



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : D..../2012

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE: MATERIAUX APPLIQUES A L'ENVIRONNEMENT

Par

HAMMOUDI Habib

**ETUDE DES PROPRIETES ADSORPTIVES D'UNE ZEOLITHE X
MODIFIEE CHIMIQUEMENT**

Soutenue le 13/09/2012 devant la commission d'examen :

Président :	S. BENTATA	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	A. DEBAB	Professeur	U.S.T.Oran
Examineur :	A.HASNAOUI	Maître de conférences A	Université d'Oran
Examineur :	A. GHOMARI	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	A. KHELIFA	Professeur	Université de Mostaganem

A
La mémoire de mon Père

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M), en collaboration avec le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO, Université de Poitiers) et le Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET, Université Paul Sabatier, Toulouse), dirigé par Monsieur A.KHELIFA, Professeur à l'Université de Mostaganem, à qui j'exprime mes vifs remerciements et ma profonde gratitude, pour avoir pleinement contribué, de par ses connaissances scientifiques, ses orientations, ses conseils judicieux apportés tout au long de cette étude, à l'aboutissement de ce travail.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans la précieuse collaboration de Dr. J. SCHOTT, Directeur de Recherche au CNRS, Laboratoire des Mécanismes et Transfert en Géochimie, UMR 5563, Université Paul Sabatier (Toulouse), ainsi que Madame I. BATONNEAU-GENER, Maître de conférences à l'Université de Poitiers, Laboratoire LACCO – UMR 6503, qui ont mis à notre disposition l'ensemble des techniques d'analyse disponible dans son laboratoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude

Je remercie Monsieur le Professeur S.BENTATA, Doyen de la Faculté des Sciences et de la Technologie, de l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de thèse et en étant examinateur de cette thèse malgré ses nombreuses occupations et ses responsabilités administratives. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma sincère gratitude envers les membres de mon jury, Monsieur le A.DEBAB, Professeur à l'université des sciences et de la technologie d'Oran, et Monsieur A.HASNAOUI, Maître de Conférences à l'université d'Oran d'avoir accepté de juger ce travail et d'être examinateurs de cette thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur A.GHOMARI, Professeur à l'université de Mostaganem, en acceptant d'examiner ce travail et de siéger à ce jury.

Je suis également très reconnaissant à Madame S.BENDENIA, Maître de Conférences à l'université de Mostaganem, pour son aide précieuse et sa contribution à l'aboutissement de ce travail.

Merci à mes frères et sœurs et particulièrement à ma femme et mes enfants, pour leurs qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ces années de travail ainsi qu'à tous mes collègues et amis du département.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
---	---

CHAPITRE I

ZEOLITHES

I.1. Introduction.....	4
I.1.1. Historique.....	4
I.1.2. Généralités sur la structure des zéolithes.....	7
I.1.3. Propriétés et applications des zéolithes	8
I.2. Structure de la zéolithe NaX.....	13
I.2.1. Généralités	13
I.2.2. Structure élémentaire des zéolithes de type X	14
I.2.3. Position des sites cationiques	15
I.2.4. Influence de la nature des cations.....	18
I.3. Echange ionique.....	19
I.3.1. Généralités.....	19
I.3.2. Calcul de la masse de sel à utiliser : cas des cations monovalents.....	22
I.3.3. Calcul de la masse de sel à utiliser : cas des cations multivalents.....	23
I.3.4. Echange de cations dans la zéolithe NaX.....	25
I.3.4.1 Cas des cations monovalents.....	25
I.3.4.2 Cas des cations divalents.....	26
I.4. Adsorption.....	26
I.4.1. Généralités	26
I.4.2. Adsorption physique.....	27
I.4.3. Adsorption Chimique	28
I.4.3. Isothermes d'adsorption.....	28
I.5. Acidité, Basicité des zéolithes.....	31
I.5.1. Propriétés acido-basiques des zéolithes.....	31
I.5.2. Catalyse acide sur zéolithes. Sites actifs.....	31
I.6. Conclusion.....	36
Bibliographie.....	37

CHAPITRE II

MODIFICATION ET CARACTERISATION DE ZEOLITHES X

ECHANGEES PAR Cu^{2+} ET/OU Zn^{2+}

II.1. Echange ionique.....	41
II.1.1 Mode opératoire.....	41
II.1.2 Détermination des taux d'échange	42
II.2. Etude structurale par la diffraction des rayons X	44
II.3. Etude texturale par adsorption d'azote	47
II. 3.1. Caractérisation par adsorption d'azote.....	47
II.3.2 Isothermes d'adsorption d'azote.....	47
II.3.3 Détermination de la capacité d'adsorption hors les micropores.....	51
II.3.4. Détermination de l'aire spécifique et du volume microporeux.....	52
II. 3.5. La microporosité et la mésoporosité « critère RI »	65
II.4. Enthalpie libre de la phase adsorbée.....	67
II.5. Caractérisation morphologique.....	69
II.7. Conclusion.....	70
Bibliographie.....	72

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ACIDITE PAR ADSORPTION DE PYRIDINE

III. 1. Introduction.....	74
III.2 Caractérisation de l'acidité.....	74
III.3. Sites d'adsorption.....	74
III.3.1. Adsorption des molécules sondes suivie par spectroscopie d'infrarouge (IR).....	76
III.4. Propriétés acides des zéolites.....	77
III.4.1 Nature des sites.....	77
III.4.1.1. Sites de Bronsted.....	77
III.4.1.2. Sites de Lewis.....	79
III.4.2. Force des sites.....	80
III.4.3. Influence de l'eau sur l'acidité.....	81
III.4.4. Types de groupements hydroxyles	82
III.5. Partie expérimentale.....	83
III.5.1. Propriétés acido-basiques des zéolites.....	83
III.5.1.1. Spectroscopie d'infrarouge (IR).....	83

III.5.1.2. IR- Mesure directe.....	84
III.5.1.3. Intérêt et limitations.....	85
III.5.2. Adsorption de pyridine	85
III.5.3. Montage expérimental.....	86
III.6. Résultats et discussions.....	89
III.6.1. Analyse IR : Attribution des bandes.....	89
III.6.2. Régions des hydroxyles.....	89
III.6.3. Etude de l'acidité par adsorption-désorption de Pyridine.....	93
III. 7. CONCLUSION.....	103
Bibliographie.....	105

CHAPITRE IV

ADSORPTION DE PROPANE ET DE PROPYLENE PAR LES ZEOLITHES X ECHANGEES AU CUIVRE ET/OU ZINC

IV.1. Introduction.....	108
IV.2. Technique de caractérisation «Microbalance ».....	109
IV.3. Isothermes d'adsorption	111
IV.4. Enthalpie libre de la phase adsorbée.....	115
IV.5. Chaleur isostérique et entropie.....	117
IV.6. Interprétation des isothermes d'adsorption.....	119
IV.6.1. Généralités.....	119
IV.6.2. Modèle de Langmuir.....	119
IV.6.3. Modèle de Fowler-Guggenheim	120
IV.6.4. Modèle de Volmer.....	122
IV.6.5. Modèle de Hill-De Boer	123
IV.6.6. Modèle de Sips.....	124
IV.6.6. Modèle de Toth.....	126
IV.7. Etude cinétique de l'adsorption de C₃H₈	130
IV.7.1. Généralités.....	130
IV.7.2. Cinétique de diffusion de propane et de propène	131
IV.8.. Conclusion.....	136
Bibliographie.....	137
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	139

Annexes

PUBLICATION

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. La plupart des propriétés particulières des zéolithes ont été valorisées directement comme applications tels que l'échange d'ions, l'adsorption, la séparation et la catalyse [1,2].

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 oeuvre, 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). Par ailleurs, plusieurs procédés d'adsorption, en phase liquide, connus sous la dénomination de Sorbex [3], ont été couronnés de succès commerciaux. Grâce à des propriétés acides très prononcées, elles sont aussi utilisées en pétrochimie dans les procédés d'hydro-isomérisation, hydrocracking, selectoforming... Le cracking catalytique est, toutefois, leur plus importante utilisation [3]. L'utilisation des zéolithes en tant que catalyseurs est due à leurs propriétés: la stabilité, l'aptitude à la régénération ainsi que la présence de sites acides. Deux types d'acidité sont simultanément présents: les sites de Brønsted et ceux de Lewis capables, respectivement, de transférer un proton du solide vers la molécule adsorbée et une paire libre d'électrons de la molécule adsorbée vers la surface du solide.

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]. Les propriétés acides intéressantes de ces zéolithes 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. L'introduction des cations de

métaux de transition dans la charpente des zéolithes X, par un simple échange cationique, étend leur champ d'application, de la catalyse acide à la catalyse redox, et produit 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 Zn^{2+} et/ou Cu^{2+} est progressivement mené en suivant l'évolution de certaines de ses caractéristiques: cristallinité par DRX, volume microporeux par adsorption d'azote, caractérisation morphologique par MEB... Les solides NaX, $Cu(x)X$, $Zn(x)X$ et $CuZn(x)X$ ont subi par la suite une caractérisation de leur acidité. Cette dernière a été réalisée par adsorption-désorption de pyridine, suivie par spectrométrie infrarouge. La pyridine est une molécule sonde largement utilisée, car elle discrimine entre les sites de Brønsted et ceux de Lewis et permet d'estimer quantitativement le nombre, la force et la nature de ces sites. La dernière partie est dédiée à l'adsorption de propane et de propylène. Une attention particulière est portée sur la modélisation des isothermes. Dans cet ordre d'idées, diverses équations d'isothermes d'adsorption localisée ou 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. L'étude cinétique a permis, par ailleurs, de déduire la sélectivité d'adsorption C_3H_6/C_3H_8 . La séparation oléfine/paraffine constitue un aspect important de l'engineering chimique.

Le choix de ce tamis moléculaire 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. L'introduction des ions Zn^{2+} et/ou Cu^{2+} , par échange cationique, modifie le comportement adsorptif et catalytique de ces solides.

Les caractéristiques physico-chimiques de la zéolithe X, une étude bibliographique relative à l'échange ionique, à l'adsorption ainsi qu'à l'étude de l'acidité de ces solides sont présentées dans le premier chapitre. L'effet du remplacement à différents taux des ions Na^+ par les cations Cu^{2+} et/ou Zn^{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. Le troisième chapitre est consacré à l'acidité de nos différents échantillons. C'est ainsi que la nature et la force de chaque type d'acidité sont estimées. L'évaluation de ces différentes caractéristiques permettra d'établir une comparaison entre $Cu(x)X$, $Zn(x)X$ et $CuZn(x)X$. Le

quatrième chapitre concerne l'étude de l'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 par ces différents échantillons. 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 la permutation cationique sur les propriétés adsorptives, dans le cas des échanges binaire et ternaire, et établissement d'une étude comparative. L'échange ternaire consiste à introduire deux cations polyvalents, en remplaçant partiellement le sodium initialement présent.

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] V.N. Choudhary, R.V. Jasra, T. Wara, S.G. Bhat, Ind. Eng. Chem. Res., 32 (1993) 548.
- [5] D.M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley-Interscience, New York (1984).

CHAPITRE I

ZEOLITHES

I.1. INTRODUCTION

I.1.1. Historique

Le terme zéolithe a été évoqué pour la première fois en 1756 par le minéralogiste suédois Cronstedt(1) qui découvrit la stilbite. Il remarqua que sous l'effet de la chaleur, ce matériau dégage une importante quantité d'eau et l'appela zéolithe dont l'étymologie grecque « zéo- » (de *zein*, bouillir) et « -lithe » (de *lithos*, pierre) peut être traduite par « pierre qui bout » et c'est lui qui a étudié en 1760 les propriétés d'adsorption des zéolithes .

Les propriétés d'échange ionique ont été démontrées par les études faites par H.Eichhorn en 1858 sur la Chabasite et la Natrolite [2]. Plus tard, G. Friedel a étudié l'adsorption de différents liquides organiques et a émis, en 1896, l'hypothèse que les zéolithes ont une structure d'éponge ouverte vers l'extérieur [3].

En 1932, suite à des études d'adsorption de gaz et de séparation , McBain établit pour la première fois le terme « tamis moléculaire » pour définir les matières solides poreuses qui agissent comme des tamis à l'échelle moléculaire[4].

Les premières synthèses de zéolithes ont été effectuées à la fin du XIX^{ème} siècle en reproduisant les conditions naturelles de synthèse (présence d'ions alcalins ou alcalinoterreux, milieu aqueux, températures ($T > 200\text{ °C}$) et pressions élevées ($P > 100\text{ bar}$).

Cependant le vrai développement de la synthèse des zéolithes s'est produit dans les années 1940. Ces travaux ont conduit à l'obtention d'équivalents synthétiques de zéolithes naturelles.L'utilisation des conditions de synthèse plus douces ($T \sim 100\text{ °C}$, pression autogène) a permis aussi la synthèse de nouvelles phases zéolithiques sans équivalent naturel comme la zéolithe A [5 ,6].

Un grand pas dans la synthèse de zéolithes a été franchi au début des années 60 lorsque Barrer et al. [7] ont introduit des molécules organiques dans le mélange réactionnel.

Ils ont en particulier utilisé le cation tétraméthylammonium (TMA) pour synthétiser les zéolithes suivantes : N-X, N-Y et N-A.

Après cette découverte, des centaines de molécules organiques ont été essayées dans la synthèse de zéolithes mais toutes n'ont pas conduit à des structures zéolithiques. Les structurants organiques utilisés sont du type : tétraalkylamines, trialkylamines, dialkylamines, monoalkylamines, amines cycliques, alkyléthanolamines, diamines cycliques, polyamines, alcools, cétones, morpholine, glycérol etc....

L'utilisation de molécules organiques dans la synthèse de zéolithes a permis l'augmentation du rapport Si/Al ; ce dernier pouvant aller jusqu'à l'infini. La première zéolithe purement silicique a été obtenue par Grosse et Flanigen en 1977 [8]. Ce matériau isostructural de la zéolithe ZSM-5 a été nommé Silicalite-1. Les zéolithes purement siliciques possèdent une charpente neutre et ne contiennent pas de cations de compensation. Deux des propriétés les plus importantes de ces charpentes non chargées sont l'hydrophobicité et l'organophilicité de leur surface interne qui permet leur utilisation dans des procédés d'adsorption et de séparation de molécules organiques.

Une nouvelle voie de recherche a été ouverte dans les années 80 avec la découverte de tamis moléculaires du type aluminophosphate de formule générale $AlPO_4$ [9].

Depuis, un grand nombre de structures microporeuses $AlPO_4$ et dérivés (silicoaluminophosphate, gallophosphate, ...) ont été obtenues et parmi celles-ci certaines n'ont pas d'équivalent silicates ou aluminosilicates [10].

Des essais de synthèse de zéolithes en milieu non aqueux ont été également effectués. Ainsi, en utilisant l'éthylène glycol comme solvant, Bibby et Dale ont obtenu en 1985 une Sodalite purement silicique [11].

Flanigen et al. ont utilisé pour la première fois l'anion fluorure comme agent mobilisateur à la place des ions OH^- pour produire la Silicalite-1 [12]. Cette voie de synthèse a été ensuite développée par Guth et al. au Laboratoire de Matériaux Minéraux de Mulhouse [13]. Cette méthode permet de travailler dans des solutions moins sursaturées en espèces siliciques dont le pH est compris entre 5 et 9.

La synthèse de nouvelles structures est fortement influencée par les paramètres de synthèse tels que : les sources de réactifs, la nature du structurant utilisé, la composition du gel précurseur, le pH, le mûrissement, la température de cristallisation et l'agitation ou non de l'autoclave durant la synthèse hydrothermale.

A présent, plus d'une centaine de types structuraux zéolithiques sont répertoriés. A chaque topologie de charpente est attribué un code composé de trois lettres proposé par la Commission Structure de l'IZA (International Zéolithe Association). Ces codes sont mnémoniques et font référence à une zéolithe existante, naturelle ou synthétique (**tableau 1**).

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.

On connaît actuellement 194 structures de zéolithe, dont 62 ont été observées dans des matériaux naturels [14]. Les pores peuvent être cylindriques ou sphériques, connectés ou non. L'International Zeolite Association attribue à chaque structure cristalline un code à trois lettres [14] : LTA, FAU, MFI...

Le tableau I.1 rassemble quelques zéolithes, leurs codes structuraux.

Tableau I.1 : Origine de quelques codes structuraux.

Code structural	Abréviation	Nom complet	Type
EMT	EMC-2 (two)	Elf Mulhouse Chimie - Two	synthétique
EUO	EU-1 (one)	Edinburgh University - One	synthétique
FAU	FAU	FAUjasite	naturel
IFR	ITQ-4 (four)	Instituto de Tecnologia Quimica Valencia - FouR	synthétique
LTA	Linde Type A	Zeolite A (Linde Division, Union Carbide)	synthétique
MEL	ZSM-11 (eleven)	Zeolite Socony Mobil - ELeven	synthétique
MFI synthétique	ZSM-5 (five)	Zeolite Socony Mobil - FIVE	synthétique
STF	SSZ-35 (thirty-five)	Standard Oil Synthetic Zeolite - Thirty-Five	synthétique

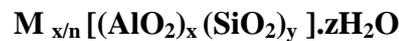
I.1.2. Généralités sur la structure des zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratées dont la structure est formée par un empilement tridimensionnel (la charpente zéolithique) de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . Les atomes centraux de ces tétraèdres sont des atomes de silicium Si ou d'aluminium Al et les atomes périphériques (sommets) sont des atomes d'oxygène.

L'enchaînement des ces tétraèdres dans l'espace forme des petites et grandes cavités reliées entre elles par des canaux plus étroits appelés fenêtres ou pores.

Ce sont ces canaux qui contrôlent généralement l'accès ou la diffusion de molécules étrangères dans la structure zéolithique .

La formule structurale générale des zéolithes est la suivante :



Où M est un cation de compensation de valence n .Dans tous les cas M représente un cation échangeable, soit métallique – alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition - soit un ammonium, soit un proton. Le cation M est notamment responsable des propriétés acido-basiques de Brønsted et de Lewis, et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe. Mais il sert aussi à compenser la charge négative résultant de la charpente.

z le nombre de molécules d'eau

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 (règle de Lowenstein)[15].

Le remplacement des ions Si^{4+} par ions Al^{3+} induit des charges négatives portées par la charpente aluminosilicate. L'électroneutralité du cristal est assurée par des ions métalliques, dans la proportion d'un cation monovalent, ou un demi cation divalent ..., pour un tétraèdre AlO_4 .Ces ions , dits de compensation , placés au voisinage des tétraèdres porteurs des charges négatives , peuvent être facilement échangés.

Quant aux espèces AlO_2^- et SiO_2 , elles sont les unités élémentaires qui par mise en commun de leurs atomes d'oxygène, forment les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . C'est à partir de l'enchaînement tridimensionnel de ces polyèdres qu'est construite la charpente aluminosilicatée et que dépend la taille d'ouverture des pores ainsi que celles des canaux et des cavités de dimensions moléculaires des zéolithes [16-18].

Une telle charpente aluminosilicate est schématisée par la (figure I.1) :

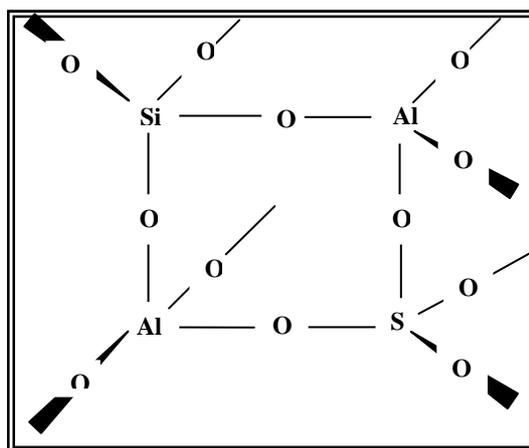


Figure I.1: Schéma d'un fragment de charpente zéolithique

I.1.3. Propriétés et applications des zéolithes

Les matériaux commercialisés les plus courants sont à base de zéolithes A, Béta, Mordénite, ZSM-5, X et Y.

Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines : l'échange ionique, l'adsorption et la catalyse . En effet La structure poreuse particulière des zéolithes avec des pores et des canaux de taille à l'échelle moléculaire, est à l'origine de leurs propriétés (tamis moléculaires, grande surface spécifique...). De plus, la plupart de ces matériaux possèdent une stabilité thermique et mécanique intéressante compatible avec des applications industrielles dans divers domaines. Les zéolithes sont donc utilisées dans de nombreuses applications classées essentiellement en trois groupes(échange ionique, adsorption, séparation et catalyse).

Les zéolithes naturelles, du fait de leur faible rapport Si/Al et de la présence d'impuretés, trouvent des applications surtout dans le domaine de l'échange d'ions. Par exemple, suite au désastre de Chernobyl en 1986, une quantité importante de zéolithes naturelles a été utilisée pour l'encapsulation de déchets radioactifs (^{137}Cs) [19].

► L'échange ionique : dans le cas des aluminosilicates, les cations de compensation des charges négatives induites par la présence de l'aluminium dans la charpente zéolithique, peuvent être échangés par d'autres cations(cations alcalins, alcalino-terreux, cations ammonium (NH_4^+), cations ammonium quaternaires (R_4N^+) occlus dans les canaux et les cavités de la structure zéolithique. Les cations ammonium ou ammonium quaternaires peuvent être facilement éliminés par calcination de l'échantillon et conduisent à la zéolithe protonée.

Les zéolithes sont largement utilisées comme échangeurs de cations dans plusieurs applications telles que :

- la détergence en tant qu'adoucisseurs d'eau (remplacement, dans les solutions aqueuses, des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par des ions Na^+ de la zéolithe) [20] . Les zéolithes remplacent aussi avantageusement les polyphosphates qui étaient utilisés dans les lessives et qui s'avéraient néfastes pour l'environnement.

- le traitement d'effluents radioactifs par rétention du césium (Cs^+) ou du strontium (Sr^{2+})[21].

- l'élimination des ions NH_4^+ dans les eaux usées[21] .

Le tableau I.2 regroupe quelques applications des zéolithes échangeuses d'ions.

Tableau I.2 : Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique.

Dénominations	Diamètres des fenêtres (Å)	Des Domaines d'utilisation
KA ou 3A	3	-Séchage des gaz contenant des oléfines(gaz de craquage) -Traitement du gaz naturel(séchage et élimination du CO_2)
NaA ou 4A	4	-Adoucissement de l'eau(échange ionique avec Ca^{2+}) -Déssiccation -Elimination des moisissures dans les fenêtres à double vitrage (4A)mélangée au gel de silice. -Utilisation dans les systèmes d'échappements automobiles (adsorption des gaz acides) -Chirurgie dentaire (préparation des pâtes abrasives)
CaA ou 5A	5	-Séparation des n-paraffines dans les coupes pétrolières(exemple :séparation des n-isoparaffines pour améliorer l'indice d'octane) -Procédé de séparation de l'air (production de l'oxygène à haute pureté à usage médicale)
Zéolithes X (NaX ou 13X) (CaX ou 10X)	7,4	-Séparation des aromatiques polynucléaires -Purification de l'air avant la séparation -Elimination des sulfures des fraction pétrolières -Séparations des aromatiques -Séparation de l'air pour obtenir de l'oxygène
Zéolithes Y	7,4	-Séparation en phase liquide des isomères du xylène
Résines polymériques	35	-Traitements des eaux

L'échange ionique dépend fortement des conditions utilisées et principalement de la température. Ainsi pour la zéolithe X (**FAU**), les cations Na^+ peuvent être totalement échangés par les ions Ca^{2+} à température ambiante. Pour échanger totalement les ions Na^+ par des ions Ba^{2+} , la température doit être supérieure à 50°C . On peut expliquer ce phénomène par la différence des rayons ioniques des cations Ba^{2+} et Ca^{2+} . L'accessibilité des ions Ba^{2+} aux cages β (cages sodalite) par les ouvertures à 6 tétraèdres (S6R) de la structure Faujasite est en effet limitée [22].

L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes. Le nombre, la taille et la position des ions interchangeables présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la forme des pores et modifient les propriétés d'adsorption et catalytiques de ces matériaux.

Grâce à cette propriété, les zéolithes sont utilisées dans la séparation des mélanges gazeux ou liquides (tamis moléculaires). Par exemple, en échangeant les ions Na^+ de la zéolithe Na-A (**LTA**) (diamètre des pores 4\AA) avec des ions K^+ on obtient une zéolithe K-A (**LTA**) avec un diamètre de pores d'environ 3\AA . Si à la place du sodium on introduit le calcium, le diamètre des pores devient alors proche de 5\AA [23].

L'échange ionique est aussi utilisé pour préparer les catalyseurs zéolithiques acides par échange des ions des métaux alcalins ou alcalino-terreux présents dans la structure de la zéolithe avec des ions ammonium, suivi d'une calcination.

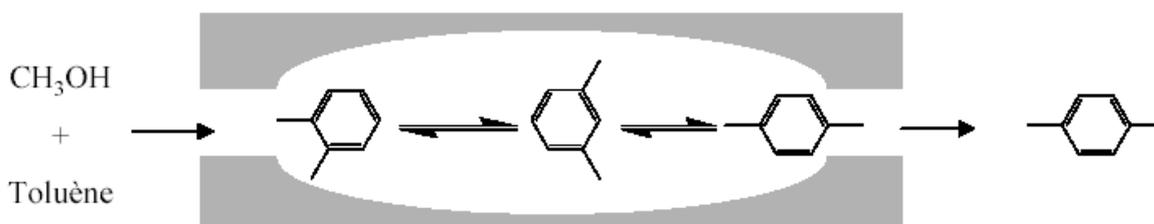
► L'adsorption : Grâce aux similitudes d'affinité chimique, de taille et/ou de forme, entre les molécules et les pores des différentes zéolithes, l'utilisation de ces dernières dans l'adsorption et la séparation sélective reste la plus importante. De cette application des zéolithes provient leur nom fréquent de « tamis moléculaires ». La première utilisation des zéolithes comme adsorbants dans le séchage et la purification des gaz réfrigérants et des gaz naturels remonte à 1955[24].

Cette application fait intervenir des interactions dipolaires entre la zéolithe et des molécules ayant une taille adéquate pour entrer dans les pores et rester dans les cavités. Cette sélectivité de forme et/ou de taille (figure I.2) de la part des zéolithes est également utilisée lors des processus de séparation entre les gaz et les hydrocarbures comme par exemple, la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air, l'élimination de H_2O , CO_2 et SO_2 des gisements de gaz naturel de basse qualité, la séparation des gaz nobles, etc.

La taille adéquate des cristaux est d'environ 1 μm . Il est possible de moduler cette sélectivité en faisant varier la taille des cavités et des pores, c'est-à-dire en jouant sur la nature du cation structurant lors de la synthèse. De plus, il a été montré que pour une même zéolithe, en l'occurrence la zéolithe A, l'échange du cation de compensation sodium, par un cation potassium ou par un cation calcium permet de passer d'une taille de canaux de 4 Å à 3 Å à 5 Å [25].



a) Sélectivité vis-à-vis des réactifs : craquage du *n*-heptane -



b) Sélectivité vis-à-vis des produits : méthylation du toluène

Figure I.2 : Mécanismes de sélectivité de forme

► **La séparation** : Les propriétés de séparation des 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 (**LTA**) [23]. La zéolithe Ca-A (**LTA**) est capable de séparer un mélange de *n*-hexane et 3-méthyl-heptane. Un autre exemple est celui de la séparation d'un mélange de para et méta_xylène sur la zéolithe HZSM-5 (**MFI**) [24]. La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX (Low Silica X, Si/Al = 1, code structural **FAU**) est aussi un procédé important [25].

Dans l'industrie de la séparation, l'utilisation de membranes zéolithiques présente un intérêt croissant [26]. Une membrane est un film mince qui permet le passage sélectif d'un ou de plusieurs composants d'un mélange gazeux ou liquide. Les membranes microporeuses permettent la séparation des constituants d'un mélange en accord avec la taille des molécules impliquées, elles présentent de nombreux avantages à savoir :

- la présence de pores aux géométries et ouvertures bien définies,
- une bonne stabilité thermique,

- la possibilité d'introduire des sites catalytiques.

Les inconvénients des membranes zéolithiques sont :

- une certaine difficulté de mise en oeuvre (difficile d'obtenir une membrane sans fissures),
- l'extrapolation à l'échelle industrielle difficile,
- un coût assez élevé.

► La catalyse : L'utilisation des zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans leur microporosité (zéolithes protonées). La taille des pores est aussi un facteur important puisque la formation d'un produit dont le diamètre cinétique est en adéquation avec celui des pores de la zéolithe réduit le pourcentage de produits non désirés.

Le pouvoir catalytique peut être modifié par l'ajout de métaux nobles à l'intérieur des pores pour conduire à des catalyseurs bifonctionnels. Dans ce cas, la partie métallique joue un rôle dans les réactions d'hydrogénation - déhydrogénation et la partie zéolithique dans les réactions catalytiques acides.

Parmi toutes les zéolithes existantes, qu'elles soient naturelles ou synthétiques, seul un petit nombre est utilisé en catalyse au niveau industriel. On peut citer par exemple les zéolithes de type structural **FAU**, **BEA**, **MOR**, **MFI**, **FER**, **LTL**, **MTW** et **TON**.

Les propriétés acides des zéolithes sont essentiellement utilisées en pétrochimie[27]. A titre d'exemple, la zéolithe Y (de type structural FAU) est très employée dans le craquage d'hydrocarbures[28]. Dans ce type de réaction, l'ajout de la zéolithe ZSM-5 (de type structural MFI) permet l'obtention de carburant avec un indice d'octane plus élevé[11]. De même, cette zéolithe, mais aussi la mordenite (MOR) interviennent dans les procédés d'alkylation et d'isomérisation[28,29]. 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 des zéolithes.

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 à la formation des produits intermédiaires ou la sortie des produits finaux [30].

I.2. STRUCTURE DE LA ZEOLITHE X

I.2.1. Généralités

La structure du tamis X, noté également NaX, connu chez Linde sous la dénomination commerciale de 13X, est identique à celle du tamis Y et à celle de la faujasite naturelle (figure I.3).



Figure I.3 : La faujasite vue sous binoculaire et au microscope électronique

Elle présente une structure en cages elles mêmes organisées autour de super cages dont le diamètre d'entrée peut atteindre 7.4 Angstroms. La Faujasite 13X étudiée à des tailles intérieures de cage de l'ordre de 13 Å (diamètre d'entrée 7.4 Å). C'est donc une zéolite très poreuse (masse volumique de 1.93 g/cm³). Elle présente une très forte capacité d'hydratation ou de déshydratation ou encore une forte sélectivité pour retenir de nombreux polluants. Du fait de sa haute porosité, on peut alors espérer s'en servir pour atténuer l'effet des ondes de chocs dues à des explosions par exemple, l'énergie de l'onde de pression étant très bien absorbée lors de l'effondrement sur elle-même de la faujasite. C'est dans cette optique que se situe la collaboration avec le CEA et que se justifie la nécessité dans un premier temps d'une étude en pression statique de la faujasite 13X.

I.2.2. Structure élémentaire des zéolithes de type X

On représente la maille élémentaire de la zéolithe NaX, à l'état déshydraté par la formule suivante :



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

Entre crochets, on représente la charpente formée d'un arrangement tridimensionnel de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 .

L'agglomération de fragments de charpente peut donner naissance à une structure de base dite cellule sodalitique ou cuboctaèdre qui est constituée d'octaèdres tronqués comportant huit faces hexagonales et six faces carrées, dont les sommets sont occupés par les

ions Al^{3+} ou Si^{4+} . Ces unités sodalites renfermant chacune 24 tétraèdres, sont reliées entre elles par des doubles anneaux hexagonaux.

Chaque motif sodalite délimite une cavité interne appelée cage β . L'arrangement des unités sodalites délimite, à son tour, un autre type de cavités appelées supercages ou cage α qui sont de grandes cavités polyédriques à 26 faces reliées les unes aux autres par un contour gauche à 12 côtés. Les motifs sodalites sont connectés aux supercages par l'intermédiaire d'anneaux hexagonaux (figure I.4).

Les dimensions des divers polyèdres et des ouvertures permettant d'y accéder sont les suivantes :

- Unité sodalite : 5 à 6 Å
- Polyèdre à 26 faces : 13 Å
- Anneau hexagonal : 2,5 à 2,6 Å
- Contour à 12 cotés : 8 à 10 Å

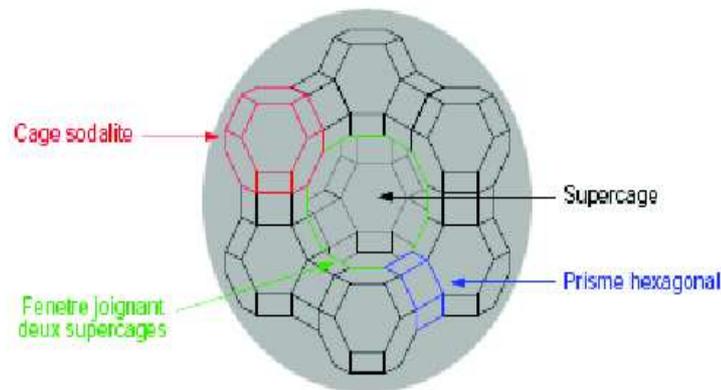


Figure I.4 : structure de la NaX

I.2.3. Position des sites cationiques

Les zéolithes faujasites font partie des zéolithes à larges pores et possèdent une surface spécifique et un volume microporeux élevés, de l'ordre respectivement de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ et de $0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$ environ.

Comme toute zéolithe contenant des atomes d'aluminium, les zéolithes faujasites ont une charpente chargée négativement et nécessitent donc la présence de cations compensateurs extra-charpente. Selon la nature de ces derniers, les propriétés acido-basiques des zéolithes et donc leur activité catalytique et leur sélectivité d'adsorption varient. Elles sont modulables par

échange ionique ce qui rend possible l'adaptation de la zéolithe à une application particulière par le choix du bon cation ou encore à une réaction de catalyse acide en introduisant des protons, tout en maintenant nulle la charge globale du solide [31, 32].

Nous distinguons, par maille de zéolithe X, les principaux sites suivants [18, 33] (figure I.5):

- 16 sites I, au centre du double anneau à six tétraèdres(prisme hexagonale) et 32sites I', déduits des précédents par déplacement le long de l'axe de l'anneau.
- 32 sites II, II' et II*, sur l'axe de l'anneau à 6 oxygènes du motif sodalite non engagé dans le double anneau. Le site II' est à l'intérieur du motif sodalite, le site II légèrement à l'extérieur et le site II* très déplacé vers l'extérieur.
- 48 sites III, au contact des faces carrées du motif sodalite
- 16 sites IV, au cœur des supercages.

En raisons du nombre réduit de cations de compensation, ces sites ne sont pas tous occupés simultanément.

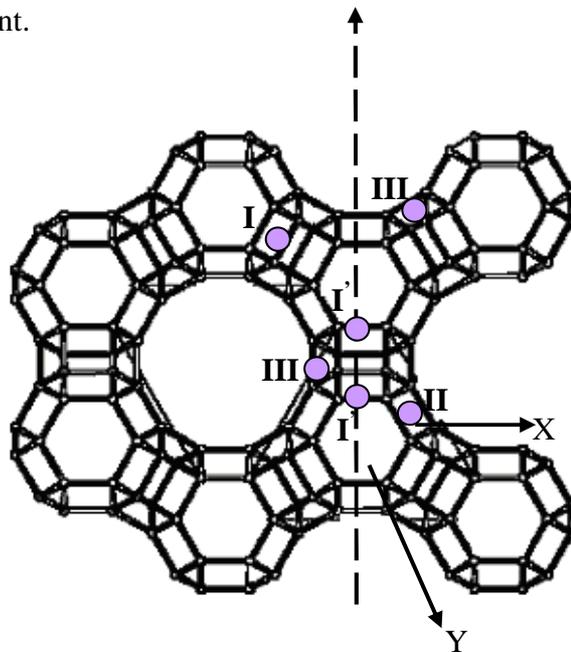


Figure I.5: Principaux sites cationiques dans la NaX

Le nombre de cations et donc le taux d'occupation des différents sites dépendent de la quantité d'aluminium (rapport Si/Al) de la zéolithe et de sa charge (valence). Mais, même dans le cas de zéolithes riches en aluminium comme les zéolithes X et Y, le nombre de sites disponibles est largement supérieur au nombre d'équivalents cationiques nécessaires pour maintenir la neutralité du solide [31]. Tous les sites ne sont donc pas occupés et la distribution cationique va être celle qui tend à minimiser l'énergie libre du cristal, d'où des occupations partielles ou totales des sites disponibles selon leur nature. Typiquement, pour les faujasites

sodiques , quand le rapport Si/Al diminue et que le nombre de cations augmente, les sites II sont prioritairement et intégralement occupés, puis les sites I se remplissent si besoin est. Cependant, leur taux d'occupation diminue rapidement au profit des sites I' quand les sites III commencent à se remplir[34-40] .

La distribution cationique va également dépendre de plusieurs autres facteurs comme la nature de l'espèce cationique considérée [33] (chaque type de cation a une affinité différente pour les différents sites et certains n'ont pas accès à tous les sites comme par exemple le césium qui ne peut pas pénétrer dans les prismes hexagonaux), l'état d'hydratation du solide, la présence d'autres molécules dans le système (molécules très polaires et en quantité importante) ainsi que des traitements subis par le solide. En effet, il est connu que les traitements thermiques entraînent des déplacements de cations [31].

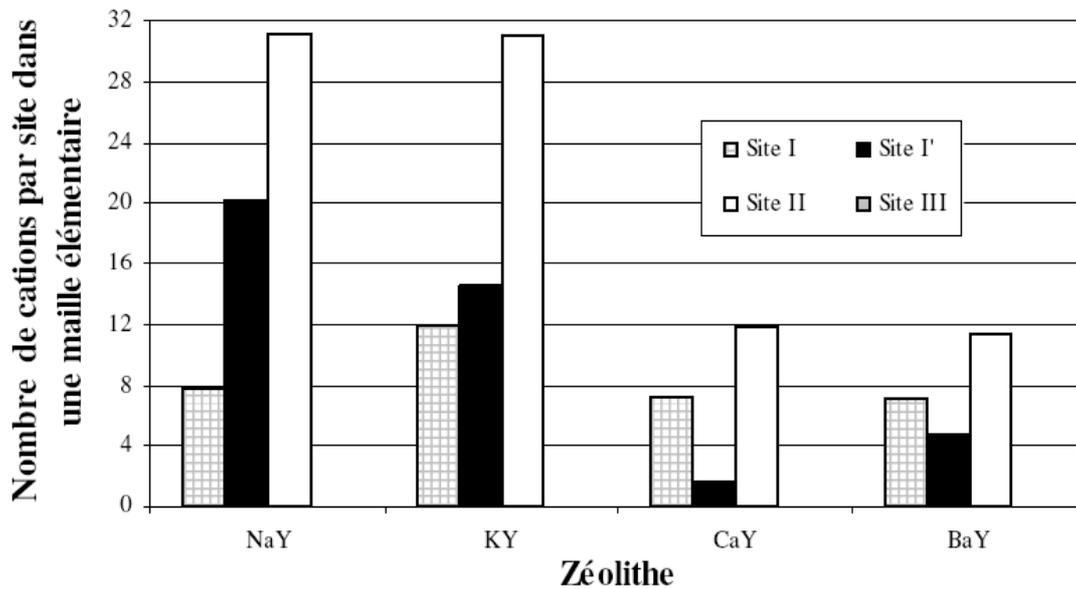
Les caractéristiques des différents sites cristallographiques de la faujasite des espèces extracharpenes a été proposée par Smith et al [33] sont représentés sur le tableau I.3

Tableau I.3: Caractéristiques des différents sites cristallographiques de la faujasite

Site cationique	Multiplicité	Localisation	Description
I	16	Prisme hexagonal	Centre du prisme hexagonal. Coordination octaédrique par les oxygènes.
I'	32	Cage sodalite	Sur l'axe [111] près d'une fenêtre du prisme hexagonal. Coordonné à 3 oxygènes.
II'	32		Sur l'axe [111], près d'une fenêtre hexagonale donnant sur la supercage.
U	8		Centre de la cage sodalite.
II	32	Supercage	Sur l'axe [III], au centre d'une fenêtre hexagonale entre la cage sodalite et la supercage. Coordonné à 3 oxygènes. Souvent regroupé avec le site II*.
II	32		Sur l'axe [111] dans la supercage, proche d'une fenêtre hexagonale donnant sur une cage sodalite. Souvent considéré comme un site II. Coordonné à 3 oxygènes.
III	48		Près des fenêtres tétraogonales, centré par rapport à la fenêtre.
III'	96		Proche de la fenêtre tétraogonale, mais décalé par rapport à son centre.
IV	8		Centre des supercages.
V	8		Centre de la fenêtre dodécagonale séparant deux supercages.
J	96		Dans la fenêtre dodécagonale, proche d'une fenêtre tétraogonale.

I.2.4. Influence de la nature des cations

Un exemple de l'influence de la nature du cation compensateur sur la distribution des cations sur les différents sites disponibles de la faujasite Y déshydratée est donné sur la figure I.6.



Zéolithe	Charge ionique	Rayon ionique (nm)	Nombre de sites par maille	Paramètre de maille (nm)	Nombre de cations par site dans une maille élémentaire			
					Site I	Site I'	Site II	Site III
NaY	1	0,102	57	2,471	7,8	20,2	31,2	-
KY	1	0,151	57	2,480	12	14,6	31	-
CaY	2	0,100	56	2,470	7,2	1,6	11,8	-
BaY	2	0,142	52	2,485	7	4,7	11,4	-

Figure I.6 : Comparaison des distributions cationiques des différentes faujasites déshydratées [33]

Il s'agit de la mise en évidence de l'effet de la taille du cation par comparaison des zéolithes NaY et KY d'une part et des zéolithes CaY et BaY d'autre part. Il apparaît que l'augmentation de la taille des cations favorise le remplissage des sites les plus confinés, site I, pour les cations monovalents et des sites I' pour les cations divalents, d'où une légère diminution de l'occupation des sites II de la supercage.

I.3. ECHANGE IONIQUE

I.3.1. Généralités

Depuis quelques années, l'étude de l'échange ionique dans les zéolithes suscite, de nouveau, un intérêt grandissant, du fait de leurs multiples applications [41].

La principale utilisation des zéolithes est liée à l'échange d'ions. La zéolithe LTA associée aux détergents permet d'adoucir les eaux par échange de leurs cations « durs » Ca^{2+} et Mg^{2+} par Na^+ . Les propriétés d'échange d'ions sont également mises à profit pour l'élimination de NH_3 et NH_4^+ des eaux résiduelles ou encore des cations radioactifs de rejets nucléaires ; des zéolithes naturelles sont alors utilisées en raison de leur faible coût.

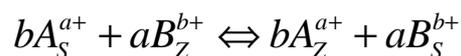
L'échange ionique est également la méthode indispensable pour l'ajustement des propriétés acido-basiques des zéolithes. L'application la plus commune est l'échange des cations alcalins des zéolithes de synthèse par des cations ammonium; l'élimination de l'ammoniac par traitement thermique permet d'obtenir une zéolithe protonique [42].

Divers travaux, ayant donné lieu à des compilations [43-45], concernent les aspects thermodynamiques et cinétiques, afin de déterminer les principaux paramètres du processus d'échange.

L'échange ionique [31, 32] est 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.

Chaque zéolithe selon sa structure, la nature, la taille et la charge des cations échangés se comporte de manière singulière vis-à-vis de l'échange ionique. Celui-ci est également influencé par la température d'échange, la concentration des cations en solution, la nature de l'anion associé, du solvant, etc...

L'échange ionique dans les zéolithes correspond à un équilibre qui se traduit par :



avec Z et S , les indices informant sur la localisation des cations A et B respectivement dans la zéolithe et dans la solution.

Les fractions équivalentes des cations A et B dans la zéolithe à l'état d'équilibre, A_Z et B_Z sont définies par les équations (I.1) et (I.2):

$$z_A = \frac{a.n(A^{a+})_{zeo}^{eq}}{a.n(A^{a+})_{zeo}^{eq} + b.n(B^{b+})_{zeo}^{eq}} \quad (I.1)$$

et

$$z_B = \frac{b.n(B^{b+})_{zeo}^{eq}}{a.n(A^{a+})_{zeo}^{eq} + b.n(B^{b+})_{zeo}^{eq}} \quad (I.2)$$

avec $n(A^{a+})_{zeo}^{eq}$ et $n(B^{b+})_{zeo}^{eq}$ le nombre de moles des cations respectivement A et B dans la zéolithe. Le dénominateur correspond à la capacité d'échange ionique, Q , de la zéolithe.

Les fractions équivalentes des cations en solution à l'état d'équilibre peuvent être calculées par les équations (I.3) et (I.4):

$$s_A = \frac{a.n(A^{a+})_{sol}^{eq}}{a.n(A^{a+})_{sol}^{eq} + b.n(B^{b+})_{sol}^{eq}} \quad (I.3)$$

et

$$s_B = \frac{b.n(B^{b+})_{sol}^{eq}}{a.n(A^{a+})_{sol}^{eq} + b.n(B^{b+})_{sol}^{eq}} \quad (I.4)$$

avec $n(A^{a+})_{sol}^{eq}$ et $n(B^{b+})_{sol}^{eq}$ le nombre de mole des cations respectivement A et B en solution.

Si le nombre total de cations du système est constant, la connaissance pour un type de cations de sa fraction équivalente dans la zéolithe et en solution suffit pour décrire l'équilibre d'échange ionique à une température donnée.

Le facteur de séparation représentatif de l'affinité de la zéolithe pour l'un ou l'autre des deux cations est alors défini par l'équation (I.5):

$$\alpha_B^A = \frac{z_A \cdot s_B}{z_B \cdot s_A} \quad (I.5)$$

Quand le facteur de séparation, α_B^A est supérieur à 1, la zéolithe échange préférentiellement le cation B par le cation A.

Le comportement de la zéolithe peut être représenté par une isotherme d'échange cationique permettant d'accéder à la répartition des ions dans la zéolithe et dans la solution à l'équilibre (figure I.7).

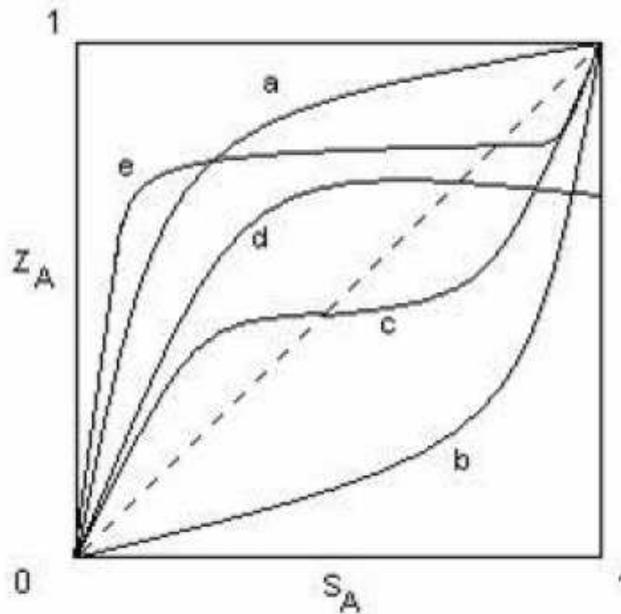


Figure I.7 : Types d'isothermes d'échange ionique possibles [31]

On distingue cinq types d'isothermes.

- L'isotherme de type *a* est représentative d'un système où l'échange est en faveur du cation A sur la totalité du domaine de composition cationique de la zéolithe.

En revanche, l'isotherme de type *b* est représentative d'un système où l'échange du cation B par le cation A est défavorable.

- L'isotherme *c* est intermédiaire entre les isothermes *a* et *b* : lorsque la fraction équivalente du cation A est faible, la sélectivité de l'échange est en faveur de celui-ci mais quand cette fraction augmente, la sélectivité s'inverse.

- L'isotherme *d* représente le cas typique d'un équilibre où l'échange du cation B par le cation A est favorable mais limité. La présence d'une valeur limite du taux d'échange peut être due à un effet de taille. Pour les faujasites, par exemple, les isothermes d'échange du Na^+ par des cations Cs^{2+} et Ba^{2+} , n'atteignent pas toujours 100% d'échange. Cependant, le taux d'échange peut parfois être amélioré en augmentant le temps de contact ou la température. Dans le cas du Ba^{2+} , celui-ci passe de 80 à 100% quand la température est élevée de 25 à 50 °C. A 25 °C, les ions Ba^{2+} n'ont probablement pas suffisamment d'énergie cinétique pour diffuser dans les cages sodalites, ou encore le diamètre de la sphère d'hydratation de Ba^{2+} peut être sensiblement supérieur à celui des fenêtres hexagonales des cages sodalites [31]. Il en est de même lorsqu'on veut introduire des protons NH_4^+ du fait de la taille importante de ces ions qui ont parfois des difficultés à accéder aux sites les plus confinés.

- L'isotherme *e* présente une hystérésis qui, dans certains cas, traduit la formation d'une phase secondaire. Si l'isotherme d'échange est connue, il est possible de viser un taux

d'échange précis en préparant une solution de concentration adéquate en cations à introduire. Le détail des calculs est donné ci-après pour le cas des cations mono- puis multivalents dans une faujasite de formule $Na_{52} Si_{140} Al_{52} O_{384}$.

I.3.2. Calcul de la masse de sel à utiliser : cas des cations monovalents

En étudiant une zéolithe NaX contenant 86 cations Na^+ par maille, Sherry [46] a montré que la sélectivité varie en fonction du taux d'échange des cations alcalins. L'échange Na^+/A^+ où A^+ est un cation monovalent est décrit par la réaction :



Si le volume de la solution est constant, les fractions en cations A^+ à l'équilibre dans la zéolithe et en solution s'expriment selon les équations (I.6) et (I.7) (expressions équivalentes pour le cation Na^+) :

$$z_A = \frac{n(A^+)_{zeo}^{eq}}{n(A^+)_{zeo}^{eq} + n(Na^+)_{zeo}^{eq}} \quad (I.6)$$

$$s_A = \frac{n(A^+)_{sol}^{eq}}{n(A^+)_{sol}^{eq} + n(Na^+)_{sol}^{eq}} \quad (I.7)$$

Il s'agit à présent de relier $A S$ à la masse de sel à utiliser définie par :

$$m_{sel} = n(A^+)_{sol}^{ini} \times M_{sel} \quad (I.8)$$

ainsi qu'aux rapports molaires des cations et à la quantité de cations sodium dans la zéolithe à l'équilibre (seule donnée expérimentale). L'application du principe de conservation de la matière implique que:

$$n(A^+)_{sol}^{ini} = n(A^+)_{sol}^{eq} + n(A^+)_{zeo}^{eq} \quad (I.9)$$

La quantité de cations A^+ dans la zéolithe à l'équilibre s'obtient à partir du principe d'électroneutralité :

$$n(A^+)_{zeo}^{eq} + n(Na^+)_{zeo}^{eq} = n(Al^{3+})_{zeo} \quad (I.10)$$

En introduisant l'équation (I.10) dans l'équation (I.6), et en la transformant on aboutit à :

$$n(A^+)_{zeo}^{eq} = z_A \times \left(n(Na^+)_{zeo}^{eq} + n(A^+)_{zeo}^{eq} \right) = z_A \times n(Al^{3+})_{zeo} \quad (I.11)$$

Si la solution initiale ne contient que des cations A^+ , les cations sodium présents dans la solution à l'équilibre ne peuvent provenir que de l'échange : à chaque cation A^+ introduit dans la zéolithe, un cation sodium est rejeté :

$$n(Na^+)_{sol}^{eq} = n(A^+)_{zeo}^{eq} \quad (I.12)$$

Donc l'équation (I.7) devient :

$$n(A^+)_{sol}^{eq} = \frac{s_A}{1 - s_A} \times n(A^+)_{zeo}^{eq} \quad (I.13)$$

En reportant l'équation (I.13) et l'équation (I.11) dans l'équation (I.9), on aboutit à :

$$n(A^+)_{sol}^{ini} = \frac{z_A \times n(Al^{3+})_{zeo}}{1 - s_A} \quad (I.14)$$

I.3.3. Calcul de la masse de sel à utiliser : cas des cations multivalents

Peu de travaux ont été consacrés à la distribution des cations trivalents au sein de la charpente zéolithique. Une étude spectroscopique [47], toutefois, a montré que les cations Ce^{3+} et La^{3+} , insérés dans la zéolithe NaX, s'établissent de préférence dans les sites inaccessibles, à l'intérieur de l'unité sodalite, contrairement au cation Y^{3+} qui occupe les sites répartis au sein de la supercage. L'occupation préférentielle, par les ions La^{3+} , de sites inaccessibles a été aussi signalée dans le cas de la zéolithe LaNaY [48]. La principale différence avec le cas des cations monovalents est qu'il faut prendre en compte les différences

de valence. Les rapports molaires s'expriment selon l'équation (I.15) et selon l'équation (I.16):

$$z_B = \frac{b \times n(Ca^{b+})_{zeo}^{eq}}{b \times n(Ca^{b+})_{zeo}^{eq} + n(Na^+)_{zeo}^{eq}} \quad (I.15)$$

$$s_{Ca} = \frac{b \times n(Ca^{b+})_{sol}^{eq}}{b \times n(Ca^{b+})_{sol}^{eq} + n(Na^+)_{sol}^{eq}} \quad (I.16)$$

Le maintien de la neutralité du solide entraîne :

$$b \times n(B^{b+})_{zeo}^{eq} + n(Na^+)_{zeo}^{eq} = n(Al^{3+})_{zeo} \quad (I.17)$$

On cherche à déterminer le nombre de moles initiales de cations nécessaires pour obtenir un certain Z_B , sachant que l'application du principe de conservation de la matière implique que :

$$n(B^{b+})_{zeo}^i = n(B^{b+})_{sol}^{eq} + n(B^{b+})_{zeo}^{eq} \quad (I.18)$$

Il s'agit donc d'exprimer ce nombre de moles en fonction des rapports molaires des cations et du nombre de moles de cations sodium et/ou multivalents B^{b+} dans la zéolithe à l'équilibre (dosage en parallèle des deux types de cations). Le nombre de moles de cations multivalents B^{b+} dans la zéolithe à l'équilibre s'obtient par transformation de l'équation (I.15) :

$$n(B^{b+})_{zeo}^{eq} = \frac{z_B \times (n(Na^{b+})_{zeo}^{eq} + b \times n(B^{b+})_{zeo}^{eq})}{b} = \frac{(z_B \times n(Al^{3+})_{zeo})}{b} \quad (I.19)$$

et celui en solution par celle de l'équation (I.16):

$$n(B^{b+})_{sol}^{eq} = \frac{s_B}{1 - s_B} \times n(Na^+)_{sol}^{eq} \quad (I.20)$$

Si la solution initiale ne contient que des cations B^{b+} , les cations sodium présents dans la solution à l'équilibre ne peuvent provenir que de l'échange : à chaque cation B^{b+} introduit dans la zéolithe, b cations sodium sont rejetés :

$$n(Na^+)_{sol}^{eq} = b \times n(B^{b+})_{zeo}^{eq} \quad (I.21)$$

Donc l'équation (I.20) devient :

$$n(B^{b+})_{sol}^{eq} = \frac{s_{Ca}}{1 - s_{Ca}} \times n(B^{b+})_{zeo}^{eq} \quad (I.22)$$

Ainsi, on aboutit à l'équation (I.23).

$$n(B^{b+})_{sol}^i = \frac{z_B \times n(Al^{3+})_{zeo}}{(1 - s_{Ca}) \times b} \quad (I.23)$$

I.3.4. Echange de cations dans la zéolithe NaX

Dans les zéolithes, les cations structuraux peuvent être substitués par d'autres cations de valences différentes, c'est-à-dire que l'opération de l'échange ionique sur une zéolithe consiste à remplacer tout ou une partie des ions fixés sur la surface de cette zéolithe, par d'autres ions fournis par une source extérieure.

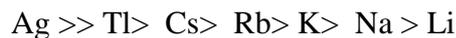
L'échange de cations dépend de plusieurs facteurs, à savoir :

1. la nature du cation échangé, son diamètre et sa valence
2. la température de l'échange cationique
3. les traitements thermiques préalables éventuels de la zéolithe
4. la nature de la zéolithe
5. la concentration de la solution d'échange cationique
6. le pH de la solution d'échange cationique
7. le temps de contact

L'échange au contact d'une solution saline (échange hydrothermal) est le procédé le plus utilisé, dans le cas des zéolithes, et c'est ce procédé qui sera utilisé lors de la préparation de nos différents échantillons.

I.3.4.1 Cas des cations monovalents

En étudiant une zéolithe NaX contenant 86 cations par maille, Sherry a montré que la sélectivité varie en fonction du taux d'échange des cations alcalins. Jusqu'à 40% d'échange, l'affinité décroît dans l'ordre :



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

Pour un taux d'échange supérieur, faisant intervenir les sites I et II, la sélectivité évolue selon la séquence suivante :



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 les conditions ordinaires, l'anneau hexagonal menant aux sites I et I', ce qui conduit à un échange incomplet.

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.3.4.2 Cas des cations divalents

Les études faites concernant la zéolithe X , échangée par les cations divalents, déshydratée, ont aboutis aux conclusions suivantes :

- 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.

I.4. ADSORPTION

I.4.1. Généralités

Les molécules, ions ou atomes, formant la surface d'un solide, sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de forces attractif. Ce champ est suffisant pour attirer les molécules de gaz, ou de liquide, au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface, phénomène appelé adsorption. Le solide étant l'adsorbant, les molécules adsorbées constituent l'adsorbat.

Tandis que la quantité adsorbée dépend de la pression, de la température et du type aussi bien de gaz que de zéolithe, la nature de l'interaction adsorbat-adsorbant met à contribution la structure et les propriétés électroniques de la molécule d'adsorbat, ainsi que le type de cations et de sites relatifs à une zéolithe donnée.

D'une autre manière , on peut définir l'adsorption comme étant est un phénomène physico-chimique se traduisent en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

Dans le cas d'un solide, l'adsorption est la concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface totale (interne et externe) du solide. Tout phénomène d'adsorption s'accompagne par une diminution de l'énergie libre du système et est exothermique [49,50].

Cette interaction solide-gaz ou liquide peut être physique (physisorption) ou chimique(chimisorption). La physisorption , due essentiellement aux forces de Van Der Waals , ne modifie pas la nature de l'adsorbat. Par contre , dans le cas de la chimisorption ,des liaisons covalentes et parfois ioniques apparaissent entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. La chimisorption est , en général , un phénomène plus lent et plus exothermique que la physisorption.

I.4.2. Adsorption physique

Les forces qui interviennent lors de l'adsorption physique sont les forces d'interaction adsorbat-adsorbant mais aussi adsorbat-adsorbat. Elles sont de type Van Der Waals et se composent ainsi [51, 52]:

- les forces de dispersion de London: elles ont pour origine le moment dipolaire instantané de la molécule;
- les forces de polarisation: elles correspondent aux interactions champ électrique-dipôle induit des molécules polarisables;
- les forces d'interaction électrostatique: elles représentent les interactions entre les champs créés par les cations de compensation et les moments dipolaires permanents ou les moments quadrupolaires des molécules polaires;
- les forces dues aux éventuelles liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles OH ou les groupements amines NH des molécules d'adsorbat et les molécules d'eau résiduelles de la zéolithe;
- les forces d'interaction intermoléculaire adsorbat-adsorbat (ou interaction latérale).

Quel que soit l'adsorbat utilisé, les deux premières composantes sont toujours présentes. Les forces d'interaction mettant en jeu des dipôles induits ou permanents ont pour origine les champs électriques créés au voisinage des cations.

I.4.3. Adsorption Chimique

Contrairement au phénomène de physisorption qui met uniquement en jeu des forces de nature physique et qui ne modifie pas la nature de l'adsorbat, la chimisorption est caractérisée par l'apparition de liaisons covalentes et parfois ioniques entre la zéolithe et la molécule de gaz adsorbée, conduisant à un processus plus lent et plus exothermique que l'adsorption physique. La chimisorption, d'autre part, est fortement localisée sur des centres dont certains sont actifs en catalyse. D'après Pickert et Coll. [53], la cause essentielle de l'activité catalytique est en rapport avec le champ électrostatique au voisinage des cations de compensation.

Pour le choix des adsorbants industriels, il existe quatre critères fondamentaux :

- La sélectivité
- La capacité d'adsorption
- Le coefficient de transfert de masse
- La stabilité à long terme

La nécessité d'avoir une capacité d'adsorption adéquate restreint le choix d'adsorbants aux solides microporeux ayant des diamètres de pores allant de quelques Angstrôm à quelques centaines d'Angstrôm. Des matériaux tels que le gel de silice, l'alumine, le charbon actif, les résines polymériques et les tamis moléculaires (zéolithes) sont par conséquent des adsorbants pratiques convenables.

De part leurs propriétés, les zéolithes ont trouvé un large champ d'application dans le domaine de l'adsorption. La taille de leurs pores parfaitement définie permet d'exercer une sélectivité dimensionnelle vis-à-vis d'un mélange de molécules d'où l'appellation de tamis moléculaires. Cette sélectivité est accrue grâce à la possibilité de modifier par échange ionique le cation compensateur.

I.4.3. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide (porosité, surface spécifique). La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression p de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide est représenté par :

$$n_a = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (\text{I. 24})$$

Si la température d'analyse est inférieure à la température critique de l'adsorbable alors on exprime la pression d'équilibre du soluté par sa pression relative d'équilibre ; la pression relative d'équilibre étant définie comme le rapport de la pression partielle de l'adsorbable P sur la pression de vapeur saturante de l'adsorbable P_s à la température employée.

$$P_{\text{relative}} = P/P_s \quad (\text{I. 25})$$

Quelque soit le solide étudié, les quantités de molécules adsorbées augmentent lorsque la pression relative du soluté croît. De façon générale, le potentiel attractif est très élevé pour des très faibles pressions, reflétant l'hétérogénéité énergétique de la surface. On considère, pour des pressions relatives inférieures à 0,03 que les quantités de molécules adsorbées obéissent à la loi de Henry qui sous-entend la linéarité entre la pression relative et la quantité de gaz adsorbée.

$$n_a = k'x P/P_s$$

La quantité de molécules adsorbées est souvent exprimée en mole par gramme de solide conformément aux recommandations de l'IUPAC. Toutefois, les appareils

commercialisés ont tendance le plus souvent à exprimer cette quantité en terme de volumes ou de masses de gaz rapportés aux conditions normales de température et de pression.

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la pression relative diffère selon la nature structurale des solides. Si bien qu'en 1940, Brunauer, Deming et Teller [54] ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en cinq types (figure I.8).

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [55].

- ◆ Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. 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 type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [56,57].

- ◆ Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

- ◆ Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

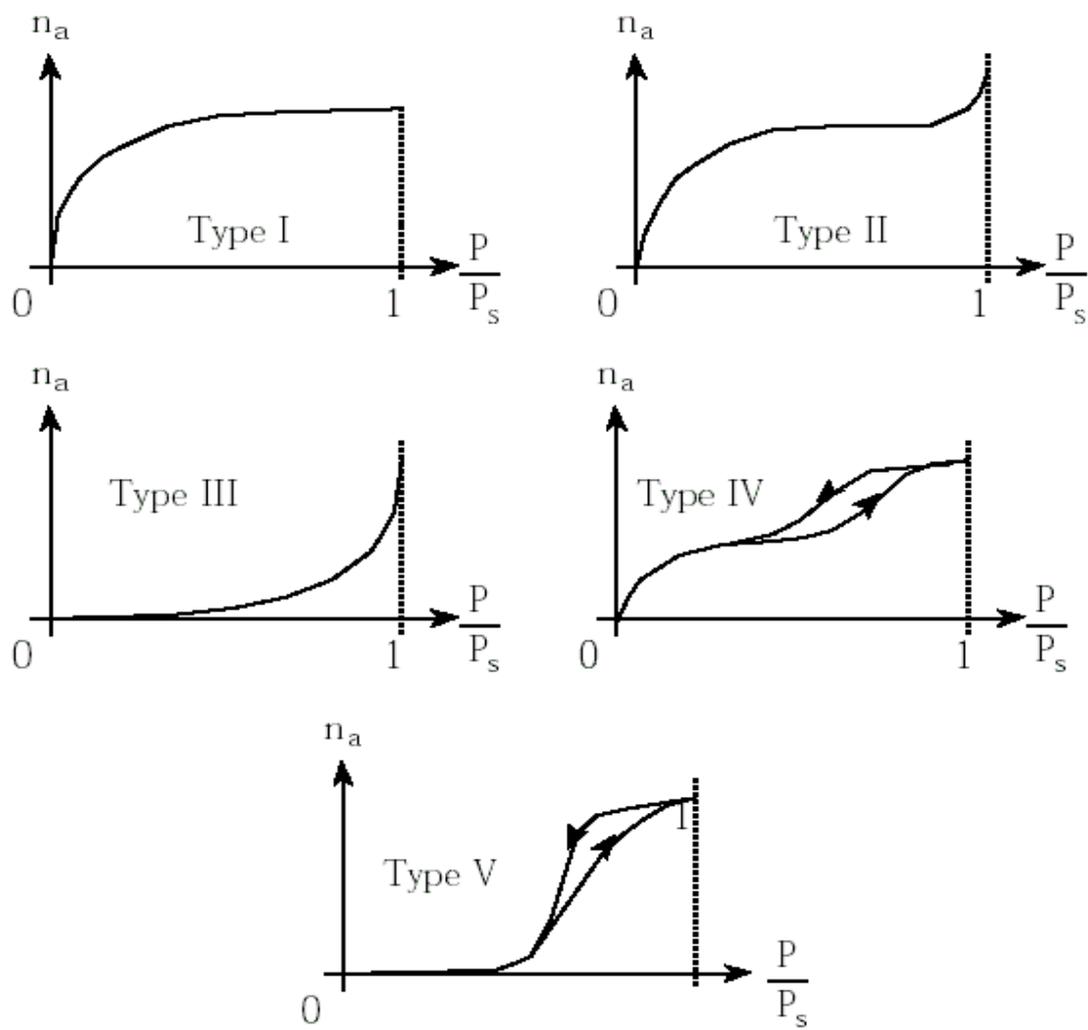


Figure I.8: Classification des isothermes

I.5. ACIDITE, BASICITE DES ZEOLITHES

I.5.1. Propriétés acido-basiques des zéolithes

Les zéolithes sont considérées comme des acides solides. Cette acidité est due à la présence de différents types de sites acides de différentes forces d'acidité. Un site acide est capable soit de transférer un proton du solide (zéolithe) vers la molécule adsorbée (ce type de centres acides sont appelés sites de Brönstedt), soit de transférer une paire libre d'électrons de la molécule adsorbée vers la surface du solide (zéolithe) (Ce type d'acidité est appelée acidité de Lewis).

Généralement ces deux types d'acidité sont simultanément présents dans une zéolithe et sont à l'origine de leurs propriétés catalytiques. Il existe différentes théories pour décrire l'acidité mais les deux plus connues et acceptées par la communauté scientifique sont celles de Brönsted-Lowry [58] et de Lewis [59]. Dans le premier cas, un acide est défini comme une espèce capable de libérer un H^+ et une base comme une espèce capable d'en accepter un [60]. Dans le second cas, les acides de Lewis sont définis comme étant des espèces capables d'accepter une paire d'électrons pour compléter leur bande de valence et accéder ainsi à la configuration électronique la plus stable, c'est-à-dire à celle du gaz rare le plus proche dans le tableau périodique [60]. De la même façon, une base de Lewis est une espèce possédant une paire d'électrons libres qu'elle peut céder pour compléter la couche électronique externe d'un atome ou d'une molécule acide.

L'acidité peut être créée à tout moment de la préparation de la zéolithe : synthèse, échange ionique, modifications chimiques ou thermiques, etc. [61]. Elle confère aux zéolithes des propriétés catalytiques pour certaines réactions comme l'isomérisation d'alcènes, le craquage, etc. Néanmoins, la catalyse par les zéolithes dépend du type de sites, de leur quantité, de leur force et de leur environnement (présence ou non d'eau par exemple) [62].

I.5.2. Catalyse acide sur zéolithes. Sites actifs

La plupart des réactions d'hydrocarbures et beaucoup de transformations de composés fonctionnels ne sont catalysées que par les sites protoniques. Les sites de Lewis n'interviennent pas directement dans ces réactions mais peuvent augmenter la force acide des sites protoniques voisins (comme cela se produit quand on mélange $AlCl_3$ et HCl). En catalyse acide, l'activité d'une zéolithe dépend évidemment du nombre de sites protoniques et de leur activité. Cette dernière dépend de leur localisation (accessibilité) et de leur force (plus un site est fort plus il est actif), parfois de leur concentration (ou inversement de leur proximité). C'est le cas pour certaines réactions bimoléculaires : transfert d'hydrogène,

dismutation d'alcane ou d'aromatiques qui demandent plusieurs sites protoniques pour leur catalyse.

L'acidité protonique des zéolithes provient essentiellement des hydroxyles pontés: Al(OH)Si. D'autres groupes hydroxyles sont toutefois présents, généralement créés par désalumination du matériau au cours de leur prétraitement : groupes silanols, espèces aluminiques extra-réseau hydroxylées, etc. Ces derniers présentent une force acide suffisante et qui est à l'origine de certaines réactions catalytiques.

La situation est encore compliquée par l'existence de divers types d'hydroxyles pontés. Pour certaines zéolithes, des bandes IR correspondent à chaque type d'hydroxyles pontés, par exemple zéolithe HFAU bandes entre 3630 et 3660 cm^{-1} et entre 3540 et 3560 cm^{-1} associées respectivement aux OH pontés des supercages et des prismes hexagonaux (Figure I.9.a). Pour d'autres zéolithes, une seule bande plus ou moins dissymétrique est observée, sa déconvolution permettant de distinguer les divers types d'OH pontés : par exemple HMOR bande à environ 3 610 cm^{-1} déconvoluée en deux bandes correspondant aux OH pontés des larges canaux (3608–3611 cm^{-1}) et des poches latérales (3583–3585 cm^{-1}) (Figure I.9.b).

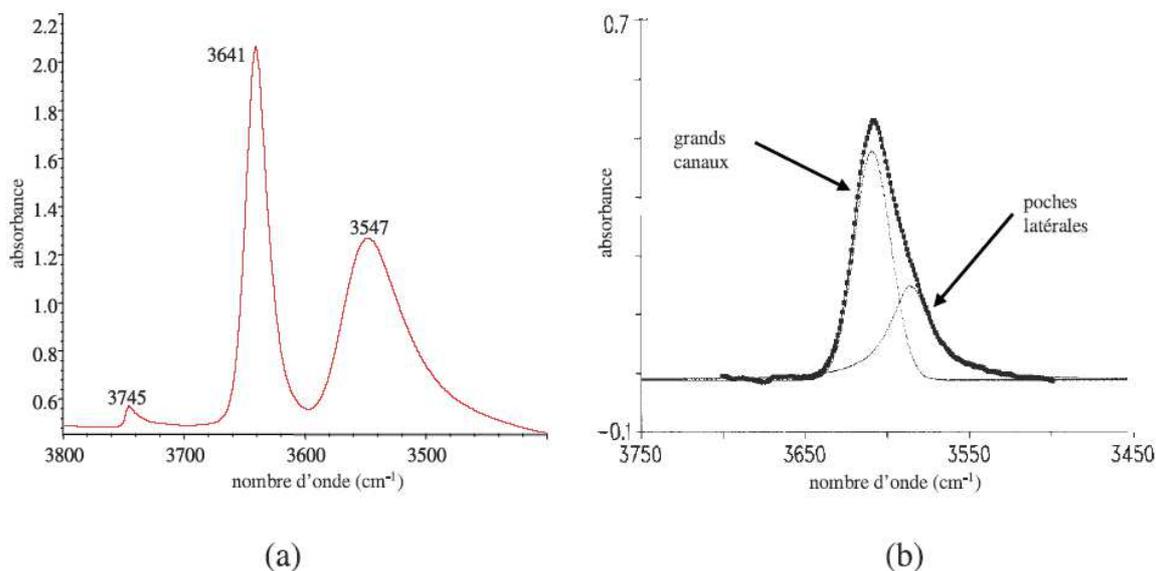
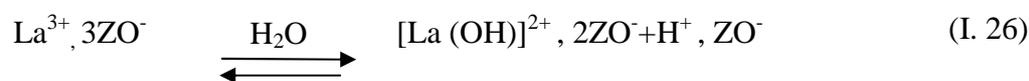


Figure I.9: Spectres IR de zéolithes HFAU(a) et HMOR (b) : (a) bandes correspondant aux groupes hydroxyles des supercages (3641 cm^{-1}) et des prismes hexagonaux (3547 cm^{-1}) de HFAU ; (b) déconvolution de la bande correspondant aux groupes hydroxyles des grands canaux et des poches latérales de HMOR.

Le nombre maximal de sites acides protoniques (liés aux hydroxyles pontés) est égal au nombre d'aluminium de charpente (tétraédriques). Comme les atomes d'aluminium ne peuvent être adjacents (pas de Al-O-Al, trop instables, dans la charpente, règle de Lowenstein), le nombre maximum de sites protoniques est celui obtenu pour un rapport Si/Al de 1 (8,3 mmol H⁺ g⁻¹ zéolithe). Toutefois, aucune zéolithe purement protonique ne peut être préparée avec ce faible rapport Si/Al. Pour les rapports Si/Al plus élevés, le nombre réel de sites protoniques est plus petit que le nombre théorique par suite d'un échange protonique incomplet des cations et de phénomènes de déshydroxylation voire de désalumination pendant l'activation de la zéolithe à température élevée (500–550 °C) avant son utilisation en catalyse.

Les sites protoniques ne sont pas seulement présents dans les zéolithes protoniques préparées par échange des cations alcalins introduits lors de la synthèse mais également dans toutes les zéolithes présentant des cations bi-, trivalents, etc. [63]. Ceci explique l'activité élevée des zéolithes Y aux terres rares utilisées en craquage catalytique (FCC). Cette formation de sites protoniques (de groupes OH pontés), démontrée par IR s'explique par la dissociation de molécules d'eau sous l'effet du champ électrostatique associé aux cations (qui ne peuvent se trouver au voisinage immédiat de plusieurs O⁻), par exemple :



Un autre paramètre déterminant l'activité des zéolithes acides est l'accessibilité de leurs sites protoniques. Rappelons tout d'abord que, compte tenu de la taille voisine du µm des cristallites des zéolithes, la grande majorité des sites protoniques est généralement localisée dans les micropores dont la surface est très largement supérieure à la surface des cristallites (souvent de plus de 2 ordres de grandeur). Une exception toutefois, les zéolithes nanocristallines dont l'utilisation se développe actuellement. Bien évidemment, l'accessibilité de ces sites dépend de leur localisation (notamment de la taille des ouvertures des cages ou des canaux où ils sont situés) et de la taille des molécules de réactif.

Ainsi, dans les zéolithes HFAU (Y, X), une partie des sites protoniques est localisée dans les supercages (ouverture de 7,4) donc accessible à beaucoup de molécules organiques, l'autre partie localisée dans les prismes hexagonaux (Figure I.11a) étant inaccessible à toutes les molécules organiques. HMOR (Figure I.11a) a aussi des sites protoniques dans les larges

canaux, accessibles à de nombreuses molécules organiques, et des sites inaccessibles dans les poches latérales. En revanche, dans la zéolithe HMFI (Figure I.11b), les sites protoniques étant localisés à l'intersection des canaux, ils sont également accessibles (ou inaccessibles) aux molécules de réactif. C'est aussi le cas avec la zéolithe HERI dont les sites protoniques sont localisés dans de larges cages avec de petites ouvertures ($3,6 \times 5,1$), donc accessibles seulement aux molécules organiques linéaires.

La force acide donc l'activité d'un site protonique (fréquence de rotation) dépend de nombreux paramètres (figure I.10). Soulignons tout d'abord que cette force acide est plus élevée pour les zéolithes que pour les aluminosilicates amorphes. Pour expliquer cette observation, des structures différentes ont été proposées pour les sites protoniques de ces solides. Dans les zéolithes, les liaisons Al-O et Si-O deviennent pratiquement équivalentes par suite d'un réajustement global des liaisons dans le cristal entier (Structure A, figure I.11). Dans les silices-alumines amorphes, ce réajustement ne peut se produire et le site acide est représenté par la structure B (Figure I.11), c'est-à-dire par un silanol en interaction faible du type acide/base avec l'atome d'Al. Dans la structure A, l'interaction forte de O avec Al affaiblit la liaison OH, augmentant la force acide du proton [64]. Il existe une relation entre la force acide et l'angle des liaisons TOT (T = Al ou Si) . Plus cet angle est grand, plus les sites sont forts : ainsi les sites protoniques de HMOR (angle de 143 à 180°) et de HMFI (133 – 177°) sont plus forts que ceux de HFAU (138 – 147°). Ceci explique pourquoi HMOR catalyse des réactions nécessitant des sites acides forts telles que l'isomérisation des alcanes légers à 200 – 250°C alors que HFAU ne le fait pas.

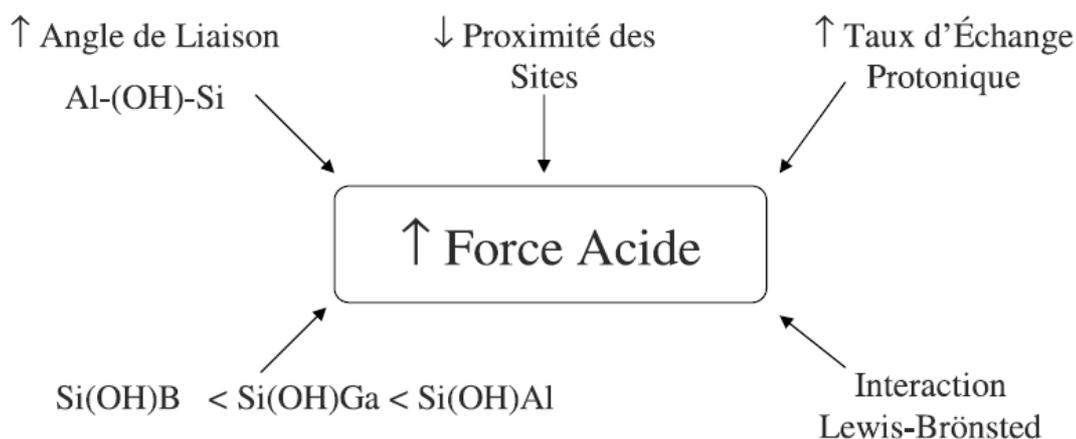


Figure I.10: Paramètres déterminant la force des sites acides protoniques des zéolithes

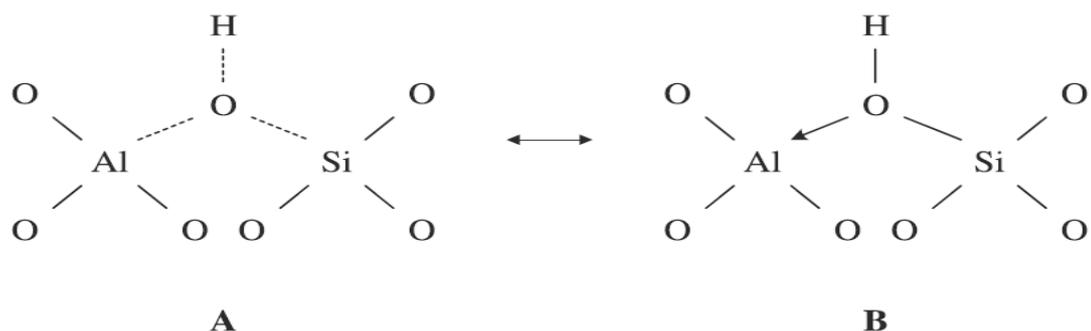


Figure I.11: Modèle de résonance des hydroxyles acides des zéolithes et des silice-alumines. Les hydroxyles pontés des zéolithes sont proches de la forme A, ceux des silicealumine de la forme B.

La synthèse de métalosilicates contenant des éléments de charpente trivalents autres que Al (B, Ga, Fe) permet d'adapter la force acide à la réaction désirée. Les mesures d'acidité [65] confirment le classement en force des sites acides tiré de calculs théoriques à savoir :



La force acide des sites protoniques dépend du taux d'échange des cations alcalins de la zéolithe synthétique, augmentant avec le pourcentage d'échange. Toutefois, à taux d'échange voisin de 100 %, cette augmentation de force acide ne semble pas seulement due à la création de sites acides protoniques très forts mais aussi à l'augmentation de la force acide des sites protoniques déjà présents dans la zéolithe [66].

La proximité des sites protoniques a un effet très important sur leur force [64]. Ainsi la charge partielle sur l'hydrogène des hydroxyles d'une faujasite passe de 0,12 pour Si/Al = 1 à 0,14 pour Si/Al = 2,5 et 0,18 pour Si/Al infini. Cette augmentation de la force acide avec la diminution de la densité des sites s'explique par l'électronégativité plus élevée de Si (par rapport à Al) qui se traduit par un transfert électronique plus grand de O vers Si donc de H vers O avec un caractère ionique plus prononcé de la liaison OH. La force acide devient maximale dès que les sites acides sont dits isolés, c'est-à-dire lorsque la zéolithe ne présente pas d'Al voisins (pas de groupes Al-O-Si-O-Al).

Il est possible, sur la base des densités topologiques des zéolithes, d'estimer la valeur du rapport Si/Al de charpente (ou de la fraction molaire d'Al, $x_{Al} = Al/(Al + Si)$) pour laquelle les sites protoniques sont isolés donc de force maximale.

Les valeurs calculées par D. Barthomeuf [67] pour 33 zéolithes différentes vont de 5,8 (Faujasite FAU) à 10,5 (Bikitaite, BIK) pour Si/Al donc de 0,146 à 0,087 pour x_{Al} .

I.6. CONCLUSION

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 Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} 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. La zéolithe NaX ainsi que ces formes échangées au Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} seront utilisées, par la suite, pour l'adsorption du propane et du propylène. Une dernière partie traitera de leurs propriétés acides par adsorption-désorption de pyridine.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.F.Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm, 1756, 18, 120.
- [2] H.Eichhorn , Poggendorf, Ann. Phys. Chem., 1858, 105, 126.
- [3] G.Friedel, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 1896, 19 (14), 96.
- [4] J. W.McBAIN, "The sorption of gases and vapors by solids", George Routledge & Sons, Londres, 1932, chap 5.
- [5] D.Breck, W.Eversole, R.Milton, T.Reed, T.Thomas, J. Am. Chem. Soc.,1956, 78, 5963.
- [6] T.Reed, D.Breck, J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 5972.
- [7] R. M.Barrer, P. J.Denny, E. M.Flanigen, U. S. Patent 3,306,922, (1967).
- [8] R. W. Grosse, E. M.Flanigen, U. S. Patent 4,061,724, (1977).
- [9] S. T.Wilson, B. M.Lok, C. A.Messina, T. R.Cannan E. M, Flanigen, J.Am. Chem. Soc., 1982, 104, 1146.
- [10] J.Patarin, J. L.Paillaud, H.Kessler, "Handbook of porous solids", Ed. Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J., WILEY-VCH, Weinheim, 2002, 815.
- [11] D. M.Bibby, M. P.Dale, Nature, 1985, 317, 157.
- [12] E. M.Flanigen, R. L.Patton, U. S. Patent 4,073,865, (1978).
- [13] J. L. Guth, H.Kessler, R.Wey, "New developments in zeolite science and technology", Stud. Surf. Sci. Catal., Ed. Murakami Y., Iijima A., Ward J. W., Elsevier, Amsterdam, 1986, 28, 121.
- [14] C. Baerlocher, W. M. Meier and D. H. Olson. Atlas of zeolite framework types. Elsevier Science (2001).
- [15] W. Lowenstein, Amer.Mineralog., 39 (1954) 92
- [16] Meier W.M., Olson D.H., Atlas of zeolite structure types, 3rd Revised Edition, Butterworth-Heinemann (1992)
- [17] R. M. Barrer, Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. Academic Press, London (1978).
- [18] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves. Wiley-Interscience, New York (1974)
- [19] N. F. Celishchev, "Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use.", International Committee on Natural Zeolites, Ed. Ming D. W., Mumpton A., Brockport, New York, 1995, 525.
- [20] H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, Tenside, Surfactants, Detergents 33, 1996, 385.

- [21] A. J.Maira, W. N.Lau, C. Y.Lee, P. L.Yue, C. K.Chan, Chem.Eng. Sci., 2003, 58, 959.
- [22] YU. F.Shepelev, I. K.Butikova, YU. I.Smolina, Zeolites, 1991, 11, 287.
- [23] J. B.Nagy, P.Bodart, I.Hannus, I.Kiricsi, "Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials", DecaGen Ltd., Szeged, 1998.
- [24] H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds), « Introduction to Zeolite Science and Practice », Elsevier, 2001.
- [25] O.Talu, Gas purification and separation, 1996, 10 (3), 149.
- [26] H. P.Hsieh, "Inorganic membranes for separation and reactions", Membrane Science and technologies series, 3, Elsevier, 1996, 311.
- [27] A. G.Tomlinson, "Modern Zeolites, structure and function in detergents and petrochemicals", Materials Science Foundations , Ed. Magini M., Wöhlbier F. H., Trans .Tech. Publications Ltd., 1998 .
- [28] C. Marcilly, J. Catal. 216, 2003, 47.
- [29] P.B. Venuto, Micropor. Mater. 2, 1994, 297.
- [30] P.J. Kunkeler, D. Moeskops, H. van Bekkum, Micropor. Mater. 11, 1997, 313.
- [31] C. Pichon, Thèse- Université de Bourgogne, Dijon (1999).
- [32] H. Sherry, Handbook of zeolite science and technology. (Ed. S. M. Auerbach, K. A.Carrado;P. K. Dutta) Marcel Dekker Inc., New York (2001) 1007-1062.
- [33] J.V. Smith, Adv. in Chem. Series, 101 (1971) 171.
- [34] G. Vitale, C. F. Mellot, L. M. Bull, J. Cheetham, J.Phys.Chem.B, 101 (1997) 4559.
- [35] Ph. Ungerer, B. Tavitian, A. Boutin, Applications of Molecular Simulation in the Oil Gas Industry. Editions Technip, Paris (2005).
- [36] G. R. Eulenberger, D. P. Shoemaker, G. J. Keil, J.Phys.Chem., 71 (1967) 1812.
- [37] Z. Jirak, S. Vratilav, V. Bosacek, J.Phys.Chem.Solids, 41 (1980) 1089.
- [38] D. H. Olson, Zeolites, 15 (1995) 439.
- [39] L. Zhu, K. Seff, J.Phys.Chem.B, 103 (1999) 9512.
- [40] C. E. A. Kirschhock, B. Hunger, J. Martens and P. A. Jacobs. «Localization of residual water in Alkali-Metal Cation-Exchanged X and Y type zeolites.» Journal of Physical Chemistry B, 104(3) :439–448 (2000).
- [41] A. Dyer, An introduction to zeolite molecular sieves, Wiley, Chichester, 1988.
- [42] R.P. Townsend, E.N. Coker, Stud. Surf. Sci. Catal., 137 (2001) 467.
- [43] E. Freund, C. Marcilly, Rev. Inst. Français du pétrole, 27 (1972) 247.

- [44] R.M. Barrer, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 97 (1974) 89.
- [45] A.Cremers, A. C. S. Symp. Ser., 40 (1977) 179.
- [46] H.S. Sherry, J. Phys. Chem., 70 (1966) 1158.
- [47] J.G. Kim, T. Kompany, R. Ryoo, T. Ito, J. Fraissard, Zeolites, 14 (1994), 427.
- [48] D.S. Shy, S.H. Chen, J. Lievens, S.B. Liu, K.J. Chao, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 87 (1991) 2855.
- [49] D.M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley and Sons, New York, (1984).
- [50] L. Robert, Opérations unitaires-Adsorption, Technique de l'ingénieur, traité de génie et procédés chimiques, (1994).
- [51] R.M. Barrer, R.M. Gibbons, Trans. Faraday Soc., 61 (1965) 948.
- [52] R.M. Barrer, Zeolite: Science and Technology, NATO ASI Ser. E., 80 (1984) 227.
- [53] P.E. Pickert, J.A. Rabo, E. Dempsey, V. Schomaker, Proc. Inter. Congr. Catal. 3rd, 1 (1966) 714.
- [54] Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E., On a theory on the Van der Waals adsorption of gases, J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1723-1732
- [55] H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma; «Active Carbon». Military Technical Academy, Warsaw, Poland, (1991).
- [56] F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach, T. A. Centeno; J. Chem. Soc. Faraday Trans ; 90, 3689, (1994).
- [57] F. Carrasco-Marin, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. J. Moreno-Castilla J. Chem. Soc. Faraday Trans; 93, 2211, (1997).
- [58] R. P. Bell, Acids and bases, Their Quantitative Behaviour. Methuen & Co., New York (1969).
- [59] W. B. Jensen, The Lewis Acid-Base Concepts, an Overview. John Wiley & Sons, New York (1980).
- [60] C. Marcily, Acidité et Catalyse acide: application à la transformation des hydrocarbures 1. Editions Technip, Paris (2000).
- [61] R. J. Gorte, Handbook of Porous Solids vol. 1. (Ed. K.S.W.Sing; J. Weitkamp) Wiley- VCH, (2002) 437-439.
- [62] D. Barthomeuf, R. Beaumont, J.Catal., 30 (1973) 288.
- [63] J.W. Ward, Zeolite Chemistry and Catalysis, J. Rabo (Ed), ACS Monograph, 171 (1976), 118.

- [64] J. Rabo, G.J. Gajda, Guidelines for mastering the properties of molecular sieves, D. Barthomeuf et al. (Eds.), NATO ASI Series B : Physics Vol 221, Plenum Press, New York, 1990, 273.
- [65] M. Guisnet, Supported Catalysts and their Applications, D.C. Sherrington, A.P. Kybett, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001, 55.
- [66] J.A. Martens, W. Souverijns, W. van Rhyen, P.A. Jacobs, Handbook of Heterogeneous Catalysis, G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), Wiley, 1997, 324.
- [67] D. Barthomeuf, Materials Chemistry and Physics, 17 (1987) 49.

CHAPITRE II

MODIFICATION ET CARACTERISATION DE ZEOLITHES X ECHANGEES PAR Cu^{2+} ET/OU Zn^{2+}

II.1. ECHANGE IONIQUE

Les diverses zéolithes échangées, avec les cations Cu^{2+} et/ ou Zn^{2+} , 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 2 g 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 4,5 et 6,5. Ces valeurs sont globalement compatibles avec le domaine de stabilité de la NaX [1]. Cette dernière est, en effet, 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 $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$.

Zéolithe	Concentration initiale de $[\text{Cu}^{2+}]$ et/ou $[\text{Zn}^{2+}]$ (mole/l)	Répétition de la procédure d'échange	Cations Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} par maille élémentaire
Zn(37)X	0,005	2	16,1
Zn(48)X	0,005	3	20,9
Zn(62)X	0,005	4	27
Cu(43)X	0,005	2	18,7
Cu(63)X	0,005	3	27,4
Cu(78)X	0,005	4	33,9
CuZn(11)X	$0,005[\text{Cu}^{2+}] + 0,005[\text{Zn}^{2+}]$	1	4,8
CuZn(28)X	$0,01[\text{Cu}^{2+}] + 0,01[\text{Zn}^{2+}]$	1	12,2
CuZn(50)X	$0,02[\text{Cu}^{2+}] + 0,02[\text{Zn}^{2+}]$	1	21,8
CuZn(64)X	$0,04[\text{Cu}^{2+}] + 0,04[\text{Zn}^{2+}]$	1	27,8

Les taux d'échange ont été déterminés à partir de la variation des concentrations cationiques en solution et dans la zéolithe, au moyen du spectromètre d'adsorption 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 versons 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, les ions inchangés étant Na⁺. 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 Al³⁺ et/ou de Si⁴⁺ est rarement effectué, dans la mesure où il est établi que l'échange ionique n'affecte pas les cations constituant la charpente zéolithique.

Les pourcentages de 62%, 78% et 64% donnés pour maximum d'échange, pour Zn(62)X, Cu(78)X et CuZn(64)X, respectivement, ne représentent pas une saturation des zéolithes dans la mesure où des taux d'échange nettement supérieurs peuvent être obtenus, causant, toutefois, un endommagement irréversible, principalement lors de l'introduction de Cu²⁺ [3].

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 [4-8].

II.2. CARACTERISATION STRUCTURALE PAR DRX

Les différents échantillons ont subi un contrôle aux rayons X, dans le domaine de 2 θ variant de 5 à 40°, en utilisant le diffractomètre Phillips PW 1830, muni de la radiation CuK α de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes obtenus ont mis en évidence une nette diminution de l'intensité des pics pour Cu(78)X et CuZn(64)X. Afin de quantifier cette diminution, 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: $c = \frac{\sum H}{\sum H_0}$ où H et H₀ 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

d: distance interréticulaire.

L'évolution du pourcentage de cristallinité en fonction du taux d'échange, représentée sur la figure II.1, montre qu'au fur et à mesure que les cations Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} sont introduits à l'intérieur de l'édifice cristallin de la zéolithe X, la cristallinité diminue. La perte de cristallinité reste faible pour $\text{Zn}(x)\text{X}$, même à des taux d'échange élevés. Pour $\text{Zn}(62)\text{X}$, elle atteint 81%. Cette diminution est plus importante pour $\text{Cu}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$. Elle est de 40 et 51% pour $\text{Cu}(78)\text{X}$ et $\text{CuZn}(64)\text{X}$, respectivement.

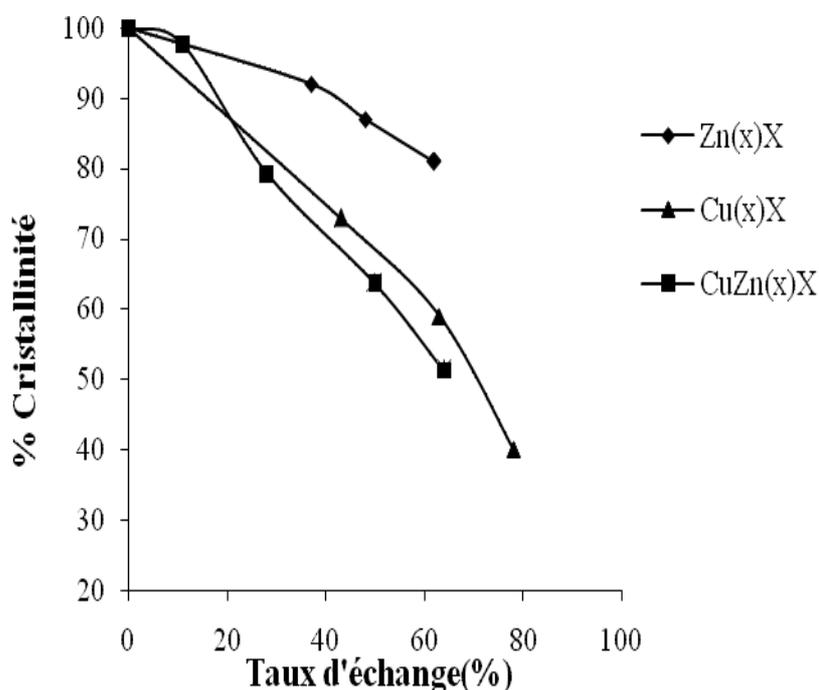


Figure II.1: Evolution de la cristallinité en fonction du taux d'échange

En comparant l'évolution de la cristallinité, nous remarquons que la courbe relative aux $\text{CuZn}(x)\text{X}$ tend vers celle des $\text{Cu}(x)\text{X}$. Ceci confirmerait la sensibilité de la structure cristalline à l'égard de l'introduction des Cu^{2+} . L'augmentation du nombre de cations Cu^{2+} causerait ainsi des distorsions au sein de l'édifice cristallin, dues vraisemblablement à la forte interaction exercée par ces cations vis-à-vis des oxygènes de la charpente zéolithique. Quelque soit le taux d'échange, la courbe $\text{CuZn}(x)\text{X}$ se trouve en deçà des courbes $\text{Cu}(x)\text{X}$ et $\text{Zn}(x)\text{X}$. Cette évolution indique la présence d'un effet synergique tendant à amplifier la perte de cristallinité, lorsque les cations Cu^{2+} et Zn^{2+} sont mis en compétition.

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 $\text{Ba}(48)\text{X}$ 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 $\text{Ba}(48)\text{X}$ soit faible [9]. 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. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE PAR MEB

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. A titre d'illustration, nous avons représenté les clichés MEB de la NaX et des solides $\text{CuZn}(11)\text{X}$, $\text{CuZn}(28)\text{X}$, $\text{CuZn}(50)\text{X}$ et $\text{CuZn}(64)\text{X}$. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'échange ternaire, car il constitue l'originalité de ce travail.

Les différents clichés sont représentés sur la figure II.2. La NaX (Fig. II.2a) se présente sous forme de double pyramide à base carrée. Ce résultat est classique pour des zéolithes de type X. Quelque soit l'échantillon considéré (Fig. II.2b-e), les propriétés morphologiques demeurent inchangées, soit des cristaux réguliers de forme bipyramidale dont la taille varie entre 1–2 μm . Ce résultat prouve que la permutation cationique, même dans le cas de l'introduction de deux cations polyvalents en remplacement partiel du sodium initialement présent, n'affecte pas les propriétés morphologiques des cristallites zéolithiques.

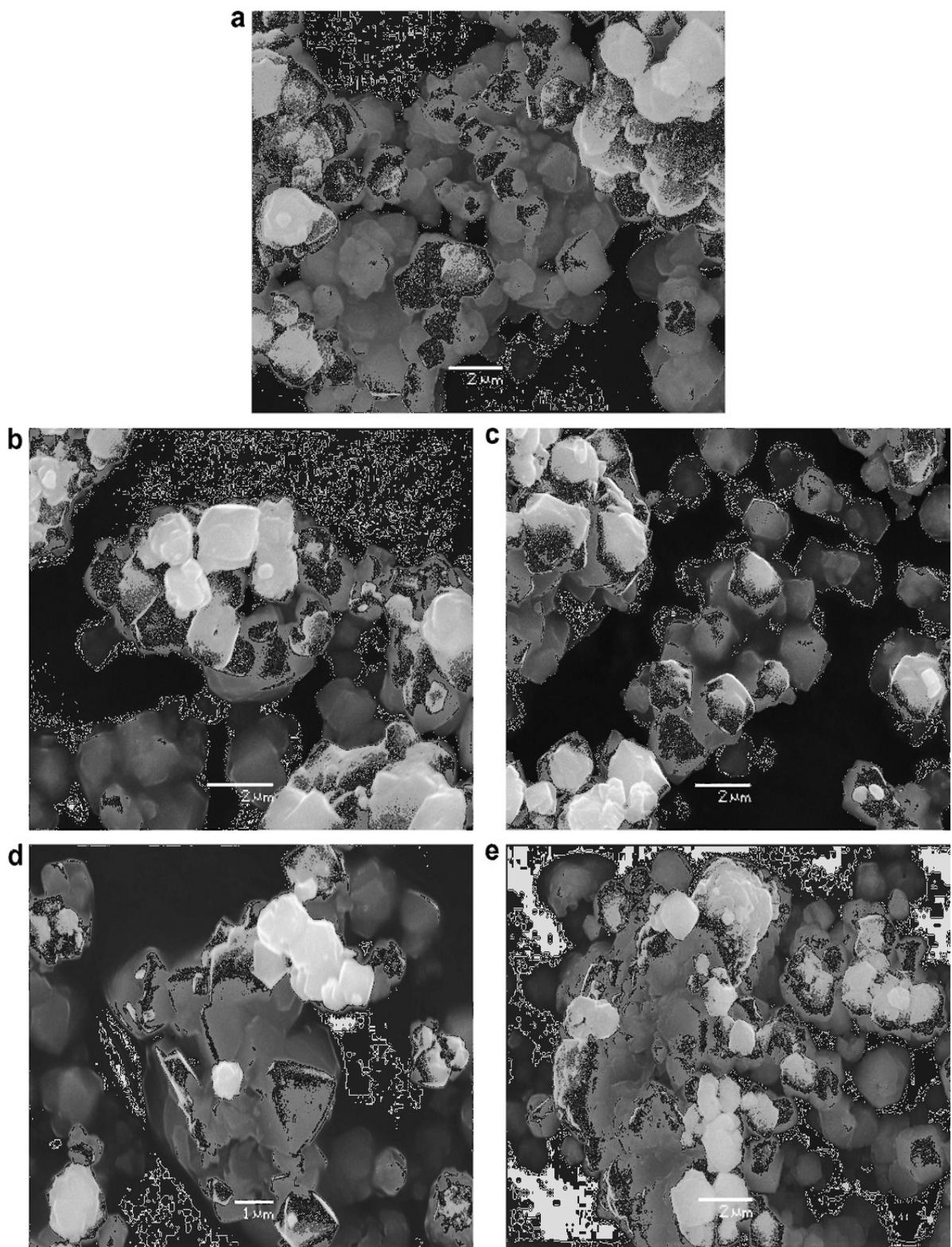


Figure II.2: Clichés MEB: (a) NaX; (b) CuZn(11)X; (c) CuZn(28)X; (d) CuZn(50)X; (e) CuZn(64)X.

II.4. CARACTERISATION PAR ATD/ATG

Les analyses thermodifférentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) ont été réalisées sur un appareil SDT Q600 TA Instruments. L'analyse est effectuée sous flux d'air de 100 ml/min, dans un intervalle de températures compris entre 25 et 1200 °C, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux effets thermiques que peut produire une élévation de température sur la NaX et CuZn(50)X. Les courbes ATD-ATG sont présentées sur les figures II.3 et II.4.

La courbe ATD de la NaX (Fig. II.3) présente un premier pic endothermique s'étalant de 60 °C jusqu'à 350 °C. Ce pic est dû à une perte d'eau zéolithique. Il s'agit d'une eau liée physiquement. Ce large intervalle s'expliquerait par la variété des interactions de cette eau avec les différentes composantes du réseau, à savoir les cations extra-réseau, les ions oxygènes de la charpente et les molécules d'eau préadsorbées [10]. Les deux pics endothermiques, situés entre 800 et 1000 °C, correspondent vraisemblablement à un départ des groupements hydroxyles qui composent la structure [11]. La courbe ATG met en évidence une perte pondérale de 20%, sur l'intervalle de températures exploré. Cette perte est à corrélérer avec le départ des eaux zéolithique et de constitution.

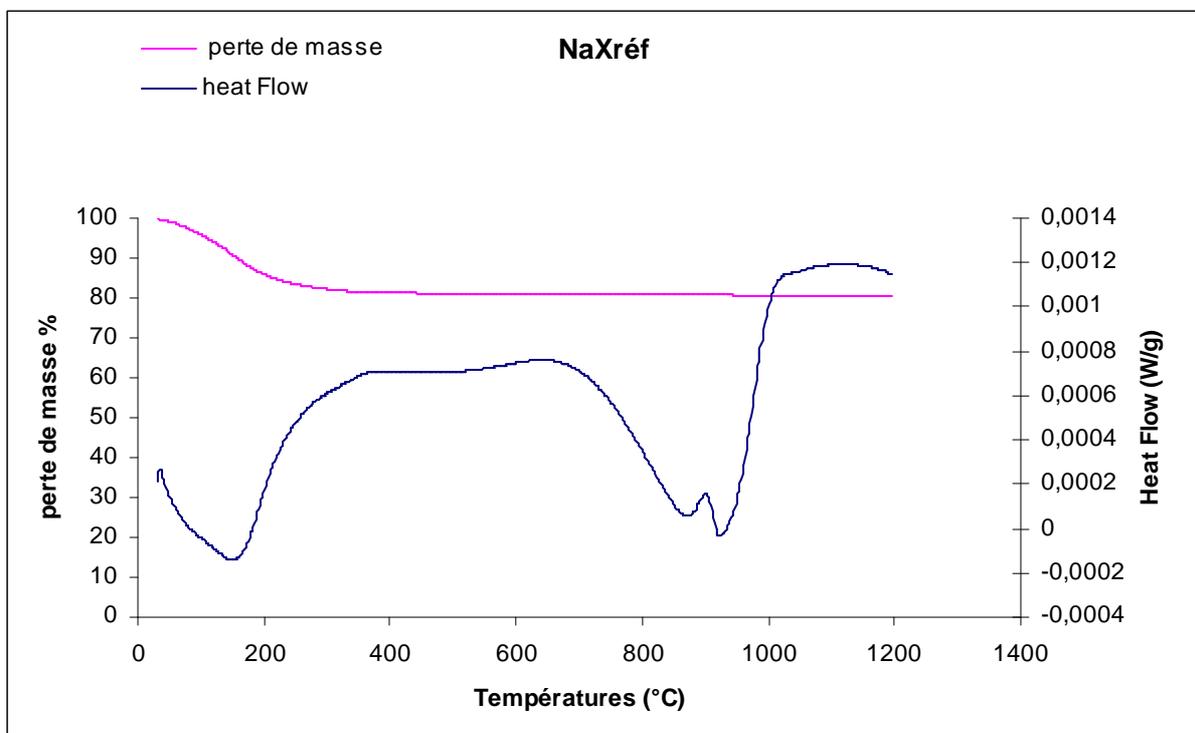


Figure II.3: Courbes ATD-ATG de NaX.

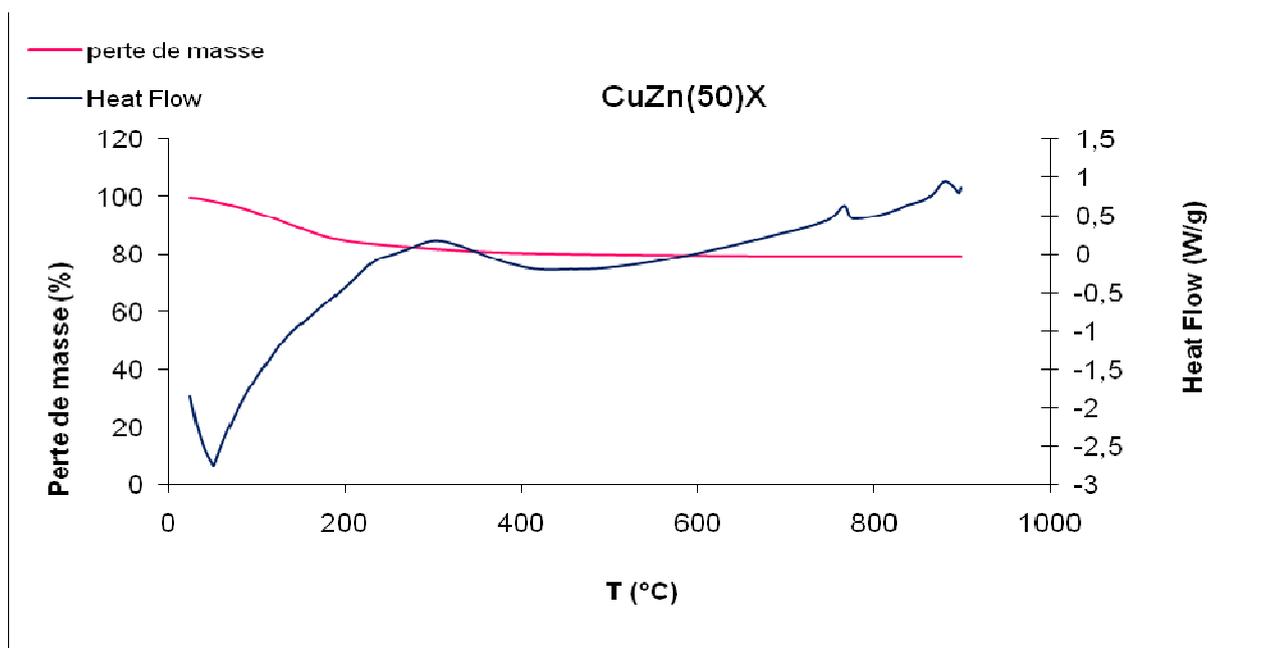


Figure II.4: Courbes ATD-ATG de CuZn(50)X.

La courbe ATD de CuZn(50)X (Fig. II.4) met en évidence un premier pic endothermique, aigu, dont le maximum se situe à environ 51°C, dû à la désorption de l'eau zéolithique. Entre 280 et 360 °C, le large pic exothermique obtenu pourrait être attribué à l'hydrolyse de l'eau par les cations Cu^{2+} et Zn^{2+} , introduits lors de l'opération de l'échange ionique, selon les réactions suivantes :



Les pics exothermiques à 770 °C et 885 °C sont dus à l'effondrement de la structure de CuZn(50)X. Le premier aux entités associées au cuivre, le second à celles liées au zinc. A partir de ces considérations, nous pouvons conclure que CuZn(50)X est thermiquement stable au moins jusqu'à 700 °C. L'attribution du pic à 770 °C au cuivre s'explique par le fait que le potentiel d'ionisation de Cu^{2+} est plus intense que celui de Zn^{2+} , soit 20,3 et 17,9 V, respectivement [12]. La courbe thermogravimétrique montre une perte de masse totale légèrement supérieure à celle de la NaX, soit 20,6%.

II.5. ETUDE TEXTURALE PAR ADSORPTION D'AZOTE

II.5.1. Généralités

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'adsorbat choisi est l'azote qui ne présente aucune difficulté à pénétrer dans les sites de la zéolithe X. L'adsorption de N_2 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.

Les mesures ont été réalisées volumétriquement à l'aide de l'appareil Accusorb 2100 E (Micromeritics). Après activation des échantillons à 573 K, sous vide dynamique secondaire pendant 12 heures, l'adsorption d'azote est réalisée à 77 K. Chaque expérience nécessite l'utilisation d'environ 250 mg de zéolithe.

II.5.2. Isothermes d'adsorption

S'il y a dégradation de la structure cristalline par suite soit de l'échange ionique, soit des traitements thermiques, il doit se former un solide disposant d'une texture différente de celle de la zéolithe de référence. Dès lors, l'isotherme d'adsorption ne peut plus être conformée à un modèle bien déterminé, étant donné que la courbe expérimentale émanerait d'une combinaison de plusieurs types d'isothermes, décrites par Brunauer et al. [13].

Les isothermes d'adsorption d'azote sur les solides NaX, $Cu(x)X$, $Zn(x)X$ et $CuZn(x)X$ sont représentées en coordonnées n (quantité d'azote) = f (pression relative), sur les figures (II.5 à II.8). L'observation des courbes révèle que dans la majorité des cas les isothermes sont proches du type I de la classification de Brunauer et al. [13], avec une contribution minime du type II. En effet, le remplissage des micropores s'achève pour, environ, $P/P_s = 0,3$. Au-delà, l'adsorption s'effectue à l'extérieur des micropores, qui s'apparente à une isotherme du type II. Pour une majorité d'échantillons, la quantité adsorbée entre $P/P_s = 0,3$ et $0,95$ est relativement faible (Tableau II.3), autour de 10%, comparée à celle adsorbée à l'intérieur des micropores. Sachant que les micropores sont saturés dès les plus faibles pressions relatives, la variation observée peut être attribuée à la quantité adsorbée sur la surface externe des cristallites. En ce qui concerne les échantillons $CuZn(64)X$ et $Cu(78)X$, la quantité adsorbée hors micropores est beaucoup plus importante que précédemment, respectivement 24,7 et 38,5%. Ces pourcentages élevés sont a priori dus à l'augmentation de la surface externe des solides $Cu(78)X$ et $CuZn(64)X$, conséquence de leur relative dégradation.

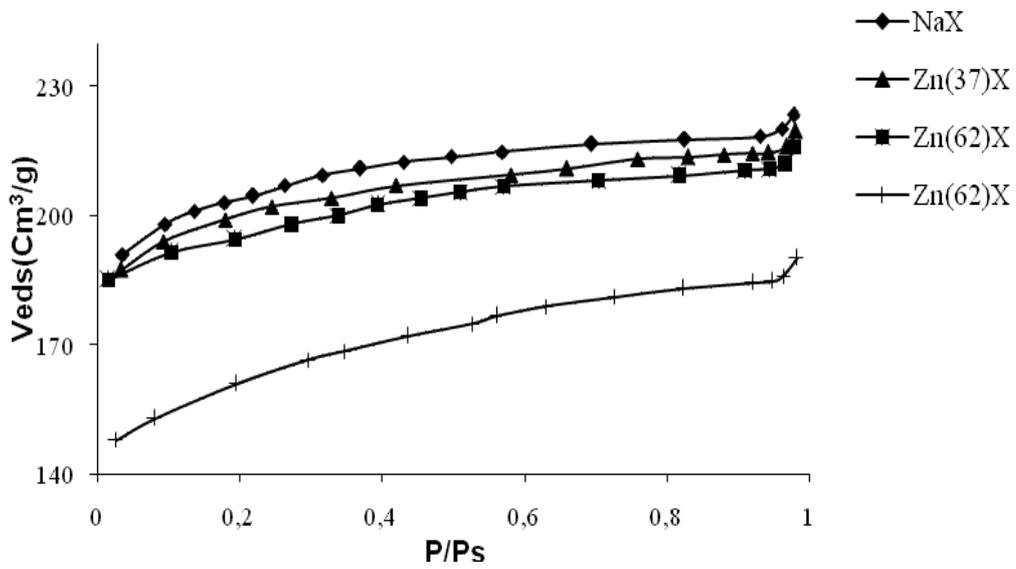


Figure II.5: Isothermes d'adsorption d'azote sur Zn(x)X.

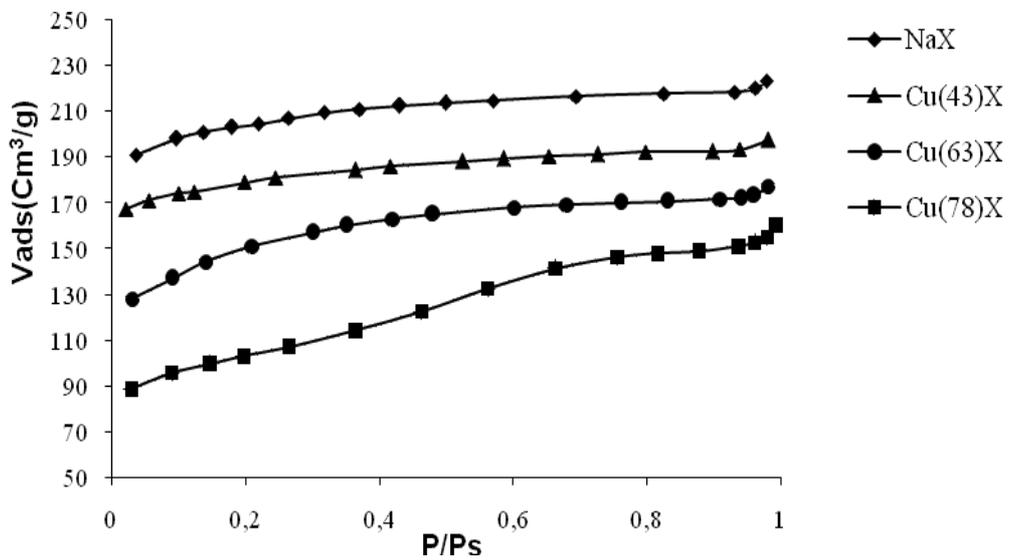


Figure II.6: Isothermes d'adsorption d'azote sur Cu(x)X.

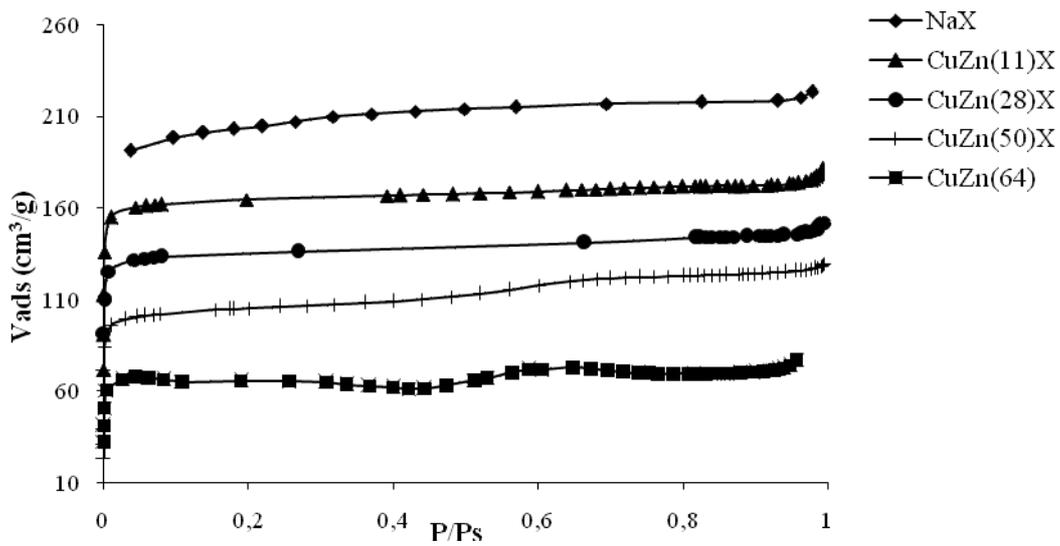


Figure II.7: Isothermes d'adsorption d'azote sur CuZn(x)X.

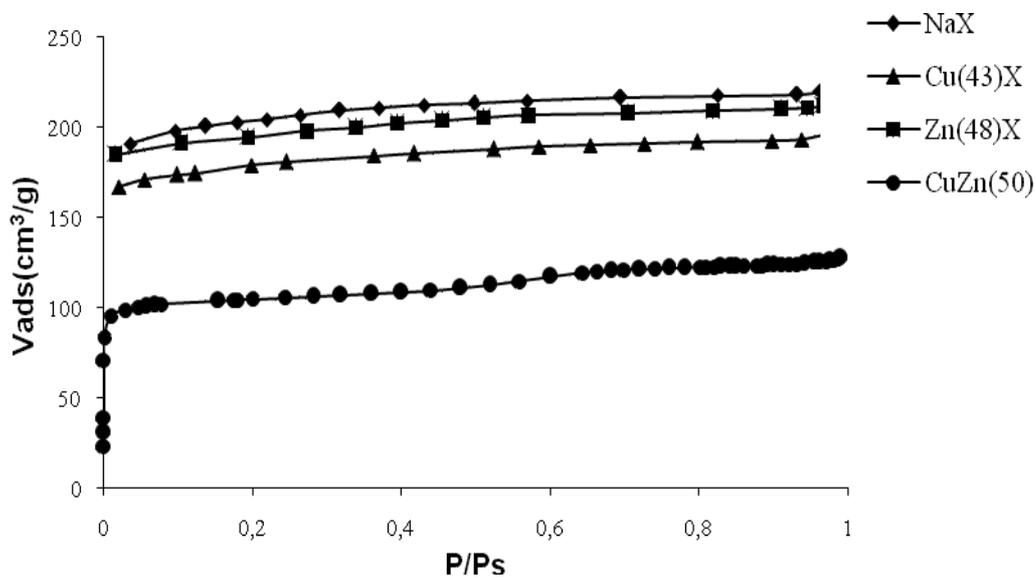


Figure II.8 : Comparaison entre les échanges binaire et ternaire.

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

Zéolithe	Quantité adsorbée ($Q_{0,3}$) à $P/P_s^* = 0,3$ (cm^3 TPN/g)	Quantité adsorbée ($Q_{0,95}$) à $P/P_s^* = 0,95$ (cm^3 TPN/g)	(%) adsorbé hors micropores $[(Q_{0,95}-Q_{0,3})/Q_{0,3}].100$ (%)
NaX	208,70	219,44	5,2
Zn(37)X	203,29	214,96	5,7
Zn(48)X	198,82	211,11	6,2
Zn(62)X	166,62	184,94	11
Cu(43)X	182,58	194,41	8,7
Cu(63)X	157	172,55	10
Cu(78)X	109,62	151,80	38,5
CuZn(11)X	165,36	173,10	4,7
CuZn(28)X	136,32	145,36	6,6
CuZn(50)X	106,81	125,12	17,2
CuZn(64)X	64,69	80,65	24,7

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

Au fur et à mesure que le taux d'échange augmente, la quantité absorbée diminue. Sachant que les cations agissent comme centres actifs pour l'adsorption de N_2 , au moins aux faibles quantités adsorbées, leur distribution au sein des sites du réseau zéolithique détermine le comportement adsorptif de la zéolithe. 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 Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} 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. [14] 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 $Zn(x)X$ et $Cu(x)X$ [15] et de C_3H_6 sur $Cu(x)X$ [16].

II.5.3. Détermination de l'aire spécifique et du volume microporeux

II.5.3.1. Surface spécifique (BET) [17]

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbant-adsorbat). Cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète, lors de l'adsorption.

La surface spécifique est déterminée par la formule suivante :

$$SU = 0,2687 V_m S \quad (II.3)$$

Avec

SU : Surface spécifique (m^2/g)

V_m : Volume de la monocouche (cm^3 TPN/g)

S : Surface occupée par une molécule (Å^2)

Dans le cas de l'adsorption de l'azote à 77 K, $S = 16,2 \text{ Å}^2$

La relation de BET est donnée par la formule suivante :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m C \cdot P_s} \quad (II.4)$$

où :

V: Volume de gaz fixé à la pression P, exprimée en cm^3 TPN par gramme

P_s : Pression de vapeur saturée du gaz

V_m : Volume de la monocouche, d'après BET.

C: Constante liée aux énergies d'adsorption sur les différentes couches.

La détermination de la capacité de la monocouche, V_m , d'après BET, consiste à tracer

la courbe : $\frac{P / P_s}{V(1 - P / P_s)} = f\left(\frac{P}{P_s}\right)$ qui conduit à une droite entre 0,05 et 0,30.

Les résultats obtenus par la méthode de BET sont représentés dans le tableau II.4.

II.5.3.2. 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 les cages β . Lors de l'adsorption de molécules telles que N_2 , pyridine, C_3H_8 et C_3H_6 , 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 du volume microporeux ainsi que la surface extérieure des cristallites zéolithiques a été réalisée par adsorption d'azote. En vue d'évaluer le volume microporeux après la permutation cationique, nous nous proposons d'utiliser deux méthodes:

✓ Méthode de Dubinin-Radushkevich (DR) [18]

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

$$\ln V = \ln V_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{p_s}{p} \right) \quad (\text{II.5})$$

Avec

V et V_0 : Volumes d'azote adsorbés à pression, p, et à pression de vapeur saturante, p_s , respectivement

T: Température d'azote liquide = 77 K

R: Constante des gaz parfait = 8,32 J/mole K

β : coefficient d'affinité

E_0 : chaleur d'adsorption caractéristique.

D'après l'équation II.5, 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:

$$q_{st}^{\theta=1/e} = \beta E_0 + \Delta H_L \quad (\text{II.6})$$

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 les figures II.9 à II.11, les tracés d'après DR pour l'ensemble de nos échantillons.

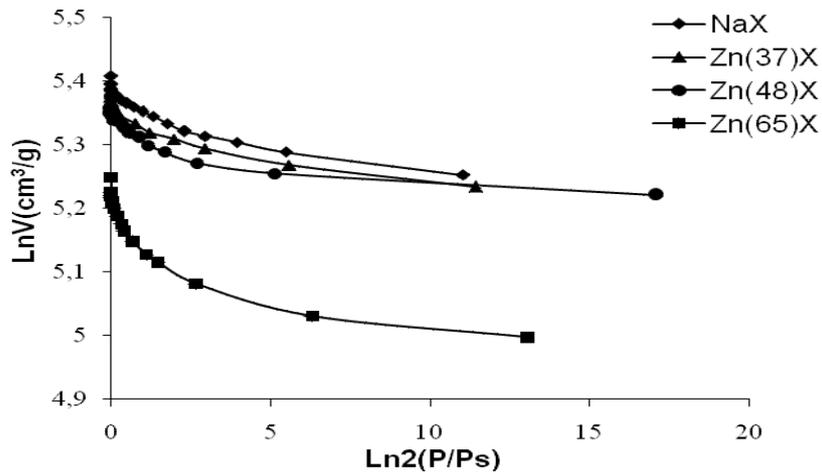


Figure II.9: Tracés d'après le modèle de D.R. pour NaX et Zn(x)X.

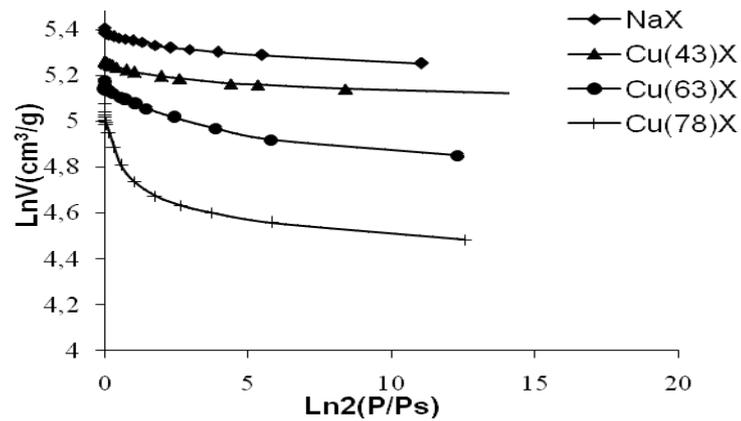


Figure II.10: Tracés d'après le modèle de D.R. pour NaX et Cu(x)X.

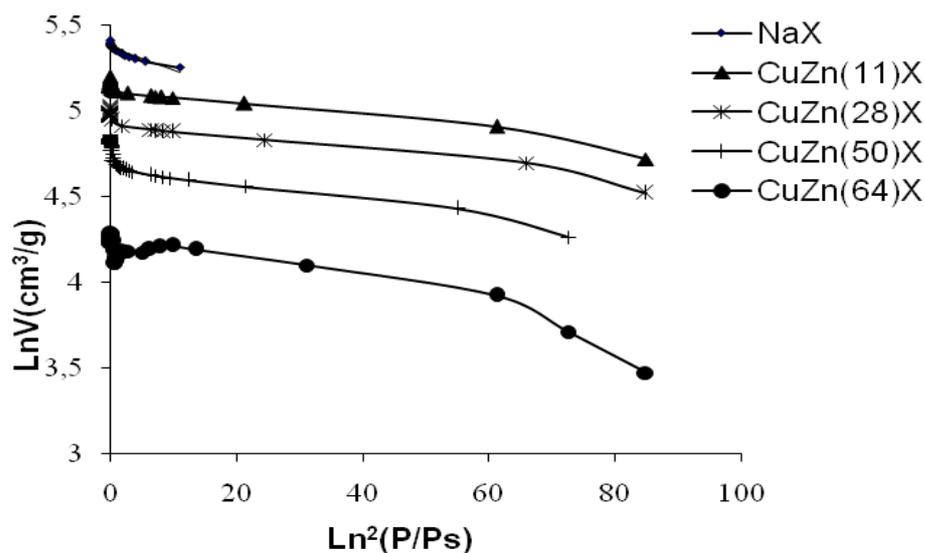


Figure II.11: Tracés d'après le modèle de D.R. pour NaX et CuZn(x)X.

✓ **Méthode de De Boer (méthode t) [19]**

Le volume microporeux ainsi que l'aire de la surface extérieure des cristallites zéolithiques ont été également déterminés par adsorption d'azote, en utilisant une méthode préconisée par De Boer, dite méthode t. Cette méthode est particulièrement intéressante pour discriminer dans les volumes d'azote adsorbés la part correspondant à l'adsorption multicouche, à l'extérieur des particules, et celle fixée dans les micropores. Elle a été appliquée avec succès au cas des zéolithes [20].

▪ **Principe de la méthode de De Boer**

L'hypothèse avancée 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 chercher, en outre, une expression analytique du type $t = f(P/P_s)$.

Dans cet ordre d'idées, on a opté pour un modèle zéolithique [21] 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 [21], nous aboutissons aux relations entre l'épaisseur de la couche adsorbée, t , et la pression relative, P/P_s .

Les valeurs de t obtenues sont comme suit:

$$\text{Si } 0,07 < P/P_s \leq 0,46 \quad \text{Ln } t = -0,6144 - 0,5744 \text{ Ln } (\text{Ln } P_s/P) \quad (\text{II.7})$$

$$\text{Si } 0,46 < P/P_s < 0,95 \quad \text{Ln } t = -0,5916 - 0,483 \text{ Ln } (\text{Ln } P_s/P) \quad (\text{II.8})$$

La démarche consiste à tracer le graphe: volume liquide du gaz adsorbé sur l'échantillon activé, en fonction de l'épaisseur de la couche d'adsorbat (figure II.12). 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.

Si l'échantillon étudié ne possède pas de micropores, la courbe $V_{ads} = f(t)$ passe par l'origine. Si le solide est microporeux, la courbe V_{ads} en fonction de t présente une partie linéaire dans la région des fortes pressions relatives. Son ordonnée à l'origine est équivalente au volume microporeux et la pente est proportionnelle à l'aire de la surface externe du solide.

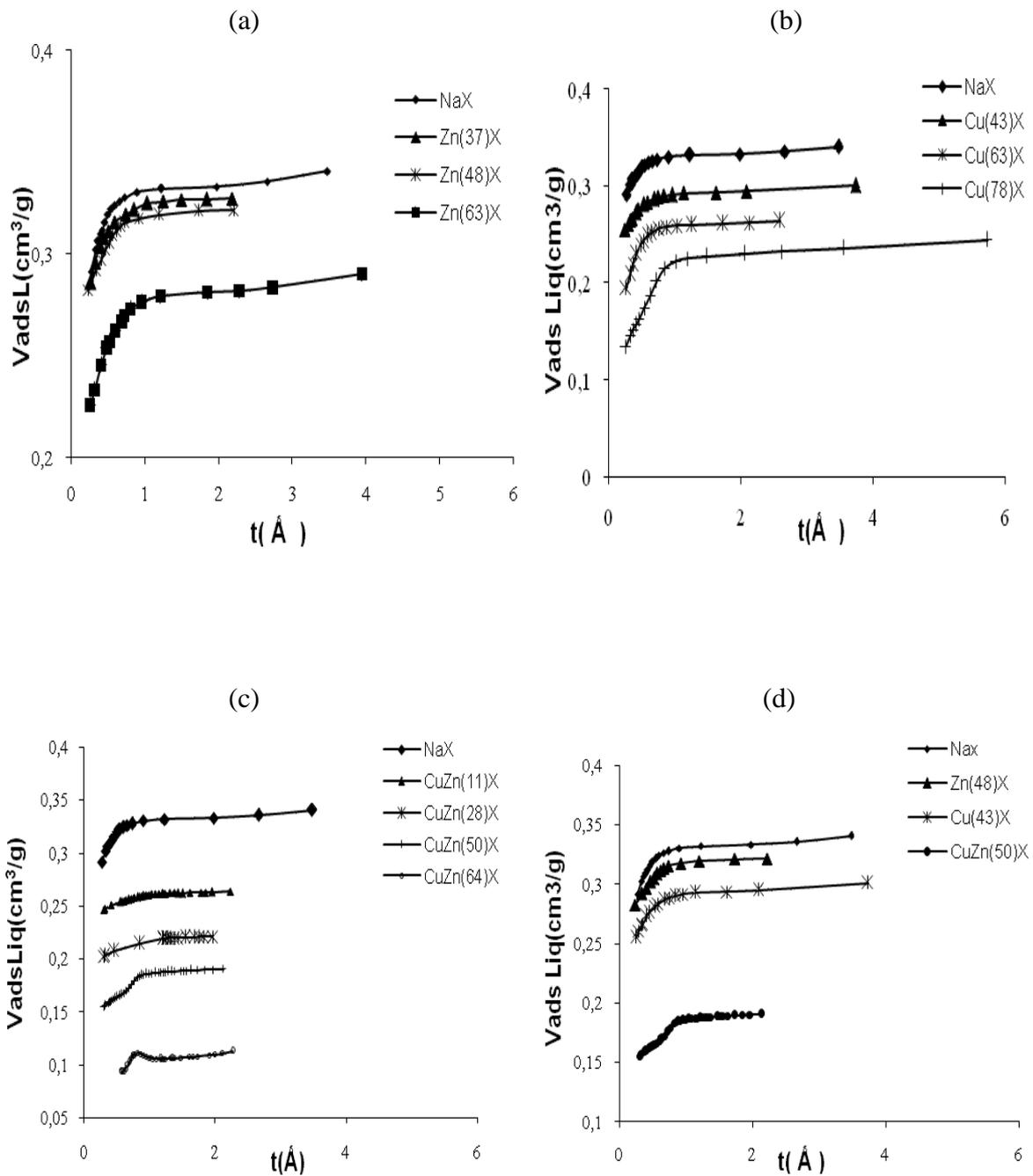


Figure II.12: Evolution du volume adsorbé en fonction de l'épaisseur t : (a) $Zn(x)X$; (b) $Cu(x)X$; (c) $CuZn(x)X$; (d) Comparaison entre les échanges binaire et ternaire.

Les résultats relatifs à l'évolution de la surface spécifique d'après BET, S_{BET} , du volume microporeux d'après les modèles de Dubinin-Radushkevich, $W_{0,\text{DR}}$, et de De Boer, $W_{0,\text{t}}$, et de l'aire de la surface extérieure des cristallites, S_{ext} , figurent dans le tableau II.4.

Tableau II.4: Propriétés texturales des zéolithes X modifiées.

Zéolithe	Surface spécifique S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume des micropores $W_{0,\text{t}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Volume des micropores $W_{0,\text{DR}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Aire de surface externe S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$q_{\text{st}}^{\theta=1/e}$ (kJ mol^{-1})
NaX	556	0,327	0,315	2,3	16,9
Zn(37)X	531	0,324	0,310	2,1	17,5
Zn(48)X	501	0,316	0,307	2,5	17,3
Zn(62)X	484	0,275	0,261	3,9	18,6
Cu(43)X	525	0,289	0,270	1,9	17,3
Cu(63)X	474	0,256	0,241	2,8	14,2
Cu(78)X	343	0,168	0,160	6,6	10,9
CuZn(11)X	547	0,257	0,251	2,8	17,1
CuZn(28)X	515	0,217	0,206	1,8	17,7
CuZn(50)X	485	0,183	0,158	3,4	16,5
CuZn(64)X	362	0,125	0,109	4,5	13,2

Afin d'évaluer la force de l'interaction adsorbat-adsorbant, les chaleurs isostériques, $q_{\text{st}}^{\theta=1/e}$, ont été également calculées et présentées dans le tableau II.4. Pour la NaX, la valeur de $q_{\text{st}}^{\theta=1/e}$ est $16,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. $q_{\text{st}}^{\theta=1/e}$ pour NaX, reporté dans la bibliographie est autour de 20 kJ mol^{-1} [22, 23]. Notre valeur n'est pas sous-estimée, étant donné que la leur 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 à des mesures par microcalorimétrie, l'adsorption d'azote par des zéolithes X échangées par

Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} a été interprétée par des considérations électrostatique et de polarisation [23]. 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].

A mesure que le taux d'échange augmente, la chaleur isostérique décroît pour les systèmes $\text{Cu}(x)\text{X}-\text{N}_2$. Elle chute de 17,3 à 10,9 kJ mol^{-1} , lorsque le taux augmente de 43 à 78%. La décroissance continue de la chaleur isostérique avec l'introduction de Cu^{2+} 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 Cu^{2+} et Zn^{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^+ , Cu^{2+} et Zn^{2+} .

La valeur de $W_{0,DR}$ de 0,315 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ trouvée dans le cas de NaX est en accord avec celle reportée par Maurin et al. [23], soit 0,304 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, tandis que des valeurs de 0,27 et 0,35 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ont été reportées par Du et Wu [26] et Joshi et al. [27], respectivement. Beuterkamp et Harting [28] ont reporté un volume des micropores de 0,21 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, pour une 13 X dont la surface spécifique est de 383 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ tandis que la notre a une aire de 556 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Les valeurs de $W_{0,DR}$ pour toutes les zéolithes échangées sont légèrement inférieures à celles de $W_{0,t}$ (Tableau II.4). Cette caractéristique est vraisemblablement due aux faibles valeurs de l'aire de la surface externe, obtenues dans cette étude. Remy and Poncelet [28] 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 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, trouvée pour NaX est comparable à celle de Ginoux (2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) [29] et par Amari et al. (3,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) pour la NaA [30].

Il est intéressant de noter que les aires de surface externe de $\text{CuZn}(64)\text{X}$ et $\text{Cu}(78)\text{X}$ sont respectivement deux et trois fois plus grandes que celle de NaX, bien que la décroissance du volume des micropores soit modérée pour $\text{Cu}(78)\text{X}$ et beaucoup plus importante pour $\text{CuZn}(64)\text{X}$. La non corrélation entre l'altération de la texture des zéolithes X et l'évolution de la surface externe est un résultat quelque peu inattendu.

L'évolution du volume des micropores pour $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$ en fonction du taux d'échange est illustrée sur la figure II.13. Le volume décroît légèrement pour $\text{Zn}(x)\text{X}$, la principale cause étant la diminution de la densité cationique à l'intérieur des supercages et une occupation préférentielle des sites inaccessibles à l'intérieur des cages sodalites (sites I' et II') et/ou du prisme hexagonal (sites I), lorsque deux Na^+ sont remplacés par un Zn^{2+} .

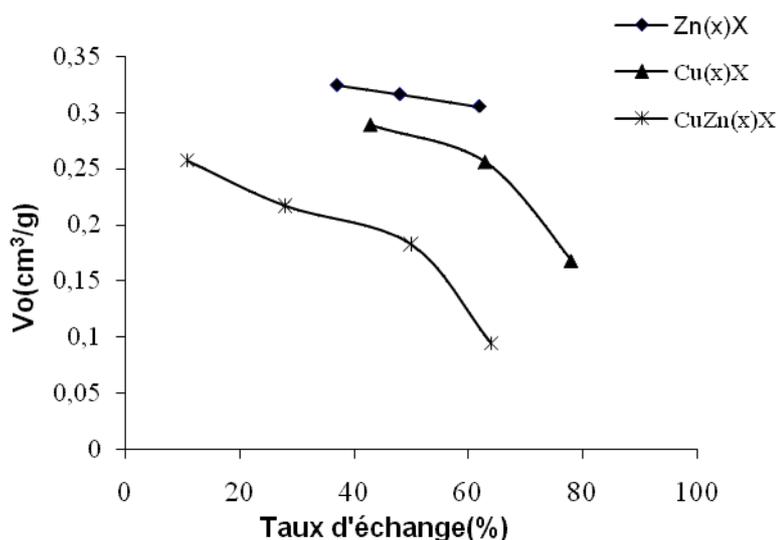


Figure II.13: Evolution du volume microporeux, $W_{0,t}$, en fonction du taux d'échange.

La diminution du volume des micropores est beaucoup plus importante dans le cas des échantillons $\text{Cu}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$, de sorte que la dépopulation des sites cationiques à l'intérieur des supercages ne peut être invoquée. Par ailleurs, la courbe relative à $\text{CuZn}(x)\text{X}$ tend vers celle de $\text{Cu}(x)\text{X}$. Ceci prouve que l'évolution des propriétés texturales des $\text{CuZn}(x)\text{X}$ est sensible à l'introduction de cations Cu^{2+} .

Ces observations montrent une destruction de la structure avec l'introduction des cations Cu^{2+} dans la charpente zéolithique des $\text{Cu}(x)\text{X}$, du moins à un taux d'échange au-delà de 78%. Cet endommagement est également conforté par la chute du pourcentage de cristallinité (§. figure II.1.). Nos résultats confirment les observations précédentes: les cations Cu^{2+} distordent le réseau zéolithique, pour un taux d'échange élevé[31]. Un résultat original

est par contre la distorsion de la charpente de la zéolithe X, pour un taux en Cu^{2+} moyen, lorsque ce dernier rivalise avec Zn^{2+} pour l'occupation des sites distribués à l'intérieur des cavités. Autrement dit, l'échange ternaire accentue la dégradation cristalline des zéolithes X.

Stojakovic et Vasovic [32] attribuent cette détérioration à la forte affinité exercée par les ions Cu^{2+} pour les oxygènes constituant la charpente zéolithique. Cet effet conduit à la distorsion des six oxygènes entourant les cations Cu^{2+} situés dans les sites de compensation de charges négatives. Les distorsions du réseau ainsi engendrées, augmentant avec l'introduction du cuivre, peuvent conduire à un effondrement du cristal zéolithique, le cas échéant.

Par spectroscopie IR, il a été montré que l'introduction de Cu^{2+} dans une zéolithe engendre des espèces $(\text{Cu-O-Cu})^{2+}$ [33]. La formation de telles entités, peu actives, conduit à un affaiblissement de l'interaction site cationique-adsorbat, ce qui confirme les valeurs de $q_{st}^{\theta=1/e}$ trouvées dans le cas des $\text{Cu}(x)\text{X}$. Gallezot et al. [34] ont étudié la position des cations dans des faujasites échangées. Ils localisent les ions Cu^{2+} dans les sites I' (unité sodalite). Ils notent que les ions de charge élevée semblent préférer les sites I'. Ils ont aussi montré que le cuivre introduit dans la zéolithe, à teneur élevée, occupe de préférence les sites I' situés à l'intérieur de la cage sodalite. Par conséquent, on peut admettre que la destruction du réseau est particulièrement localisée dans les unités sodalites.

II.5.4. Microporosité et mésoporosité « critère RI »

GINOUX et BONNETAIN [35] ont introduit le concept de critère RI. Il s'agit d'un paramètre déterminé à partir d'une isotherme d'adsorption d'azote, qui permet d'apprécier si on a affaire à un solide essentiellement microporeux ou mésoporeux. Pour cela, on considère une isotherme d'adsorption d'azote, soit $V_{\text{ads}} = f(P/P_s)$. On prend la partie linéaire de cette représentation qui est sous forme de $y = a x + b$

Le critère RI est donné par la relation:

$$\text{RI} = B/A \quad (\text{II.9})$$

où

A : Volume d'azote adsorbé, à $P/P_s = 0$

B : Volume d'azote adsorbé, à $P/P_s = 1$.

Si **RI > 2,2**: l'équation de BET représente bien les points expérimentaux et les mésopores sont majoritairement présents dans notre matériau.

Si **RI < 2,2**: le matériau est essentiellement microporeux et l'équation de BET ne peut pas représenter nos points expérimentaux.

Les résultats sont représentés dans le tableau II.5.

Tableau II.5: Valeurs de RI pour différents échantillons.

Zéolithe	Partie linéaire de l'isotherme d'adsorption $V = f(P/P_s)$	A	B	RI=B/A
NaX	$y = 11,802 X + 207,85$	207,85	219,652	1,06
Zn(37)X	$y = 17,844 X + 198,59$	198,59	216,434	1,09
Zn(48)X	$y = 10,858 X + 200,53$	200,53	211,388	1,05
Zn(62)X	$y = 29,933 X + 158,11$	158,11	188,043	1,19
Cu(43)X	$y = 19,642 X + 177,18$	177,18	196,822	1,11
Cu(63)X	$y = 11,059 X + 161,44$	161,44	172,499	1,07
Cu(78)X	$y = 67,871 X + 90,603$	90,603	158,474	1,75
CuZn(11)X	$y = 12,282 X + 161,36$	161,36	173,642	1,01
CuZn(28)X	$y = 10,53 X + 131,73$	131,73	142,26	1,08
CuZn(50)X	$y = 8,3 X + 68,5$	68,5	76,8	1,12
CuZn(64)X	$y = 47,66 X + 99,3$	99,3	146,96	1,48

Les valeurs du paramètre RI, représentées dans le tableau II.5, sont inférieures à 2,2. Ce qui prouve que les échantillons modifiés (échange binaire ou ternaire) maintiennent leur structure microporeuse. Toutefois, RI augmente considérablement avec le taux d'échange pour CuZn(64)X et particulièrement Cu(78)X, comparativement aux autres solides. Pour ce dernier, la valeur de RI est 1,75, soit proche du seuil de 2,2. Ce résultat implique qu'il y a formation de mésopores, quoique de façon non majoritaire.

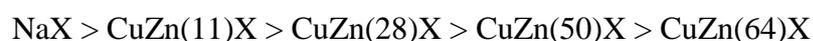
A partir de ces considérations, nous pouvons affirmer que CuZn(64)X et Cu(78)X ont une structure microporeuse avec présence d'une certaine mésoporosité, synonyme d'une altération de la texture de ces solides. Ces résultats confortent ceux obtenus à partir de l'évolution des paramètres tels que le volume des micropores, l'aire de la surface externe des cristallites...

II.6. ENTHALPIE LIBRE DE LA PHASE ADSORBEE

La 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 idéal, la variation du potentiel chimique est calculée par la formule suivante :

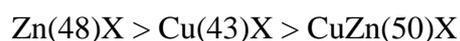
$$\Delta G = \Delta\mu = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.10})$$

La valeur de $-\Delta\mu$ est une mesure de l'affinité adsorbat-adsorbant [36, 37]. Les graphes de $-\Delta\mu$ en fonction de la quantité de N_2 adsorbée, représentés sur les figures II.14 à II.17, permettent de suivre l'évolution de l'affinité en fonction du taux d'échange. Pour les échantillons échangés par les ions Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} , les séquences suivies sont:



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 nombre d'ions Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} , présent dans le cristal zéolithique, augmente, l'affinité diminue. En effet, cette dernière décroît quand le taux d'échange augmente. La même séquence a été obtenue par Shiralkar et Kulkarni [38] pour une zéolithe Y échangée par des ions La^{3+} , idem pour des zéolithes X et Y échangées par des cations alcalino-terreux [39].

Une comparaison graphique entre les échanges binaire et ternaire (Fig. II.17) met en évidence la séquence suivante:



La courbe CuZn(50)X se trouve en deçà des courbes Cu(43)X et Zn(48)X. Cette évolution indique la présence d'un effet synergique tendant à minimiser l'affinité de CuZn(50)X pour l'azote, c'est-à-dire lorsque les cations Cu^{2+} et Zn^{2+} rivalisent pour l'occupation des sites cationiques, en remplacement partiel du sodium initialement présent. Cette évolution corrobore les résultats trouvés à travers l'évolution de la cristallinité.

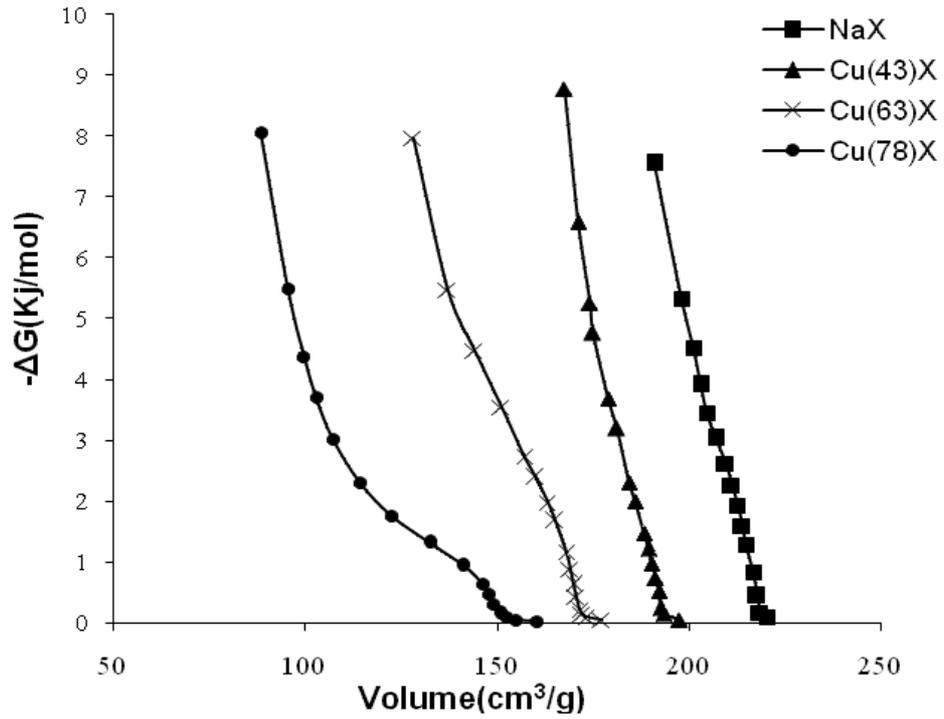


Figure II.14 : L'évolution de l'affinité en fonction de volume d'azote adsorbé pour Cu(x)X

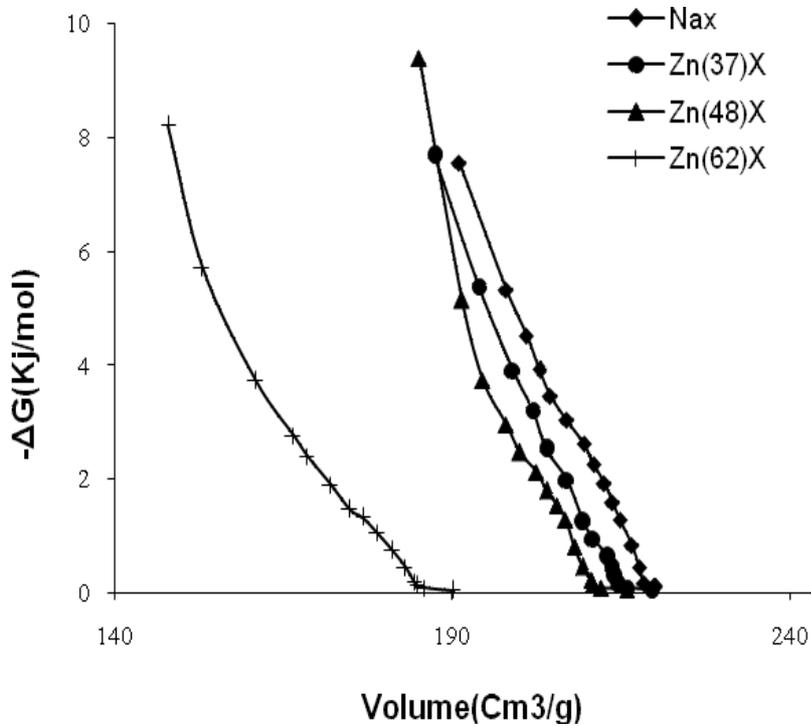


Figure II.15 : L'évolution de l'affinité en fonction de volume d'azote adsorbé pour Zn(x)X

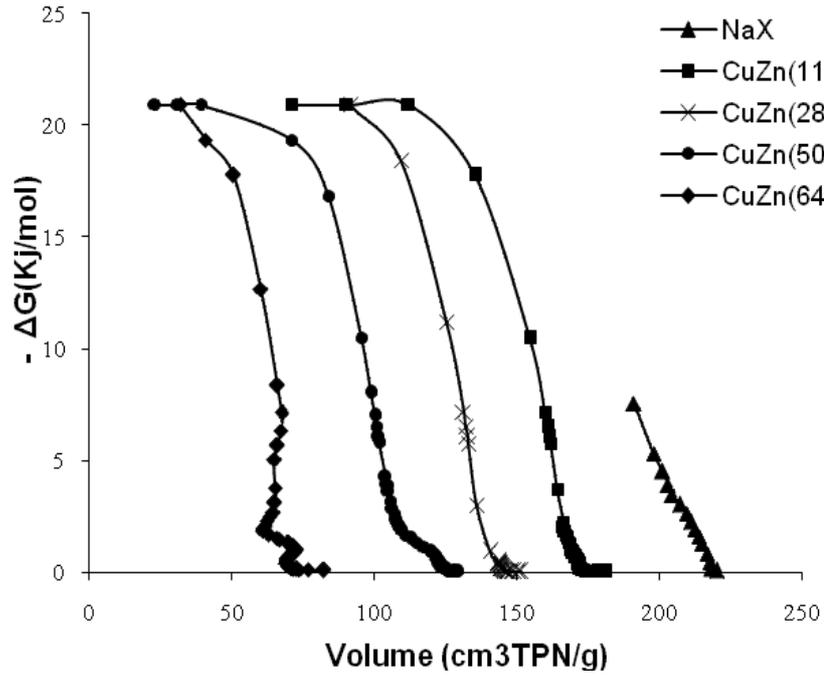


Figure II.16 : l'évolution de l'affinité en fonction du volume d'azote adsorbé pour l'échantillon CuZn(x)X

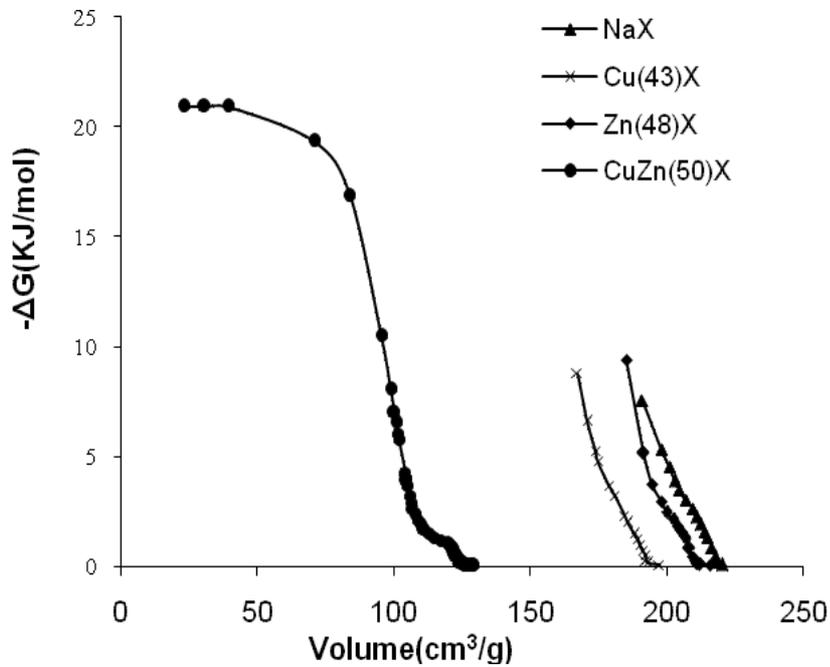


Figure II.17 : l'évolution de l'affinité en fonction du volume d'azote adsorbé pour l'échantillon Cu(43)X , Zn(48)X et CuZn(50)X (Comparaison)

II.7. CONCLUSION

Le but essentiel de cette étude consistait en l'évaluation et comparaison des propriétés structurales, morphologiques, thermiques et texturales de $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$. Le remplacement de Na^+ par Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} , dans la zéolithe NaX , affecte profondément ses propriétés.

La cristallinité diminue au fur et à mesure que les cations Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} sont introduits à l'intérieur de l'édifice cristallin de la zéolithe X. Cette perte demeure faible pour $\text{Zn}(x)\text{X}$, même à des taux d'échange élevés. Pour $\text{Zn}(62)\text{X}$, elle atteint 81%. Cette diminution est plus importante pour $\text{Cu}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$. La cristallinité atteint ainsi 40 et 51% pour $\text{Cu}(78)\text{X}$ et $\text{CuZn}(64)\text{X}$, respectivement. Quelque soit le taux d'échange, la courbe $\text{CuZn}(x)\text{X}$ se trouve en deçà des courbes $\text{Cu}(x)\text{X}$ et $\text{Zn}(x)\text{X}$. Cette évolution indique la présence d'un effet synergique tendant à amplifier la perte de cristallinité, lorsque les cations Cu^{2+} et Zn^{2+} sont mis en compétition.

Quelque soit l'échantillon considéré, les propriétés morphologiques restent inchangées, soit des cristaux réguliers de forme bipyramidale dont la taille varie entre 1–2 μm . Ce résultat prouve que la permutation cationique, même dans le cas de l'échange ternaire, n'affecte pas la morphologie des cristallites zéolithiques.

Une perte pondérale d'environ 20% entre 25–1200 °C a été obtenue par thermogravimétrie. La courbe ATD de $\text{CuZn}(50)\text{X}$ met en évidence un premier pic endothermique, aigu, dont le maximum se situe à environ 70 °C, dû à la désorption de l'eau zéolithique. Entre 240 et 380 °C, le large pic exothermique obtenu a été attribué à l'hydrolyse de l'eau par les cations Cu^{2+} et Zn^{2+} , de sorte à aboutir à des espèces de type $\text{Cu}(\text{OH})^+$ et/ou $\text{Zn}(\text{OH})^+$. Les pics exothermiques à 770 °C et 880 °C sont dus à l'effondrement de la structure. Le premier aux entités associées au cuivre, le second à celles liées au zinc.

L'adsorption d'azote par $\text{Zn}(x)\text{X}$ se produit essentiellement à l'intérieur des micropores. En comparaison avec NaX , la quantité adsorbée par les échantillons échangés par Zn^{2+} est relativement plus faible. La principale cause étant la diminution de la densité cationique à l'intérieur des supercages et une occupation préférentielle des sites inaccessibles à l'intérieur des cages sodalites (sites I' et II') et/ou du prisme hexagonal (sites I), lorsque deux Na^+ sont remplacés par un Zn^{2+} . La diminution de la capacité est beaucoup plus importante pour $\text{Cu}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$. Par ailleurs, la courbe relative à $\text{CuZn}(x)\text{X}$ tend vers celle de $\text{Cu}(x)\text{X}$. Ceci prouve que l'évolution des propriétés texturales des $\text{CuZn}(x)\text{X}$ est sensible à l'introduction de cations Cu^{2+} . Ces derniers distordent le réseau zéolithique des

$\text{Cu}(x)\text{X}$, pour un taux d'échange élevé. Un résultat original est par contre la distorsion de la charpente, pour un taux en Cu^{2+} moyen, lorsque ce dernier rivalise avec Zn^{2+} pour l'occupation des sites distribués à l'intérieur des cavités. Autrement dit, l'échange ternaire accentue la dégradation cristalline des zéolithes X.

La sensibilité de la structure cristalline de ces zéolithes à l'égard des cations Cu^{2+} s'expliquerait par la forte affinité exercée par ces cations sur les oxygènes constituant la charpente. Cet effet conduit à la distorsion des six oxygènes entourant les cations Cu^{2+} situés dans les sites de compensation de charges négatives, de sorte à conduire à un effondrement du cristal zéolithique, le cas échéant.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. Shibala, K. Seff, *Zeolites*, 19 (1997) 87.
- [2] B. Bernas, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1682.
- [3] J.B.Nagy , P.Bodart, I.Hannus ,I.Kiricsi,Synthesis,characterization and use of zeolitic microporous materials ,DecaGen Ltd., Szeged, 1998.
- [4] I.J.Gal,O.Jancovic,S.Malcic,P.Radovanov ,M.Todorovic,Trans.Faraday Soc.,67(1971)999.
- [5] S.Lomic ,I.J.Gal ,Croat.Chem.Acta, 445(1972) 403 .
- [6] A.Maes,A.Cremers, J.C.S.Faraday I, 71(1975) 265.
- [7] I.J.Gal, P.Radovanov, J.C.S.Faraday I, 71(1975) 1671.
- [8] R.M.Barrer , R.P.Towsend , J.C.S.Faraday I, 72(1976) 661.
- [9] A.Khelifa , L.S.Benchehida ,Z .Derriche ,Communication au 5^{ème} Congrès de la S.A.C., Bejaia, 1999.
- [10] U.D. Joshi, P.N. Joshi, S.S. Tamhankar, V.P. Joshi, B.B. Idage, V.V. Joshi, V.P. Shiralkar, *Thermochim. Acta* 387 (2002) 121.
- [11] R. Khaleghian-Moghadam, F. Seyedeyn-Azad, *Micropor. Mesopor. Mater.* 120 (2009) 285.
- [12] J.W. Ward, *J. Catal.* 22 (1971) 237.
- [13] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723.
- [14] J. G. Kim, T. Kompany, R. Ryoo, T. Ito, J. Fraissard, *Zeolites* 14 (1994) 427.
- [15] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, *J. Soc. Alg. Chim*, 9 (1999) 25.
- [16] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *Proc. Akad. Sci. USSR* 55 (1947) 331.
- [17] S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller, *Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [18] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *Proc. Akad. Sci. USSR* 55 (1947) 331.
- [19] J.H. De Boer, B.G. Linsen, Th.J. Osinga, *J. Cata.*, 4 (1965) 643
- [20] M.F.L. Johnson, *J. Catal.*, 52 (1978) 425.
- [21] D. Amari, Thèse, Grenoble, (1990).
- [22] J.A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A.L. Myers,*Langmuir* 12 (1996) 5888.
- [23] G. Maurin,P.L.Llewellyn,Th.Poyet,B.Kuchta,*Micropor.Mesopor. Mater.* 79 (2005) 53.
- [24] J. Sebastian, S.A. Peter, R.V. Jasra, *Langmuir* 21 (2005) 11220–11225.
- [25] V.B. Kazansky, M. Bu'low, E. Tichomirova, *Adsorption* 7 (2001)291.
- [26] X. Du, E. Wu, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1692–1699.
- [27] P.N. Joshi, U.D. Joshi, T.H. Kim, K.I. Kim, *Adsorption* 7 (2001) 279–289.
- [28] S. Beutekamp, P. Harting, *Adsorption* 8 (2002) 255–269.

- [28] M.J. Remy, G. Poncelet, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 773–779.
- [29] J.L. Ginoux, Thèse, Grenoble (1983).
- [30] D. Amari, J.L. Ginoux, L. Bonnetain, *Zeolites* 14 (1994) 58.
- [31] D. Amari, J.M. Lopez Cuesta, N.P. Nguyen, R. Jerrentrup, J.L. Ginoux, *J. Thermal Anal.* 38 (1992) 1005.
- [32] D.R. Stojakovic, D.D. Vasovic, *J. Serb. Chem. Soc.* 52 (1987) 705.
- [33] C. Naccache, Y. Bentaarit, in: F. Ramoa Ribeiro et al. (Eds.), *Zeolites: Science and Technology*, Nato Asi Ser. E, 1984, pp. 373.
- [34] P. Gallezot, Y. Ben Taarit, B. Imelik, *J. Catalysis*, 26 (1972) 295.
- [35] J.L. Ginoux, L. Bonnetain, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 62, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [36] R.M. Barrer, B. Coughlan, *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., (1968) p. 233 et 241.
- [37] B. Coughlan, S. Kilmartin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 71 (1975) 1809, 1818.
- [38] V.P. Shiralkar, S.B. Kulkarni, *Z. Phys. Chemie*, Leipzig, 265 (1984) 313.
- [39] A.J. Chandwadkar, J.G. Chandwadkar, S.B. Kulkarni, *J. Colloid Interface Sci.*, 97 (1984)

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ACIDITE PAR ADSORPTION DE PYRIDINE

III.1. INTRODUCTION

Dans cette dernière partie, un travail complémentaire a été réalisé. Le but primordial de l'étude, portait sur la caractérisation de l'acidité et des propriétés d'adsorption de zéolithes échangées au cuivre et/ou zinc pouvant être utilisées pour la séparation des oléfines et des paraffines. La structure microporeuse des zéolithes ainsi que la présence de cations de métaux de transition (Cu^{2+} et Zn^{2+}) extra-réseau échangeables en font des matériaux bien adaptés à cette application. Néanmoins, l'introduction de cations divalents au sein de la microporosité de la zéolithe lui confère une certaine acidité qui peut être à l'origine de phénomènes de désactivation rapide de l'adsorbant.

L'objectif de ce travail est la caractérisation de l'acidité de divers solides zéolithiques, échangés par des cations Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} à différents taux. Cette caractérisation a été réalisée par adsorption-désorption de pyridine, suivie par spectrométrie infrarouge; la pyridine étant une molécule sonde. Cette technique est particulièrement intéressante pour étudier l'acidité des catalyseurs solides acides, et en particulier celle des zéolithes. Elle permet à la fois une caractérisation directe (bandes des spectres hydroxyles) et indirecte (bandes liées à la pyridine adsorbée) de leur acidité.

La spectroscopie IR permet d'identifier les sites acides. Ces derniers sont classés en deux catégories: les sites de Brønsted, H^+ , et les sites de Lewis, capables d'accepter un doublet d'électrons.

III.2 CARACTERISATION DE L'ACIDITE

La caractérisation de l'acidité des solides est plus difficile que celle des liquides, car il n'existe pas d'échelle d'acidité définie par les pKa ou les constantes de Hammett, comme dans le cas des liquides [1]. De plus, les solides, à l'instar des zéolithes, possèdent plusieurs types de site acide, de forces différentes, qui ont un comportement différent selon leur quantité et leur localisation dans le réseau. Ainsi, pour caractériser l'acidité des zéolithes, il est souvent

nécessaire de combiner plusieurs techniques d'analyse physicochimiques, telles que les titrages, les méthodes spectroscopiques, etc [2-5].

Bien que riches en information, elles caractérisent généralement l'acidité des solides dans des conditions particulières (absence d'eau et basse température), trop souvent éloignées de celles des applications industrielles. La problématique de l'étude de l'acidité devient encore plus compliquée quand les zéolithes à étudier sont faiblement acides comme c'est le cas des zéolithes cationiques. En effet, différentes techniques physiques ont été développées pour caractériser l'acidité de solides très acides et, dans la plupart des cas, elles ne sont pas assez sensibles pour doser précisément de très faibles quantités de sites acides (par exemple RMN et IR). Il est donc souvent nécessaire de développer de nouvelles méthodes, particulièrement sensibles aux solides de très faible acidité.

Pour résoudre ces problèmes, des caractérisations par réactions modèles ont été développées. Elles permettent de caractériser l'acidité du solide (nombre, nature et force des sites) dans une gamme de conditions plus large, en partant du principe qu'elle est directement liée à son activité catalytique, c'est-à-dire au taux de conversion de la molécule modèle choisie. La nature des produits peut également être parfois reliée au type de sites actifs et/ou à la géométrie des pores. Selon la réaction catalytique choisie, cette technique peut être adaptée à l'étude de zéolithes, d'acidité ou de basicité variable.

III.3. SITES D'ADSORPTION

Les sites acides sont classés en deux catégories: sites de Brønsted, H^+ , et sites de Lewis. Seuls les sites protoniques sont actifs en catalyse acide, les sites acides de Lewis pouvant toutefois jouer un rôle, par exemple en exaltant la force acide des sites protoniques. La plupart des méthodes de caractérisation, basées sur le suivi de l'adsorption de molécules basiques, donnent malheureusement une information globale sur l'acidité, sans différencier les sites de Brønsted des sites de Lewis [6]; c'est notamment le cas des suivis gravimétriques, calorimétriques, etc., de l'adsorption de NH_3 et pyridine, bases généralement utilisées en raison de leur stabilité. Toutefois, le suivi IR de l'adsorption de ces bases permet de distinguer les sites protoniques des sites de Lewis, à travers des bandes spécifiques, caractéristiques des deux types de sites [6].

La modification des bandes liées aux hydroxyles responsables de l'acidité protonique, provoquée par l'adsorption de bases, conduit à des informations complémentaires (accessibilité des hydroxyles, etc.). Bien évidemment, une caractérisation complète de l'acidité nécessite la détermination quantitative des concentrations de sites protoniques et de

sites de Lewis, l'estimation de leur force acide, leur localisation et leur accessibilité. Le suivi IR de l'adsorption de bases sur zéolithes permet justement ce type de caractérisation. L'étude est réalisée par spectroscopie IR de transmission, parfois par spectroscopie de réflexion diffuse. Dans le premier cas, le catalyseur zéolithique doit être comprimé à une pression d'environ 10^6 Pa, afin d'obtenir une pastille très fine (diamètre de 20 mm, épaisseur de 10^{-2} à 5×10^{-2} mm) de 5 à 15 mg, présentant une bonne transmission infrarouge et une bonne tenue mécanique.

III.3.1. Adsorption des molécules sondes suivie par spectroscopie d'infrarouge (IR)

L'adsorption se fait par injections de pulses (volume étalon) au sein d'une pastille préalablement activée. Cette adsorption est suivie par l'enregistrement d'un spectre IR, après chaque pulse. Les bases sont choisies en fonction de leur force, qui doit être adaptée à celle des sites acides à quantifier, de leur stabilité thermique et de leur encombrement stérique. Les sondes basiques les plus utilisées sont l'ammoniac, la pyridine, la 2,6-diméthylpyridine et la triméthylpyridine.

La molécule d'ammoniac est intéressante, car sa petite taille lui donne accès à tous les sites. Elle est cependant peu spécifique: elle interagit aussi bien avec les sites Lewis que Brønsted. La pyridine est par contre une molécule sonde plus spécifique. Elle établit des interactions différentes avec les sites de Brønsted et de Lewis, de sorte à pouvoir les distinguer. Si la force acide est suffisante, la pyridine forme un ion pyridinium, PyH^+ , en s'adsorbant sur les sites de Brønsted. Cet ion possède une bande IR très caractéristique, vers 1545 cm^{-1} [7]. L'adsorption de la pyridine sur un site de Lewis, PyL , se fait par liaison hydrogène et génère une bande vers 1450 cm^{-1} [7]. Cependant, l'encombrement stérique de la pyridine l'empêche d'accéder à certains sites, principalement ceux situés dans des canaux et/ou pores de petite taille.

Les di- et triméthylpyridines sont surtout choisies pour la caractérisation des surfaces externes: leur encombrement stérique ne leur permet généralement pas d'accéder aux porosités internes des zéolithes.

III.4. PROPRIETES ACIDES DES ZEOLITHES

Il existe différentes théories pour décrire l'acidité mais les plus connues, et acceptées par la communauté scientifique, sont celles de Brønsted-Lowry [8] et de Lewis [9]. Dans le premier cas, un acide est défini comme une espèce capable de libérer un H^+ et une base comme étant capable d'en accepter un [10]. Les acides de Lewis consistent en des espèces qui acceptent une paire d'électrons, afin de compléter leur couche de valence et accéder ainsi à la

configuration électronique la plus stable, à savoir celle du gaz rare le plus proche dans le tableau périodique [11]. De la même façon, une base de Lewis possède une paire d'électrons, libres, qu'elle peut céder, pour compléter la couche électronique externe d'un atome ou d'une molécule acide.

L'acidité peut être créée à tout moment de la préparation de la zéolithe: synthèse, traitements post-synthèse, échange ionique, modifications chimiques, ou thermiques etc [12]. Elle confère aux zéolithes des propriétés de catalyseur pour certaines réactions comme l'isomérisation d'alcènes, le craquage catalytique, etc... Les types de réactions qu'une zéolithe peut catalyser dépendent du type de sites, de leur quantité, de leur force et de leur environnement (par exemple la présence de l'eau) [13].

III.4.1. Nature des sites

III.4.1.1. Sites de Brønsted

Dans une zéolithe, les sites acides de Brønsted sont les groupements hydroxyles, OH, pontants entre un atome de silicium et un atome d'aluminium, ou terminaux sur un atome d'aluminium.

D'une manière générale, ces sites acides peuvent être de deux types (Figure III.1):

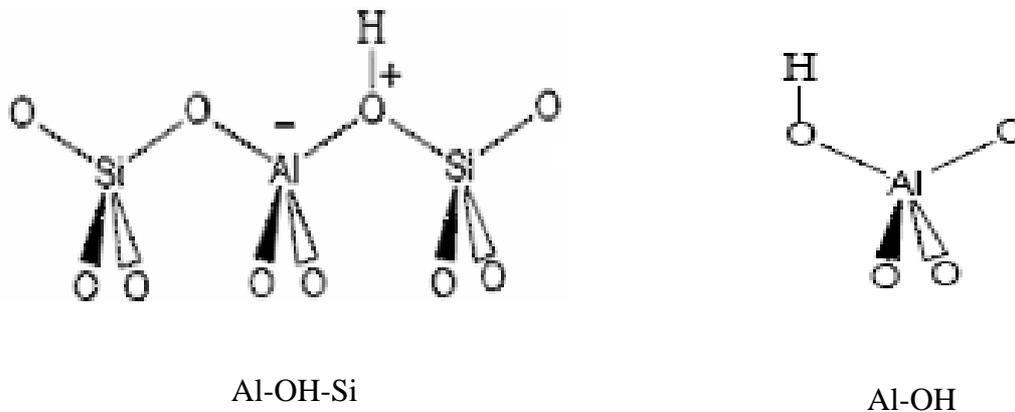
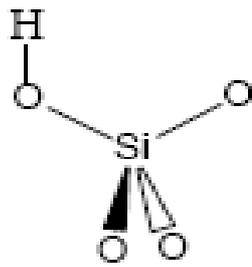


Figure III.1 : Sites acides de Brønsted dans les zéolithes

Les groupements silanol sont aussi des groupements OH mais pas assez acides pour être considérés comme des sites de Brønsted (Figure III. 2).



Si-OH (silanol)

Figure III.2 : Groupements silanols dans les zéolithes.

La formation des sites de Brønsted peut découler de:

- l'échange ionique de cations par des ions NH_4^+ suivi d'une calcination pour éliminer NH_3 (figure. III.3),

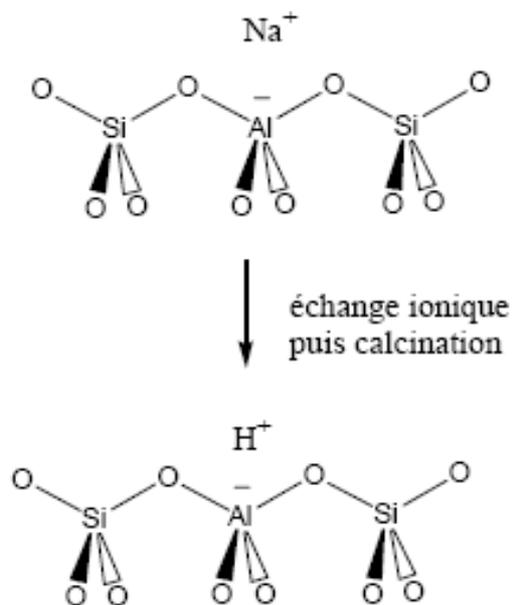


Figure III.3 : Exchange ionique dans les zéolithes.

- la réduction des cations compensateurs en métal (diminution de leur valence),
- la rupture d'une liaison dans la charpente de la zéolithe (Al-OH et Si-OH),

- l'hydrolyse de cations compensateurs de charge multivalentes, M, qui peuvent dans certains cas créer des protons H^+ qui se recombinent avec des oxygènes de la charpente (équation (III.1),



En se recombinaut avec des atomes d'oxygène de la charpente, ces protons entraîneraient la formation d'un site de Brønsted (Al-OH-Si) [14, 15].

Les sites acides de Brønsted n'ont pas tous la même activité catalytique. Les sites du type Al-OH-Si (hydroxyles pontés) sont souvent les plus acides et, dans certains cas, les seuls à avoir l'activité suffisante pour catalyser des réactions organiques. Les groupements Al-OH sont des sites acides plus faibles et, dans beaucoup de cas, ils ne présentent pas d'activité catalytique. Il en est de même pour les groupements Si-OH [16].

Les zéolithes cationiques, comme la faujasite NaX et NaY, ne possèdent pas *a priori* de protons, donc pas de sites de Brønsted. Cependant, dans la littérature, il est suggéré que quelques M^+ puissent être substitués par des H^+ , lors des différentes étapes de préparation de la zéolithe ou pendant les procédés de pré-traitement. Aussi, ces zéolithes peuvent présenter une acidité de Brønsted résiduelle, très faible, mais suffisante pour catalyser certaines réactions organiques ou participer à la désactivation de la zéolithe [17].

III.4.1.2. Sites de Lewis

Lors des étapes de calcination ou d'échange ionique des zéolithes, les températures appliquées peuvent entraîner la déshydratation de certains sites de Brønsted et, par conséquent, l'apparition d'atomes d'aluminium tri-coordinés dans la charpente. Dans certains cas, des phénomènes de désalumination et/ou de désilication peuvent avoir lieu, engendrant l'apparition d'oxydes d'aluminium (par exemple AlO^+ ou $Al_xO_y^{n+}$) en position extra-réseau, appelés espèces extra-réseau. Les cations échangeables peuvent également se comporter comme des accepteurs d'électrons [18, 19]. Toutes ces espèces présentent une acidité de Lewis. Les différents types de sites de Lewis sont représentés sur la Figure (III.4).

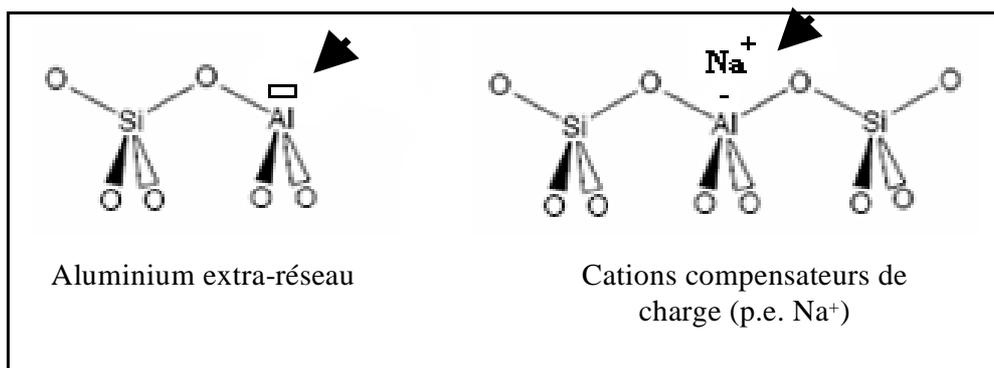


Figure III.4 : Les différents sites acides de Lewis dans les zéolithes.

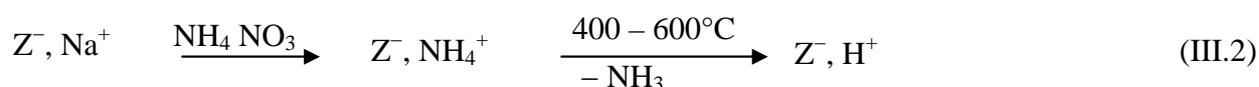
Pour la grande majorité des réactions catalysées par voie acide, les sites acides de Brønsted des zéolithes sont les sites actifs appropriés [20-23]. Cependant, les centres de Lewis peuvent également jouer un rôle dans l'activité catalytique des zéolithes. En effet, il a déjà été proposé que les sites de Lewis permettent d'augmenter la force acide des sites de Brønsted [24].

III.4.2. Force des sites

La force acide peut être définie comme l'énergie d'interaction entre les sites acides et des molécules basiques. Dans le cas spécifique de l'acidité protonique, la force peut être aussi exprimée comme l'énergie de la liaison O-H, entre l'oxygène du réseau et le proton: plus elle est faible et plus le site est fort [25].

La force de chaque site est étroitement liée à sa nature et à son environnement. A partir d'une certaine densité de sites, la force des sites diminue à cause de leur proximité. De ce point de vue, le rapport Si/Al est un facteur important. En effet, dans les zéolithes fortement siliciques ($\text{Si/Al} \geq 10$), les sites sont isolés et donc forts, bien qu'en faible quantité et, inversement, dans les zéolithes fortement aluminiques, les sites sont nombreux mais moins forts [26].

Du fait de la coordinance, 4, de l'aluminium et de sa valence, 3, le tétraèdre AlO_4^- est porteur d'une charge négative, compensée par la présence d'un ion compensateur (en général Na^+ ou K^+). En catalyse, ces cations sont échangés par des protons H^+ , ce qui confère une acidité de Brønsted à la zéolithe, soit (équation III.2):



A chaque tétraèdre aluminique correspond donc potentiellement un site acide de Brønsted. La concentration (densité) en sites de Brønsted joue un rôle crucial dans l'activité catalytique des zéolithes mais celle-ci dépend également de la force des sites.

Les deux principaux paramètres qui régissent la force acide des sites de Brønsted sont:

- facteur géométrique: une augmentation de l'angle Si(OH)Al diminue le caractère covalent de la liaison OH et donc renforce l'acidité du groupement hydroxyle. La valeur de cet angle et la longueur des liaisons Si-O-Al dépendent du type de structure. Ainsi, l'angle Si-O-Al est plus élevé, dans le cas des zéolithes MOR et MFI, que dans celui de la zéolithe FAU, conférant à ces deux zéolithes une plus grande force acide de Brønsted.
- facteur de composition chimique: le nombre de tétraèdres aluminiques seconds voisins joue un rôle important sur la force du site acide de Brønsted considéré. Plus ce nombre est élevé (et donc plus le rapport Si/Al est faible), plus l'électronégativité de la charpente, et donc la force acide, est faible.

III.4.3. Influence de l'eau sur l'acidité

Les molécules d'eau interagissent avec les sites acides, principalement ceux de Brønsted. Elles s'adsorbent par dimères via soit un procédé en 2 étapes (formation d'un complexe neutre), soit un procédé concerté (adsorption simultanée des 2 molécules et formation d'un complexe "paire d'ions") [27, 28-30].

Dans le complexe neutre (Figure III.5-a), le dimère de l'eau est stabilisé par établissement de liaisons hydrogènes avec le site acide, d'une part, et l'atome d'oxygène du réseau, d'autre part. Dans le complexe "paire d'ions" (Figure III.5-b), le proton acide de Brønsted est transféré au dimère d'eau pour former un ion hydronium $H_5O_2^+$ qui est stabilisé par la formation de liaisons hydrogènes avec le réseau de la zéolithe déprotonée.

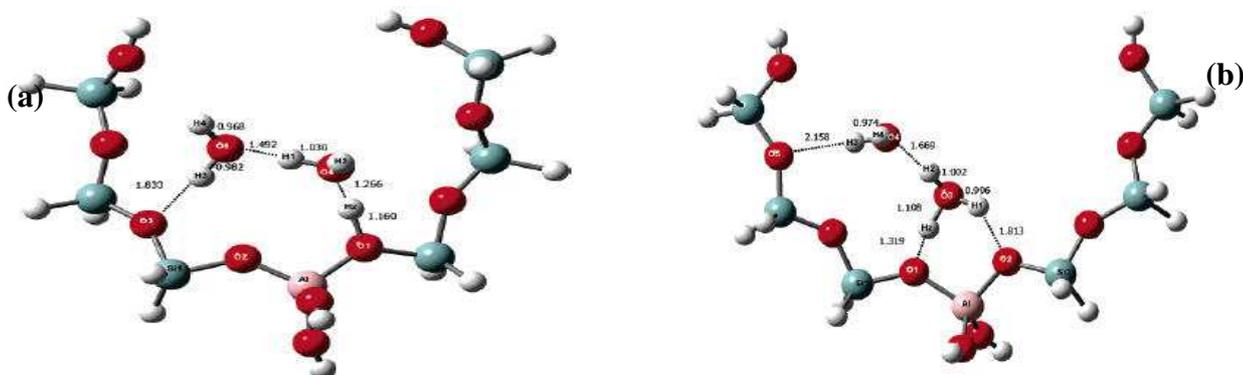


Figure III.5: Structure des complexes neutre (a) et "paire d'ions"(b) du système (H₂O)₂/H-Faujasite [28]

Par modélisation moléculaire, seul le complexe "paire d'ions" est prédit pour les zéolithes HY et ce complexe n'est stable que lorsqu'il est formé à partir du processus concerté [28]. Dans tous les cas, l'eau se positionnerait sur les sites acides de Brønsted. Si elle l'est fortement et irréversiblement, ces sites se retrouveraient bloqués et ne pourraient plus servir dans la catalyse de réactions quelles qu'elles soient. Il est donc souvent proposé que la présence d'eau ait pour conséquence la diminution de réactivité de la zéolithe.

III.4.4. Types de groupements hydroxyles

La figure (III.6) représente tous les groupements hydroxyles déterminés par spectrométrie IR pour une zéolithe faujasite :

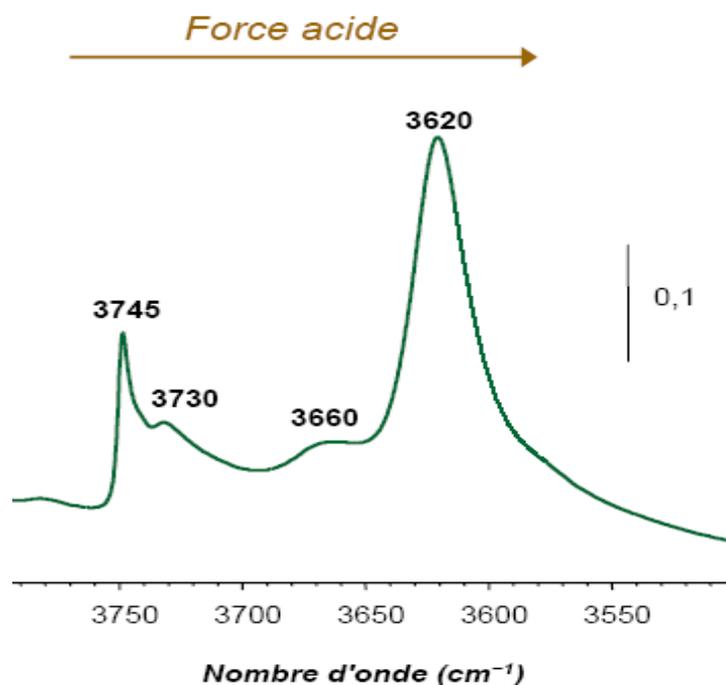
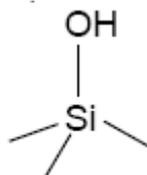


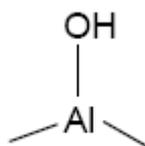
Figure III.6 : différents types d'hydroxyles.

- **3745 cm^{-1}** : Groupements silanols externes (terminaison des cristaux).

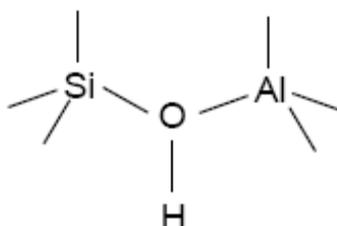


- **3730 cm^{-1}** : Groupements silanols internes (nids hydroxyles) résultant de l'extraction d'aluminium de charpente.

- **3660 cm⁻¹** : Groupements hydroxyles liés à des espèces aluminiques extraréseau (AIER).



- **3620 cm⁻¹** : Groupements hydroxyles pontés (sites de Brønsted).



III.5. PARTIE EXPERIMENTALE

III.5.1. Propriétés acido-basiques des zéolithes

Au cours de la préparation des zéolithes ou de leur utilisation, une altération de la charpente zéolithique peut se produire, se traduisant par l'extraction d'une partie de l'aluminium. Les conséquences possibles sont:

- création d'espèces aluminiques extraréseau (AIER), qui sont des acides de Lewis
- diminution de la concentration en sites acides de Brønsted, avec éventuellement une augmentation de leur force acide
- dans certains cas, une baisse de l'accessibilité des réactifs à la porosité, due à la présence d'AIER
- exaltation de la force acide des sites de Brønsted se situant à proximité de sites de Lewis

III.5.1.1. Spectroscopie d'infrarouge (IR)

La spectroscopie IR permet d'identifier les sites acides de Brønsted et de Lewis des zéolithes (zone des groupements hydroxyles, -OH) et peut fournir des informations sur la force, le nombre et la distribution de ces sites, selon la méthode utilisée. Elle consiste soit en une mesure directe par la collecte d'un spectre IR d'une pastille de la zéolithe activée, soit sous flux de gaz inerte soit sous vide, en analysant les bandes des hydroxyles de l'échantillon, soit en une mesure après adsorption de molécules sondes basiques avec suivi de l'évolution des bandes dans la zone des -OH et dans celle des bandes caractéristiques de la molécule sonde.

III.5.1.2. IR- Mesure directe

L'utilisation de l'IR sur une zéolithe pré-activée permet d'identifier les différents groupements hydroxyles (-OH). Il est ainsi possible de détecter et de distinguer les OH liés à des atomes d'aluminium (Al-OH), de silicium (Si-OH) ou aux deux (Al-OH-Si), faisant partie de la charpente ou localisés sur des entités hors charpente, voire hors réseau. Les nombres d'onde de vibration des groupes Al-OH et Si-OH structuraux dépendent de la zéolithe étudiée. Pour la faujasite, cette région se situe entre $3800-3400\text{ cm}^{-1}$. On y détecte des bandes pour les Al-OH-Si de la charpente, deux dites de haute fréquence, vers 3645 et 3605 cm^{-1} , correspondant aux OH situés dans la supercage, et deux dites de basse fréquence, vers 3550 et 3515 cm^{-1} , attribuées aux OH des cages sodalites. Les Al-OH extra-réseau peuvent appartenir soit à une phase de type silice-alumine (bandes entre 3700 et 3670 cm^{-1}), soit à une phase amorphe riche en alumine (bandes entre 3675 et 3610 cm^{-1}) [31]. Enfin, les groupes silanols de la faujasite donnent lieu à une bande asymétrique, vers 3743 cm^{-1} [32], qui peut se dédoubler en une bande à 3738 cm^{-1} , correspondant à des groupes Si-OH internes, et une autre à 3745 cm^{-1} , attribuée à des groupes silanols, situés sur la surface externe de la zéolithe (Figure III.7).

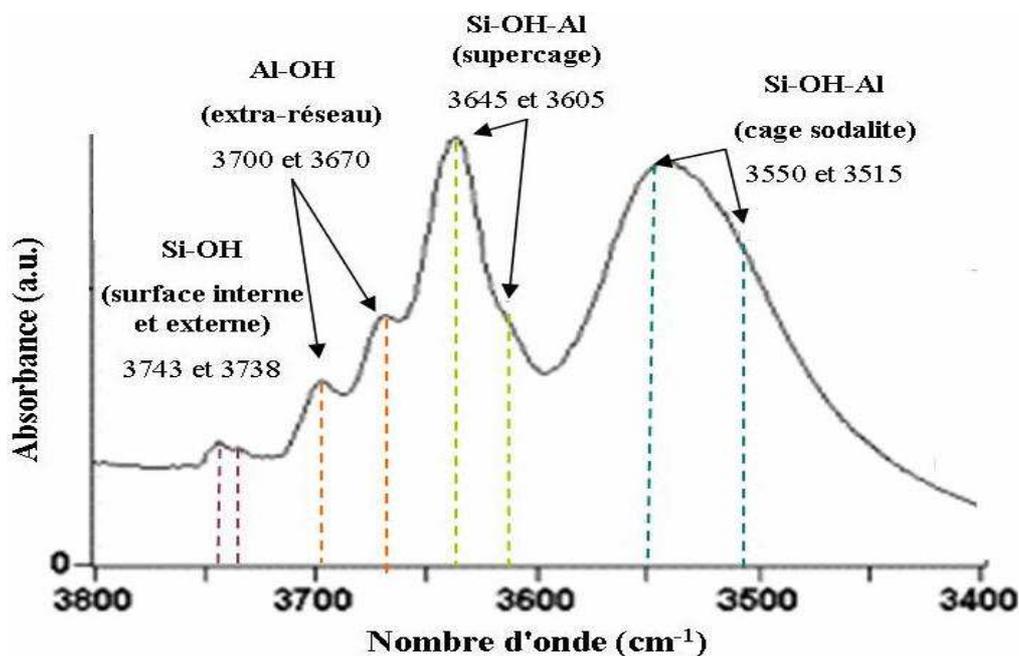


Figure III.7 : Exemple d'un spectre IR d'une NaHY ($\text{Si}/\text{Al} = 2,47$ et $\% \text{Na (m/m)} = 3,35$) activée à 480 °C ($3800-3400\text{ cm}^{-1}$) [31]

III.5.1.3. Intérêt et limitations

La spectroscopie IR utilisée telle quelle ou couplée à l'adsorption de molécules sondes est très utile pour étudier l'acidité des zéolithes fortement acides, car elle apporte différentes informations sur la nature, la force, la quantité et l'accessibilité des sites. Cependant, celles-ci sont principalement qualitatives (type de sites). En effet, bien que possible, l'analyse quantitative est difficile, car elle nécessite la connaissance des coefficients d'extinction qui peuvent varier avec le taux de recouvrement de la surface par la base. En outre, les conditions de prétraitement des échantillons (activation du solide et analyse sous vide) impliquent de caractériser le solide dans un état éloigné de celui dans lequel il se trouve, lors de son utilisation industrielle; par exemple, l'eau, même à l'état de trace, rend impossible la détection des OH du solide. Enfin, elle est peu adaptée à l'étude de l'acidité de zéolithes faiblement acides où il est possible de se situer en dessous de la limite de détection.

III.5.2. Adsorption de pyridine

La pyridine est la molécule-sonde la plus utilisée pour la caractérisation de l'acidité des zéolithes. Toutefois, sa taille assez importante, 0,57 nm, restreint son utilisation aux zéolithes à larges pores et à certaines zéolithes à taille de pores intermédiaires.

C'est une base relativement forte ($pK_a = 5,2$) qui :

- ✓ se protone sur les sites de Brønsted (formant un ion pyridinium)
- ✓ se coordonne aux sites de Lewis
- ✓ forme des liaisons hydrogènes avec des groupements OH peu acides (silanols)

A ces modes d'adsorption chimique, s'ajoute une adsorption physique, que l'on doit éliminer par traitement thermique, pour ne pas être gêné.

L'adsorption de pyridine peut s'effectuer selon deux méthodes:

- ajouts dosés, méthode précise mais assez fastidieuse
- saturation de l'échantillon

Les vibrations du cycle de la pyridine se traduisent par l'apparition de 4 bandes (tableau III.1), entre 1400 et 1700 cm^{-1} , la position de ces bandes variant en fonction du mode d'adsorption de la pyridine :

Tableau III.1 : Mode d'adsorption de pyridine

Mode de vibration	Adsorption Physique (cm ⁻¹)	Liaison Hydrogène (cm ⁻¹)	Pyridinium PyH ⁺ (cm ⁻¹)	Pyridine Coordinée PyL (cm ⁻¹)
8a	1580	1614	1638	1620
8b	1572	1593	1620	1577 (tf)*
19a	1482	1490 (tf)*	1490	1490 (tf)*
19b	1439	1438	1545	1450

*tf= très faible

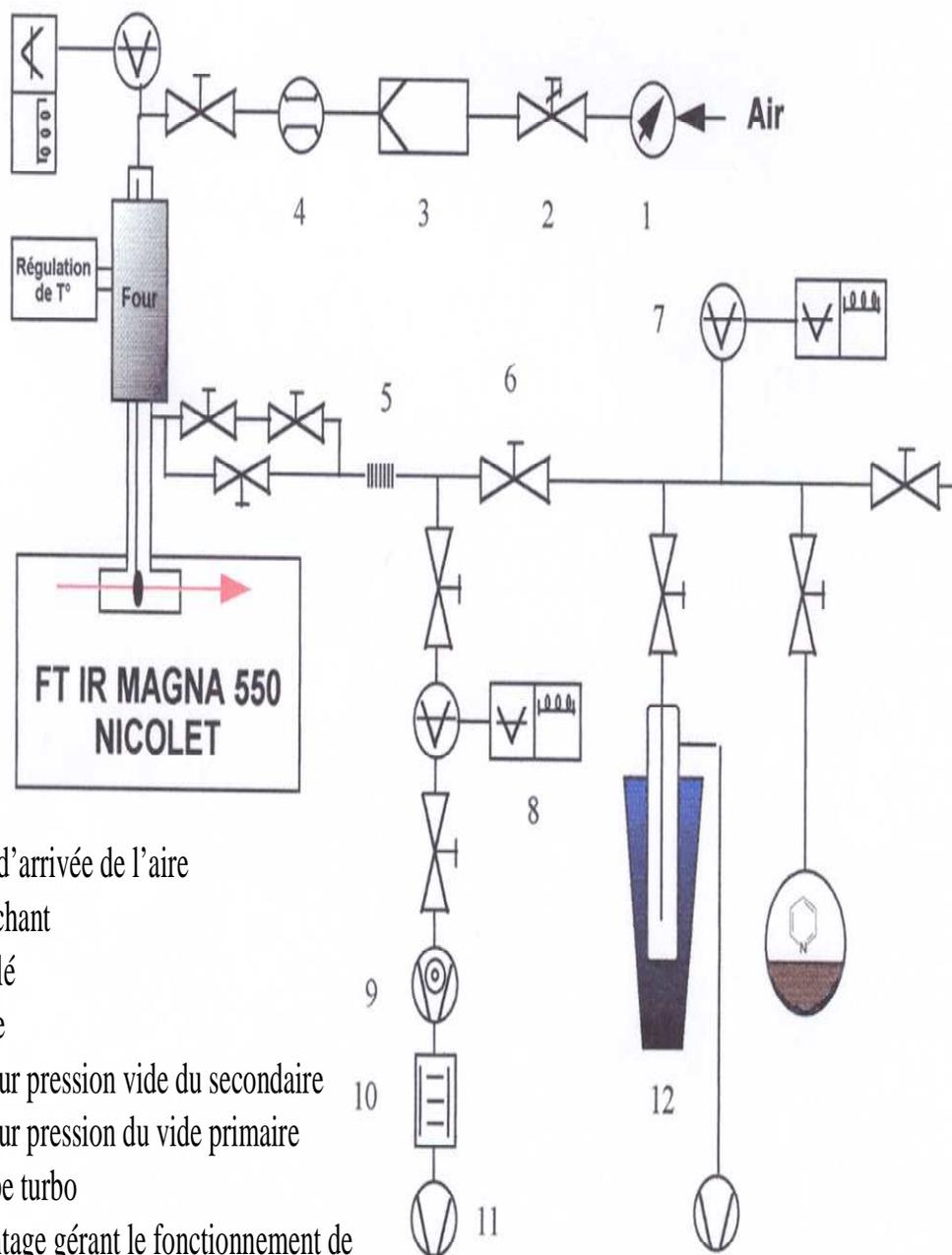
Les bandes associées aux modes de vibration 19a et 8b sont les plus sensibles à la coordination via la paire libre de l'azote et sont donc utilisées pour identifier et quantifier les sites. Le déplacement de la bande correspondant au mode 8a est utilisé pour mesurer la force des sites de Lewis.

III.5.3. Montage expérimental

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier Thermo-Nicolet NEXUS 5700, résolution 2 cm⁻¹. Le montage est constitué de deux parties: le spectromètre et un banc sous vide permettant l'activation du catalyseur et l'injection précise de quantité de pyridine (montage figure III.8 a et b).

Les analyses ont été effectuées dans le domaine du moyen Infrarouge, entre 400 et 4000 cm⁻¹. Ces analyses IR ont été faites en transmission sur une pastille de 16 mm de diamètre et 2 cm² de surface, réalisée à la presse hydraulique sous une pression de 4 t.cm⁻², de masse comprise entre 15 et 30 mg. La pastille est ensuite placée dans une cellule possédant soit des fenêtres en KBr, permettant l'étude aux bas nombres d'ondes, soit des fenêtres en CaF₂, pour les spectres réalisés entre 1300 et 4000 cm⁻¹.

La pastille est activée sous vide secondaire à 450 °C, pendant 1 nuit. L'échantillon est ensuite refroidi à température ambiante. La Pyridine est envoyée à température ambiante sur la pastille, jusqu'à saturation (P=2 mbar). Le vide est à nouveau effectué, pour évacuer la Pyridine physisorbée. La thermodésorption est ensuite réalisée à plusieurs températures (150, 250 et 350 °C).



- 1-vanne d'arrivée de l'aire
- 3-desséchant
- 5- soufflé
- 6- vanne
- 7- capteur pression vide du secondaire
- 8- capteur pression du vide primaire
- 9- pompe turbo
- 10- montage gérant le fonctionnement de l'appareil
- 11- pompe primaire
- 12- piège azote liquide

Figure III.8-a: montage de FTIR « Thermo-Nicolet ».



Figure III.8-b: montage de FTIR « Thermo-Nicolet ».

III.6. RESULTATS ET DISCUSSION

III.6.1. Analyse IR : Attribution des bandes

La caractérisation des propriétés acides des catalyseurs fait appel à un grand nombre de molécules-sondes. Cette variété s'explique en partie par la volonté d'adapter la sonde au catalyseur, en faisant varier la basicité de la molécule-sonde, ainsi que sa taille.

La détermination de l'acidité de nos zéolithes est réalisée par adsorption-désorption de pyridine, à 150 °C. La sonde basique la plus utilisée pour étudier l'acidité de solides est la pyridine, dont le pKa est de 5,2. La pyridine permet d'identifier et de quantifier les sites acides de Lewis (bande à 1450 cm⁻¹) et de Brønsted (bande à 1545 cm⁻¹). Or, la plupart des réactions, industrielles, catalysées par des acides solides ne font intervenir que les sites protoniques. Il conviendra donc, très souvent, de distinguer les fonctions acides protoniques (acides de Brønsted) et les fonctions acides non protoniques (acides de Lewis). C'est particulièrement vrai dans le cas des zéolithes qui constituent, de loin, le catalyseur solide, acide, le plus utilisé industriellement (l'autre étant l'alumine chlorée).

Les surfaces des bandes correspondant aux sites de Brønsted (1545 cm⁻¹) et aux sites de Lewis (1453 cm⁻¹) sont mesurées par intégration. Les quantités, Q, des sites acides exprimés en μmol/g de zéolithe peuvent être calculées à l'aide de la relation (III.3):

$$Q = \frac{A.S}{\varepsilon.m} . 1000 \quad (\text{III. 3})$$

Avec :

A : aire intégrée de bande IR en unité d'absorbance (cm⁻¹)

S : surface de la pastille (cm²)

ε : coefficient d'extinction molaire (cm.μmol⁻¹)

m : masse de la pastille (mg)

Le nombre total de sites de Brønsted et de Lewis est déterminé à l'aide du spectre de désorption de la pyridine, à 150°C. Les valeurs utilisées pour le coefficient d'extinction sont respectivement 1,3 et 1,28 μmol⁻¹cm, pour les bandes à 1545 cm⁻¹ et 1453 cm⁻¹.

III.6.2. Régions des hydroxyles

Avant de faire adsorber la pyridine, l'échantillon est activé sous vide secondaire à 450 °C, pendant 1 nuit. Par la suite, il est refroidi à température ambiante.

Les spectres enregistrés après prétraitement thermique (spectres caractéristiques des groupements -OH) des zéolithes échangées avec Cu²⁺ et/ou Zn²⁺, à différent taux, sont représentés sur les figures (III.9) à (III.12).

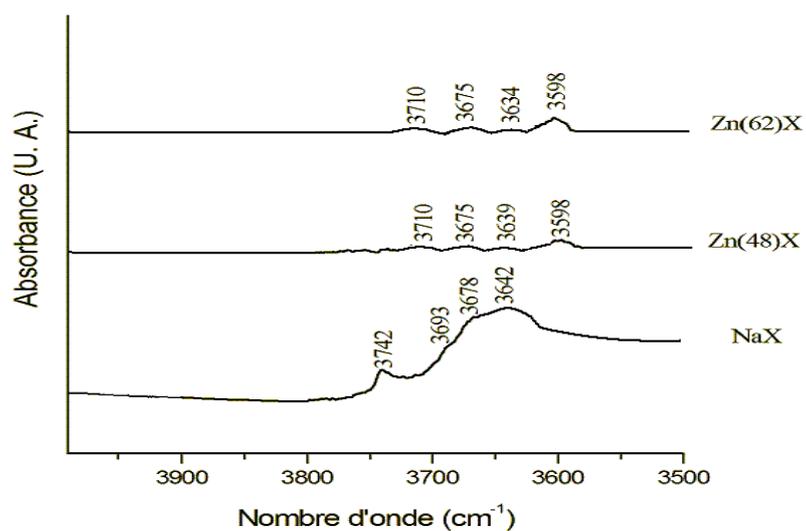


Figure III.9 : Spectres IR zéolithe NaX, Zn(48)X et Zn(62)X après prétraitement thermique, régions des hydroxyles

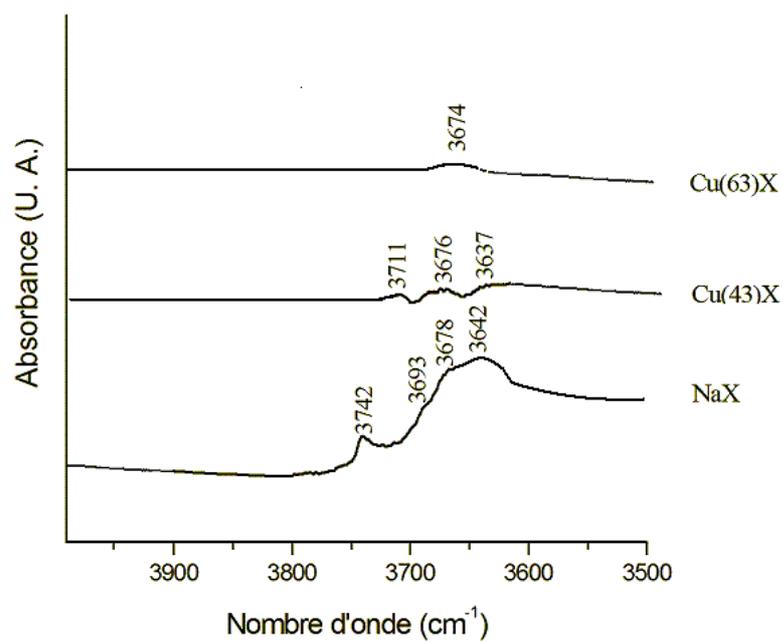


Figure III.10 : Spectres IR zéolithe NaX, Cu(43)X et Cu(63)X après prétraitement thermique, régions des hydroxyles

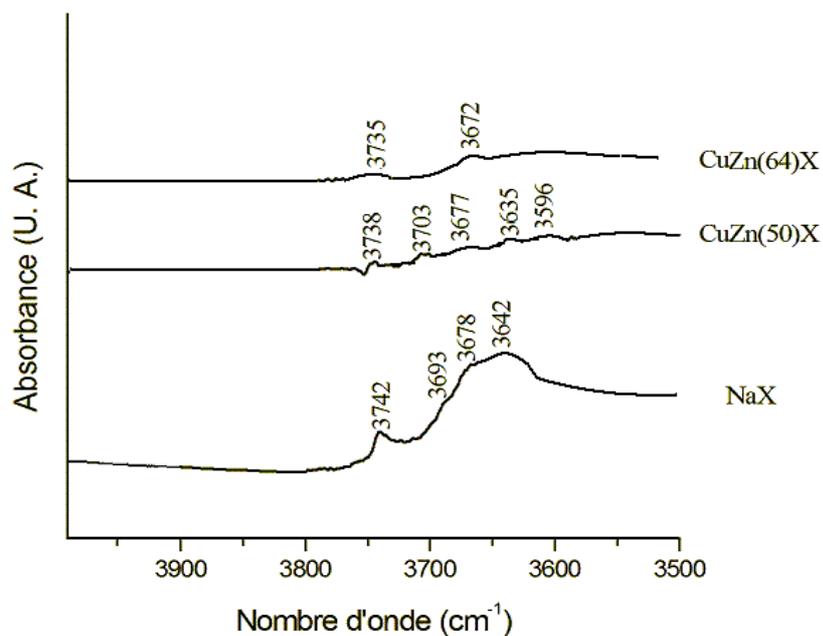


Figure III.11 : Spectres IR zéolithe NaX, CuZn(50)X et CuZn(64)X après prétraitement thermique, régions des hydroxyles

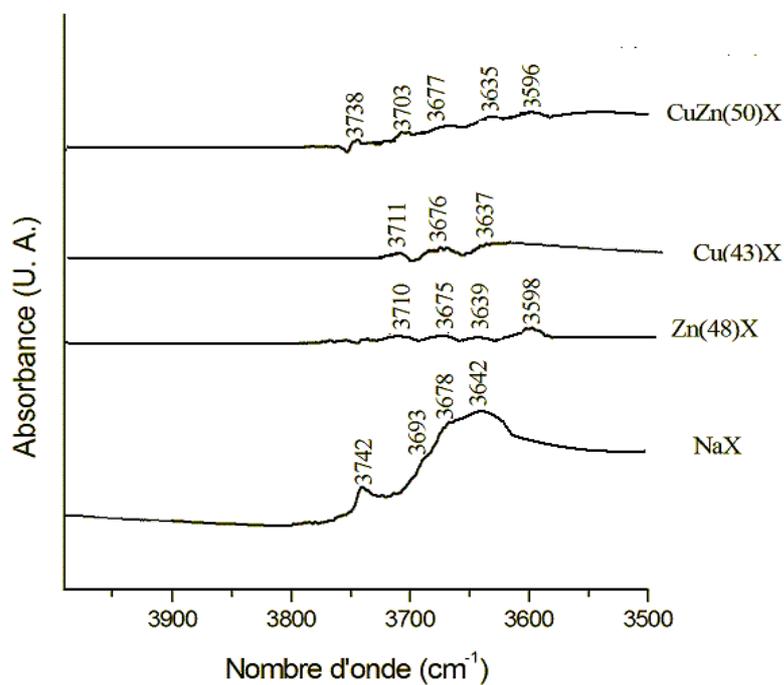


Figure III.12 : Spectres IR zéolithe NaX, Cu(43)X, Zn(48)X et CuZn(50)X après prétraitement thermique, régions des hydroxyles

Pour la NaX, quatre bandes dans la région des hydroxyles ont été observées. La bande à 3742 cm^{-1} est caractéristique des groupes silanols terminaux. Celles à 3693 et 3678 cm^{-1} correspondent aux groupes AlOH [33]. La bande à 3642 cm^{-1} est généralement attribuée aux groupes OH formés à travers les oxygènes de type O_1 . Ces derniers OH sont censés vibrés dans les supercages et sont ainsi aisément accessibles aux molécules adsorbées [34,35].

Comparativement à la NaX, $Zn(x)X$ mettent en évidence de nouvelles bandes à 3639 cm^{-1} (3634 cm^{-1} pour $Zn(62)X$) et à 3598 cm^{-1} (figure III. 9). Ces bandes pourraient être attribuées aux groupes hydroxyles pontants distribués à l'intérieur des supercages [33]. L'intensité de la bande à 3598 cm^{-1} augmente avec l'introduction des Zn^{2+} . Ainsi, plus le taux d'échange augmente, plus le nombre de groupes hydroxyles pontants, formés à l'intérieur des supercages, augmente. Cette augmentation doit être associée à l'hydrolyse des molécules d'eau par les cations Zn^{2+} , comme on le verra par la suite.

Dans le cas de $Cu(43)X$ (figure III. 10), une réduction de la bande à 3676 cm^{-1} , due aux groupes AlOH, est à signaler. Un quasi-abattement des bandes est observé pour $Cu(63)X$, à l'exception de celle à 3674 cm^{-1} . Un tel comportement pourrait être attribué à la formation des espèces aluminiques extra-réseau (les espèces AlER), dues à l'extraction des Al de la charpente zéolithique.

Pour $CuZn(x)X$ (figure III. 11), la bande à 3742 cm^{-1} (NaX) diminue en intensité et se déplace vers les faibles fréquences, soit 3738 et 3735 cm^{-1} pour $CuZn(50)X$ et $CuZn(64)X$, respectivement. Le fait que cette bande est affectée par l'introduction des Cu^{2+} et Zn^{2+} , à la fois, montre que la structure cristalline des zéolithes X est quelque peu altérée dans le cas de l'échange ternaire [36].

Une comparaison entre les différents échantillons $Zn(48)X$, $Cu(43)X$ et $CuZn(50)X$, c'est-à-dire à des taux d'échange presque identiques, est illustrée sur la figure III. 12. La bande à 3710 cm^{-1} pour $Zn(48)X$ (3711 cm^{-1} pour $Cu(43)X$) est due aux groupes silanols terminaux. Cette bande se déplace vers les faibles fréquences, soit 3703 cm^{-1} pour $CuZn(50)X$. La bande à $3676 \pm 1\text{ cm}^{-1}$, due aux groupes AlOH, n'est pas affectée dans le cas des échanges binaire et ternaire.

Les bandes dans l'intervalle de fréquences $3596\text{-}3639\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux espèces hydroxyles pontantes, représentées par SiOHAl localisées dans les supercages [33], formées par l'hydrolyse des cations hydratés Zn^{2+} et Cu^{2+} . Après traitement thermique, ces cations hydratés sont convertis en $ZnOH^+$ et $CuOH^+$ sous l'influence des champs électrostatiques qui leur sont associés. Comme conséquence, les protons libérés s'attachent au réseau zéolithique, de sorte que des groupes Si-OH-Al se forment.

L'échange ternaire déplace les bandes vers les faibles fréquences. A titre d'illustration, la bande à 3635 cm^{-1} pour $\text{CuZn}(50)\text{X}$ est à 3637 cm^{-1} et 3639 cm^{-1} pour $\text{Cu}(43)\text{X}$ et $\text{Zn}(48)\text{X}$, respectivement. Il en est de même pour celle à 3596 cm^{-1} . Le déplacement des bandes vers les faibles fréquences indique un affaiblissement des champs électrostatiques au sein des cavités zéolithiques. A partir de ces considérations, il est raisonnable de supposer que lorsque deux cations (échange ternaire) rivalisent pour l'occupation des sites cationiques, les champs électrostatiques associés à ces sites s'affaiblissent.

III.6.3. Etude de l'acidité par adsorption-désorption de Pyridine

L'adsorption de pyridine est une technique qui permet de caractériser l'acidité des zéolithes. La collecte des données a été réalisée à différentes températures. Entre 150 et $250\text{ }^\circ\text{C}$, se trouvent les sites faibles, entre 350 et $450\text{ }^\circ\text{C}$ se localisent les sites forts.

Nous nous sommes particulièrement intéressées à l'intervalle $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, car les sites acides de Brønsted sont suivis à 1545 cm^{-1} , bande correspondant à la formation de l'ion pyridinium (PyH^+). Celles autour de 1450 cm^{-1} , dues à l'acidité de Lewis, sont attribuées aux Al coordonnés à la pyridine (PyL).

Lors de l'adsorption-désorption de pyridine, il existe deux bandes caractéristiques:

- Aux environs de 1450 cm^{-1} , on observe la bande d'absorption de la pyridine coordonnée aux sites acides de Lewis (figure III -13-a) ;
- Aux environs de 1545 cm^{-1} , on observe la bande d'absorption de la pyridine protonée H^+ (ion pyridinium) (figure III -13-b).

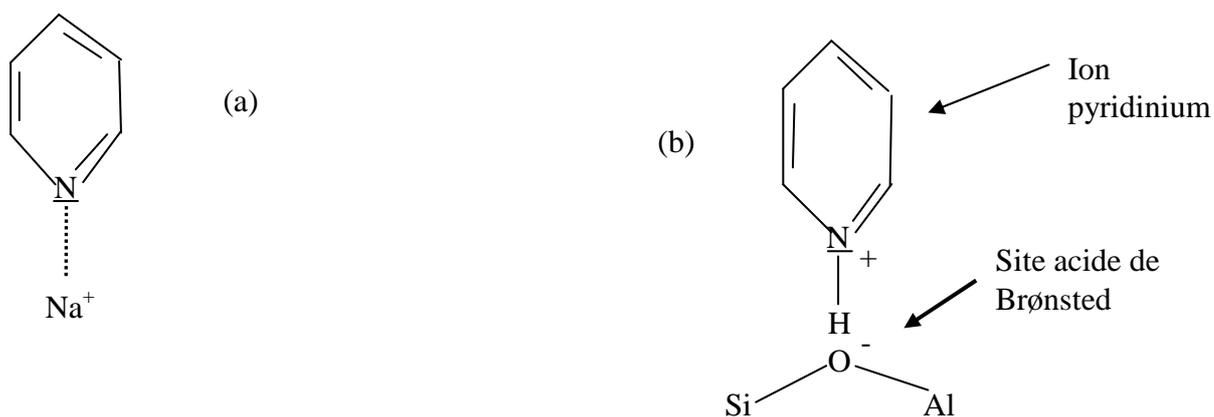


Figure III -13 : (a) : à 1450 cm^{-1} (Pyridine coordonnée) et (b) : à 1545 cm^{-1} (Pyridine protonée).

Les résultats relatifs à l'étude de l'acidité des échantillons $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$ sont illustrés sur les figures III.14 et III.17.

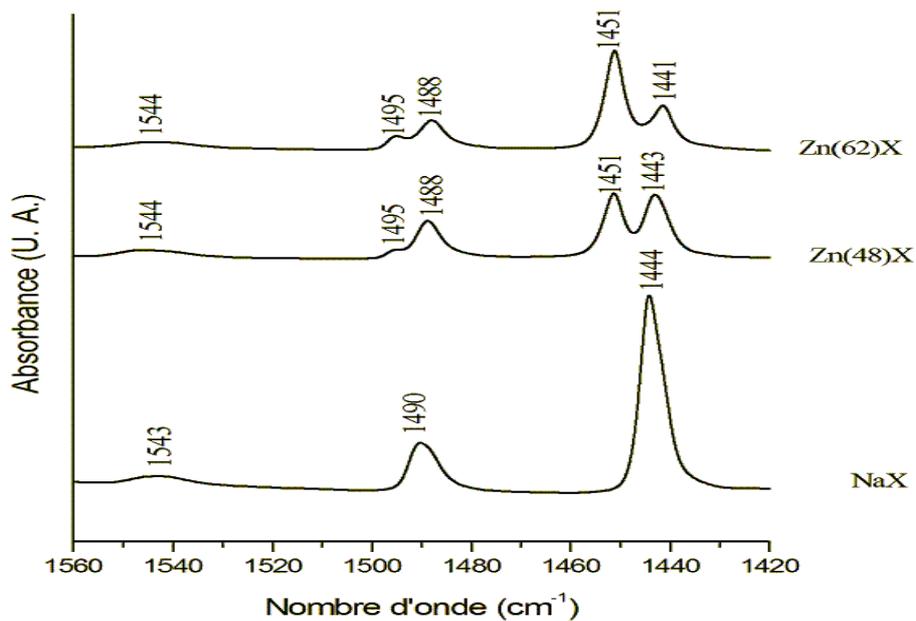


Figure III.14: Spectres IR zéolithe NaX, Zn(48)X et Zn (62)X après adsorption-désorption de pyridine à 150°C

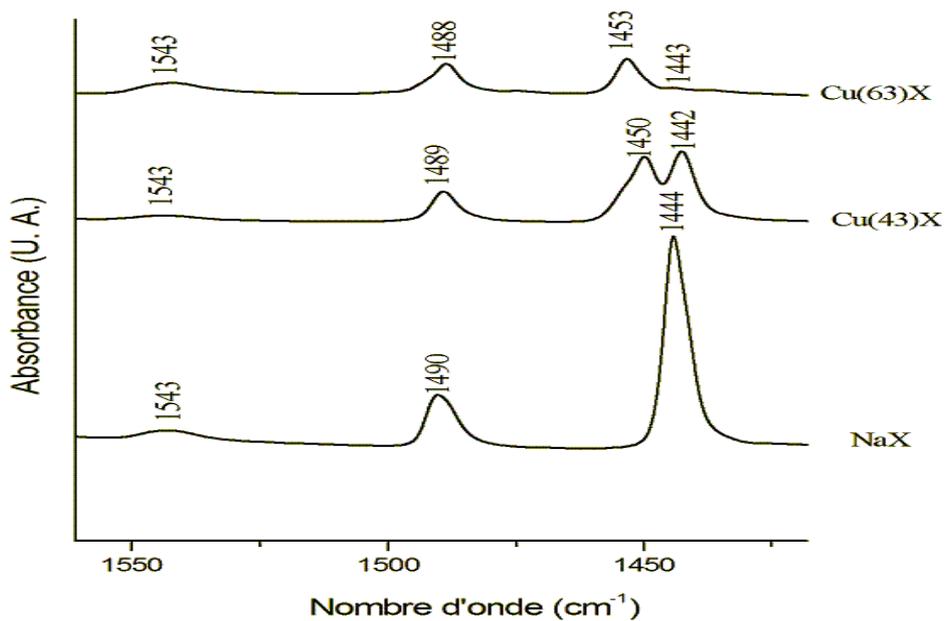


Figure III.15 : Spectres IR zéolithe NaX, Cu(43)X et Cu(63)X après adsorption-désorption de pyridine à 150°C

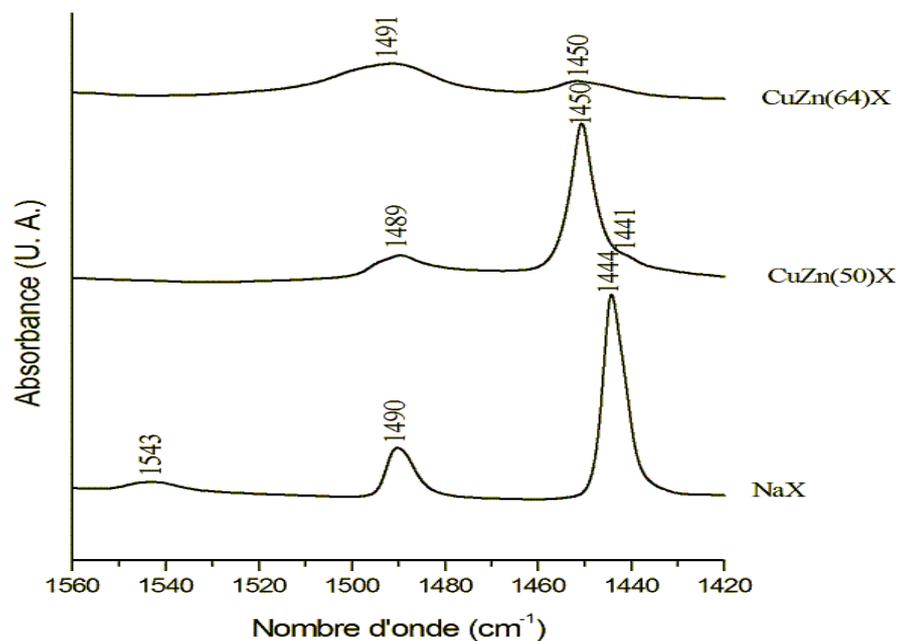


Figure III.16 : Spectres IR zéolithe NaX, CuZn(50)X et CuZn (64)X après adsorption-désorption de pyridine à 150°C

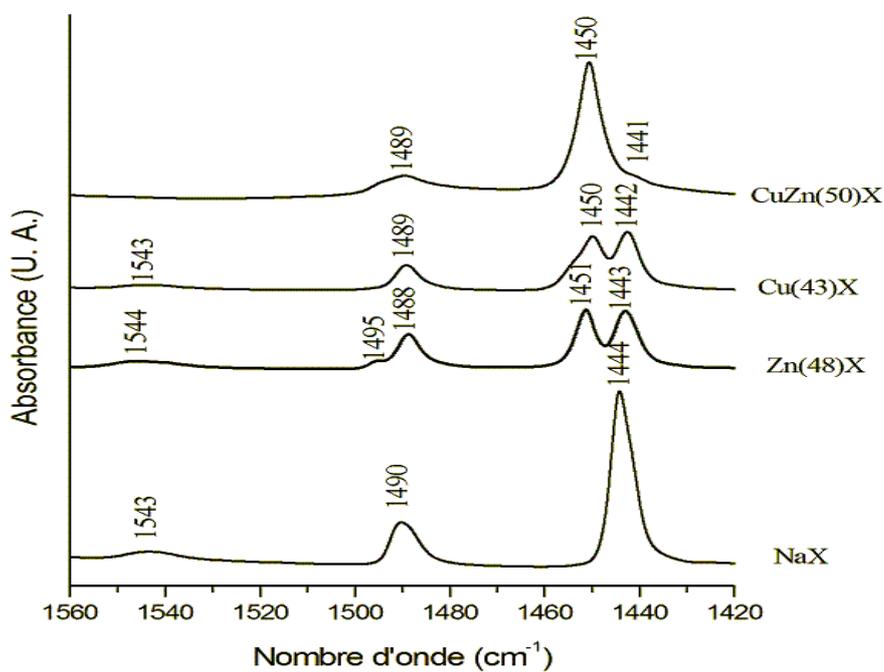


Figure III.17: Spectres IR zéolithe NaX, Cu(43)X, Zn(48)X et CuZn(50)X après adsorption-désorption de pyridine à 150°C

Pour le spectre de la NaX, nous remarquons une bande intense à 1444 cm^{-1} , indiquant que la pyridine a été adsorbée par coordination sur les cations Na^+ . Cette bande attribuée à l'interaction de la pyridine avec Na^+ , caractérise les sites acides de Lewis (pseudo-sites acides de Lewis). La bande à 1490 cm^{-1} est due à la pyridine liée à la fois aux sites de Lewis et de Brønsted [37]. L'intensité de la bande à 1543 cm^{-1} assignée aux ions pyridinium est habituellement considérée pour évaluer la concentration des centres de Brønsted.

L'intensité de la bande à 1444 cm^{-1} diminue avec l'augmentation du taux d'échange en Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} , au profit de bandes dans l'intervalle de fréquences $1441\text{-}1453\text{ cm}^{-1}$. Pour $\text{Zn}(x)\text{X}$ (Fig. III.14), la bande à 1451 cm^{-1} est attribuée à l'interaction Zn^{2+} -pyridine [35=38]. L'intensité de cette bande augmente avec le taux d'échange. La bande à 1444 cm^{-1} diminue en intensité et se déplace vers les faibles fréquences pour $\text{Zn}(48)\text{X}$ et $\text{Zn}(62)\text{X}$, soit 1443 et 1441 cm^{-1} , respectivement. Ce comportement s'explique par la diminution de la concentration en Na^+ au fur et à mesure que le taux d'échange en Zn^{2+} augmente. L'apparition d'une nouvelle bande à 1495 cm^{-1} pour $\text{Zn}(x)\text{X}$ influencerait l'acidité de Brønsted comme on le verra ultérieurement (§. Tableau III.2).

L'échantillon $\text{Cu}(43)\text{X}$ (Fig. III.15) met en évidence une nouvelle bande à 1450 cm^{-1} , comparativement au spectre de la NaX. Cette bande pourrait être attribuée à l'interaction Cu^{2+} -pyridine, tandis que pour $\text{Cu}(63)\text{X}$, celle à 1453 cm^{-1} pourrait être due à Al^{3+} -pyridine. Cette dernière intervient à travers l'interaction de la pyridine avec les aluminiums tricoordonnés, laquelle agit comme les vrais sites de Lewis [34=39].

Dans le cas des $\text{CuZn}(x)\text{X}$ (Fig. III. 16), les spectres obtenus sont complètement différents, essentiellement dans la gamme $1440\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$. Pour $\text{CuZn}(50)\text{X}$, une intense bande à 1450 cm^{-1} a été obtenue. La faible bande à 1441 cm^{-1} est attribuée à l'interaction Na^+ -pyridine. Pour $\text{CuZn}(64)\text{X}$, le quasi-abattement des bandes dans l'intervalle $1440\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ indiquerait une extraction de l'aluminium de la structure. Ce comportement s'expliquerait par l'altération de la charpente zéolithique, suite à l'introduction des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} à un taux relativement important (64%).

L'étude comparative entre l'échange binaire et ternaire est représentée sur la figure III.17. Les spectres de $\text{Cu}(43)\text{X}$ et $\text{Zn}(48)\text{X}$ se ressemblent à l'exception de la bande à 1495 cm^{-1} laquelle apparaît uniquement pour $\text{Zn}(48)\text{X}$. Pour ce dernier échantillon, l'intensité des bandes à 1443 et 1451 cm^{-1} est toutefois plus importante comparativement à celle de $\text{Cu}(43)\text{X}$. Ceci pourrait s'expliquer par l'affaiblissement des champs électrostatiques disponibles à l'intérieur de la charpente zéolithique, au fur et à mesure de l'introduction des Cu^{2+} [40]. Une telle explication est corroborée par l'évolution de la bande à 1444 cm^{-1} dont la

fréquence se déplace de 1444 (NaX) à 1441 (CuZn(50)X), en passant par 1443 (Zn(48)X) et 1442 (Cu(43)X).

L'affaiblissement des champs électrostatiques distribués à l'intérieur de la zéolithe déplace en effet les bandes vers les faibles fréquences. Pour CuZn(50)X, l'intensité de la bande à 1450 cm^{-1} est beaucoup plus importante comparativement à Zn(48)X et Cu(43)X. Elle est due à la contribution des bandes associées à Cu^{2+} -pyridine et Zn^{2+} -pyridine, lesquelles interfèrent.

L'acidité de Brønsted, représentée par la bande à 1543 cm^{-1} , est pratiquement inexistante dans le cas de l'échange ternaire, du moins après adsorption-désorption de pyridine à 150°C .

L'intégration des bandes IR relatives à l'ion pyridinium (1543 cm^{-1}) et à la pyridine coordonnée sur un site de Lewis ($1441\text{-}1453\text{ cm}^{-1}$) permet de déterminer la concentration des sites de Brønsted et de Lewis. L'intégration est réalisée après déconvolution des pics superposés, à travers une combinaison linéaire des fonctions Lorentzienne et Gaussienne. La concentration des vrais- et des pseudo-sites acides de Lewis ainsi que ceux de Brønsted sont reportées dans les tableaux III.2 et III.3, pour différentes températures de désorption de pyridine.

Tableau III.2 : Acidités de Brønsted à différentes températures de désorption de la pyridine.

Echantillons	Température (°C)	Sites acides de Brønsted	
		Aire des pics de 1542 à 1558 cm ⁻¹ (cm ²)	μmol.g ⁻¹
NaX	150	0,67	118
	250	0,57	102
	350	0,06	11
Cu(43)X	150	0,53	76
	250	1,36	214
	350	0,18	32
Cu(63)X	150	0,43	94
	250	1,21	241
	350	0,21	37
Zn(48)X	150	1,04	122
	250	0,76	76
	350	0,16	15
Zn(62)X	150	0,69	184
	250	0,43	134
	350	0,08	28
CuZn(50)X	150	0,01	2
	250	0,10	17
	350	0,41	73
CuZn(64)X	150	0,08	14
	250	0,16	28
	350	0,13	23

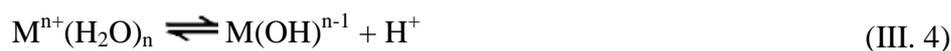
Tableau III.3 : Valeurs des acidités de Lewis à différentes températures de désorption de pyridine.

Echantillons	T (°C)									Sites de Lewis ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
		$\mu\text{mol.g}^{-1}$ (1428 cm^{-1})	$\mu\text{mol.g}^{-1}$ (1434 cm^{-1})	$\mu\text{mol.g}^{-1}$ (1440 cm^{-1})	$\mu\text{mol.g}^{-1}$ (1442 cm^{-1})	$\mu\text{mol.g}^{-1}$ (1445 cm^{-1})	$\mu\text{mol.g}^{-1}$ (1448 cm^{-1})	$\mu\text{mol.g}^{-1}$ (1450 cm^{-1})	$\mu\text{mol.g}^{-1}$ (1453 cm^{-1})	
NaX	150					1188				1188
	250					737				737
	350					22				22
Cu(43)X	150		42		669		456		232	1400
	250		82		129		85		326	622
	350		68		36		55		444	603
Cu(63)X	150		20		699		258		117	1094
	250		56		26		38		346	466
	350		49		44		29		241	363
Zn(48)X	150		31		688		0	526		1246
	250		4		184		0	386		574
	350		0		27		7	150		184
Zn(62)X	150	33		307		73		652		1066
	250	2		29		40		397		468
	350	1		15		20		200		237
CuZn(50)X	150	62		241		144		1525		1972
	250	29		125		66		975		1194
	350	0		97		76		523		696
CuZn(64)X	150			15		473		1084		1571
	250			0		162		578		740
	350			0		248		304		552

L'adsorption-désorption de pyridine suivie par spectrométrie IR montre que la concentration des sites de Lewis de la NaX (tableau III.3) est de 1188 $\mu\text{mol/g}$, à une température de désorption de 150 °C. Cette acidité est due à l'interaction Na^+ -pyridine qui intervient en tant que pseudo-sites de Lewis. Au sein d'un même échantillon, cette acidité diminue avec l'augmentation de température. Avec l'augmentation de cette dernière, la liaison établie entre le site acide et la molécule de pyridine est rompue. Par ailleurs, dans les zéolithes, on considère que les sites capables de retenir la pyridine à une température supérieure à 350°C sont forts [41]. Le fait que l'acidité chute de façon drastique, entre 150 et 350 °C, montre que les sites de Lewis distribués à l'intérieur de l'édifice cristallin de $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$, sont globalement faibles.

L'acidité diminue globalement avec le taux d'échange. Elle chute ainsi de 1400 $\mu\text{mol/g}$ pour $\text{Cu}(43)\text{X}$ à 1094 $\mu\text{mol/g}$ pour $\text{Cu}(63)\text{X}$ (tableau III.3), à une température de désorption de 150 °C. Ce comportement s'expliquerait par la conversion d'une partie des sites de Lewis en sites de Brønsted, lors du traitement thermique. Un résultat identique a été trouvé dans le cas des zéolithes $\text{Ag}(x)\text{X}$ échangées à des taux élevés [42]. Jacobs et al. [43] ont montré que les sites de Lewis sont convertis en ceux de Brønsted, au cours du prétraitement des zéolithes, lorsqu'une partie d'eau est retenue dans la structure. Le fait que les expériences d'adsorption-désorption de pyridine ont été réalisées à 150 °C, explique la rétention partielle des molécules d'eau dans la charpente zéolithique des $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$.

La concentration des sites de Brønsted augmente avec le taux d'échange. A titre d'illustration, elle est de 122 et 184 $\mu\text{mol/g}$ pour $\text{Zn}(48)\text{X}$ et $\text{Zn}(62)\text{X}$, respectivement. L'introduction des cations de métaux bivalents entraîne une nette augmentation de l'acidité de Brønsted, due à l'adsorption dissociative de l'eau sur ces cations :



Les protons libérés formant les groupements hydroxyles avec les oxygènes de la zéolithe, de sorte à promouvoir des entités du type Si-OH-Al.

L'évolution de l'acidité de Brønsted en fonction de température de désorption n'est pas homogène. Pour Zn(x)X, elle diminue à l'instar de celle de Lewis. Dans ce cas, les mêmes considérations développées ci-dessus restent valables.

Dans le cas de CuZn(50)X, la concentration des sites de Brønsted augmente avec la température. Ceci montre que les sites de Brønsted générés, suite à la conversion partielle de l'acidité de Lewis, sont forts [44].

En ce qui concerne les zéolithes Cu(x)X, leur comportement est intermédiaire entre celui des Zn(x)X et CuZn(50)X : soit une augmentation jusqu'à 250 °C suivie par une diminution considérable.

L'effet de la température de désorption de pyridine est illustré sur les figures III.18 et III.19. Ces dernières établissent une comparaison entre les échanges binaire et ternaire.

La variation de l'acidité de Lewis (figure III. 18) montre qu'à partir de 250 °C, la courbe de Cu(43)X tend vers celle de CuZn(50)X, contrairement à Zn(48)X. Il existerait ainsi, à haute température, le même type de sites de Lewis dans Cu(43)X et CuZn(50)X.

A 350 °C, l'acidité de Brønsted (figure III. 19) de CuZn(50)X est plus importante que la somme de celles de Cu(43)X et Zn(48)X. Elle est de 73, 32 et 15 $\mu\text{mol/g}$, respectivement. Il existerait ainsi un effet synergique tendant à amplifier la force des sites de Brønsted lorsque Cu^{2+} entre en compétition avec Zn^{2+} , lors du remplacement partiel de Na^+ à l'intérieur du réseau zéolithique.

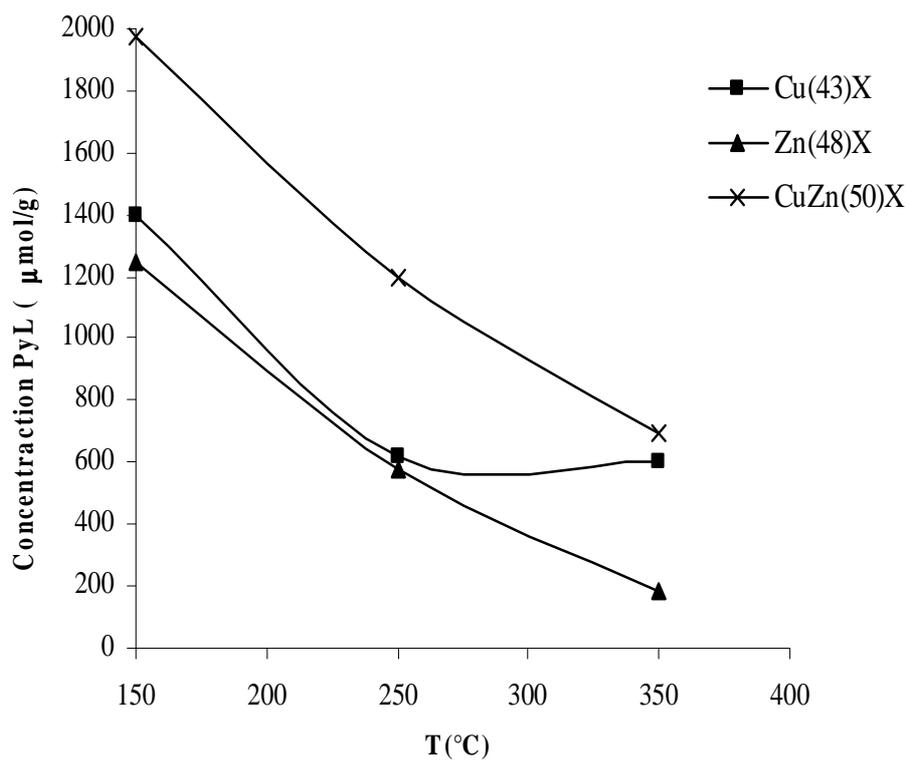


Figure III.18: Acidité de Lewis (PyL) en fonction de la température pour Cu(43)X, Zn(48)X et CuZn(50)X

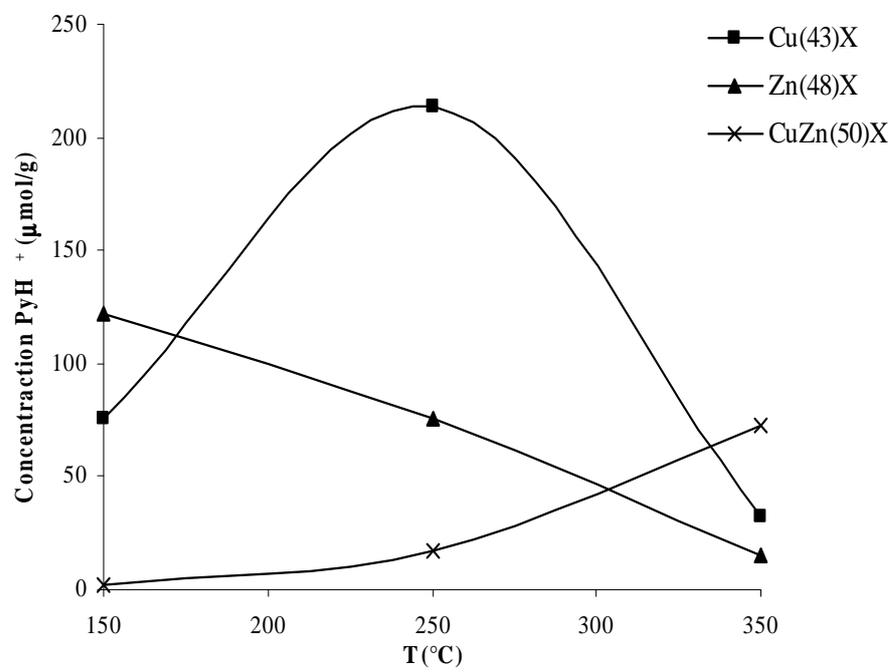


Figure III.19: Acidité de Brønsted (PyH⁺) en fonction de la température pour Cu(43)X, Zn(48)X et CuZn(50)X

III. 7. CONCLUSION

Les spectres IR obtenus après prétraitement thermique des différentes zéolithes X modifiées permettent de tirer les conclusions suivantes :

Pour la NaX, quatre bandes dans la région des hydroxyles ($3750-3590\text{ cm}^{-1}$) ont été observées. Elles sont dues aux silanols terminaux (3742 cm^{-1}), AlOH (3693 et 3678 cm^{-1}) ainsi qu'aux groupes OH vibrants dans les supercages (3642 cm^{-1}). Comparativement à la NaX, Zn(x)X mettent en évidence de nouvelles bandes attribuées aux groupes hydroxyles pontants distribués à l'intérieur des supercages. L'intensité de la bande à 3598 cm^{-1} augmente avec l'introduction des Zn^{2+} . Un quasi-abattement des bandes est observé pour Cu(63)X, à l'exception de celle à 3674 cm^{-1} . Un tel comportement pourrait être attribué à la formation des espèces aluminiques extra-réseau (AIER), dues à l'extraction des Al de la charpente zéolithique. Une comparaison entre Zn(48)X, Cu(43)X et CuZn(50)X, soit entre les échanges binaire et ternaire à des taux presque identiques, montre que l'échange ternaire déplace les bandes vers les faibles fréquences. Ceci a pour conséquence un affaiblissement des champs électrostatiques au sein des cavités des CuZn(x)X.

L'adsorption-désorption de pyridine suivie par spectrométrie IR permet de déterminer la concentration des sites de Brønsted et de Lewis. Pour cela, nous nous sommes particulièrement intéressés à la gamme $1550-1440\text{ cm}^{-1}$. Une bande intense à 1444 cm^{-1} a été mise en évidence pour la NaX. Elle est associée à l'interaction de la pyridine avec Na^+ et caractérise les pseudo-sites de Lewis. L'intensité de cette bande diminue avec l'augmentation du taux d'échange en Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} , au profit de bandes dans l'intervalle de fréquences $1441-1453\text{ cm}^{-1}$. Pour Zn(x)X, la bande à 1451 cm^{-1} est attribuée à l'interaction Zn^{2+} -pyridine, celle à 1450 cm^{-1} est assignée à la *liaison* Cu^{2+} -pyridine. La bande à 1453 cm^{-1} intervient à travers l'interaction de la pyridine avec les aluminiums tricoordonnés, laquelle agit comme les vrais sites de Lewis. Pour CuZn(50)X, l'intensité de la bande à 1450 cm^{-1} est beaucoup plus importante comparativement à Zn(48)X et Cu(43)X. Elle est due à la contribution des bandes associées à Cu^{2+} -pyridine et Zn^{2+} -pyridine, lesquelles interfèrent.

L'intégration des bandes relatives à l'ion pyridinium (1543 cm^{-1}) et à la pyridine coordonnée sur un site de Lewis ($1441-1453\text{ cm}^{-1}$) permet de quantifier les sites de Brønsted et de Lewis. La concentration des sites de Lewis de la NaX est de $1188\text{ }\mu\text{mol/g}$, à une température de désorption de $150\text{ }^\circ\text{C}$. L'acidité diminue globalement avec le taux d'échange. Elle chute ainsi de $1400\text{ }\mu\text{mol/g}$, pour Cu(43)X, à $1094\text{ }\mu\text{mol/g}$ pour Cu(63)X. Ce comportement s'expliquerait par la conversion d'une partie des sites de Lewis en ceux de Brønsted, lors du traitement thermique. Au sein d'un même échantillon, la chute drastique de

l'acidité entre 150 et 350 °C montre que les sites de Lewis, distribués à l'intérieur de l'édifice cristallin de $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$, sont globalement faibles.

La concentration des sites de Brønsted augmente avec le taux d'échange. A titre d'illustration, elle est de 122 et 184 $\mu\text{mol/g}$ pour $\text{Zn}(48)\text{X}$ et $\text{Zn}(62)\text{X}$, respectivement. L'introduction des cations de métaux bivalents entraîne une nette augmentation de l'acidité de Brønsted, due à l'adsorption dissociative de l'eau sur ces cations, de sorte à promouvoir des entités du type Si-OH-Al . Dans le cas de $\text{CuZn}(50)\text{X}$, la concentration des sites de Brønsted augmente avec la température. Ceci montre que ces sites sont forts. En ce qui concerne les zéolithes $\text{Cu}(x)\text{X}$, leur comportement est intermédiaire entre celui des $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(50)\text{X}$: soit une augmentation jusqu'à 250 °C, suivie par une diminution considérable.

A 350 °C, l'acidité de Brønsted de $\text{CuZn}(50)\text{X}$ est plus importante que la somme de celles de $\text{Cu}(43)\text{X}$ et $\text{Zn}(48)\text{X}$. Elle est de 73, 32 et 15 $\mu\text{mol/g}$, respectivement. Il existerait ainsi un effet synergique tendant à amplifier la force des sites de Brønsted lorsque Cu^{2+} entre en compétition avec Zn^{2+} , lors du remplacement partiel de Na^+ à l'intérieur du réseau zéolithique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Marcily, *Catalyse Acido-Basique- Application au Raffinage et à la Pétrochimie* vol.1. Editions Technip, Paris (2003) 5-58.
- [2] D. Barthomeuf, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1977) 453.
- [3] J. Dwyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37 (1988) 333.
- [4] H. Karge, *Catalysis and Adsorption by Zeolites*. (Ed. G. Öhlmann) Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991) 133-156.
- [5] H.A. Benesi, B.H. Winkler, *Adv.Catal.*, 27 (2000) 97.
- [6] J.A. Martens, W. Souverijns, W. van Ryn, P.A. Jacobs, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), VCH, Weinheim, 1997, 324.
- [7] N. Zanier-Szydłowski, *Analyse Physico-Chimique des Catalyseurs Industriels*. (Ed. J. Lynch) Editions Technip, Paris (2001) 243-279.
- [8] R.P. Bell, *Acids and bases, Their Quantitative Behaviour*. Methuen & Co., New York (1969).
- [9] W.B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts, an Overview*. John Wiley & Sons, New York (1980).
- [10] C. Marcily, *Acidité et Catalyse acide: application à la transformation des hydrocarbures* vol. 1. Editions Technip, Paris (2000).
- [11] C. Marcily, *Acidité et Catalyse acide: application à la transformation des hydrocarbures* vol. 1. Editions Technip, Paris (2000).
- [12] R.J. Gorte, *Handbook of Porous Solids* vol. 1. (Ed. K.S.W.Sing; J. Weitkamp) Wiley-CH, (2002) 437-439.
- [13] D. Barthomeuf, R. Beaumont, *J. Catal.*, 30 (1973) 288.
- [14] A.S. Araujo, V.J. Fernandes Jr, G.J.T. Fernandes, *J. Thermal Anal.*, 49 (1997) 567.
- [15] R. Carvajal, P.-J. Chu, J.H. Lunsford, *J.Catal.*, 125 (1990) 131.
- [16] R.J. Gorte, *Handbook of Porous Solids* . (Ed. K.S.W.Sing; J. Weitkamp) Wiley-VCH, (2002) 432-464.
- [17] V.J. Rao, D.L. Perlstein, R.J. Robbins, P.H. Lakshminarasimhan, H.M. Kao, C.P. Grey, V. Ramamurthy, *Chem.Commun.*, 2 (1998) 269.
- [18] R. Szostak, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58 (1991) 153.
- [19] M.H.W. Sonnemans, C.D. Heijer, M. Crocker, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 440.

- [20] M.L. Poutsma, *Zeolite Chemistry and Catalysis*- ACS Monograph. Elsevier, Amsterdam (1976) 437-551.
- [21] P. Venuto, *Adv. Catal.*, 18 (1968) 259.
- [22] H. Karge, *J. Phys. Chem.*, 76 (1971) 133.
- [23] K. Becker, H. Karge, W.D. Streubel, *J. Catal.*, 28 (1973) 403.
- [24] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *Zeolitos- Um Nanomundo ao Serviço da Catalise*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (2004) 20-25.
- [25] L.P. Hammett, A.J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 2721.
- [26] A. Auroux, *Top.Catal.*, 19 (2002) 205.
- [27] K. Shirono, A. Endo, H. Daiguji, *J.Phys.Chem.B*, 109 (2005) 3446.
- [28] S. Jungstittiwong, J. Limtrakul, T. N. Truong, *J.Phys.Chem.B*, 109 (2005) 13342.
- [29] S. P. Greatbanks, I. H. Hiillier, N. A. Burton, P. Sherwood, *J.Phys.Chem.*, 105 (1996) 3770.
- [30] S. A. Zygmunt, L. A. Curtiss, L. E. Iton, *J.Phys.Chem.B*, 105 (2001) 3034.
- [31] O. Cairon, K. Thomas, T. Chevreau, *Micropor.Mesopor.Mater.*, 46 (2001) 327.
- [32] T. P. Beebe, P. Gelin, J. T. Yates Jr., *Surf.Sci.*, 148 (1984) 526.
- [33] J. Weitkamp, M. Hunger, in: J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth (Eds.), *Acid and Base Catalysis on Zeolites, Introduction to Zeolite Science and Practice*–3rd Revised Edition, Elsevier, 2007.
- [34] D.H. Olson, E. Dempsey, *J. Catal.* 13 (1969) 221.
- [35] J.B. Uytterhoeven, P. Jacobs, K. Makay and R. Schoonheydt, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 768.
- [36] S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, Z. Derriche, A. Khelifa, *Adsorption* 17 (2011) 361.
- [37] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 1401.
- [38] J.W. Ward, *J. Catalysis* 14 (1969) 365-378.
- [39] S. Dzwigaj, J. Haber, T. Romotowski, *Zeolites*, 3 (1983) 134.
- [40] H. Hammoudi, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, R. Marouf, J. Schott, A. Khelifa, *Microporous Mesoporous Mater.* 113 (2008) 3.
- [41] S. Laforge, *Caractérisation des catalyseurs solides. Adsorption de molécules-sondes suivie par spectroscopie infrarouge*, Ecole Doctorale Gay-Lussac, Techniques de caractérisation, (2010).

- [42] F. Benaliouche, Y. Boucheffa, P. Ayrault, S. Mignard, P. Magnoux, NH₃-TPD and FTIR spectroscopy of pyridine adsorption studies for characterization of Ag- and Cu-exchanged X zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (2008) 80–88.
- [43] P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, H.K. Beyer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 175 (1979) 56.
- [44] Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *Les Zéolithes un Nanomonde au Service de la Catalyse*, EDP Sciences, 2006.

CHAPITRE IV

ADSORPTION DE PROPANE ET DE PROPYLENE PAR LES ZEOLITHES X ECHANGEES AU CUIVRE ET/OU ZINC

IV.1. INTRODUCTION

La séparation de mélanges gazeux est une opération de première importance dans l'industrie. En effet, elle couvre des domaines aussi larges que la production de gaz pur (azote, oxygène, etc.), la séparation d'isomère (propane-propylène) ou la dépollution d'effluents contaminés par des solvants. Trois types de procédés sont principalement utilisés: la distillation cryogénique, l'adsorption et les procédés membranaires. En terme de pureté du produit, la cryogénie et l'adsorption offrent de meilleures performances que les procédés membranaires. En terme de coût d'installation, les procédés cryogéniques et membranaires présentent des coûts d'investissement élevés par rapport aux procédés par adsorption [1]. Cependant, l'augmentation du coût d'investissement en fonction de la taille de l'installation est favorable au procédé cryogénique, si bien qu'il demeure le procédé de prédilection pour les grosses installations de production de gaz ultra-pur. L'adsorption reste un procédé avantageux pour la production de gaz dans le cas d'installation de taille moyenne. De plus, l'adsorption est un des procédés les plus couramment utilisés pour la dépollution d'effluent gazeux, en particulier pour la capture des COV (Composés Organiques Volatils) [2].

Le propylène est principalement produit par vapocraquage catalytique ou par craquage catalytique de coupes lourdes, et 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 de séparation est assurée à l'échelle industrielle par distillation. Les points d'ébullition de C_3H_8 et C_3H_6 étant très proches, cette étape de séparation par distillation nécessite un nombre d'étages théoriques très important, ce qui entraîne une très forte consommation d'énergie.

La production de propylène par adsorption sélective a fait l'objet de nombreuses études. Citons par exemple celle de Da Silva et Rodrigues [3] qui ont comparé la rétention de

C_3H_8 et C_3H_6 par les zéolithes 13X et 4A, celle de Grande et Rodrigues [4] par le gel de silice, ou encore Grande et al. [5] par la zéolithe 5A.

Pour la séparation/purification des gaz, on utilise l'adsorption physique car, l'énergie de liaison étant plus faible, la désorption (ou régénération) de l'adsorbant est facilitée. Cela permet d'utiliser l'adsorbant de manière cyclique (une phase d'adsorption et une phase de désorption), on parle alors d'adsorption en cycle [6-9].

L'adsorption d'hydrocarbures par les zéolithes est de nature différente selon que les molécules soient saturées, donc incapables d'interactions spécifiques avec l'adsorbant, ou insaturés, autrement dit capables d'interactions spécifiques avec l'adsorbant. Dans le cas de l'adsorption d'hydrocarbures oléfiniques et paraffiniques, le choix s'est porté sur le propylène et le propane.

Les zéolithes X échangées au cuivre et au zinc ont été utilisées pour l'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 , car leurs propriétés s'y prêtent. En effet, les zéolithes sont des solides microporeux parfaitement cristallisés. Leur structure originale, constituée de canaux et de cavités de taille nanométrique, leur confère des propriétés d'adsorption et de séparation. Par ailleurs, la présence de cation de métaux de transition (Cu^{2+} et Zn^{2+}), extra-réseau, échangeables, en font des matériaux bien adaptés à cette application.

Des isothermes d'adsorption de propane et de propène en 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 cinétique a permis de déduire la sélectivité d'adsorption oléfine/paraffine. La séparation oléfine/paraffine constitue un aspect important de l'engineering chimique car elle permet d'augmenter l'indice d'octane des essences légères. Grâce à l'évaluation de ces différents paramètres, une comparaison a été établie entre les échanges binaire et ternaire.

IV.2. TECHNIQUE DE CARACTERISATION «MICROBALANCE»

L'appareillage utilisé est une thermobalance électronique de type SARTORIUS 4433 (figure IV.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 0,0001 mg.

Préalablement à toute étude d'adsorption et de diffusion, environ 15 mg d'échantillon tamisé (0,2–0,4 mm) sont activés sous vide secondaire (10^{-5} mbar) à 350 °C pendant 12 heures. La rampe de température est fixée à 5 °C min⁻¹. Après activation, l'échantillon est amené à la température d'adsorption. Le vide secondaire fermé, des doses successives d'adsorbat sont introduites 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.

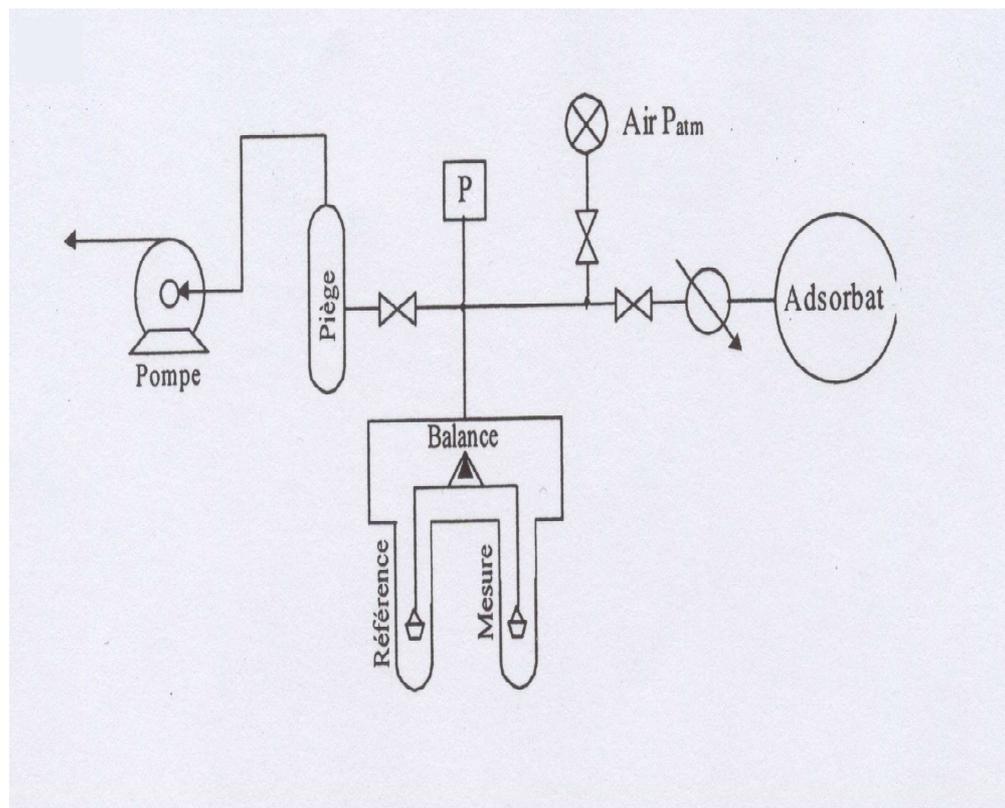


Figure IV.1: Schéma du dispositif d'adsorption

IV.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 par NaX, Cu(43)X, Zn(48)X et CuZn(50)X sont représentées en coordonnées n (quantité adsorbée) = f (pression d'équilibre), sur les figures IV.2-4. Les isothermes ont été obtenues à 25 °C, 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, indiquant que le propane et le propène s'adsorbent dans le volume microporeux des échantillons. Ce résultat est classique pour les solides microporeux tels que les zéolithes [10-12].

Ces isothermes, reproductibles, présentent leur concavité vers l'axe des abscisses ainsi qu'un palier horizontal pour les pressions élevées. Cette limite se justifie en remarquant que le volume de la phase adsorbée est limité par le volume microporeux dans lequel se fait l'adsorption. A des pressions relativement basses, l'adsorption est importante. Elle caractérise ainsi des systèmes adsorbat-adsorbant dit favorables [13].

L'équilibre des systèmes $C_3H_6-M(x)X$ ($M = Zn^{2+}$ et/ou Cu^{2+}) est caractérisé par une isotherme pratiquement rectangulaire, ce qui constitue un cas idéal pour effectuer une bonne séparation, d'après De Vaut [13]. Les résultats montrent également que le propène s'adsorbe plus par rapport au propane. A titre d'exemple, pour une pression relative de 0,012, CuZn(50)X adsorbe 1,35 mmol/g de C_3H_6 contre 0,96 mmol/g pour C_3H_8 . Cela s'explique par la présence de la double liaison du propène et par la prédisposition des zéolithes X à une plus grande sélectivité vis-à-vis des molécules polaires par rapport aux molécules apolaires.

En coordonnées $n = f(\log P/P_0)$, les isothermes de propane présentent une forme sigmoïde (Figure IV.5) avec un seul point d'inflexion. La présence de ce dernier indique une variation du type d'adsorption, selon que la partie considérée est située de part ou d'autre de ce point [14]. Par variation, il est question d'une adsorption localisée ou mobile. Cette caractéristique est absente dans le cas de l'adsorption de propène (Figure IV.6).

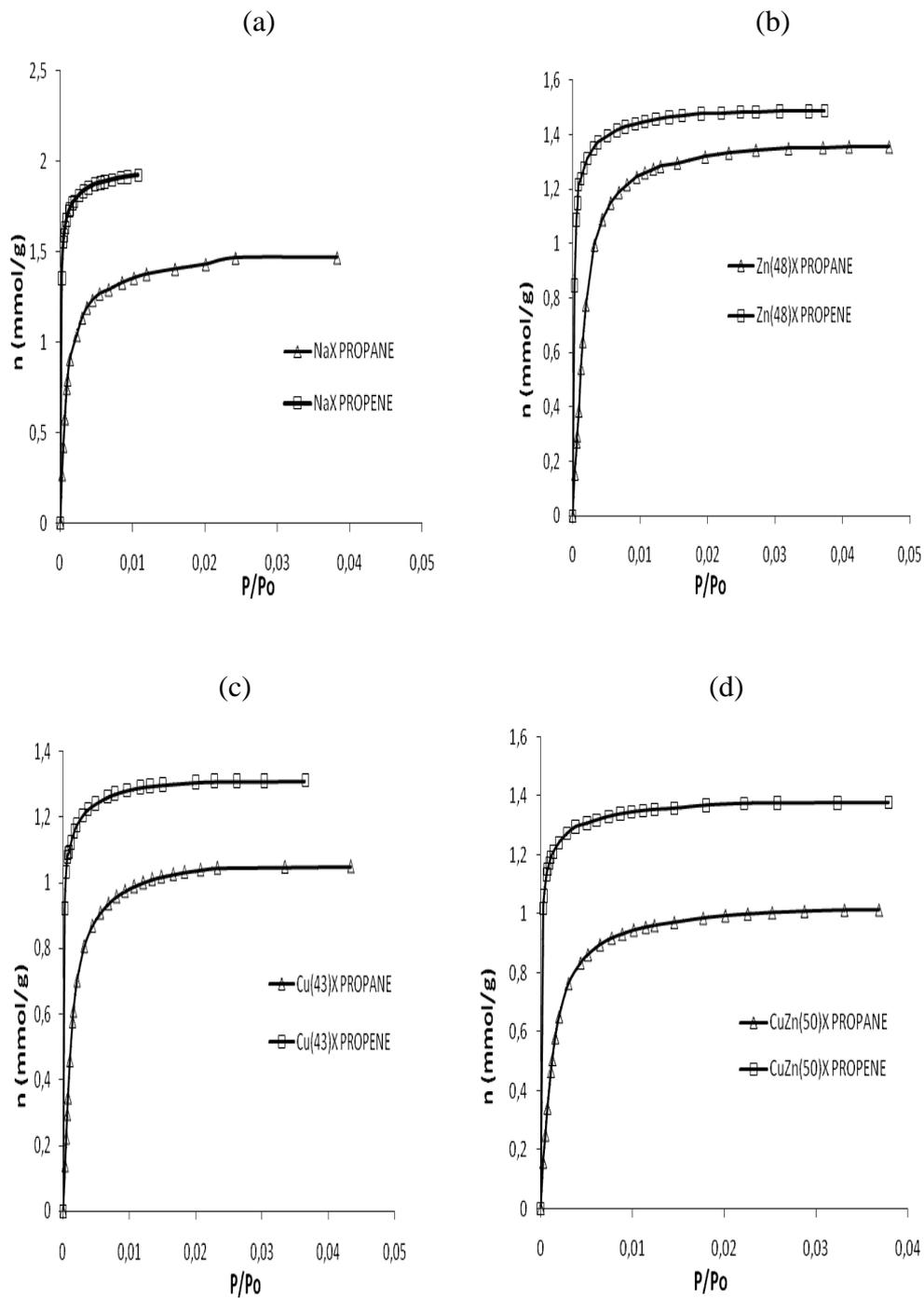


Figure IV.2: Isothermes d'adsorption de propane et propène par: (a)NaX, (b) Zn(48)X , (c)Cu(43)X, et (d)CuZn(50)X à 25 °C

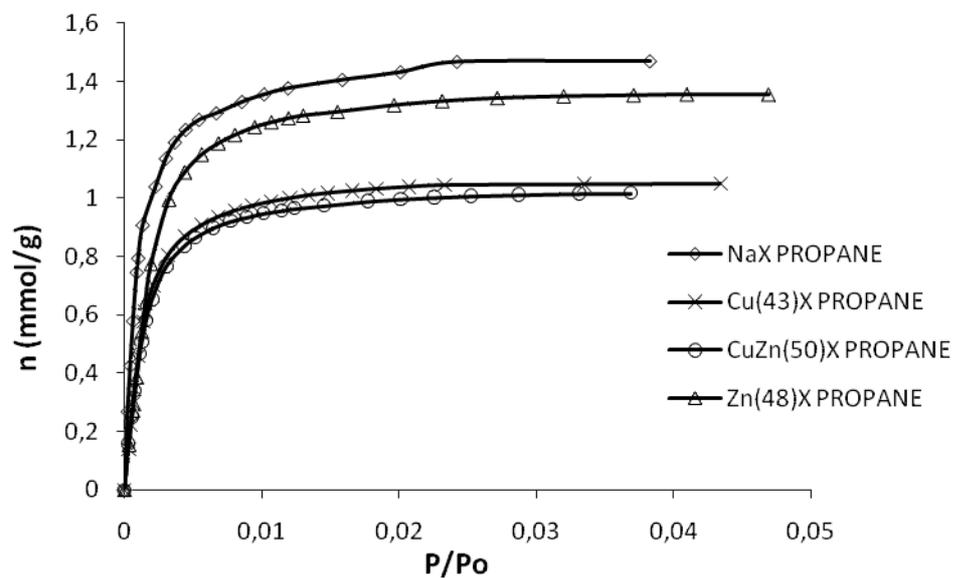


Figure IV.3: Isothermes d'adsorption de propane par: NaX, Cu(43)X, Zn(48)X et CuZn(50)X à 25 °C

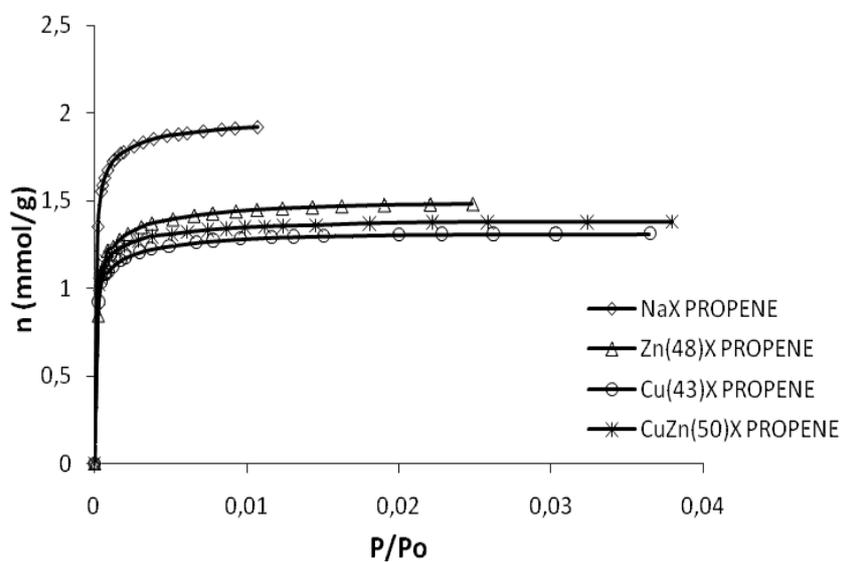


Figure IV.4: Isothermes d'adsorption de propène par: NaX, Cu(43)X, Zn(48)X et CuZn(50)X à 25 °C

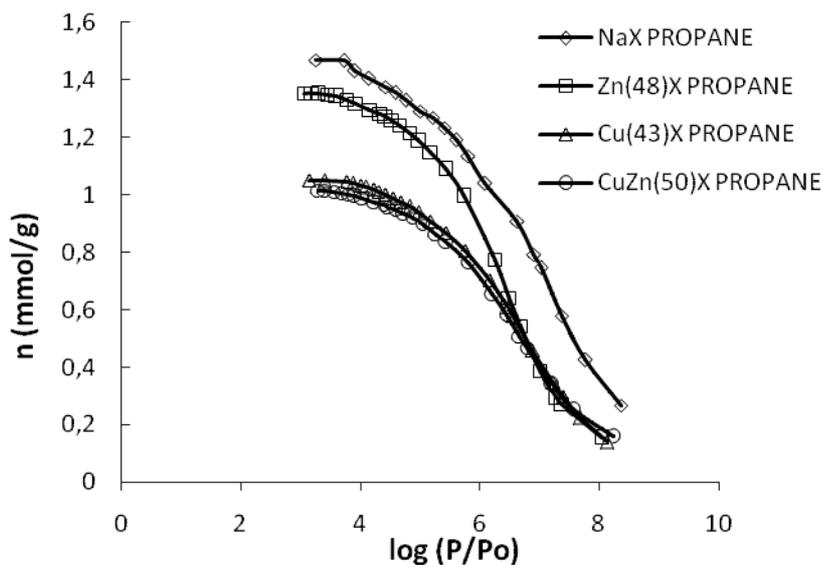


Figure IV.5: Isothermes d'adsorption de propane par: NaX, Cu(43)X, Zn(48)X et CuZn(50)X, en coordonnées $n = f(\log P/P_0)$

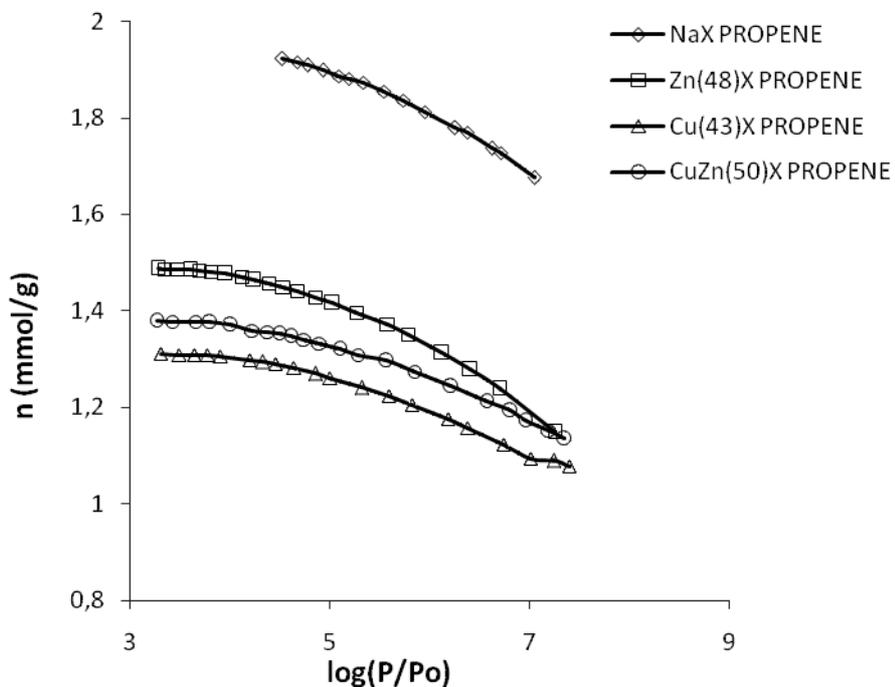


Figure IV.6: Isothermes d'adsorption de propène par: NaX, Cu(43)X, Zn(48)X et CuZn(50)X, en coordonnées $n = f(\log P/P_0)$

IV.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:

$$\Delta\mu = \Delta G = RT \ln P/P_0 \quad (IV.1)$$

La valeur de $-\Delta\mu$ est une mesure de l'affinité adsorbat-adsorbant [15,16]. Les graphes de $-\Delta\mu$ (ou $-\Delta G$) en fonction de la quantité de C_3H_y adsorbée, représentés sur les figures IV.7-8, permettent de suivre l'évolution de l'affinité en fonction du type d'adsorbat. Ils montrent que cette affinité décroît dans le sens:

Pour le propane et pour $Q_{ads} > 0,9$ mmol/g:



Pour le propène: $NaX > Zn(48)X > CuZn(50)X > Cu(43)X$

En analysant les figures IV.7-8, il en ressort les points suivants:

- ❖ La zéolithe NaX présente la plus grande affinité vis-à-vis de propane et de propène.

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 [17].

- ❖ Une inversion est à signaler entre Cu(43)X et CuZn(50)X. L'affinité de ce dernier pour le propène est plus importante que celle de Cu(43)X et vice versa pour le propane. Le fait que C_3H_6 soit plus polaire que C_3H_8 montre que les champs électrostatiques distribués à l'intérieur du réseau zéolithique de CuZn(50)X sont plus intenses que ceux associés à Cu(43)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 .

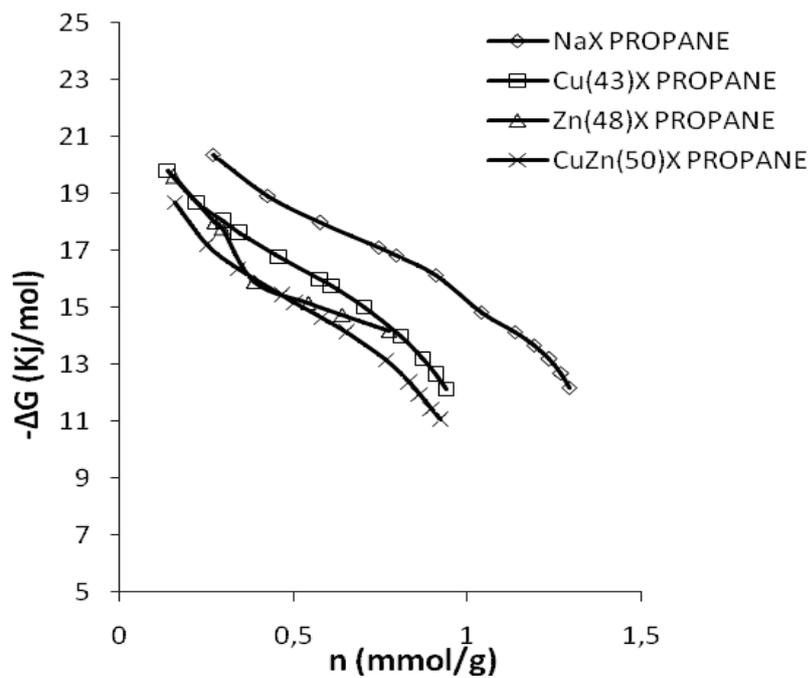


Figure IV.7: Enthalpie libre d'adsorption de propane à 25 °C

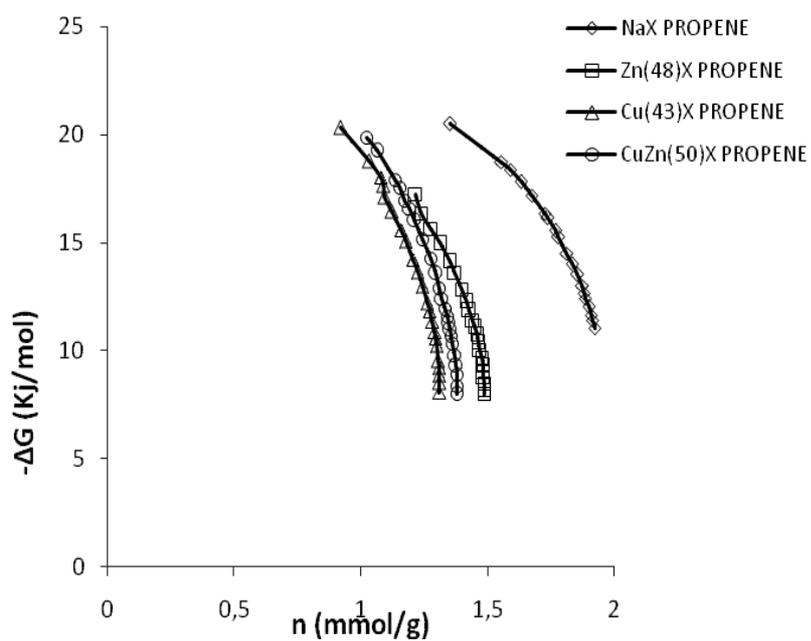


Figure IV.8: Enthalpie libre d'adsorption de propène à 25 °C

IV.5. CHALEUR ISOSTERIQUE ET ENTROPIE

► Chaleur isostérique selon la méthode de Dubinin-Radushkevich (DR) [18]

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

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

où V et V_0 sont les volumes de C_xH_y adsorbés à pression, p , et à pression de vapeur saturante, p_s , respectivement.

β : coefficient d'affinité, E_0 : chaleur d'adsorption caractéristique et T : température du propane liquide ($T= 231$ K) ou du propène liquide ($T= 225$ K).

D'après l'équation IV.2, 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:

$$q_{st}^{\theta=1/e} = \beta E_0 + \Delta H_L \quad (\text{IV.3})$$

ΔH_L étant l'enthalpie de liquéfaction de C_3H_y (ΔH_L propane = $18,8$ kJ mol⁻¹ et ΔH_L propène = $18,4$ kJ mol⁻¹).

► Entropie différentielle

L'entropie différentielle molaire, \bar{S}_a , de la phase adsorbée est donnée par la relation [19]:

$$\bar{S}_a = \tilde{S}_g^0 + R \ln (P_0/P) - Q_{st}/T, \quad (\text{IV.4})$$

où Q_{st} : chaleur isostérique

P : pression d'équilibre

P_0 : pression standard (760 Torr)

R : constante des gaz parfaits

T : température d'adsorption

\tilde{S}_g^0 : entropie intégrale du gaz (sous la pression standard $P_0 = 1$ atm, et à la température T

de l'expérience). Propane à 25 °C, $\tilde{S}_g^0 = 64,5$ cal/mol.K;

propène à 25 °C, $\tilde{S}_g^0 = 63,8$ cal/mol.K.

Les résultats relatifs à la chaleur isostérique et à l'entropie différentielle figurent dans le tableau IV.1:

Tableau IV.1: Chaleur isostérique et entropie différentielle

Zéolithe	Chaleur isostérique $q_{st}^{\theta=1/e}$ (kJ mol ⁻¹)		Entropie différentielle \bar{S}_a (J/mol.K ⁻¹)	
	Propane	Propène	Propane	Propène
NaX	30,7	43,2	211,1	179,7
Cu(43)X	29,5	45,6	211,9	171,0
Zn(48)X	28,9	41,4	215,7	183,5
CuZn(50)X	30,0	45,6	210,3	177,2

La chaleur isostérique est relativement constante pour un adsorbat donné, autour de 30 ± 1 et 44 ± 2 kJ mol⁻¹, pour C₃H₈ et C₃H₆, respectivement. Il convient de signaler que le remplacement de Na⁺ par M²⁺, à des pourcentages $\leq 50\%$, ne conduit pas à une interaction entre M²⁺ et les molécules de C₃H_y. Par ailleurs, l'échange ionique conduit à la dépopulation des sites III, distribués au sein des supercages, responsables du caractère hétérogène de l'adsorption [20]. Une recherche bibliographique montre que l'adsorption de propane et propène par des zéolithes X diminue lorsque la température augmente. Ceci confirme la nature exothermique du phénomène d'adsorption de ces gaz [21,22].

Quelque soit l'échantillon considéré, la chaleur dégagée est plus importante pour C₃H₆ en comparaison avec C₃H₈. A titre d'illustration, elle est respectivement de 45,6 et 30,0 kJ mol⁻¹, pour CuZn(50)X. Les énergies d'adsorption élevées pourraient être dues à l'interaction spécifique de propène avec les centres d'adsorptions via la liaison π . En raison de la présence d'une double liaison, les interactions de propène avec les zéolithes X se caractérisent, vis-à-vis de celles relatives au propane, par une composante cation-dipôle induit nettement plus importante, suite à la polarisation des électrons de cette liaison par les cations, en plus de la contribution de l'interaction ion-dipôle permanent, la molécule de propène possédant un moment dipolaire.

La présence de doubles liaisons ou de groupes polaires dans une molécule apporte une contribution électrostatique qui s'additionne à la chaleur d'adsorption. Cette contribution peut être considérable, de 25 à 30 kJ mol⁻¹, par exemple dans le cas de l'adsorption de NH₃ par des zéolithes.

Quelque soit l'échantillon, l'entropie différentielle de propane est plus élevée que celle de propène. Une diminution des valeurs de \bar{S}_a indique une décroissance de la mobilité de la phase adsorbée. Un tel comportement s'expliquerait par la présence de la double liaison, laquelle impose une adaptation « à plat » de C₃H₆ face aux cations, de sorte à restreindre la liberté de mouvement de la molécule.

IV.6. INTERPRETATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

IV.6.1. Généralités

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.

IV.6.2. 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 [23] :

$$n = n_m \cdot \frac{kp}{1 + kp} \quad (\text{IV.5})$$

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.

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:

$$\text{Erm}(\%) = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}|}{n_{\text{exp}}} \quad (\text{IV.6})$$

avec n_{exp} : quantité adsorbée expérimentale,

n_{cal} : quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

Les résultats relatifs aux paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir figurent dans les tableaux IV.2-3.

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

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination (R ²)	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)
NaX	298	0,999	Y= 0,662 X+ 5,710	2,1
Cu(43)X	298	0,999	Y =0,923 X + 7,957	9,3
Zn(48)X	298	0,999	Y =0,564 X+ 2,556	4,1
CuZn(50)X	298	1	Y= 0,952 X+ 8,926	4,6

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

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination (R ²)	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)
NaX	298	1	Y= 0,511 X+ 0,692	1,2
Cu(43)X	298	1	Y =0,759 X + 1,259	2,9
Zn(48)X	298	1	Y =0,667 X+ 1,449	2,2
CuZn(50)X	298	0,999	Y= 0,722 X+ 1,205	2,8

Il est intéressant de remarquer que ce modèle décrit convenablement les isothermes expérimentales d'adsorption de propane et propène. L'erreur relative moyenne est, toutefois, quelque peu élevée. Elle atteint par exemple pour C₃H₈- Cu(43)X, 9,3%.

IV.6.3. Modèle de Fowler-Guggenheim

Fowler et Guggenheim [24] 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:

$$kp = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left[\frac{zw}{RT}\theta\right] \quad (\text{IV.7})$$

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:

$$k = k_0 \exp E/RT \quad (\text{IV.8})$$

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

$$y = \ln \frac{p[1-\theta]}{\theta} = -\ln k + \frac{z_w}{RT} \frac{n}{n_m} \quad (\text{IV.9})$$

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 z_w , ont été déterminées et rassemblées dans les tableaux IV.4-5.

Tableau IV.4: Paramètres de linéarisation du modèle de Fowler-Guggenheim pour C_3H_8

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination (R^2)	Equation d'isotherme	z_w (cal.mole ⁻¹)	Erreur relative moyenne (%)
NaX	298	0,821	Y= -0,017 X- 0,423	-15	27,99
Cu(43)X	298	0,860	Y= -0,772 X+ 2,823	-486	2,28
Zn(48)X	298	0,889	Y= - 0,654 X- 3,747	-534	2,8
CuZn(50)X	298	0,853	Y= -0,428 X+ 2,632	-262	1,46

Tableau IV.5: Paramètres de linéarisation du modèle de Fowler-Guggenheim pour C_3H_6

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination (R^2)	Equation d'isotherme	z_w (cal.mole ⁻¹)	Erreur relative moyenne (%)
NaX	298	0,010	Y= 0,229 X- 0,231	+260	5,34
Cu(43)X	298	0,621	Y= 2,194 X- 11,06	+1689	8,96
Zn(48)X	298	0,582	Y=1,053 X- 0,529	+921	7,72
CuZn(50)X	298	0,011	Y=0,587 X- 8,058	+472	8,82

D'après les résultats obtenus, ce modèle ne décrit pas nos isothermes expérimentales. L'énergie d'interaction, z_w , négative dans le cas du propane et positive pour le propène, 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.

IV.6.4. Modèle de Volmer

Volmer [25] a proposé une équation qui tient compte de la mobilité de la phase adsorbée sans interactions adsorbat-adsorbat:

$$KP = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp \left[\frac{\theta}{1 - \theta} \right] \quad (\text{IV.10})$$

Cette équation est écrite également :

$$y = \frac{n}{n_m - n} + \ln \left(\frac{n}{n_m - n} \right) = \ln K + \ln P$$

(IV.11)

La linéarisation de ce modèle nécessite le tracé de la courbe: $y = f(\ln P)$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans les tableaux IV.6-7.

Tableau IV.6: Paramètres de linéarisation du modèle de Volmer pour C_3H_8

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination (R^2)	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)
NaX	298	0,696	$Y = 6,773 X - 13,67$	32,90
Cu(43)X	298	0,803	$Y = 7,441 X - 15,67$	28,54
Zn(48)X	298	0,383	$Y = 53,44 X - 50,46$	26,04
CuZn(50)X	298	0,826	$Y = 6,642 X - 14,39$	29,45

Tableau IV.7: Paramètres de linéarisation du modèle de Volmer pour C_3H_6

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination (R^2)	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)
NaX	298	0,471	$Y = 45,28 X - 94,26$	65,77
Cu(43)X	298	0,702	$Y = 24,45 X - 45,89$	60,22
Zn(48)X	298	0,710	$Y = 21,91 X - 44,89$	58,65
CuZn(50)X	298	0,367	$Y = 131,9 X - 318,03$	70,45

Le modèle de Volmer n'ajuste pas du tout les données expérimentales relatives aux propane et propène. Sachant que ce modèle prend en considération la mobilité de la phase adsorbée, une telle hypothèse est peu plausible, surtout pour C_3H_6 . 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.

IV.6.5. Modèle de Hill-De Boer

Hill [26] et De Boer [27] ont donné une équation de l'isotherme, qui tient compte des interactions et de la mobilité de la phase adsorbée:

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

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:

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

Si l'équation de Hill-De Boer est vérifiée, nous devons obtenir en coordonnées $y = f(n)$ des droites. Les paramètres déterminés figurent dans les tableaux IV.8-9.

Tableau IV.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Hill-De Boer pour C₃H₈

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination (R ²)	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)	k ₂ (cal.mole ⁻¹)
NaX	298	0,941	Y= -0,203 X+ 0,858	7,5	+0,182
Cu(43)X	298	0,732	Y= -1,017 X+3,018	10,12	+0,654
Zn(48)X	298	0,550	Y= -19,22 X+4,768	11,54	+1,603
CuZn(50)X	298	0,561	Y= -24,87 X+12,53	12	+15,56

Tableau IV.9: Paramètres de linéarisation du modèle de Hill-De Boer pour C₃H₆

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination (R ²)	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)	k ₂ (cal.mole ⁻¹)
NaX	298	0,764	Y= -24,59 X+33,57	8,86	+28,578
Cu(43)X	298	0,871	Y= 7,905X- 17,15	7,45	-6,219
Zn(48)X	298	0,718	Y= -18,44 X+17,15	9,56	+16,485
CuZn(50)X	298	0,790	Y= -37,96 X+28,76	8,75	+31,221

Globalement les valeurs de la constante k_2 sont positives, ce qui indiquerait une attraction entre les molécules adsorbées [27]. 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 C_3H_8 adsorbées, elle ne pourrait être que de type attractive.

IV.6.6. Modèle de Sips

Ce modèle, valable pour une adsorption localisée sans interaction adsorbat-adsorbat, a pour équation [28] :

$$\theta = \frac{AP^c}{(1 + AP^c)} \quad (\text{IV.14})$$

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:

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log A + c \log P \quad (\text{IV.15})$$

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 IV.10-11.

Tableau IV.10: Paramètres de linéarisation du modèle de Sips pour C₃H₈.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination (R ²)	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)	A	c
NaX	298	0,992	Y= 0,989 X- 2,096	4,6	0,123	0,989
Cu(43)X	298	0,994	Y= 1,148X - 2,76	3,2	0,063	1,148
Zn(48)X	298	0,976	Y= 1,128 X - 2,64	2,1	0,0713	1,128
CuZn(50)X	298	0,997	Y= 1,07 X - 2,567	6,6	0,076	1,07

Tableau IV.11: Paramètres de linéarisation du modèle de Sips pour C₃H₆.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination (R ²)	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)	A	c
NaX	298	0,974	Y= 0,933 X - 0, 053	3,6	0,948	0,933
Cu(43)X	298	0,970	Y= 0,864 X - 0,122	3,8	0,885	0,864
Zn(48)X	298	0,983	Y= 0,905 X - 0,542	2,7	0,581	0,905
CuZn(50)X	298	0,910	Y= 0,921 X - 0,153	5,1	0,858	0,921

L'équation de Sips permet d'avoir une correcte représentation des isothermes d'adsorption de C₃H₈. Les valeurs de coefficient de détermination sont $\geq 0,98$ et l'erreur relative moyenne est < 7 . En dépit d'un R² relativement faible, les valeurs de Erm sont également adéquates pour C₃H₆, n'atteignant même pas 6%. Un bon accord, entre les isothermes expérimentales et le modèle de Sips, a aussi été trouvé, dans le cas de l'adsorption de CO₂ par Zn(x)X et Cu(x)X [29], et de NH₃ par Co(x)A et Y(x)L [30].

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-adsorbé est forte, du moins pour les faibles quantités adsorbées.

A 298 K, le paramètre A varie selon la séquence:

Pour le propane NaX > CuZn(50)X > Zn(48)X > Cu(43)X

Pour le propène NaX > Cu(43)X > CuZn(50)X > Zn(48)X

Quelque soit l'adsorbé considéré, l'interaction C₃H_y-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 [20]. 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.

IV.6.7. Modèle de Toth

L'isotherme de Toth 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:

$$n = \frac{n_s KP / P_0}{[1 + (KP / P_0)^m]^{1/m}}$$

(IV.16)

Où:

P : pression d'équilibre;

P_0 : pression saturation ;

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.

Les valeurs des paramètres K , m et n_s sont rapportées dans les tableaux IV.12-13.

Tableau IV.12: Paramètres du modèle de Toth pour C₃H₈.

Zéolithes	n_s (mmol g ⁻¹)	K (mbar ⁻¹)	m	$n_s * K (k_H)$ (mmol g ⁻¹ mbar ⁻¹)	Coefficient de Détermination (R ²)	Erreur relative moyenne (%)
NaX	1,497	1075	0,989	1069	0,997	2,28
Cu(43)X	1,058	559	1,368	591	0,998	0,77
Zn(48)X	1,350	373	1,653	504	0,998	0,98
CuZn(50)X	1,025	572	1,302	586	0,999	0,46

Tableau IV.13: Paramètres du modèle de Toth pour C₃H₆.

Zéolithes	n_s (mmol g ⁻¹)	K (mbar ⁻¹)	m	$n_s * K (k_H)$ (mmol g ⁻¹ mbar ⁻¹)	Coefficient de Détermination (R ²)	Erreur relative moyenne (%)
NaX	2,002	52949	0,580	106004	0,999	0,21
Cu(43)X	1,391	271161	0,418	377185	0,994	0,17
Zn(48)X	1,539	24101	0,592	37091	0,995	1,95
CuZn(50)X	1,438	133665	0,475	192210	0,999	0,66

Contrairement aux modèles examinés jusqu'à présent, cette équation comprend trois paramètres qui ne peuvent 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 excellente représentation des couples C₃H_y-M(x)X (M = Cu²⁺ et/ou Zn²⁺) (Figures IV.9-10). Il semblerait ainsi que ce modèle convient non seulement dans le cas de l'échange binaire mais aussi pour l'échange ternaire.

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, l'équation de Toth fournit un meilleur ajustement des données d'adsorption comparativement à celle de Langmuir (le meilleur modèle jusqu'à présent). Pour ce dernier, des erreurs aussi élevées que 9,3% ont été obtenues, contre 2,3% pour celui de Toth.

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 les tableaux IV.12-13, les valeurs de la constante d'Henry, k_H , de propène sont nettement plus élevées que celles de propane. De cette évolution on peut ressortir les points suivants:

- Les valeurs élevées de k_H pour C_3H_6 confirme la grande capacité d'adsorption de ce dernier par nos échantillons, suite aux fortes interactions $C_3H_6-M(x)X$ ($M = Cu^{2+}$ et/ou Zn^{2+}).

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

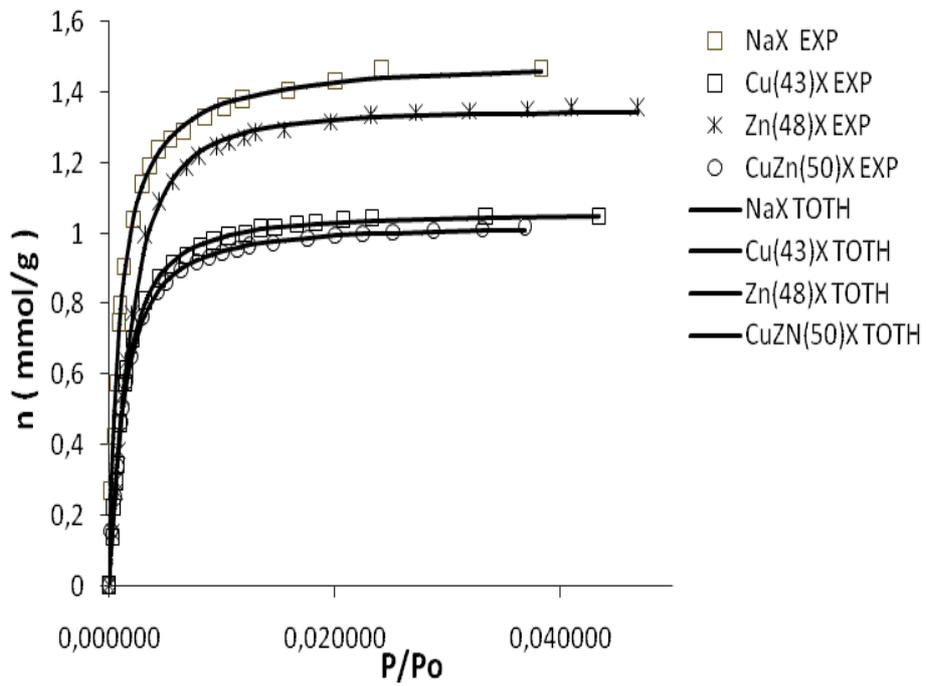


Figure IV.9: Comparaison entre isothermes expérimentales (···) et model de Toth (—) pour le propane

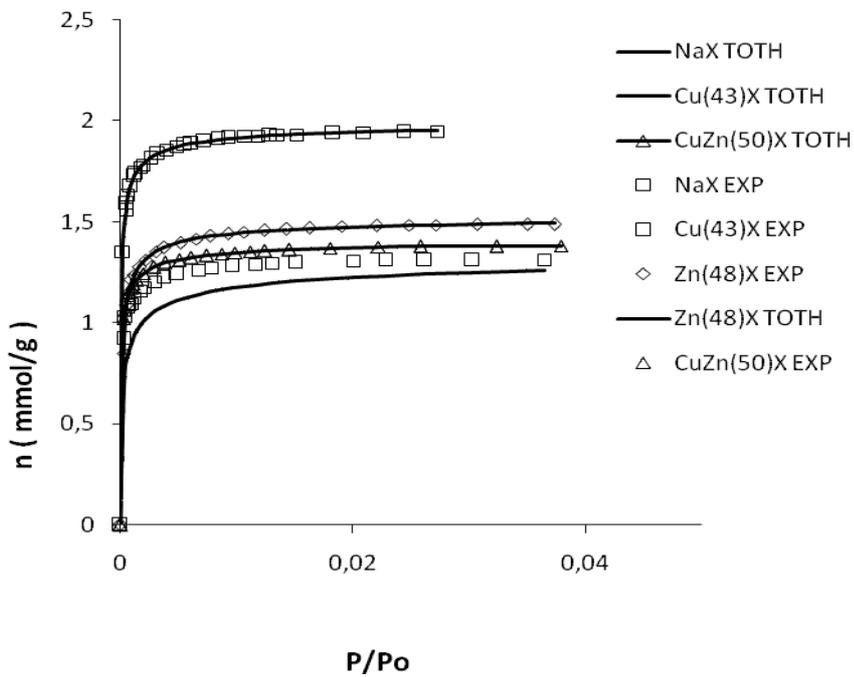


Figure IV. 10: Comparaison entre isothermes expérimentales (···) et model de Toth (—) pour le propène

◆

IV.7. ETUDE CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION DE C₃H₆

IV.7.1. Généralités

L'étude de la diffusion des molécules adsorbées à travers un adsorbant est importante car elle joue un rôle fondamental en catalyse et pour la séparation par adsorption sélective. La maîtrise des cinétiques d'adsorption est primordiale avec l'utilisation de cycles industriels d'adsorption-désorption de plus en plus rapides[31].

Dans le domaine du génie chimique, les applications des phénomènes de transferts sont nombreuses. La séparation des espèces en phase gazeuse, utilise la diffusion sélective en poreux, c'est le cas des zéolithes. Ces tamis moléculaires permettent, par exemple, d'extraire le dioxygène de l'air ou de séparer les isomères ortho, méta et para du xylène d'un mélange. Ces procédés exploitent les propriétés de sélectivité d'adsorption des molécules dans ces tamis moléculaires, des propriétés résultantes de la géométrie et de la taille de leurs pores, ainsi que de leur composition chimique.

D'une manière générale, la capacité pour un tamis moléculaire, de séparer les constituants d'un mélange, a pour origine l'une ou l'autre (ou une combinaison) des propriétés suivantes :

- ◆ l'exclusion : la taille des pores du matériau permet à certains constituants seulement d'entrer dans la structure poreuse, mais pas à d'autres .
- ◆ la sélectivité de diffusion : les constituants du mélange ne diffusent pas à la même vitesse dans les pores .
- ◆ la sélectivité d'équilibre : les constituants sont adsorbés différemment, à l'équilibre, dans les pores du matériau.

La sélectivité d'adsorption $\alpha_{A/B}$ est le paramètre qui permet de décrire l'aptitude qu'a un adsorbant à adsorber plus fortement un constituant qu'un autre, quelque soit la composition initiale du mélange gazeux

Lorsque :

- ▶ $\alpha_{A/B} > 1$, le composé A est adsorbé préférentiellement par rapport au composé B donc l'adsorbant est sélectif pour le composé A.
- ▶ $\alpha_{A/B} = 1$, les composés A et B sont adsorbés dans les mêmes proportions donc le processus d'adsorption n'est pas sélectif.
- ▶ $\alpha_{A/B} < 1$, le composé B est adsorbé préférentiellement par rapport au composé A donc l'adsorbant est sélectif pour le composé B.

IV.7.2. Cinétique de diffusion de propane et de propène

IV.7.2.1. Bases théoriques

A volume constant, la cinétique d'adsorption correspond à la variation de masse mesurée par la balance thermogravimétrique en fonction du temps. Connaissant la masse adsorbée Q_t à l'instant t et Q_{\max} la masse à l'équilibre, les coefficients de diffusion sont déterminés par la résolution des équations de Fick[32].

Dans le cas de particules sphériques de rayon r_0 , en supposant le coefficient de diffusion D constant, la solution de l'équation de Fick sera la suivante [33] :

$$\frac{Q_t}{Q_{\max}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum \left[\frac{1}{n^2} \times \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2}{r_0^2}t\right) \right] \quad (\text{IV .17})$$

La valeur de r_0 n'étant pas connue avec précision. Les coefficients de diffusion seront exprimés sous la forme D/r_0^2 .

Une approximation aux temps courts et aux temps longs permet de simplifier cette expression :

Temps courts :

$$\frac{Q_t}{Q_{\max}} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_i}{r_0^2}t}$$

(IV .18)

Temps longs :

$$\frac{Q_t}{Q_{\max}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\pi^2 \frac{Dt}{r^2}\right) \quad (\text{IV .19})$$

IV.7.2.2. Résultats expérimentaux

L'équation de diffusion au temps long a été utilisée pour estimer les cinétiques d'adsorption de propane et propène. Pour cela, nous avons tracé la courbe $\log(1-Q_t/Q_{\max})=f(t)$. Ces courbes sont illustrées sur les figures IV.11-12.

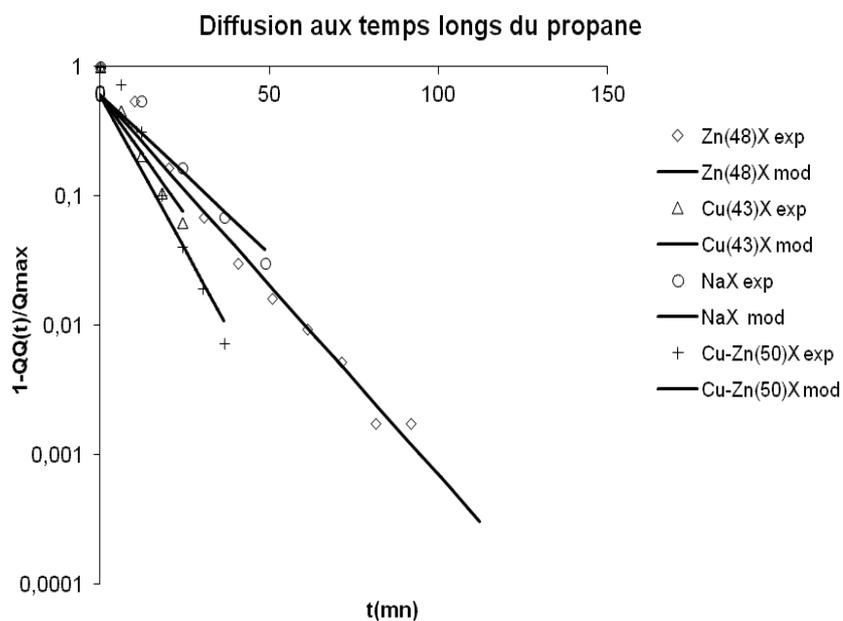


Figure IV.11: Diffusion de C_3H_8 pour NaX, Cu(43)X, Zn(48)X et CuZn(50)X

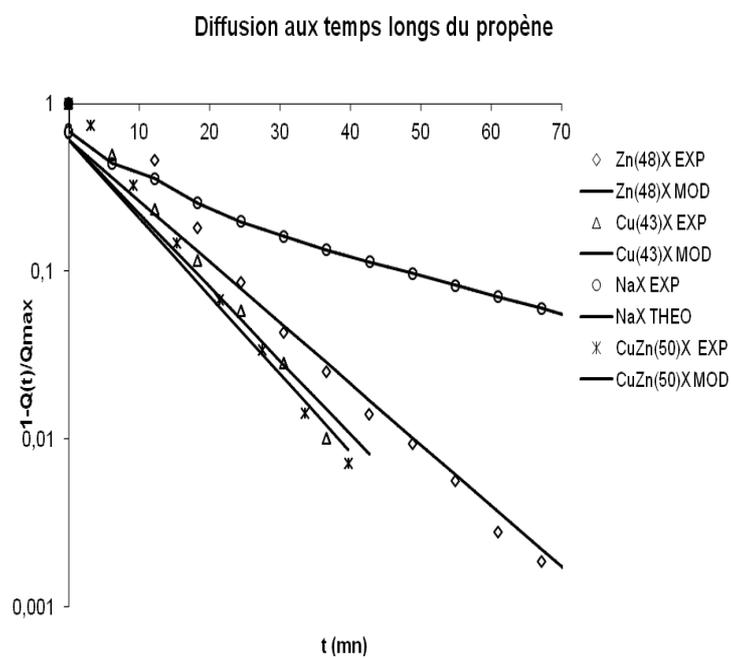


Figure IV.12: Diffusion de C_3H_6 pour NaX, Cu(43)X, Zn(48)X et CuZn(50)X

Les équations IV.18-19 nécessitent un coefficient de diffusion constant. Or ce dernier peut être affecté par des effets de chaleur ou par une large distribution des cristallites. La réponse aux temps longs étant moins affectée par ces effets, l'équation IV.19 sera donc utilisée pour la détermination des coefficients de diffusion, pour des pressions de gaz faibles (~3 torr). A partir des coefficients de diffusions et des constantes de Langmuir, un facteur de sélectivité $\alpha_{C_3^=/C_3}$ peut être calculé comme suit :

$$\alpha_{C_3^=/C_3} = \frac{K_{C_3^=}}{K_{C_3}} \left(\frac{D_{C_3^=}}{D_{C_3}} \right)^{1/2} \quad (\text{IV .20})$$

Les différents résultats sont regroupés dans le tableau IV.14.

Tableau IV.14 : Coefficients de diffusion et sélectivité propène/propane.

Echantillon	Propane			Propène			Sélectivité propène/propane
	C ₃			C ₃ ⁼			$\alpha_{C_3^=/C_3}$
	K_L (mbar ⁻¹)	n_{mono} (mmol.g ⁻¹)	D/r_0^2 (s ⁻¹)	K_L (mbar ⁻¹)	n_{mono} (mmol.g ⁻¹)	D/r_0^2 (s ⁻¹)	
NaX	0,12	1,51	0,00685	0,74	1,95	0,00847	6,9
Cu(43)X	0,12	1,08	0,00861	0,6	1,32	0,01023	5,5
Zn(48)X	0,1	1,4	0,00213	0,45	1,5	0,00334	5,6
CuZn(50)X	0,11	1,05	0,00810	0,6	1,38	0,01114	6,4

D'après le tableau ci-dessus, le propène diffuse beaucoup plus rapidement dans le réseau zéolithique que le propane. Un rapport de $1,4 \pm 0,2$ a été trouvé. Une comparaison entre les échanges binaire et ternaire met en évidence une plus grande sélectivité de CuZn(50)X par rapport à Cu(43)X et Zn(48)X. Les valeurs de $\alpha_{C_3^=/C_3}$ trouvées sont respectivement 6,4, 5,5 et 5,6. Les constantes de Langmuir et les capacités maximales d'adsorption permettent de prédire les isothermes d'adsorption du mélange. La relation suivante a été utilisée pour le tracé des isothermes de propène/propane :

$$n_i = \frac{K_i n_{mono,i} P_i}{1 + \sum K_j P_j} \quad (\text{IV .21})$$

Les isothermes d'adsorption du mélange sont représentées sur les figures IV.13-16.

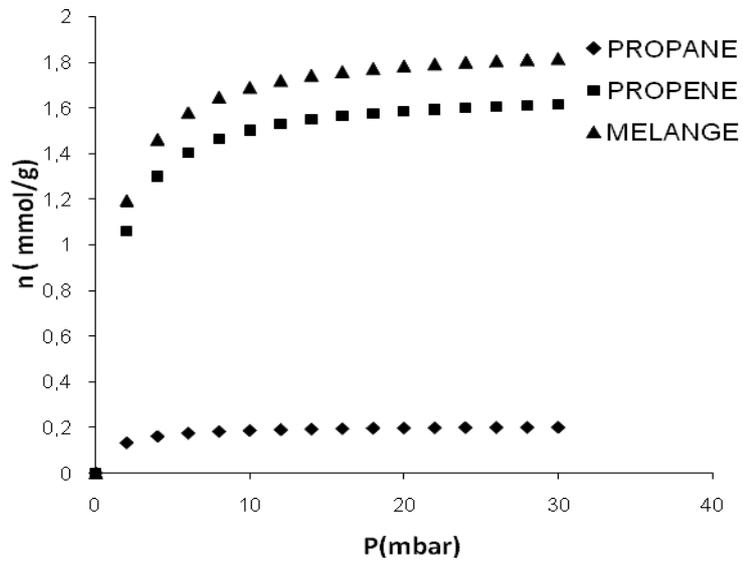


Figure IV.13 : Isothermes de mélange propane-propène pour la zéolithe NaX

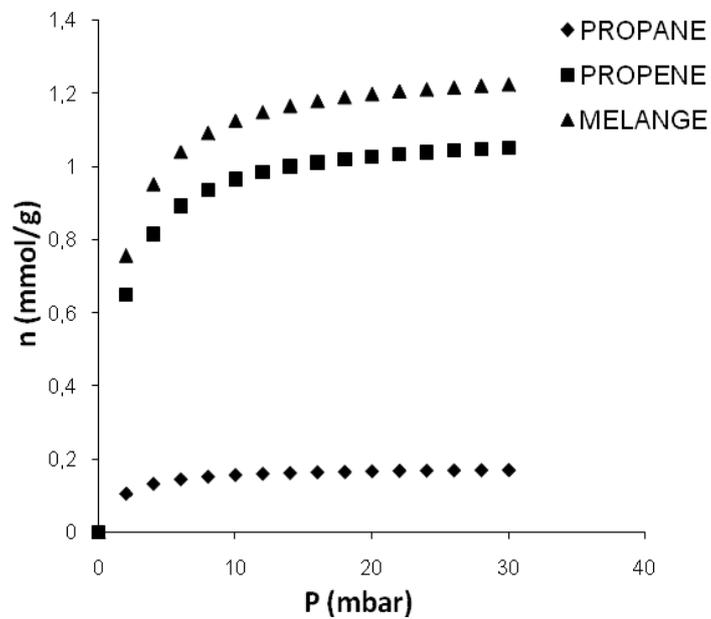


Figure IV.14: Isothermes de mélange propane-propène pour la zéolithe Cu(43)X

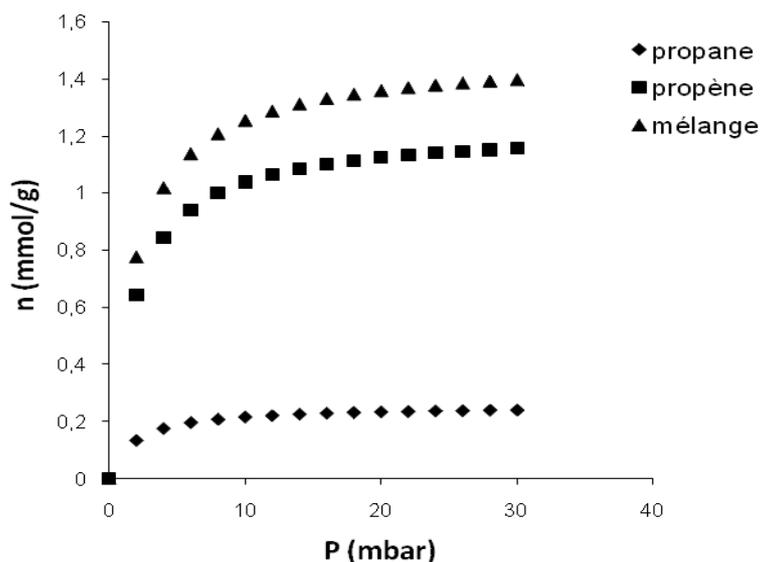


Figure IV.15 : Isothermes de mélange propane-propène pour la zéolithe Zn(48)X

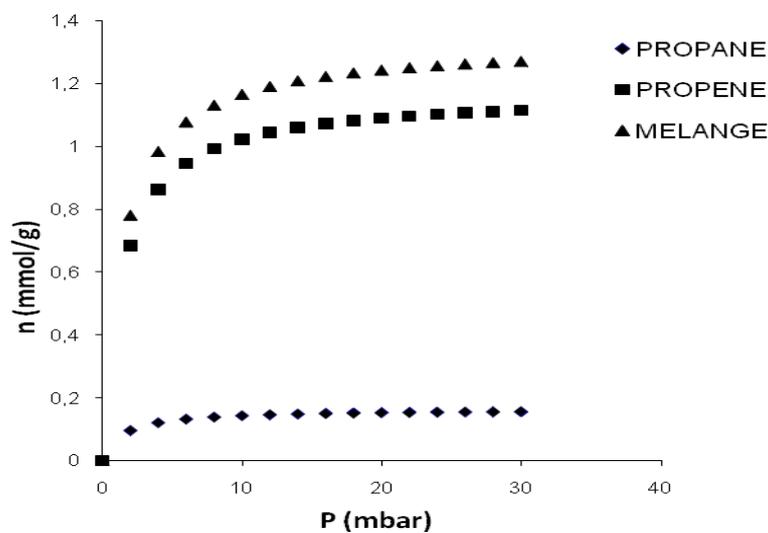


Figure IV.16: Isothermes de mélange propane-propène pour la zéolithe CuZn(50)X

L'adsorption du propène à partir du mélange est nettement différente de celle du propane. Ainsi les zéolithes X échangées par Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} sont beaucoup plus sélectives pour C_3H_6 que pour C_3H_8 . De ce fait, ces échantillons pourraient être appliqués avec succès dans la séparation à l'échelle industrielle des mélanges propène/propane.

IV.8. CONCLUSION

Au terme de cette partie ayant trait à l'adsorption de C_3H_y sur la zéolithe NaX ainsi que sur ses formes échangées par Zn^{2+} et/ou Cu^{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, Cu(43)X, Zn(48)X et CuZn(50)X sont de type I, indiquant que ces deux gaz s'adsorbent dans le volume microporeux des échantillons. Le propène s'adsorbe beaucoup plus que le propane. Cela s'explique par la présence de la double liaison et par la prédisposition des zéolithes X à une plus grande sélectivité vis-à-vis des molécules polaires par rapport aux molécules apolaires.

La chaleur isostérique est relativement constante pour un adsorbat donné, autour de 30 ± 1 et 44 ± 2 kJ mol^{-1} , pour C_3H_8 et C_3H_6 , respectivement. La chaleur dégagée est ainsi plus importante pour C_3H_6 en comparaison avec C_3H_8 . Les énergies d'adsorption élevées pourraient être dues à l'interaction spécifique de propène avec les centres d'adsorption via la liaison π . Ces interactions se distinguent par une composante cation-dipôle induit nettement plus importante, suite à la polarisation des électrons de la liaison π par les cations, en plus de la contribution de l'interaction ion-dipôle permanent, la molécule de propène possédant un moment dipolaire. L'entropie différentielle de C_3H_8 est plus élevée que celle de C_3H_6 . Une diminution des valeurs de \bar{S}_a indique une décroissance de la mobilité de la phase adsorbée suite à la présence de la double liaison qui impose une adaptation « à plat » de C_3H_6 face aux cations, de sorte à restreindre la liberté de mouvement de la molécule.

Les isothermes expérimentales sont très bien représentées par l'équation de Toth, un modèle mathématique à trois paramètres nécessitant la régression non linéaire. Ce modèle convient non seulement dans le cas de l'échange binaire mais aussi pour l'échange ternaire. Les valeurs négligeables de la constante d'Henry, k_H , pour C_3H_8 par rapport à celles de C_3H_6 , témoignent de la faible interaction C_3H_8 -M(x)X.

L'étude cinétique a montré que le propène diffuse beaucoup plus rapidement dans le réseau zéolithique que le propane. Un rapport de $1,4 \pm 0,2$ a été trouvé. Une comparaison entre les échanges binaire et ternaire met en évidence une plus grande sélectivité C_3H_6/C_3H_8 de CuZn(50)X par rapport à Cu(43)X et Zn(48)X.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.Mersmann ,B.Fill, R.Hartmann et S.Maurer , The potential of energy saving by gas-phase adsorption, *Chem. Eng. Technol.*, 23(11) (2000) p. 937-944
- [2] P.Le Cloirec, Les composés organiques volatiles dans l'environnement, *Lavoisier Tec&Doc*, Paris, (1998) 735 p.
- [3] Da Silva et Rodrigues , *Ind .Eng.Chem.Res.*,40, (1999)p .2051.
- [4] Grande et Rodrigues,*Ind .Eng.Chem.Res.*,40, (2001) p .1686.
- [5] Grande, Gigola et Rodrigues,*Ind .Eng.Chem.Res.*,41, (2002) p .85.
- [6] D.M. Ruthven Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons,New-York, (1984) 433 p.
- [7] R.T. Yang, Gas separation by adsorption processes, Series on Chemical Engineering, 1, Imperial College Press, London, (1997) 352 p.
- [8] J.L. Humphrey et G.E. Keller, Procédés de séparation, techniques, sélection, dimensionnement, Dunod Industries Techniques, Paris, (2001) 356 p.
- [9] A.Dąbrowski, Adsorption – from theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 93(3), (2001) p.135-224
- [10] R.M. Barrer, B. Coughlan, Molecular Sieves, *Soc. Chem. Ind.*, (1968) p. 233 et 241.
- [11] J. Cruchaudet, M.H. Simonot-Grange, A. Cointot, *Bull. Soc. Fr.*, (1973) 2936.
- [12] N.N. Avgul, B.G. Aristov, A.V. Kiselev, L.Ya. Kurdyukova, *Russ. J. Phys. Chem.*,42 (1968) 1424.
- [13] De Vaut , *J. Am. Chem. Soc.*, 65, (1943) 532.
- [14] J.L.Ginoux , Thèse , Grenoble , 1983
- [15] R.M. Barrer, B. Coughlan, Molecular Sieves, *Soc. Chem. Ind.*, (1968) p. 233 et 241.
- [16] B. Coughlan, S. Kilmartin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 71 (1975) 1809,1818.
- [17] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, Proceedings of the 13th International Zeolite
- [18] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *Proc. Akad. Sci. USSR* 55 (1947) 331.
- [19] D.W. Breck, Zeolite molecular sieves, Wiley, New York, 1974.
- [20] D. Burevski, K. Pilchowski, K.H. Bergk, *Croat. Chem. Acta* 64 (1991) 199.
- [21] J. P.Caire, Thèse de Doctorat d'état , Grenoble (1985)
- [22] P. Ozil, Thèse de doctorat d'état ,Grenoble (1981)

- [23] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2221.
- [24] R.H. Fowler, E.A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1965.
- [25] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York, 1984.
- [26] T.L. Hill, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 1441.
- [27] J.H. De Boer, *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford University Press, Oxford, 1953.
- [28] R. Sips, *J. Chem. Phys.*, 16 (1948) 491.
- [29] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, *Microp. and Mesop. Mat.*, 32 (1999) 199.
- [30] B. Coughlan, P.M. Larkin, *Proc. Roy. Irish Akad. Chem. Centenary Issue*, 77B (1977) 383.
- [31] J.G. Wijmans, R.W. Baker, *The solution-diffusion model: A review. Journal of Membrane Science*, 107 (1995) 1-21.
- [32] A. Fick, "Ueber Diffusion", *Annalen der Physik*, (1855) p. 59-86.
- [33] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Second ed. Oxford University Press, London (1975) 414.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés adsorptives de zéolithes X modifiées par Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} . Après un travail expérimental qui a permis de préparer une série d'échantillons, à différents taux, de les caractériser par différentes techniques, nous avons pu déterminer et quantifier chaque type d'acidité, entre Lewis et Brønsted, des solides NaX , $\text{Cu}(x)\text{X}$, $\text{Zn}(x)\text{X}$ et $\text{CuZn}(x)\text{X}$, grâce à l'adsorption-désorption de pyridine, suivie par IR in situ. Par la suite, nous avons examiné leur comportement vis-à-vis de l'adsorption de propane et propène.

Le remplacement de Na^+ par Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} , dans la zéolithe NaX , affecte profondément ses propriétés adsorptives. L'adsorption d'azote par $\text{Zn}(x)\text{X}$ se produit essentiellement à l'intérieur des micropores. En comparaison avec NaX , la quantité adsorbée par les échantillons échangés par Zn^{2+} est relativement plus faible. Cette légère perte de la capacité d'adsorption, lors du remplacement de Na^+ par Zn^{2+} , pourrait s'expliquer par une dépopulation des sites cationiques répartis au sein de la supercage, avec une occupation préférentielle des sites situés à l'intérieur des unités sodalites et/ou du prisme hexagonal. L'échange du sodium par le cuivre conduit, à des taux élevés, à une importante perte de cristallinité alliée à une faible capacité d'adsorption d'azote. Une comparaison entre les échanges binaire et ternaire montre que l'évolution des propriétés des $\text{CuZn}(x)\text{X}$ converge vers celle des $\text{Cu}(x)\text{X}$. Ceci confirmerait la sensibilité de la structure cristalline des $\text{CuZn}(x)\text{X}$ vis-à-vis de l'introduction de cations Cu^{2+} . Ce comportement s'expliquerait par la forte affinité exercée par ces cations sur les oxygènes constituant la charpente zéolithique. Cet effet engendre une distorsion des six oxygènes entourant les cations Cu^{2+} situés dans les sites de compensation de charges négatives, de sorte à provoquer un effondrement du cristal zéolithique, le cas échéant.

Une des caractéristiques les plus importantes des zéolithes est leur acidité. L'adsorption-désorption de pyridine suivie par spectrométrie IR permet à juste titre de déterminer la concentration des sites de Brønsted et de Lewis, à 1543 cm^{-1} et dans l'intervalle $1441\text{-}1453\text{ cm}^{-1}$, respectivement. L'acidité de Lewis diminue avec le taux d'échange. Elle chute de $1400\text{ }\mu\text{mol/g}$, pour $\text{Cu}(43)\text{X}$, à $1094\text{ }\mu\text{mol/g}$ pour $\text{Cu}(63)\text{X}$. Ce comportement s'expliquerait par la conversion d'une partie des sites de Lewis en ceux de Brønsted, lors du

traitement thermique. Au sein d'un même échantillon, la chute drastique de l'acidité entre 150 et 350 °C montre que les sites de Lewis, distribués à l'intérieur de l'édifice cristallin de Cu(x)X, Zn(x)X et CuZn(x)X, sont globalement faibles.

La concentration des sites de Brønsted augmente avec le taux d'échange. A titre d'illustration, elle est de 122 et 184 $\mu\text{mol/g}$ pour Zn(48)X et Zn(62)X, respectivement. L'introduction des cations de métaux bivalents entraîne une nette augmentation de l'acidité de Brønsted, due à l'adsorption dissociative de l'eau sur ces cations, de sorte à promouvoir des entités du type Si–OH–Al. Dans le cas de CuZn(50)X, la concentration des sites de Brønsted augmente avec la température. Ceci montre que ces sites sont forts.

Une comparaison entre Zn(48)X, Cu(43)X et CuZn(50)X, soit entre les échanges binaire et ternaire à des taux presque identiques, montre qu'à 350 °C l'acidité de Brønsted de CuZn(50)X est plus importante que la somme de celles de Cu(43)X et Zn(48)X. Elle est de 73, 32 et 15 $\mu\text{mol/g}$, respectivement. Il existerait, ainsi, un effet synergique tendant à amplifier la force des sites de Brønsted lorsque Cu^{2+} entre en compétition avec Zn^{2+} , lors du remplacement partiel de Na^+ à l'intérieur du réseau zéolithique.

Les isothermes d'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 sont de type I. Le propène s'adsorbe beaucoup plus que le propane. La chaleur isostérique est relativement constante pour un adsorbat donné, autour de 30 ± 1 et 44 ± 2 kJ mol^{-1} , pour C_3H_8 et C_3H_6 , respectivement. La chaleur dégagée est plus importante pour C_3H_6 en comparaison avec C_3H_8 . Les énergies d'adsorption élevées pourraient être dues à l'interaction spécifique de propène avec les centres d'adsorption via la liaison π . Ces interactions se distinguent par une composante cation-dipôle induit nettement plus importante, suite à la polarisation des électrons de la liaison π par les cations, en plus de la contribution de l'interaction ion-dipôle permanent, la molécule de propène possédant un moment dipolaire. L'entropie différentielle de C_3H_8 est plus élevée que celle de C_3H_6 . Une diminution des valeurs de \bar{S}_a indique une décroissance de la mobilité de la phase adsorbée suite à la présence de la double liaison qui impose une adaptation « à plat » de C_3H_6 face aux cations, de sorte à restreindre la liberté de mouvement de la molécule.

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 révélé quelque peu ses limites. Afin d'ajuster les données expérimentales, nous avons eu recours à

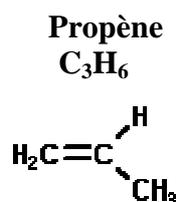
l'équation de Toth, un modèle mathématique à trois paramètres dont l'ajustement nécessite la régression non linéaire. Les isothermes expérimentales sont très bien représentées par l'équation de Toth. Cette dernière convient non seulement dans le cas de l'échange binaire mais aussi pour l'échange ternaire. 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. Les valeurs négligeables de k_H pour C_3H_8 par rapport à celles de C_3H_6 , témoignent de la faible interaction $C_3H_8-M(x)X$. Ainsi, les zéolithes X échangées par Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} sont beaucoup plus sélectives vis-à-vis de C_3H_6 , ce qui est un avantage dans la séparation du mélange propène/propane

L'étude cinétique a montré que le propène diffuse beaucoup plus rapidement dans le réseau zéolithique que le propane. Un rapport de $1,4 \pm 0,2$ a été trouvé. Une comparaison entre les échanges binaire et ternaire met en évidence une plus grande sélectivité C_3H_6/C_3H_8 de $CuZn(50)X$ par rapport à $Cu(43)X$ et $Zn(48)X$.

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 Cu^{2+} et/ou Zn^{2+} . L'étude de l'acidité par adsorption-désorption de pyridine, une molécule sonde beaucoup plus spécifique que la molécule d'ammoniac, a permis de recenser et de quantifier les sites de Brønsted et de Lewis. L'acidité peut être créée à tout moment de la préparation de la zéolithe: synthèse, traitements post-synthèse, échange ionique, modifications chimiques, ou thermiques etc. Elle confère aux zéolithes des propriétés de catalyseur pour certaines réactions. Comme perspectives, nous comptons utiliser nos différents solides zéolithiques pour la séparation des oléfines 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 (Cu^{2+} et Zn^{2+}) extra-réseau, échangeables, en font des matériaux bien adaptés à cette application.

ANNEXE 1

Propriétés propylène et propane



Principales applications

Industrie chimique

Les utilisations du propène sont nombreuses: mélange direct dans l'essence (80% du volume), copolymère dans le polypropylène, synthèse de l'isopropanol, de trimères and tétramères pour la formulation de détergents, d'oxyde de propylène, de cumène, et de glycérine.

Laboratoires et analyses

Le propylène est utilisé pour calibrer les analyseurs d'impuretés en trace, les analyseurs de contrôle de l'environnement , les analyseurs de contrôle des atmosphères de travail ou des procédés en pétrochimie.

Propriétés du gaz

Masse molaire

Poids moléculaire : 42.08 g/mol

Phase solide

Point de fusion : -185.3 °C

Chaleur latente de fusion (1,013 bar, au point triple) : 71.34 kJ/kg

Phase liquide

Masse volumique de la phase liquide (1,013 bar au point d'ébullition) : 613.9 kg/m³

Equivalent gaz/liquide (1,013 bar et 15 °C) : 388 vol/vol

Point d'ébullition (1,013 bar) : -47.8 °C

Chaleur latente de vaporisation (1,013 bar au point d'ébullition) : 437.94 kJ/kg

Pression de vapeur (à 20 °C) : 10.3 bar

Point critique

Température critique : 91 °C

Pression critique : 46.1 bar

Phase gazeuse

Masse volumique du gaz (1,013 bar au point d'ébullition) : 2.365 kg/m³

Masse volumique de la phase gazeuse (1,013 bar et 15 °C) : 1.81 kg/m³

Facteur de compressibilité (Z) (1,013 bar et 15 °C) : 0.984

Masse volumique (air = 1) (1,013 bar et 21 °C) : 1.476

Volume spécifique (1,013 bar et 21 °C) : 0.587 m³/kg

Chaleur spécifique à pression constante (Cp) (1,013 bar et 15 °C) : 0.062 kJ/(mole.K)

Chaleur spécifique à volume constant (Cv) (1,013 bar et 15 °C) : 0.054 kJ/(mole.K)

Rapport des chaleurs spécifiques (Gamma:Cp/Cv) (1,013 bar et 15 °C) : 1.156832

Viscosité (1,013 bar et 0 °C) : 0.0000784 Poise

Conductivité thermique (1,013 bar et 0 °C) : 13.984 mW/(m.K)

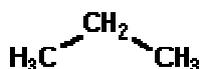
Autres données

Solubilité dans l'eau (1,013 bar et 0 °C) : 0.434 vol/vol

Solubilité dans l'eau (1,013 bar et 20 °C) : 0.23 vol/vol

Température d'autoinflammation : 460 °C

Propane



Principales applications

Laboratoires et analyses

Le propane est utilisé pour calibrer les analyseurs d'impuretés en trace, les analyseurs de contrôle de l'environnement, les analyseurs de contrôle des atmosphères de travail ou des procédés en pétrochimie. Il est particulièrement utile comme standard pour la mesure des hydrocarbures totaux (THC).

Le propane peut être aussi utilisé comme combustible dans les analyseurs d'absorption atomique (AAS).

Propriétés du gaz

Masse molaire

Poids moléculaire : 44.096 g/mol

Phase solide

Point de fusion : -187.7 °C

Chaleur latente de fusion (1,013 bar, au point triple) : 94.98 kJ/kg

Phase liquide

Masse volumique de la phase liquide (1,013 bar au point d'ébullition) : 582 kg/m³

Equivalent gaz/liquide (1,013 bar et 15 °C) : 311 vol/vol

Point d'ébullition (1,013 bar) : -42.1 °C

Chaleur latente de vaporisation (1,013 bar au point d'ébullition) : 425.31 kJ/kg

Pression de vapeur (à 21 °C) : 8.7 bar

Point critique

Température critique : 96.6 °C

Pression critique : 42.5 bar

Phase gazeuse

Masse volumique du gaz (1,013 bar au point d'ébullition) : 2.423 kg/m³

Masse volumique de la phase gazeuse (1,013 bar et 15 °C) : 1.91 kg/m³

Facteur de compressibilité (Z) (1,013 bar et 15 °C) : 0.9821

Masse volumique (air = 1) (1,013 bar et 21 °C) : 1.55

Volume spécifique (1,013 bar et 21 °C) : 0.543 m³/kg

Chaleur spécifique à pression constante (Cp) (1 bar et 25 °C) : 0.075 kJ/(mole.K)

Chaleur spécifique à volume constant (Cv) (1 bar et 25 °C) : 0.066 kJ/(mole.K)

Rapport des chaleurs spécifiques (Gamma:Cp/Cv) (1 bar et 25 °C) : 1.134441

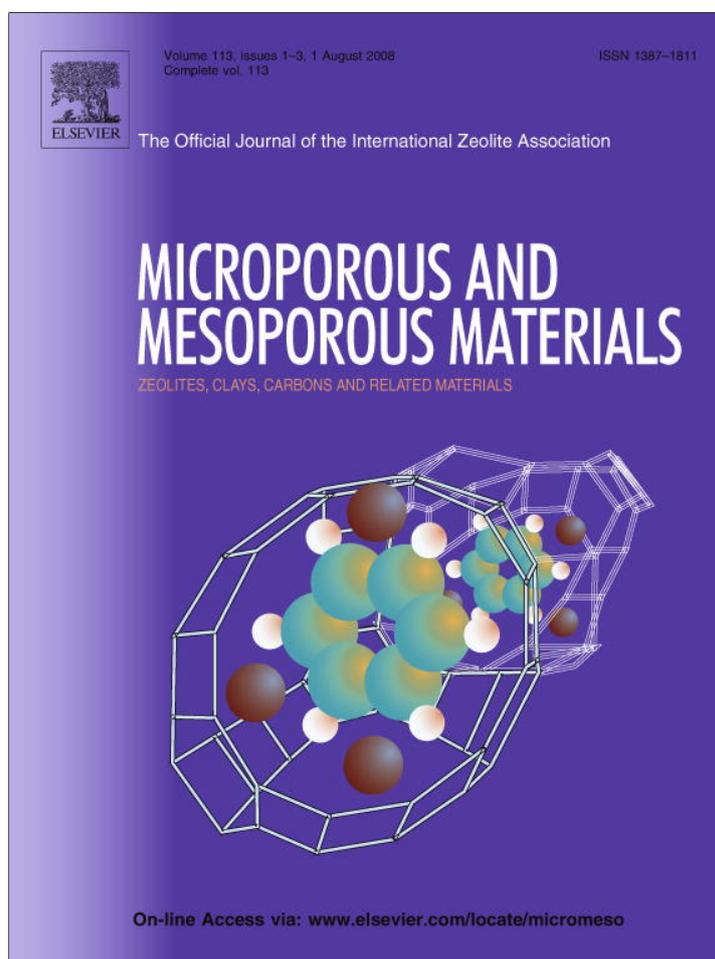
Conductivité thermique (1,013 bar et 0 °C) : 15.198 mW/(m.K)

Autres données

Solubilité dans (1,013 bar et 20 °C) : 0.039 vol/vol

Température d'autoinflammation : 470 °C

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Effect of the binary and ternary exchanges on crystallinity and textural properties of X zeolites

Habib Hammoudi^a, Souhila Bendenia^a, Kheira Marouf-Khelifa^b, Reda Marouf^c,
Jacques Schott^d, Amine Khelifa^{a,*}

^a *Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M.), Département de Chimie, Université de Mostaganem, B.P. 981, R.P., Mostaganem 27000, Algeria*

^b *Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (S.T.E.V.A.), Département de Chimie, Université de Mostaganem, Algeria*

^c *Laboratoire S.E.A.2M., Centre Universitaire de Mascara, Algeria*

^d *Géochimie: Transferts et Mécanismes, CNRS (UMR 5563)-OMP-Université Paul-Sabatier, Toulouse, France*

Received 23 October 2007; received in revised form 25 November 2007; accepted 27 November 2007

Available online 4 December 2007

Abstract

The ionic exchange of the NaX zeolite by Cu²⁺ and/or Zn²⁺ cations is progressively driven while following the development of some of its characteristic: crystallinity by XR diffraction, profile of isotherms, RI criterion, isosteric adsorption heat and microporous volume using both the Dubinin–Radushkevich (DR) equation and the *t*-plot through the Lippens–de Boer method which also makes it possible to determine the external surface area. Results show that the cationic exchange process, in the case of Cu²⁺ introduced at higher degree, is accompanied by crystalline degradation for Cu(*x*)X, in contrast to Zn²⁺-exchanged zeolite X. This degradation occurs without significant presence of mesopores, because the RI criterion values were found to be much lower than 2.2. A comparison between the binary and ternary exchanges shows that the curves of CuZn(*x*)X are clearly below those of Zn(*x*)X and Cu(*x*)X, whatever the examined parameter. On the other hand, the curves relating to CuZn(*x*)X tend towards those of Cu(*x*)X. This would again confirm the sensitivity of the crystalline structure of CuZn(*x*)X with respect to the introduction of Cu²⁺ cations. An original result is the distortion of the zeolitic framework of X zeolites at middle exchange degree, when Cu²⁺ competes with another divalent cation, such as Zn²⁺, for the occupancy of sites distributed within zeolitic cavities. In other words, the ternary exchange accentuates the crystalline degradation of X zeolites. An unexpected result also is the noncorrelation between crystal damage and the external surface area.

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Zeolite NaX; Ternary exchange; Crystallinity; Nitrogen adsorption; Textural properties

1. Introduction

Zeolites have attracted considerable attention due to their potential applications in many fields, such as gas storage, catalysis and ion-exchange [1,2]. Among these, type X zeolites, an aluminum-rich member of the faujasite family, are extensively used in adsorption, separation processes and ion-exchange, due to their stable crystal structure,

large pore volume and high cation content. These cations, located within the cavities to balance the negative charge introduced onto the framework by the aluminum atoms, can participate to ion-exchange processes with other type of metals from primarily aqueous solutions. It is well known that X zeolites have a strong affinity for transition metal cations. Ion-exchange in the aqueous phase has a strong influence on the structure and/or texture of zeolites. Variations in the structural and/or textural characteristics of the zeolite, including the degree of crystallinity, the size of the crystals, its inner and outer surface areas, significantly influence the physicochemical properties.

* Corresponding author.

E-mail address: aminekhelifadz@yahoo.fr (A. Khelifa).

Various authors have examined the evolution of structural and/or textural properties of zeolites such as offretite [3], LTA [4], ZSM-5 [5,6], NaX [7,8], Omega [9], Beta [10], Mordenite [11], ETS-4 and ETS-10 [12]. Some studies focused on the correlation between the degree of ion-exchange and structural and/or textural characteristics [13–17], in the case of the binary exchange, i.e. replacement of one cation by another. These studies are motivated by the fact that the variation of these characteristics also affects the adsorptive and catalytic properties.

In our knowledge, there are not works concerning the influence of the ion-exchange on the structural and textural properties of zeolites, in the case of the ternary exchange, i.e. replacement of one cation by two others, despite evidence in the literature of an increased interest in the zeolites containing at least two polyvalent cations. The aim of the present study was to examine the effect of the ion-exchange on the crystallinity and the textural characteristics of NaX zeolite modified by Zn^{2+} and/or Cu^{2+} at different ratios of M^{2+}/Na^+ cations. The texture was investigated by the nitrogen adsorption. The results obtained are discussed through the estimation of the degree of crystallinity and the assessment of the microporosity using various methods including BET equation, t -plot, Dubinin–Radushkevich method, RI criterion [18]. The evaluation of these various parameters made it possible to establish a comparison between $Cu(x)X$, $Zn(x)X$ and $CuZn(x)X$; x being the percentage of ion-exchange.

2. Experimental part

2.1. Materials and procedure

The NaX zeolite ($Si/Al = 1.21$, unit cell formula $Na_{87}(AlO_2)_{87}(SiO_2)_{105}nH_2O$) was supplied by CECA Co. The samples were prepared by ion-exchange in aqueous salt solutions at room temperature for 24 h. Four different samples of $CuZn(x)X$ zeolites were prepared by mixing, for each, 2 g of NaX with 100 ml of solution of copper and zinc nitrates at different concentrations. Copper exchanged zeolites ($Cu(x)X$) and zinc exchanged zeolites ($Zn(x)X$) were obtained by ion-exchange of NaX with 5×10^{-3} M

aqueous solutions of respective nitrate ($n = 1$). The procedure was repeated n times for the samples having a higher degree of exchange. The samples were filtered and washed until free of nitrate and dried overnight at 353 K. The percentage of exchange, x , was determined by inductively Coupled Plasma Spectrometer Emission Analysis (ICP-AES) (Perkin–Elmer, Elan 6000). This technique also showed that each sample is characterised by Si/Al ratio equals to 1.21, which means that the framework composition remained unaltered during the cation exchange process. A sample $M(x)X$ indicates a zeolite derived from the X sample and exchanged with Cu^{2+} and/or Zn^{2+} ions. The number, x , in the sample name indicates the percentage of ion-exchange (e.g. $CuZn(64)X$ means 64% of Na^+ ions are replaced with Cu^{2+} and Zn^{2+} cations). The operating conditions are summarised in Table 1.

2.2. Characterization

The crystallographic structure of the parent and the modified samples was investigated by an INEL CPS 120 diffractometer (XRD). The crystallinity was estimated from the ratio of the sums of the heights of the prominent peaks, namely (1 1 1), (2 2 0), (3 3 1), (4 4 0), (5 3 3), (6 4 2), (6 6 0) and (5 5 5) of the exchanged sample and NaX. The maximum degree of crystallinity is taken equal to 100% and corresponds to NaX.

The crystallite size and morphology of all the samples were determined by scanning electronic microscope (JEOL, JSM-6360, Japan). The nitrogen adsorption isotherms were measured at 77 K via an ASAP 2010 instrument (Micromeritics, Norcross, GA, USA), using helium and nitrogen of 99.99% purity as supplied by Air Liquide. The samples were first outgassed at 573 K for at least 4 h under vacuum. The texture was investigated across the parameters such as the BET surface area, the RI criterion, the micropore volume and external surface area through the Lippens–de Boer and Dubinin–Radushkevich methods [19].

2.2.1. Calculation of the RI criterion [18]

The tangent at the inflection point of the isotherm is drawn, and its intercepts with the vertical axes at relatives

Table 1
Experimental conditions during the preparation of $Cu(x)X$, $Zn(x)X$ and $CuZn(x)X$

Zeolite	Initial concentration of $[Cu^{2+}]$ and/or $[Zn^{2+}]$ ($mol\ l^{-1}$)	Repetition of the exchange procedure (n)	Cu^{2+} and/or Zn^{2+} cations per unit cell
Zn(37)X	0.005	2	16.1
Zn(48)X	0.005	3	20.9
Zn(62)X	0.005	4	27
Cu(43)X	0.005	2	18.7
Cu(63)X	0.005	3	27.4
Cu(78)X	0.005	4	33.9
CuZn(11)X	$0.005[Cu^{2+}] + 0.005[Zn^{2+}]$	1	4.8
CuZn(28)X	$0.01[Cu^{2+}] + 0.01[Zn^{2+}]$	1	12.2
CuZn(50)X	$0.02[Cu^{2+}] + 0.02[Zn^{2+}]$	1	21.8
CuZn(64)X	$0.04[Cu^{2+}] + 0.04[Zn^{2+}]$	1	27.8

pressures $p/p_0 = 0$ and 1 are evaluated. If the ratio of these intercepts (referred to as RI) is lower than 2.2, the BET equation cannot represent the isotherm and microporosity is likely to be involved. For RI greater than 2.2, the BET equation generally represents fairly well the experimental isotherm, suggesting that microporosity is negligible or absent.

2.2.2. Method of Lippens and de Boer [20]

This method allows the measurement of the micropore volume and external surface area. It is based on the comparison of the shape of a given isotherm with that of a standard isotherm of a nonporous reference solid. It is founded on the concept of the statistical thickness (t) which is calculated, for nitrogen at 77 K, from the ratio $t = 3.54 V/V_m$, V_m being the monolayer capacity, determined from the BET plots.

For a microporous solid, the t -plot, i.e. the curve of the amount adsorbed plotted against t , presents the form of curve. The slope of the linear branch of this curve gives the external surface area, $S_{\text{ext},t}$, whereas the intercept on the y -axis of the extrapolated linear part leads to the micropore volume, $W_{0,t}$.

2.2.3. Method of Dubinin–Radushkevich (DR) [21]

This method is based on a process of volume filling of the micropores and is expressed by the relation:

$$\ln V = \ln V_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (1)$$

where V and V_0 are the nitrogen adsorption volume at pressure p and saturated vapour pressure p_0 , respectively, β is an affinity coefficient, E_0 is the characteristic adsorption heat and T is the liquid nitrogen temperature ($T = 77$ K).

According to Eq. (1), the DR plot of $\ln V$ against $\ln^2 \left(\frac{p_0}{p} \right)$ should be a straight line having an intercept equal to V_0 which converted to a liquid volume may be taken as equal to the micropore volume, $W_{0,\text{DR}}$. From βE_0 , the isosteric adsorption heat at coverage θ of $1/e$, $q_{\text{st}}^{\theta=1/e}$, can be obtained by the equation [22]:

$$q_{\text{st}}^{\theta=1/e} = \beta E_0 + \Delta H_L \quad (2)$$

where ΔH_L is the liquefaction enthalpy of nitrogen ($\Delta H_L = 5.58 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 77 K).

3. Results and discussion

The evolution of crystallinity as a function of the degree of exchange is presented in Fig. 1. As the latter increases the crystallinity decreases. The loss of crystallinity remains weak for $\text{Zn}(x)\text{X}$. The X-ray diffraction analysis showed some changes on peak intensities of $\text{Zn}(x)\text{X}$, probably caused by the procedure of ion-exchange. This reduction is more significant for the $\text{Cu}(x)\text{X}$ samples. The curve relating to $\text{CuZn}(x)\text{X}$ tends towards that of $\text{Cu}(x)\text{X}$. This would

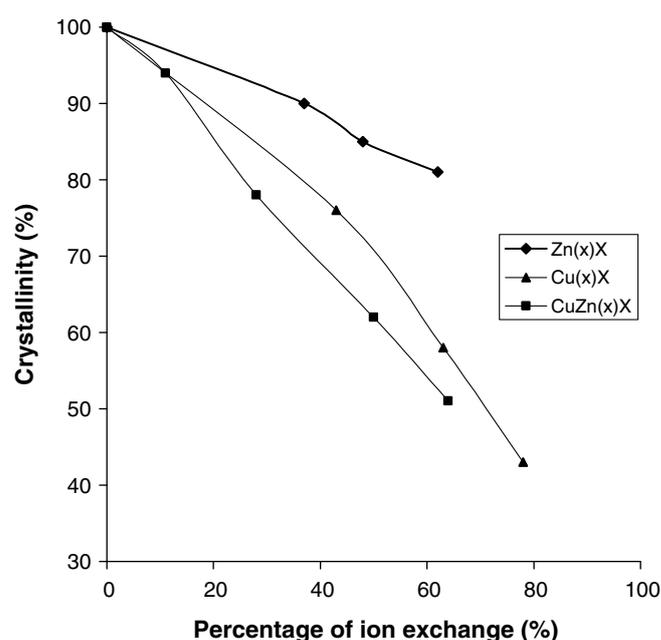


Fig. 1. Evolution of crystallinity versus percentage of ion-exchange.

confirm the sensitivity of the crystalline structure with respect to the introduction of Cu^{2+} cations. Increased number of Cu^{2+} in the zeolitic cavities would thus cause some distortions in the pores and intracrystalline voids due to strong interaction with lattice oxygens.

The $\text{CuZn}(x)\text{X}$ curve is below those of $\text{Cu}(x)\text{X}$ and $\text{Zn}(x)\text{X}$. This evolution indicates the presence of a synergistic effect tending to amplifying the loss of crystallinity, when Cu^{2+} and Zn^{2+} cations compete for the occupancy of sites distributed within zeolitic cavities. Cations are known to occupy three main sites within the cages: sites I in hexagonal prisms, sites I' in the sodalite cage near the hexagonal prisms, sites II in the centre of the six-membered rings of the supercage, sites II' in the sodalite cage near a six-membered ring and sites III at the entrance of the supercage [1].

The scanning-electron micrographs of NaX and of four samples of $\text{CuZn}(x)\text{X}$ zeolites are shown in Fig. 2. For all the samples, i.e. also $\text{Cu}(x)\text{X}$ and $\text{Zn}(x)\text{X}$ (images not shown), the particulate and morphological properties were found to be unchanged, namely regular shape crystals of 1–2 μm size. Thus, the replacement of Na^+ by Cu^{2+} and/or Zn^{2+} does not affect the morphological properties of X zeolites.

The nitrogen adsorption isotherms, for each of the cation exchanged forms listed in Table 1, are shown in Fig. 3. The observation of the curves reveals that the adsorption isotherms are of type I in the Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT) classification [19] indicating primarily a volume filling of micropores. The filling of micropores is completed for approximately $p/p_0 = 0.3$. Beyond, adsorption is carried out outside micropores. For a majority of the samples, the adsorbed quantity between $p/p_0 = 0.3$ and 0.95 is relatively small, around

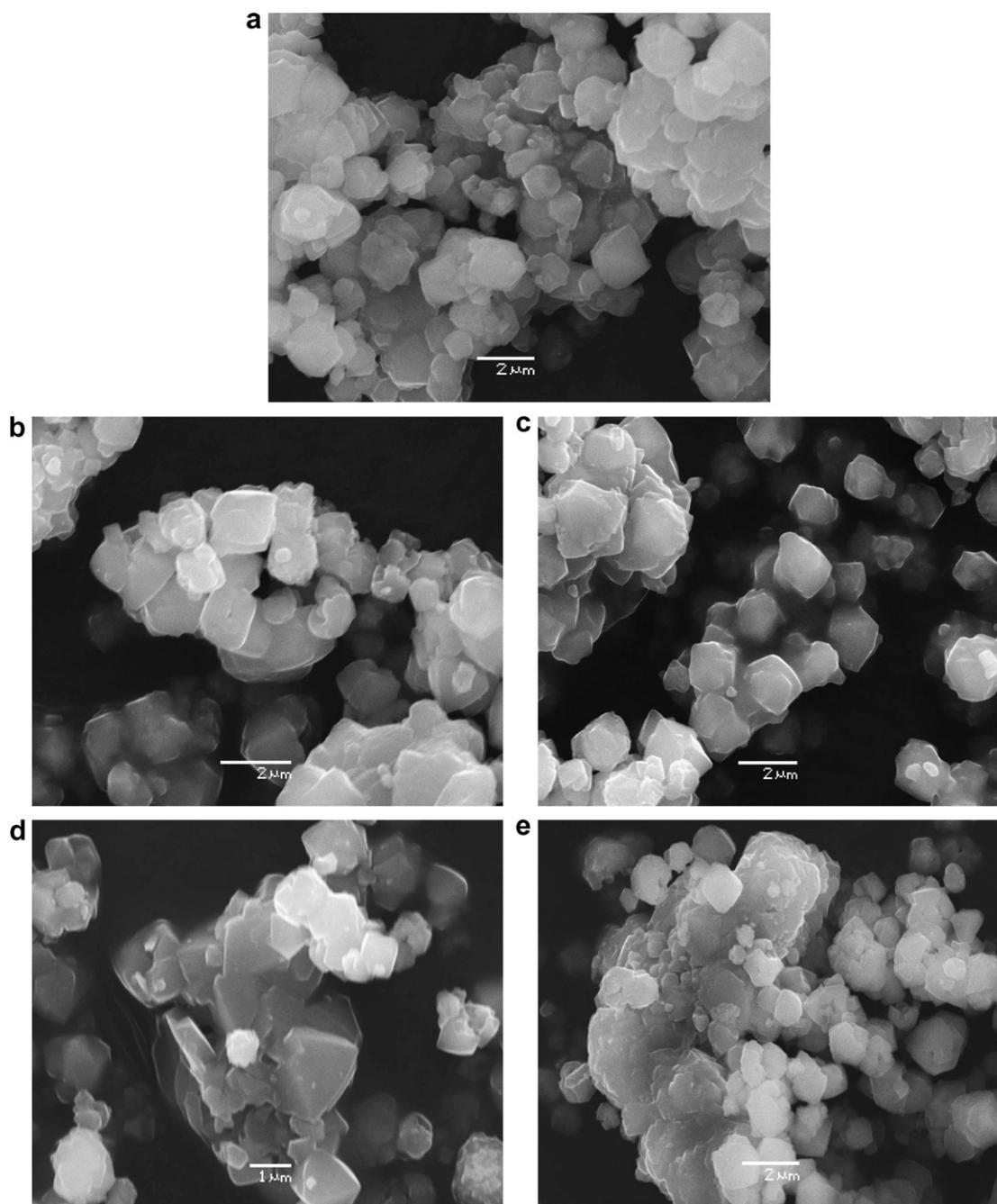


Fig. 2. SEM images of (a) NaX, (b) CuZn(11)X, (c) CuZn(28)X, (d) CuZn(50)X and (e) CuZn(64)X.

10%, compared to that adsorbed within the micropores (Table 2). Knowing that the latter are saturated from the lowest relative pressures, the difference in adsorbed quantity, between $p/p_0 = 0.3$ and 0.95, could be ascribed to adsorption on the external surface of zeolitic crystallites.

For CuZn(64)X and Cu(78)X, the adsorption capacity outside the micropores is much more significant, namely 24.7% and 38.5%, respectively. These high percentages are due to the increase in the external surface of these solids, consequence of their relative degradation. The causes of this phenomenon will be discussed later.

The RI values for the nitrogen adsorption are presented in Table 2. The values vary between 1.01 and 1.75 suggest-

ing that the mesoporosity is negligible or absent whatever the considered sample. For CuZn(64)X and Cu(78)X, RI is somewhat higher: 1.48 and 1.75, respectively. Amari et al. [13] reported that RI changes either when the external surface or the microporous volume varies.

Bearing in mind that cations act as adsorption centres, their distribution among non-framework sites determines their adsorptive behaviour. From Table 2, it is seen a decrease in the N_2 uptake with increasing number of M^{2+} ions. Firstly, the free diameter of six-membered oxygen windows controlling access to the sodalite cages and hexagonal prisms is 0.26 nm while the kinetic diameter of the nitrogen molecule is 0.364 nm; consequently N_2 is only

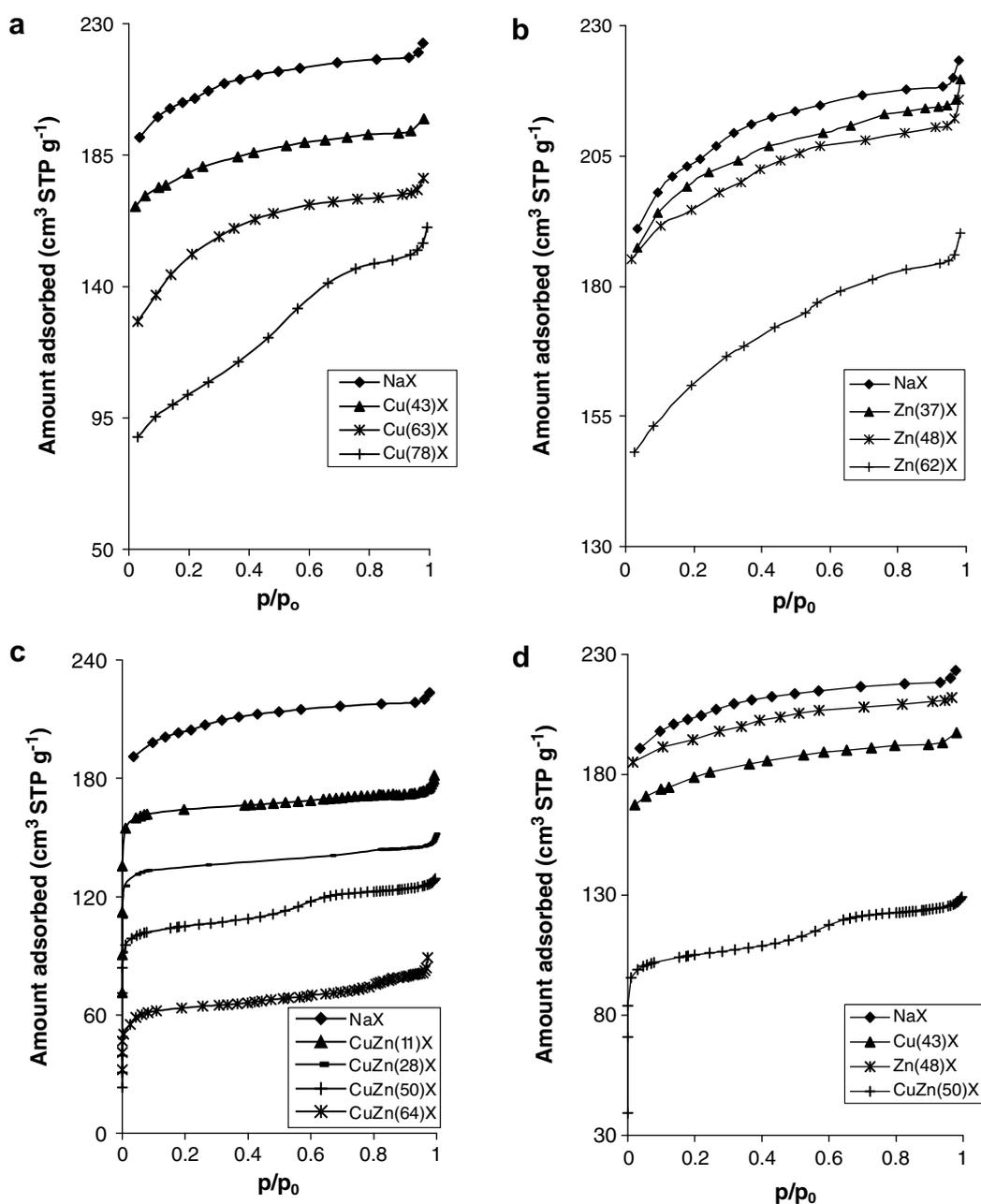


Fig. 3. Isotherms of N_2 adsorption on (a) Cu(x)X, (b) Zn(x)X, (c) CuZn(x)X, (d) comparison between binary and ternary exchanges.

adsorbed in the supercages. Secondly, N_2 is a cation-specific adsorbate [23]. From these considerations, the decrease in the N_2 uptake capacity with the degree of Na^+ replacement by Zn^{2+} and/or Cu^{2+} cations could be thus ascribed to a decrease in cationic density within supercages. In other words, cations Cu^{2+} and Zn^{2+} preferentially occupy inaccessible sites, localised within the sodalite units (I', II') and hexagonal prisms (I). Kim et al. [24] have also reported a preferential filling of inaccessible sites by Ce^{3+} and La^{3+} ions inserted into NaX zeolite. Consequently, the capacity of the nitrogen adsorption by the exchanged zeolites can be only less significant, compared to that of the parent zeolite. This is also due to the decrease in the

number of extraframework cations, while two monovalent sodium ions are replaced with one divalent ion. The same phenomenon was observed, in the case of the CO_2 adsorption on Zn(x)X and Cu(x)X [25], C_3H_6 on Cu(x)X [26] and N_2 on Cr(x)X, Ni(x)X and CrNi(x)X [27].

A graphic comparison between Cu(43)X, Zn(48)X and CuZn(50)X (Fig. 3(d) shows that the curve of CuZn(50)X is clearly below those of Cu(43)X and Zn(48)X. This is also supported by the decrease in the crystallinity percentage with the introduction of both Cu^{2+} and Zn^{2+} . This can be explained in terms of structural deformation at higher levels of exchange. Adsorbate molecules can interact with the zeolite surface through lattice oxygen atoms, accessible

Table 2
N₂ adsorption characteristics of different zeolites studied

Zeolite	Adsorbed amount ($Q_{0.3}$) at $p/p_0^a = 0.3$ (cm ³ STP g ⁻¹)	Adsorbed amount ($Q_{0.95}$) at $p/p_0^a = 0.95$ (cm ³ STP g ⁻¹)	Adsorption outside micropores $[(Q_{0.95} - Q_{0.3})/Q_{0.3}] \times 100$ (%)	RI	$q_{st}^{\theta=1/e}$ (kJ mol ⁻¹)
NaX	208.7	219.4	5.2	1.06	16.9
Zn(37)X	203.3	215.0	5.7	1.09	17.5
Zn(48)X	198.8	211.1	6.2	1.05	17.3
Zn(62)X	166.6	184.9	11.0	1.19	18.6
Cu(43)X	182.6	194.4	8.7	1.11	17.3
Cu(63)X	157.0	172.6	9.9	1.07	14.2
Cu(78)X	109.6	151.8	38.5	1.75	10.9
CuZn(11)X	165.4	173.1	4.7	1.01	17.1
CuZn(28)X	136.3	145.4	6.6	1.08	17.7
CuZn(50)X	106.8	125.1	17.2	1.12	16.5
CuZn(64)X	64.7	80.7	24.7	1.48	13.2

^a p_0 : saturated vapour pressure of nitrogen at 77 K.

extraframework cations, and Al and Si atoms. Knowing that Al and Si atoms present at the centre of tetrahedra are not directly exposed to the adsorbate molecules, the principal interactions of the latter with the zeolite surface are with lattice oxygen atoms and extraframework cations [28]. The deformation would thus consist of a change of the supercage geometry which would influence the adsorption characteristics.

In order to evaluate the strength of adsorbate/adsorbent interactions, the isosteric adsorption heats were calculated and presented in Table 2. For NaX, the value of $q_{st}^{\theta=1/e}$ obtained is 16.9 kJ mol⁻¹. The enthalpy of nitrogen adsorption on NaX reported in the literature is around 20 kJ mol⁻¹ [29,30]. Our value is not underestimated because theirs was given at zero coverage ($\theta = 0$) which is generally higher than that found at $\theta = 1/e$. Transition metal complexes are reported to interact with N₂ through end-on coordination (M–N≡N) [31]. The adsorption of nitrogen on the cobalt-exchanged zeolite X with different cobalt content was investigated [32]. The stronger interactions of the nitrogen molecules were explained in terms of the π -complexation between nitrogen molecules and extraframework cobalt cations of the zeolites. By Microcalorimetry measurements, the adsorption of nitrogen by divalent (Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) ion-exchanged X-faujasites was interpreted through a combination of both electrostatic and polarization contributions [30]. By DRIFT spectroscopy, it has been reported that the nitrogen adsorption by NaLSX and LiLSX zeolites, a FAU-framework with Si/Al = 1, leads to polarization of N₂ molecules, which results from their adsorption on Na⁺ or Li⁺ cations [23].

As the degree of exchange increases the heat of adsorption decreases for Cu(x)X–N₂ systems. This evolution has also been reported in the case of the CO₂ adsorption on Cu(x)X [33]. The continuous decrease in isosteric heat with the introduction of Cu²⁺ could be ascribed to a progressive weakening of electrostatic fields present within zeolitic cavities. The comparison is justified by the fact that both N₂ and CO₂ molecules possess a large quadrupolar moment.

From these considerations, the strength of adsorbate/adsorbent interactions cannot be explained in terms of

the π -complexation between nitrogen molecules and extraframework copper and/or zinc cations, because the $q_{st}^{\theta=1/e}$ values are not very high. The involved mechanism could be due to a combination of both electrostatic and polarization contributions, which result from the nitrogen adsorption on Na⁺, Cu²⁺ and/or Zn²⁺ cations.

The structural regularity of zeolite lattices and the existence of well-defined cavities within which the adsorbate molecules are lodged suggest that it should be possible to use various isotherm equations. However, the simplest isotherm equation describing localized adsorbed molecules on sites which are independent of each other and are energetically equivalent, is that of Langmuir, expressed as

$$n = n_m \frac{kp}{1 + kp} \quad (3)$$

where n is the amount of adsorbate, n_m that adsorbed at saturation, and k a coefficient depending on the temperature. Linear plots are obtained in coordinates $n/p = f(n)$, if this equation is verified. The parameters of linearization are summarized in Table 3. The accuracy of the fit of a model with the experimental data is given by the determination coefficient and the average relative error.

The average relative error, Erm, is determined by the relation

$$\text{Erm}(\%) = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|n_{\text{exp}} - n_{\text{cal}}|}{n_{\text{exp}}} \quad (4)$$

where n_{exp} is the experimental amount of adsorbate, n_{cal} that calculated with the model, and N_{exp} the number of experimental data.

As seen from Table 3, the Langmuir equation provides a very satisfactory description of N₂ adsorption on NaX, Cu(x)X, Zn(x)X and CuZn(x)X zeolites. Good agreement between the experimental isotherms and the Langmuir model was also found, in the case of the N₂–CrNi(x)X systems [27] and N₂–Ce(x)X [14]. Sebastian et al. [32] also found a close agreement between the experimental and Langmuir theoretical isotherms for the N₂–Co(x)X systems.

Table 3
Linearization parameters of the Langmuir model and textural properties of different zeolites studied

Zeolite	Linearization parameters Langmuir model		BET surface area, S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Micropore volume, $W_{0,\text{DR}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Micropore volume, $W_{0,\text{t}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	External surface area, S_{ext} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
	Determination coefficient	Average relative error (%)				
NaX	0.9996	2.2	556	0.315	0.327	2.3
Zn(37)X	0.9995	3.0	531	0.310	0.324	2.1
Zn(48)X	0.9993	3.2	501	0.307	0.316	2.5
Zn(62)X	0.9982	4.7	484	0.261	0.275	3.9
Cu(43)X	0.9994	5.1	525	0.270	0.289	1.9
Cu(63)X	0.9991	5.7	474	0.241	0.256	2.8
Cu(78)X	0.9863	12.2	343	0.160	0.168	6.6
CuZn(11)X	0.9986	5.7	547	0.251	0.257	2.8
CuZn(28)X	0.9988	7.0	515	0.206	0.217	1.8
CuZn(50)X	0.9966	7.5	485	0.158	0.183	3.4
CuZn(64)X	0.9956	8.0	362	0.109	0.125	4.5

The micropore volumes, $W_{0,\text{DR}}$, were determined by N_2 adsorption using the Dubinin–Radushkevich (DR) equation. To determine the external surface areas, S_{ext} , the isotherms were analysed by the t -plot through the Lippens and de Boer method which also makes it possible to obtain the volume of micropores, $W_{0,\text{t}}$. The specific surface areas of the samples were estimated by the BET equation. All derived data are listed in Table 3.

The value of $W_{0,\text{DR}}$ found for NaX, $0.315 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, is in good agreement with that reported by Maurin et al. [30], namely $0.304 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, whereas values of 0.27 and $0.350 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ were reported by Du and Wu [34] and Joshi et al. [35], respectively. Beutekamp and Harting [36] reported a micropore volume of $0.21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ for 13X zeolite but for specific area, S_{BET} , equal to $383 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ while the S_{BET} value of our NaX zeolite, supplied by CECA Co, is $556 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

The values of micropore volume, $W_{0,\text{DR}}$, for all the samples, are slightly lower than that of $W_{0,\text{t}}$ (Table 3). This feature is probably due to the low values of the external surface area obtained in this study. Remy and Poncelet [37] suggested that the DR equation overestimated $W_{0,\text{DR}}$, with respect to $W_{0,\text{t}}$, when a solid presents an important external surface. Our value of S_{ext} for NaX, $2.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, is close to that found by Ginoux [38], namely $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and by Amari et al. for NaA, i.e. $3.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [13].

It is interesting to note that the external surface areas of CuZn(64)X and Cu(78)X are respectively twice and three times larger than that of NaX, although the decrease in micropore volume is moderate for Cu(78)X and much larger for CuZn(64)X. An unexpected result is the noncorrelation between crystal damage and the external surface area.

The evolution of micropore volume of Zn(x)X, Cu(x)X and CuZn(x)X with the cation exchange level, obtained from the Lippens–de Boer method is illustrated in Fig. 4. The values of micropore volume slightly decreases for Zn(x)X, the main cause being the decrease in cationic density within supercages and a preferential filling of inaccessible sites within the sodalite cage (sites I' and II') and/or the hexagonal prism (sites I), when two monovalent sodium

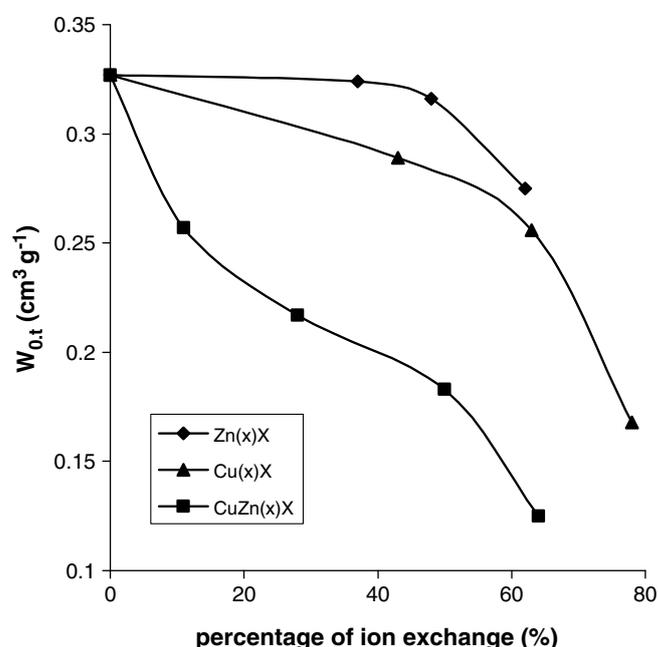


Fig. 4. Evolution of micropore volume, $W_{0,\text{t}}$, versus percentage of ion-exchange.

ions are replaced with one Zn^{2+} ion, as above mentioned. For Cu(x)X, $W_{0,\text{t}}$ markedly decreases, in particular at high degree of exchange, so that the depopulation of the cationic sites distributed within the supercages cannot be invoked. CuZn(x)X exhibits a sharp decrease in $W_{0,\text{t}}$, indicating a clear textural damage with the introduction of Cu^{2+} and Zn^{2+} cations in the zeolitic framework of X zeolites. On the other hand, the curve relating to CuZn(x)X tends towards that of Cu(x)X. This would confirm the sensitivity of the crystalline structure with respect to the introduction of Cu^{2+} cations. Concerning the crystal damage induced in zeolite X by cation exchange, our results globally confirm previous observations: Cu^{2+} severely distorts or destroys the crystals at high exchange levels [39]. An original result is the distortion of the zeolitic framework of X zeolites at middle exchange degree, when Cu^{2+} competes with another

divalent cation, such as Zn^{2+} , for the occupancy of sites distributed within zeolitic cavities. In other words, the ternary exchange accentuates the crystalline degradation of X zeolites.

Stojakovic and Vasovic [40] attribute this deterioration to the strong affinity exerted by Cu^{2+} ions on oxygens constituting the zeolitic lattice. This effect leads to the distortion of six oxygens surrounding Cu^{2+} cations located in the sites of compensation of negative charges. From spectroscopic data, it has been shown that Cu^{2+} inserted into a zeolite forms Cu–O–Cu bridges upon dehydration [41]. Such an inactive species presents in the zeolitic crystal would lead to weak adsorptive centre–adsorbate interactions, as found from the determination of the $q_{\text{st}}^{\theta=1/e}$ values. According to Datka et al. [42], the interaction of alkenes or CO with Cu^+ cations, introduced in NaX zeolite via ion-exchange, resulted in withdrawing of the cations from oxygen rings and a weakening of the interaction of Cu^+ with framework oxygens.

4. Conclusions

Replacement of Na^+ by Cu^{2+} and/or Zn^{2+} in X-type zeolites, profoundly affects the crystallinity and the textural properties. The X-ray diffraction analysis showed some changes on peak intensities of $\text{Zn}(x)\text{X}$, probably caused by the procedure of ion-exchange. The loss of crystallinity remains weak for $\text{Zn}(x)\text{X}$, while the reduction is more significant for the $\text{Cu}(x)\text{X}$ samples. From SEM data, the particulate and morphological properties were found to be unchanged for all the samples, namely regular shape crystals of 1–2 μm size. The nitrogen adsorption isotherms primarily indicate a volume filling of micropores and no significant presence of mesopores, because whatever the sample the RI criterion values were found to be much lower than 2.2. The values of micropore volume slightly decreases for $\text{Zn}(x)\text{X}$, whereas for $\text{Cu}(x)\text{X}$, W_0 markedly decreases, in particular at high degree of exchange.

A comparison between the binary and ternary exchanges shows that the curves of $\text{CuZn}(x)\text{X}$ are clearly below those of $\text{Zn}(x)\text{X}$ and $\text{Cu}(x)\text{X}$, whatever the examined parameter. On the other hand, the curves relating to $\text{CuZn}(x)\text{X}$ tend towards those of $\text{Cu}(x)\text{X}$. This would again confirm the sensitivity of the crystalline structure of $\text{CuZn}(x)\text{X}$ with respect to the introduction of Cu^{2+} cations. An original result is the distortion of the zeolitic framework of X zeolites at middle exchange degree, when Cu^{2+} competes with another divalent cation, such as Zn^{2+} , for the occupancy of sites distributed within zeolitic cavities. In other words, the ternary exchange accentuates the crystalline degradation of X zeolites. An unexpected result also is the noncorrelation between crystal damage and the external surface area.

References

[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] A.P. Carvalho, M. Brotas de Carvalho, J. Pires, *Zeolites* 19 (1997) 382.
- [4] R.A. Rakoczy, Y. Traa, *Micropor. Mesopor. Mater.* 60 (2003) 69.
- [5] R.M. Mohamed, H.M. Aly, M.F. El-Shahat, I.A. Ibrahim, *Micropor. Mesopor. Mater.* 79 (2005) 7.
- [6] J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, J.M. Rodriguez, *Micropor. Mesopor. Mater.* 75 (2004) 41.
- [7] B. Adnadjević, J. Vukićević, Z. Filipović-Rojka, V. Marković, *Zeolites* 10 (1990) 699.
- [8] U.D. Joshi, P.N. Joshi, S.S. Tamhankar, V.V. Joshi, C.V. Rode, V.P. Shiralkar, *Appl. Catal. A: Gen.* 239 (2003) 209.
- [9] A. Martucci, A. Alberti, M. Guzman-Castillo, F. Di Renzo, F. Fajula, *Micropor. Mesopor. Mater.* 63 (2003) 33.
- [10] J. Sun, G. Zhu, Y. Chen, J.L. Wang, Y. Peng, H. Li, S. Qiu, *Micropor. Mesopor. Mater.* 102 (2007) 242.
- [11] B.O. Hincapie, L.J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, S.L. Suib, *Micropor. Mesopor. Mater.* 67 (2004) 19.
- [12] D. Vuono, P. De Luca, J.B. Nagy, A. Nastro, *Micropor. Mesopor. Mater.* 109 (2008) 118.
- [13] D. Amari, J.L. Ginoux, L. Bonnetain, *Zeolites* 14 (1994) 58.
- [14] A. Jayaraman, R.T. Yang, S.H. Cho, T.S.G. Bhat, V.N. Choudary, *Adsorption* 8 (2002) 271.
- [15] K. Sato, Y. Nishimura, N. Matsubayashi, M. Imamura, H. Shimada, *Micropor. Mesopor. Mater.* 59 (2003) 133.
- [16] I. Salla, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J.E. Sueiras, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5359.
- [17] A. Khelifa, L. Benchehida, Z. Derriche, *J. Colloid Interf. Sci.* 278 (2004) 9.
- [18] J.L. Ginoux, L. Bonnetain, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 62, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [19] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [20] B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catal.* 4 (1965) 319.
- [21] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, *Proc. Akad. Sci. USSR* 55 (1947) 331.
- [22] K. Kaneko, *Langmuir* 3 (1987) 357.
- [23] V.B. Kazansky, M. Bülow, E. Tichomirova, *Adsorption* 7 (2001) 291.
- [24] J.G. Kim, T. Kompany, R. Ryoo, T. Ito, J. Fraissard, *Zeolites* 14 (1994) 427.
- [25] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, in: A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrine (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Vol. 135, Elsevier, Amsterdam, 2001, p. 225.
- [26] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, *Appl. Catal. A: Gen.* 178 (1999) 61.
- [27] A. Khelifa, L. Benchehida, Z. Benmaamar, Z. Derriche, *Ann. Chim. Sci. Matér.* 31 (2006) 11.
- [28] E.C. De Lara, Y.J. Delaval, *Chem. Soc. Faraday Trans. 2* (74) (1978) 790.
- [29] J.A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte, A.L. Myers, *Langmuir* 12 (1996) 5888.
- [30] G. Maurin, P.L. Llewellyn, Th. Poyet, B. Kuchta, *Micropor. Mesopor. Mater.* 79 (2005) 53.
- [31] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds-Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley-Interscience, New York, 1997.
- [32] J. Sebastian, S.A. Peter, R.V. Jasra, *Langmuir* 21 (2005) 11220.
- [33] A. Khelifa, Z. Derriche, A. Bengueddach, *Micropor. Mesopor. Mater.* 32 (1999) 199.
- [34] X. Du, E. Wu, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1692.
- [35] P.N. Joshi, U.D. Joshi, T.H. Kim, K.I. Kim, V.P. Shiralkar, *Adsorption* 7 (2001) 279.
- [36] S. Beuterkamp, P. Harting, *Adsorption* 8 (2002) 255.
- [37] M.J. Remy, G. Poncelet, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 773.
- [38] J.L. Ginoux, Thesis, Grenoble, 1983.

- [39] D. Amari, J.M. Lopez Cuesta, N.P. Nguyen, R. Jerrentrup, J.L. Ginoux, J. Thermal Anal. 38 (1992) 1005.
- [40] D.R. Stojakovic, D.D. Vasovic, J. Serb. Chem. Soc. 52 (1987) 705.
- [41] C. Naccache, Y. Bentaarit, in: F. Ramoa Ribeiro et al. (Eds.), Zeolites: Science and Technology, Nato Asi Ser. E, 1984, pp. 373.
- [42] J. Datka, E. Kukulska-Zajac, P. Kozyra, J. Mol. Struct. 794 (2006) 261.