comparaison entre isotherme expérimental et simulé par MC:
(a) Ni(40)X / C₃H₈ à 293K; (b) Ni(40)X / C₃H₈ à 323K; (c) Ni(40)X / C₃H₆ à 293K
et (d) Ni(40)X / C₃H₆ à 323K.

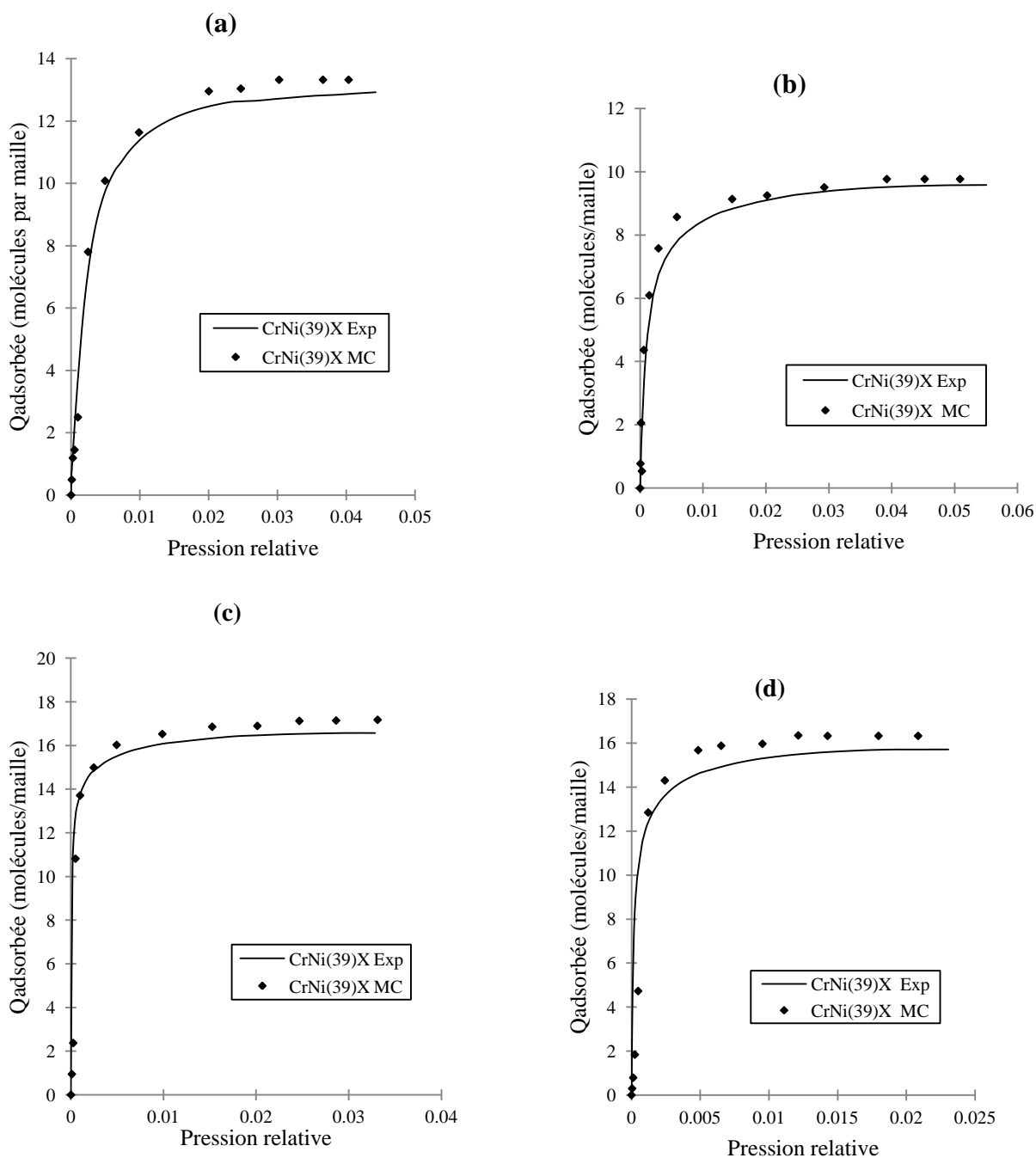


Figure IV.4: Comparaison entre isotherme expérimental et simulé par MC:
 (a) CrNi(39)X /C₃H₈ à 293K; (b) CrNi(39)X /C₃H₈ à 323K; (c) CrNi(39)X /C₃H₆ à 293K et (d) CrNi(39)X /C₃H₆ à 323K.

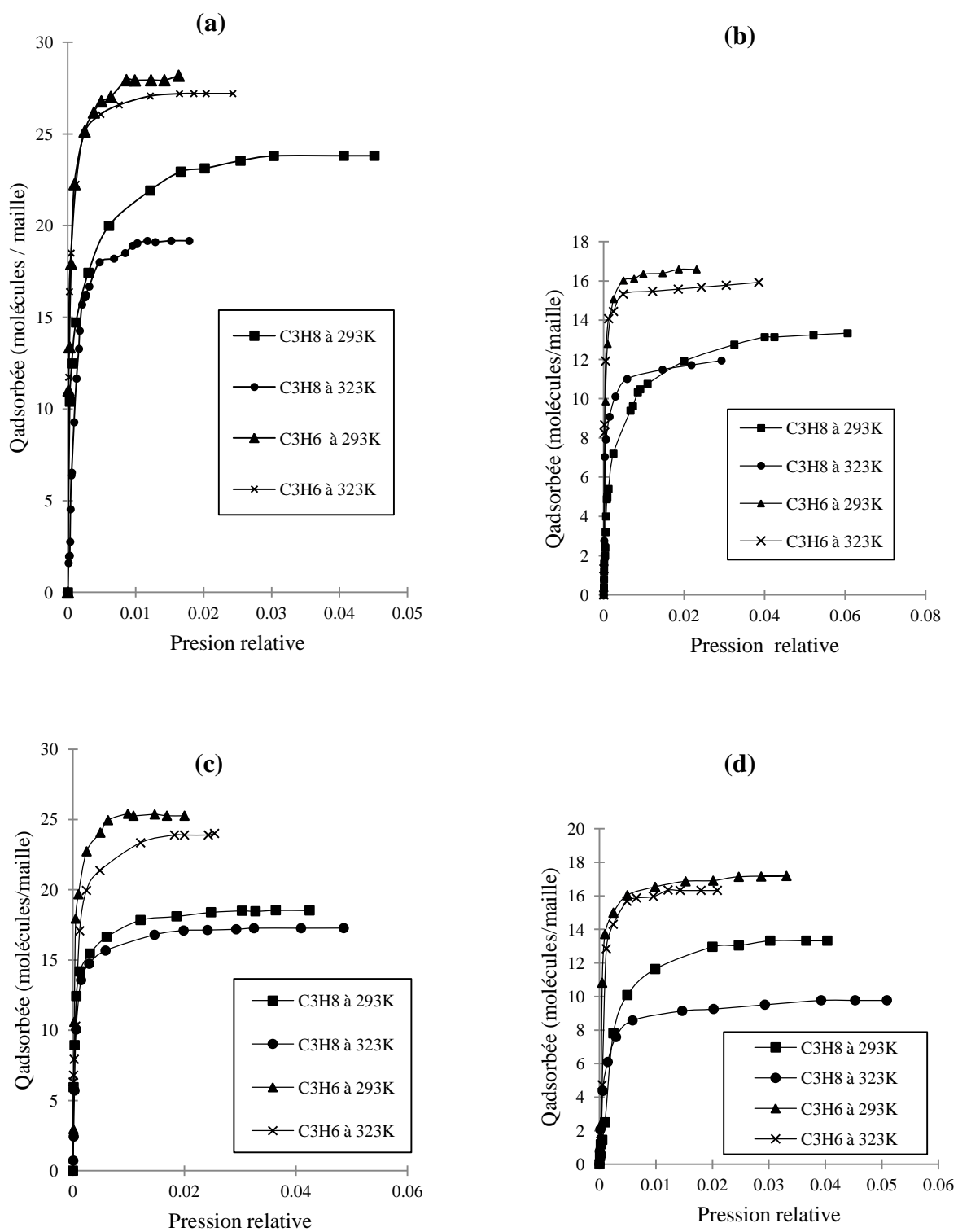


Figure IV.5: Comparaison des isothermes simulées par Monté Carlo des deux adsorbats au deux températures: (a) NaX; (b) Cr(39)X; (c) Ni(40)X et (d) CrNi(39)X.

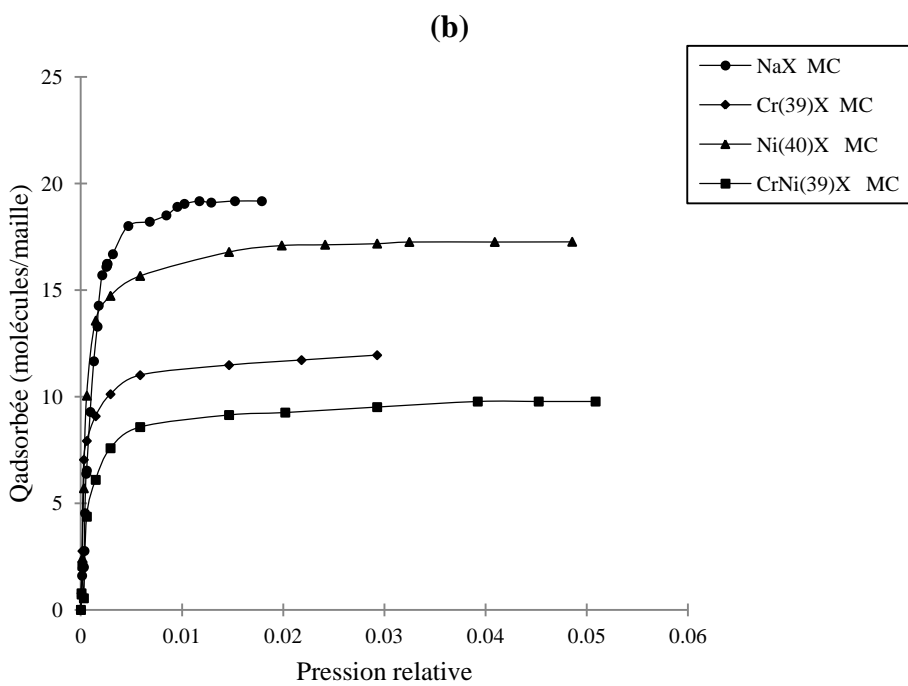
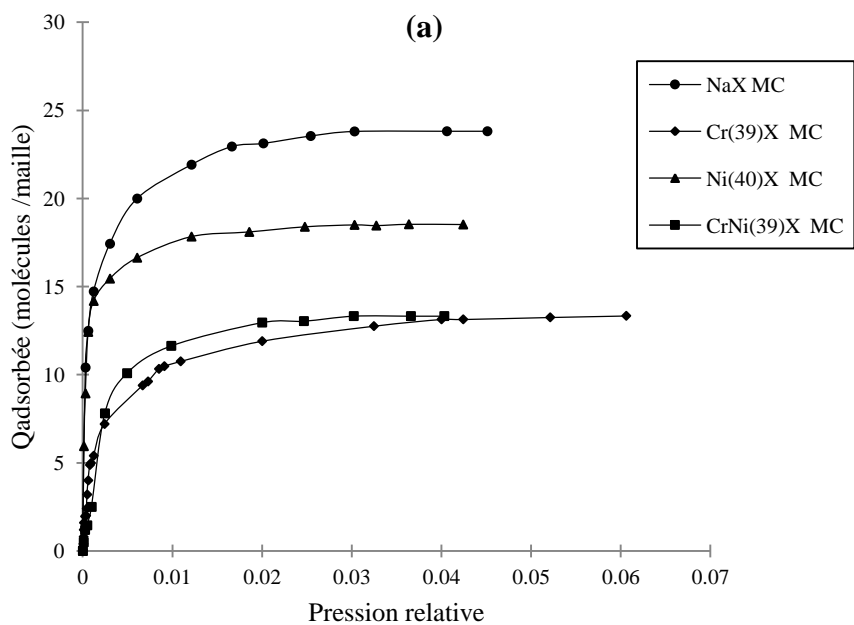


Figure IV.6: Comparaison des isothermes simulées par MC entre l'échange binaire et ternaire pour: (a) propane à 293K ; (b) propane à 323K.

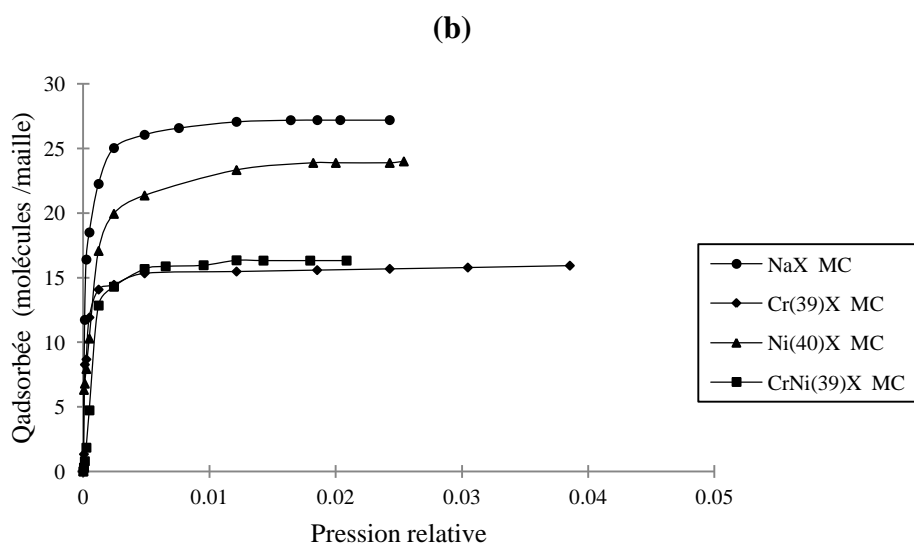
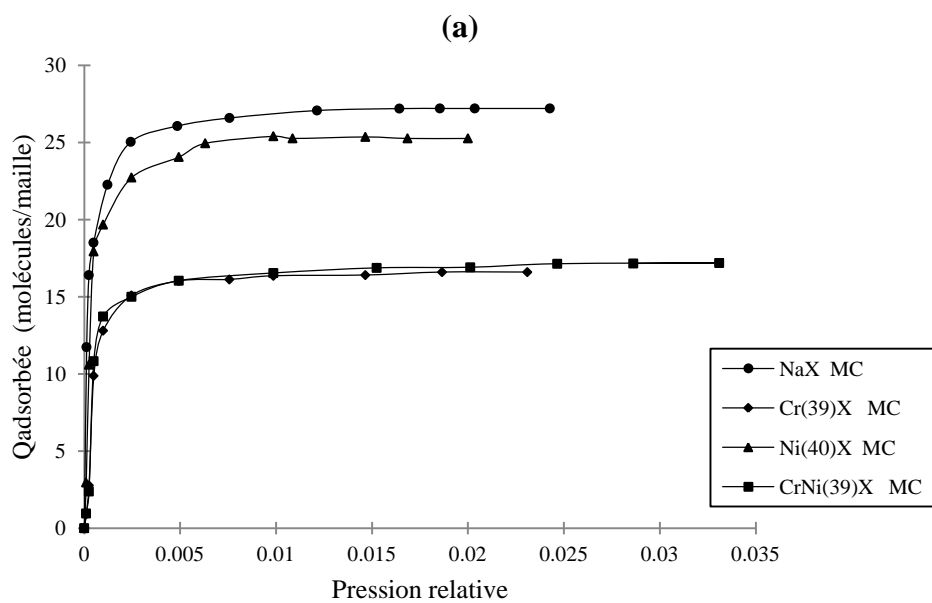


Figure IV.7 : Comparaison des isothermes simulées par MC entre l'échange binaire et ternaire pour: (a) propylène à 293K ; (b) propylène à 323K.

En coordonnées $n = f(P/P_0)$, les isothermes obtenues sont de type I d'après la classification de Brunauer. Ce résultat est classique pour les solides microporeux tels que les zéolithes [31-33]. Les isothermes d'adsorption simulées sont assez reproductibles à celles expérimentales.

D'après les figures IV.1 à IV.4, on constate que les courbes simulées sont plus haute que les courbes expérimentales à basse pression et que les deux courbes se rejoignent à haute pression, à l'exception de NaX/C₃H₈ à 323K, NaX/C₃H₆ à 293K et Ni(40)X/C₃H₆ à 323K. Cette divergence peut être attribuée au fait que le modèle structurale de la NaX, utilisé dans les calculs de simulation, est pris de la littérature du logiciel (comme donnée), ce dernier ne tient pas bien compte des interactions intermoléculaires existant dans nos échantillons, ces interactions sont exprimés par le potentiel créés par les atomes. Comme perspective de ce travail, nous comptant par la suite élucider la structure de nos échantillons à partir des rayons X et construire un potentiel plus exacte par des calculs ab initio de type DFT.

Afin de confirmer la corrélation entre les isothermes expérimentales et ceux simulées par Monté Carlo, on calcule l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne, Erm%, est déterminée par la relation suivante:

$$\text{Erm}(\%) = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}|}{n_{\text{exp}}} \quad (\text{IV.37})$$

avec n_{exp} : quantité adsorbée expérimentale,

n_{cal} : quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

La convergence des deux isothermes est confirmée par les erreurs moyennes regroupées dans le tableau IV.5. Il est intéressant de remarquer que ce modèle de potentiel décrit convenablement nos isothermes expérimentales d'adsorption de propane et propylène.

Les valeurs des erreurs relatives moyennes sont assez plausibles avec une erreur maximum de 16,63%. À titre d'illustration, l'erreur relative moyenne de l'adsorption du propylène sur CrNi(39)X à 323 K vaut 6,5180%.

Tableau IV.5: Les valeurs de corrélation entre les isothermes expérimentales et ceux simulées.

Adsorbat	Température	Zéolithe	Erm%
C ₃ H ₈	293	NaX	6,0879
	293	Cr(39)X	5,0597
	293	Ni(40)X	11,2817
	293	CrNi(39)X	11,4864
	323	NaX	9,7636
	323	Cr(39)X	7,4984
	323	Ni(40)X	8,6381
	323	CrNi(39)X	8,9624
C ₃ H ₆	293	NaX	4,1087
	293	Cr(39)X	9,5213
	293	Ni(40)X	6,1172
	293	CrNi(39)X	12,2545
	323	NaX	2,9121
	323	Cr(39)X	6,5180
	323	Ni(40)X	15,4093
	323	CrNi(39)X	16,6304

La figure IV.5 montre que l'adsorption du propane et propylène est plus importante à basse température. A titre d'exemple, l'échantillon CrNi(39)X adsorbe 13,31 et 9,59 molécule de C₃H₆ par maille élémentaire à 293 et 323K respectivement, sous une pression relative de 0,03108. Cette observation confirme le caractère physique des interactions mise en jeu lors de l'adsorption.

La figure IV.5 montre également qu'à la même température, le propylène s'adsorbe plus par rapport au propane. Cette différence peut s'expliquer du fait que les métaux de transitions Cr³⁺ et Ni²⁺ forment un complexe π avec la double liaison du propylène et interagissent avec le propane par des interactions faibles de types Van Der Waals. Cela conduit à une plus grande affinité en faveur du propylène [34]. Les deux types d'interactions, π complexation et l'interaction de Van Der Waals, sont des interactions physiques. Le même comportement a été

trouvé pour l'adsorption du propane et propylène sur la zéolithe NaX échangée par Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} [35].

Les figures IV.6 et IV.7 donnent une comparaison entre l'échange binaire et ternaire qui montrent que la courbe relative à CrNi(39)X converge vers celle de Cr(39)X, prouvant que ces derniers réagissent avec les hydrocarbures par les cations Cr^{3+} . La même constatation a été déjà établie pour l'adsorption expérimentale de ces hydrocarbures.

IV.8. CHALEUR ISOSTERIQUE ET CONSTANTE D'HENRY

La chaleur isostérique (Q_{st}) donne des informations utiles sur la nature énergétique de la surface du solide, ainsi que la force d'interactions entre les molécules adsorbant et adsorbant. Q_{st} dérive de l'équation de Clausius-Clapeyron:

$$-\Delta \overline{H}_a = Q_{st} = R \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{IV.38})$$

Dans la présente étude, les valeurs de Q_{st} à concentrations zéro des isothermes de Monte Carlo ont été calculées et regroupées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6: Chaleur isostérique à $n=0$

Adsorbant	Zéolithe	Qst (kJ.mol ⁻¹)	Qst (kJ.mol ⁻¹)	Erm%
		Monte Carlo	expérimentale	
C ₃ H ₈	NaX	36,687	35,98	1,96
	Cr(39)X	35,551	36,32	2,11
	Ni(40)X	39,311	40,67	3,34
	CrNi(39)X	43,935	42,59	3,15
C ₃ H ₆	NaX	47,891	45,73	4,72
	Cr(39)X	56,961	52,60	8,02
	Ni(40)X	49,311	48,47	1,73
	CrNi(39)X	46,438	47,78	2,80

Le tableau IV.6 donne une comparaison entre les chaleurs isostériques expérimentales et simulées par la méthode Monte Carlo. On remarque que les valeurs de l'erreur moyenne sont relativement faibles à l'exception de celle de l'adsorption du propylène sur Cr(39)X avec une valeur de 8,02%.

Le tableau souligne aussi une grande chaleur d'adsorption associée au système $C_3H_6 - Cr(39)X$, avec une valeur de $56,961 \text{ kJ.mol}^{-1}$, zéolithe contenant un cation trivalent, comparé à ceux des interactions des autres zéolithes. Cette énergie est due au champ électrostatique important créé par le Chrome, elle résulte du champ E de polarisation créé par la déformation du nuage électronique de la liaison π . C'est une interaction attractive de type Keeson.

Pour une comparaison entre les valeurs des Q_{st} à $n=0$ et autres adsorbants, nous regroupons dans le tableau IV.7 différentes valeurs de la chaleur isostérique de plusieurs adsorbants pris de la littérature et nous les comparons à nos résultats trouvés.

Tableau IV.7: Comparaison entre les valeurs de Q_{st} à $n=0$ pour différents adsorbants.

Adsorbat	$Q_{st} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$Q_{st} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	Références
	propane	Propylène	
4A zéolithe	15,6	28,2	[36], [37]
5A zéolithe	39	47	[38]
13X zéolithe	36,9	42,4	[39], [40]
LiNaX zéolithe	39,5	63,8	[41]
Charbon actif	12,8	14,3	[42]
Gel de silice	33	36	[43]
$Cu_3(BTC)_2$	35	49	[44]
Tamis moléculaire de carbone	93,9	32,1	[45], [46]
NaX	36,687	47,891	Ce travail
Cr(39)X	35,551	56,961	Ce travail

Les valeurs de chaleur isostérique calculées par Monte Carlo de la NaX et Cr(39)X sont comparables à ceux de la littérature comme illustré dans le tableau IV.7. Nous remarquons que :

- Les valeurs de Q_{st} sont grandes pour des interactions entre les gaz (propane et propylène) avec des adsorbants contenant des métaux (comme les zéolithes et les MOF) par rapport à ceux des interactions de dispersion des adsorbants à base de carbone ou de gel de silice.

La pente de la loi d'Henry, k_H , est directement liée à l'interaction d'un adsorbat avec la surface solide. Une valeur élevée de k_H indique une forte interaction adsorbat-adsorbant. Le tableau IV.8 regroupe les différentes valeurs de la constante d'Henry obtenues par simulation Monte Carlo et ceux expérimentale pour les échantillons NaX, Cr(39)X, Ni(40)X et CrNi(39)X pour l'adsorption du propane et propylène aux deux température 293 et 323K.

Tableau IV.8: Les valeurs de la constante d'Henry K_H .

Zéolithe	K_H à 293K	K_H à 323K	Méthode	Adsorbat
NaX	0,6268	2,5037	Expérimental	C ₃ H ₈
NaX	0,6153	2,4589	Monte Carlo	
Cr(39)X	0,3090	0,9280	Expérimental	
Cr(39)X	0,3909	1,1024	Monte Carlo	
Ni(40)X	0,3490	1,6090	Expérimental	
Ni(40)X	0,3345	1,7613	Monte Carlo	
CrNi(39)X	0,2770	1,2290	Expérimental	
CrNi(39)X	0,3219	0,7725	Monte Carlo	
NaX	21,4338	135,1650	Expérimental	C ₃ H ₆
NaX	20,5259	105,2499	Monte Carlo	
Cr(39)X	5,6170	49,3780	Expérimental	
Cr(39)X	5,4798	36,4322	Monte Carlo	
Ni(40)X	10,1130	55,0560	Expérimental	
Ni(40)X	10,3206	57,6603	Monte Carlo	
CrNi(39)X	127,7660	8,8310	Expérimental	
CrNi(39)X	129,8584	6,2434	Monte Carlo	

À partir du tableau IV.8, nous remarquons que les valeurs de la constante d'Henry, K_H , calculé par simulation Monte Carlo concordent avec ceux obtenues expérimentalement, à l'exception des échantillons : CrNi(39)X/C₃H₈ à 323K, NaX/C₃H₆ à 323K et Cr(39)X/C₃H₆ à 323K. Cette divergence peut être attribuée au potentiel utilisé de la simulation de Monte Carlo. Ce paramètre n'est pas assez exact car nous l'avons pris d'un modèle théorique intégré du logiciel RASPA 2.0, pour cela nous trouvons qu'il est indispensable et primordiale de prendre le potentiel le mieux adapté et le plus proche à nos structures.

Les valeurs de la constante d'Henry, k_H , de propylène sont nettement plus élevées que celles de propane. De cette évolution nous pouvons ressortir les points suivants:

- Les valeurs élevées de k_H pour C_3H_6 confirment sa grande capacité d'adsorption par nos échantillons, suite aux fortes interactions de type π existante entre $C_3H_6-M(x)X$ ($M = Cr^{3+}$ et/ou Ni^{2+}).

- Pour le propane, les valeurs de k_H sont négligeables par rapport à celles du propylène, témoignent de la faible interaction $C_3H_8-M(x)X$ (de type Van der Waals). En conséquence, il sera moins adsorbé que le propylène, ce qui est un avantage dans la séparation du propylène à partir du mélange propylène/propane sur la zéolithe NaX ainsi que ses formes échangées.

IV.9. CONCLUSION

La simulation moléculaire s'avère être une méthode d'analyse efficace des phénomènes d'adsorption, complémentaire à l'expérience. Dans cette dernière partie du travail, nous avons jugé utile de confirmer nos résultats expérimentales d'adsorption de propane ou propylène sur les échantillons zéolithiques échangées par Cr^{3+} et/ou Ni^{2+} aux deux températures 293 et 323K, par une méthode théorique, de simulation moléculaire de type Monte Carlo (MC). Au terme de cette partie nous avons mis en évidence un certain nombre de résultats.

La simulation MC a permis d'obtenir des isothermes de type I d'après la classification de Brunauer. Ce résultat est classique pour les solides microporeux tels que les zéolithes.

Les isothermes d'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 sur les matériaux échangés par Cr^{3+} et /ou Ni^{2+} aux deux températures 293 et 323K, simulées par MC, ont bien été reproduites. Les valeurs des erreurs relatives moyennes sont assez plausibles avec une erreur maximum de 16,63% pour le système $\text{C}_3\text{H}_6\text{-CrNi}(39)\text{X}$ à 323 K.

Les résultats d'adsorption montrent que l'adsorption du propane et propylène est plus importante à basse température, ceci confirme le caractère physique des interactions mise en jeu lors de l'adsorption. Ils soulignent également qu'à la même température, le propylène s'adsorbe plus par rapport au propane. Cette différence peut s'expliquer du fait que les métaux de transitions Cr^{3+} et Ni^{2+} forment un complexe π avec la double liaison du propylène et interagissent avec le propane par des interactions faibles de types Van Der Waals. Cela conduit à une plus grande affinité en faveur du propylène.

La comparaison entre l'échange binaire et ternaire étudiée révèle que la courbe relative à $\text{CrNi}(39)\text{X}$ converge vers celle de $\text{Cr}(39)\text{X}$, prouvant que ces derniers réagissent avec les hydrocarbures par les cations Cr^{3+} . La même constatation a été déjà établie pour l'adsorption expérimentale de ces hydrocarbures.

Le calcul des chaleurs isostériques de l'adsorption a été réalisé également par la simulation Monte Carlo. Les valeurs de Q_{st} obtenues corréleront bien avec ceux de l'expérience et sont comparables à ceux de la littérature. une importante chaleur d'adsorption est obtenue, associée au système $\text{C}_3\text{H}_6\text{-Cr}(39)\text{X}$, zéolithe contenant un cation trivalent, comparé à ceux des interactions des autres zéolithes. Cette énergie est due au champ électrostatique important créé par le Chrome, elle résulte du champ E de polarisation créé par la déformation du nuage électronique de la liaison π . C'est une interaction attractive de type Keelson.

La pente de la loi d'Henry, k_H , est directement liée à l'interaction d'un adsorbat avec la surface solide. Une valeur élevée de k_H indique une forte interaction adsorbat-adsorbant. La

constante K_H à été calculé par simulation MC. Les résultats obtenus sont en bonne concordance avec l'expérience.

Les valeurs de k_H de propylène sont nettement plus élevées que celles de propane. Ce qui confirme la grande capacité d'adsorption du C_3H_6 par nos échantillons, suite aux fortes interactions de type π existante entre $C_3H_6-M(x)X$ ($M = Cr^{3+}$ et/ou Ni^{2+}). A l'inverse le propane a des valeurs négligeables de k_H par rapport à celles du propylène, témoignent de la faible interaction $C_3H_8-M(x)X$ (de type Van der Waals). En conséquence, il sera moins adsorbé que le propylène, ce qui est un avantage dans la séparation du propylène à partir du mélange propylène/propane sur la zéolithe NaX ainsi que ses formes échangées.

De ces constatations, on peut affirmer que le logiciel utilisé est fiable dans le cas de l'adsorption de propane et propylène sur la zéolithe NaX modifiée, reste à raffiner aux mieux notre approche par une élucidation de structure de nos matériaux à partir des rayons X et la construction d' un potentiel plus réel par des calculs quantique ab initio de type DFT.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.J. Cramer, «Essentials of Computational Chemistry Theories and Model». Second Edition ed.; John Wiley & Sons: West Sussex, (2004).
- [2] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, « Physique Statistique ». Paris (1989).
- [3] M. Creutz., Physical Review Letters., 50,1411 (1983).
- [4] D.F. Plant, H. Jobic, P.L. Llewellyn, G. Maurin, Adsorption., 13, 209 (2007).
- [5] D.F. Plant, G. Maurin, H. Jobic, P.L. Llewellyn, J. Phys. Chem. B., 110, 14372 (2006).
- [6] C. Abrioux, B. Coasne, G. Maurin, F. Henn, A. Boutin, A. Di Lella, C. Nieto-Draghi, A.H. Fuchs, Adsorption, 14, 743 (2008).
- [7] C. Abrioux, B. Coasne, G. Maurin, F. Henn, M. Jeffroy, A. Boutin, J. Phys. Chem. C., 113, 10696 (2009).
- [8] G. Maurin, D.F. Plant, F. Henn, R.G. Bell, J. Phys.Chem. B., 110, 18447 (2006).
- [9] D.F. Plant, G. Maurin, R.G. Bell, J. Phys.Chem. B., 110, 15926 (2006).
- [10] D.F. Plant, G. Maurin, R.G. Bell, J. Phys.Chem. B., 111, 2836 (2007).
- [11] M. Jeffroy, A.H. Fuchs, A. Boutin, Chemical Communications, 28, 3275 (2008).
- [12] R.M. Shroll, D.E. Smith, Journal of Chemical Physics., 111,9025 (1999).
- [13] S. Boinepalli, P. Attard, Journal of Chemical Physics, 119, 12769 (2003).
- [14] H. Eslami, F. Muller-Plathe, Journal of Computational Chemistry, 28,1763 (2007).
- [15] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys., 21, 1087 (1953).
- [16] H. Alan, «Modelling Molecular Structures». John Wiley & Sons: West Sussex, (2000).
- [17] N. Bernardes, Phys.Rev., 112, 1534, (1958).
- [18] A. Leach, «Molecular Modelling Principales and Applications». Second Edition ed.; Pearson Education Limited: Essex, (2001).
- [19] F. Leroy, B. Rousseau, A.H. Fuchs. Physical Chemistry Chemical Physics., 6, 775 (2004).
- [20] D. Dubbeldam, S. Calero, D.E. Ellis, R.Q. Snurr, RASPA 1.0, Molecular Software Package for Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials; Northwestern University: Evanston, IL, (2008).
- [21] D. Dubbeldam, S. Calero, D.E. Ellis, R.Q. Snurr, Mol. Simulat., 42, 81 (2016).
- [22] D. Dubbeldam, A. Torres-Knoop, K.S. Walton. Mol. Simulat., 39, 1253 (2013).
- [23] E. Garcia-Perez, D. Dubbeldam, T.L.M. Maesen, S. Calero, J.Phys. Chem. B., 110, 23968 (2006).

- [24] A. Wender, A. Barreau, C. Lefebvre, A. Di Lella, A. Boutin, P. Ungerer, A.H. Fuchs, *Adsorption.*, 13, 439 (2007).
- [25] E. Beerdsen, D. Dubbeldam, B. Smit, T.J.H. Vlugt, S. Calero, *J. Phys. Chem. B.*, 107, 12088 (2003).
- [26] D. Dubbeldam, S. Calero, T.J.H. Vlugt, R. Krishna, T.L.M. Maesen, B. Smit, *J. Phys. Chem. B.*, 108, 12301 (2004).
- [27] J. Zhang, N. Burke, Y. Yang, *J. Phys. Chem. C.*, 116, 9666 (2012).
- [28] M.A. Granato, T.J.H. Vlugt, A.E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 7239 (2007).
- [29] E. Jaramillo, S.M. Auerbach, *J. Phys. Chem. B* 103, 9589 (1999).
- [30] S. Calero, D. Dubbeldam, R. Krishna, B. Smit, T.J.H. Vlugt, J.F.M. Denayer, J.A. Martens, T.L.M. Maesen, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 11377 (2004).
- [31] R.M. Barrer, B. Coughlan, *Molecular Sieves*, *Soc. Chem. Ind.*, 233 (1968).
- [32] J. Cruchaudet, M.H. Simonot-Grange, A. Cointot, *Bull. Soc. Fr.*, 2936 (1973).
- [33] N.N. Avgul, B.G. Aristov, A.V. Kiselev, L.Y. Kurdyukova, *Russ. J. Phys. Chem.*, 42, 1424 (1968).
- [34] A. Van Miltenburg, J. Gascon, W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Adsorption.*, 14, 309 (2008).
- [35] H. Hamoudi, thèse, Mostaganem, (2012).
- [36] C.A. Grande, F. Poplow, A.E. Rodrigues, *Sep. Sci. Technol.*, 45, 1252 (2010).
- [37] C.A. Grande, A.E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8815 (2005).
- [38] C.A. Grande, C. Gigola, A.E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 85 (2002).
- [39] N. Lamia, L. Wolff, P. Leflaive, P.S. Gomes, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, *Sep. Sci. Technol.*, 42, 2539 (2007).
- [40] N. Lamia, L. Wolff, P. Leflaive, D. Leinekugel-Le-Cocq, P.S. Gomes, C.A. Grande, A.E. Rodrigues, *Sep. Sci. Technol.*, 43, 1124 (2008).
- [41] C.A. Grande, J. Gascon, F. Kapteijn, A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.*, 160, 207 (2010).
- [42] M. Mofarahi, M. Sadrameli, J. Towfighi, *J. Chem. Eng. Data.*, 48, 1256 (2003).
- [43] C.A. Grande, A.E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1686 (2001).
- [44] J.W. Yoon, I.T. Jang, K.Y. Lee, Y.K. Hwang, J.S.B. Chang, *Korean Chem. Soc.*, 31, 220 (2010).
- [45] C.A. Grande, A.E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 8057 (2004).
- [46] C.A. Grande, S. Cavenati, F.A. Da Silva, A.E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 7218 (2005).

CONCLUSION GENERALE

L'application sans cesse croissante des zéolithes est due à leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques: une structure poreuse, régulière, générant un grand volume libre, une surface spécifique importante, des propriétés acides intéressantes à l'origine de leur activité, une sélectivité énergétique et dimensionnelle, conduisant à un phénomène de tamisage, d'où l'appellation de tamis moléculaires qui leur est généralement attribuée.

Le choix de la zéolithe s'explique par le fait que des zéolithes, présentant un rapport Si/Al aussi bas que celui de la NaX, ont une affinité nettement plus grande pour l'introduction de cations polyvalents. Par ailleurs, l'introduction des ions Cr^{3+} et/ou Ni^{2+} dans la zéolithe, par échange cationique, modifie fortement le comportement physico-chimique de ces solides.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes proposé d'étudier les propriétés adsorptives de zéolithes X modifiées par Cr^{3+} et/ou Ni^{2+} . Après un travail expérimental qui a permis de préparer une série d'échantillons, à des taux équivalents, de les caractériser par différentes techniques (RX, MEB, ATD/ATG), nous avons examiné leur comportement vis-à-vis de l'adsorption de C_3H_y à 298 et 323 K. C'est ainsi que nous avons pu émettre des hypothèses quant au comportement de la phase adsorbée. Par la suite, grâce à la simulation par la méthode de MonteCarlo, nous avons confronté nos résultats expérimentaux aux deux températures avec ceux simulés.

Le remplacement de Na^+ par Ni^{2+} et/ou Cr^{3+} , dans la zéolithe NaX, affecte profondément ses propriétés adsorptives. L'adsorption d'azote par Ni(40)X se produit essentiellement à l'intérieur des micropores. En comparaison avec NaX, la quantité adsorbée par les échantillons échangés par Ni^{2+} est relativement plus faible. Cette légère perte de la capacité d'adsorption, lors du remplacement de Na^+ par les cations Ni^{2+} , pourrait s'expliquer par une dépopulation des sites cationiques répartis au sein de la supercage. L'échange du sodium par les ions Cr^{3+} conduit, à des taux moyens, à une importante perte de cristallinité alliée à une faible capacité d'adsorption d'azote.

La comparaison entre l'échange binaire et ternaire montre que l'évolution des propriétés des CrNi(39)X converge vers celle des Cr(39)X. Ceci confirmerait à nouveau la sensibilité de la structure cristalline des CrNi(39)X vis-à-vis de l'introduction de cations Cr^{3+} . Ce comportement s'expliquerait par la forte affinité exercée par ces cations sur les oxygènes constituant la charpente zéolithique. Ces ions entourant les cations Cr^{3+} situés dans les sites de compensation de charges négatives, de sorte à conduire à un effondrement du cristal

zéolithique, le cas échéant. L'analyse différentielle thermique de nos solides modifiés prouve de nouveau que les zéolithes X échangées avec les métaux de transition s'effondrent à de hautes températures. Ce résultat a été trouvé par d'autres auteurs avec des zéolithes Y.

L'adsorption de C_3H_y par Ni(40)X, Cr(39)X et Cr-Ni(39)X conduit, à faibles quantités adsorbées, à un modèle de phase localisée sur des sites d'adsorption, distribués à l'intérieur des supercages et occupés par des cations de compensation.

La comparaison du comportement adsorptif des CrNi(39)X, vis-à-vis des Cr(39)X et Ni(40)X, montre que les premières molécules adsorbées interagissent avec les sites occupés par les cations Cr^{3+} . Au fur et à mesure que C_3H_y est adsorbé, les cations Ni^{2+} sont mis à contribution. Une telle explication est plausible, étant donné que l'une des propriétés intrinsèques des zéolithes est la sélectivité énergétique. Les premières molécules de gaz adsorbées entrent ainsi en interaction avec les champs électrostatiques les plus intenses générés par les cations, soit ceux de Cr^{3+} .

Nous avons repris les modèles classiques d'adsorption sur une surface libre (Langmuir, Fowler-Guggenheim, Volmer, Hill-De Boer...), en vue de modéliser les isothermes d'adsorption de C_3H_y . Cette approche microscopique, c'est-à-dire définissant la surface de l'adsorbant et postulant une certaine interaction entre les molécules d'adsorbat, a montré que le modèle de Sips représente convenablement les couples C_3H_y -Cr(39)X, C_3H_y -Ni(40)X et C_3H_y -CrNi(39)X. Il semblerait ainsi que ce modèle convient non seulement dans le cas de l'échange binaire mais aussi pour l'échange ternaire. Afin d'ajuster les données expérimentales, nous avons aussi eu recours à l'équation de Toth, un modèle mathématique à trois paramètres dont l'ajustement nécessite la régression non linéaire. L'analyse des résultats montre que ce dernier est encore supérieur à celui de Sips. La constante d'Henry (k_H), représentée par le produit des paramètres de Toth, $n_s \cdot K$, est directement liée à l'interaction d'un adsorbat avec les sites de la surface. L'évolution du paramètre k_H confirme le caractère physique de l'adsorption de C_3H_y . Les interactions C_3H_6 - M(x)X avec $M=Cr^{3+}$ et/ou Ni^{2+} sont plus fortes, comparativement à celle de C_3H_8 -zéolithes, pour un même taux d'échange. Les valeurs de K_H du propane sont nettement plus faibles que celle du propylène, indiquant la faible interaction mis en jeu entre C_3H_8 et M(x)X.

L'adsorption de C_3H_y a montré que le propylène s'adsorbe beaucoup plus que le propane, ce qui est un avantage dans la séparation du mélange propylène/propane. La séparation oléfine/paraffine permet d'augmenter l'indice d'octane des essences légères. L'adsorption en faveur de propylène s'expliquerait par une interaction spécifique entre les cations Cr^{3+} et les orbitales π . L'implication des cations Ni^{2+} devient prépondérante à mesure

que la quantité de propylène adsorbée augmente. Lors de l'adsorption, les métaux de transitions Cr^{3+} et Ni^{2+} interagissent avec le propane par des interactions faibles de types Van Der Waals. Cela conduit à une plus grande affinité en faveur du propylène.

Pendant cette étude, plusieurs paramètres thermodynamiques ont été mis en évidence tel que la chaleur isostériques et l'entropie différentielle afin de comprendre le phénomène d'adsorption zéolithes –oléfine/paraffine.

D'après Q_{st} , une forte interaction propylène–ions Cr^{3+} est indiquée. Les cations constituent les centres actifs pour l'adsorption du propylène. Par conséquent, quand la zéolithe présente des cations trivalents, le champ électrostatique est plus fort conduisant à une interaction spécifique avec l'oléfine. Le remplacement de Na^+ par Ni^{2+} à des taux inférieur à 40–50% n'aboutit pas à une interaction entre les cations Ni^{2+} et les molécules C_3H_6 . La variation de \overline{S}_a confirme de nouveau le comportement thermodynamique trouvé par la chaleur isostériques. De ces conclusions, il est raisonnable de supposer que les premières molécules C_3H_6 adsorbées agissent sur les sites cationiques occupés par Cr^{3+} .

La simulation moléculaire s'avère être une méthode d'analyse efficace des phénomènes d'adsorption, complémentaire à l'expérience. Pour cela, nous nous sommes particulièrement intéressés à procéder à cette méthode mathématique. Dans cette d'ordre d'idée, la dernière partie du travail est dédiée à la simulation de l'adsorption de propane et propylène sur les zéolithes MX modifiées par Cr^{3+} et /ou Ni^{2+} aux deux températures 293 et 323K, par une méthode théorique, de simulation moléculaire de type Monte Carlo (MC). Les isothermes d'adsorption calculées ont été bien reproduites avec des erreurs moyennes relatives assez plausibles ces derniers sont de type I d'après la classification de Brunauer. Ce résultats est classique pour les solides microporeux tels que les zéolithes.

La comparaison entre l'échange binaire et ternaire révèle que la courbe relative à $\text{CrNi}(39)\text{X}$ converge vers celle de $\text{Cr}(39)\text{X}$, prouvant que ces derniers réagissent avec les hydrocarbures par les cations Cr^{3+} . La même constatation a été déjà établie pour l'adsorption expérimentale de ces hydrocarbures.

Le calcul des chaleurs isostérique de l'adsorption à été réalisé par simulation Monté Carlo. Les valeurs de Q_{st} obtenues corrént bien avec ceux de l'expérience et sont comparables à ceux de la littérature. Une importante chaleur d'adsorption associée au système $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{Cr}(39)\text{X}$ est obtenue, zéolithe contenant un cation trivalent, comparé à ceux des interactions des autres zéolithes. Cette énergie est due au champ électrostatique important

créée par le Chrome, elle résulte du champ E de polarisation créée par la déformation du nuage électronique de la liaison π . C'est une interaction attractive de type Keelson.

La constante K_H a été calculée par simulation MC. Les résultats obtenus sont en bonne concordance avec l'expérience. Les valeurs de k_H de propylène sont nettement plus élevées que celles de propane. Ce qui confirme la grande capacité d'adsorption du C_3H_6 par nos échantillons.

Les résultats de l'adsorption sont comparables par la simulation moléculaire en utilisant un logiciel mathématique RASPA 2.0. Ce dernier a permis de confronter nos isothermes expérimentales à celles théoriques. La convergence de ces isothermes a été bien examinée par une nette approche. Dans cet ordre d'idée, notre logiciel utilisé est fiable dans le cas de l'adsorption.

De ces constatations, on peut affirmer que le logiciel utilisé est assez crédible dans le cas de l'adsorption de propane et propylène sur la zéolithe NaX modifiée, reste à raffiner aux mieux notre approche par une élucidation de structure de nos matériaux à partir des rayons X et la construction d'un potentiel plus réel par des calculs quantique ab initio de type DFT.

Au final, ce travail a permis d'avoir une meilleure compréhension du comportement de la phase adsorbée à l'intérieur de zéolithes X échangées par les cations Cr^{3+} et/ou Ni^{2+} . Rappelons que la production du carburant et des lubrifiants a été obtenue par oligomérisation des oléfines sur des MCM-41 modifiés par le nickel et le chrome. Comme perspectives, nous comptons également utiliser nos différents solides zéolithiques Ni(40)X, Cr(39)X et CrNi(39)X pour la séparation des oléfines et des paraffines. La séparation oléfine/paraffine permet d'augmenter l'indice d'octane des essences légères. La structure microporeuse des zéolithes ainsi que la présence de cations de métaux de transition (Cr^{3+} et Ni^{2+}) extra réseau échangeables en font des matériaux bien adaptés à cette application.

