

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT de l'Université de Bourgogne

Mention Sciences, spécialité Chimie Physique

Apport et limitation de la spectroscopie infrarouge à la compréhension du phénomène de physisorption sur les zéolithes de topologie MFI

BALLANDRAS Anthony

Soutenue le 21 Juillet 2011

Membres du jury

N. Floquet, Directeur de Recherche CNRS, Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
D. Cavagnat, Directeur de Recherche CNRS, Université de Bordeaux	Rapporteur
L. Manceron, Directeur de Recherche CNRS, Université Paris VI	Examineur
B. Domenichini, Professeur, Université de Bourgogne	Examineur
M. Rotger, Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de thèse
G. Weber, Chargé de Recherche au CNRS, Université de Bourgogne	Co-directeur de thèse

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT de l'Université de Bourgogne

Mention Sciences, spécialité Chimie Physique

Apport et limitation de la spectroscopie infrarouge à la compréhension du phénomène de physisorption sur les zéolithes de topologie MFI

BALLANDRAS Anthony

Soutenu le 21 Juillet 2011

Membres du jury

N. Floquet, Directeur de Recherche CNRS, Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
D. Cavagnat, Directeur de Recherche CNRS, Université de Bordeaux	Rapporteur
L. Manceron, Directeur de Recherche CNRS, Université Paris VI	Examineur
B. Domenichini, Professeur, Université de Bourgogne	Examineur
M. Rotger, Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de thèse
G. Weber, Chargé de Recherche au CNRS, Université de Bourgogne	Co-directeur de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier G. Bertrand de m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Je souhaite également remercier les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail de thèse et pour l'intérêt qu'ils y ont porté : Laurent Manceron, Nicole Floquet, Dominique Cavagnat et Bruno Domenichini.

Je tiens à témoigner ma plus profonde reconnaissance à Maud Rotger et Guy Weber mes directeurs de thèse avec qui j'ai passé quatre excellentes années. Maud, bien que nos chemins se soient éloignés, je vous remercie pour la gentillesse dont vous avez fait preuve durant toutes ces années. Je n'oublierai pas non plus que tout a commencé grâce à vous il y a maintenant cinq ans en M1. Guy, quant à vous, je ne regrette pas les nombreuses heures que nous avons passés à discuter des expériences les plus judicieuses à effectuer. A la vue des résultats obtenus, le jeu en valait la chandelle.

Je tiens également à remercier les membres de l'équipe SMA grâce à qui j'ai commencé le travail de recherche : Vincent Boudon, Michel Loëte et Natalia Zvereva-Loëte. Votre aide et vos remarques pertinentes sur mon travail m'ont été précieuses. Mes sincères remerciements à Jean-Pierre Bellat qui m'a accueilli au sein de l'équipe ASP. Au départ je ne devais investir les lieux que pour quelques semaines, mais que voulez vous quand on se sent bien quelque part... Merci pour la confiance accordée tout au long de ce travail. Merci à Igor Bezverkhyy qui m'a énormément apporté et a toujours été de très bon conseil, à Jean-Marc Simon pour sa sympathie et sa bonne humeur toujours les bienvenues pendant une thèse. Un grand merci à Christian Paulin, pour son aide, sa disponibilité, sa gentillesse. Enfin, merci à Anne-Marie pour tout le soutien moral apporté.

Merci aussi à Thomas Karbowski pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues sur la silicalite-1 !!!

J'adresse également une pensée à toutes les personnes avec qui j'ai partagé le bureau : Fred, Aurélien, Andreï, Sophie, Madeline, Hanane, Imen, Frédéric, Jean-Noël, Kévin.

Je tiens à témoigner mon amitié aux personnes de l'ICB que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant ces quatre années : Vanessa, Ludivine, Cédric, Jérémy, Frédéric, Romain, Mathieu, Lionel, Magali, Maria-Rosa, Romain, Omar, Olivier, Jérôme, Vincent, Magali, Virginie,

Caroline, Céline, Bruno, Florian, Sandy, Claire, Anh Quang, Lin, Fabien, Céline, Benoit, Laure, Farid, Issam, Stéphanie, Jean-Claude, Olivier, Emmanuel, Stéphane, Claude, Brice, Aurélien, Christophe, Thomas.

Un grand merci à toute ma famille pour tout ce qu'elle m'a apporté. C'est grâce à vous si j'ai pu en arriver là. Merci pour votre soutien depuis 27 ans maintenant, pour les sacrifices que vous avez dû faire. Je vous en serais toujours reconnaissant. J'ai été très heureux et touché de vous voir présent le jour de ma soutenance. J'espère que vous avez autant que moi apprécié ce jour particulier. Merci également à toi Florent d'être venu, ça m'a fait énormément plaisir.

A Jonathan et Sonia qui ont partagé en grande partie le voyage doctorat avec moi, je tiens à te dire au combien ça m'a fait plaisir de vous connaître. Merci pour les moments passés au labo, comme en dehors, je garderai de très bons souvenirs de cette période. Bonne chance pour l'avenir. Je croise les doigts pour vous.

Table des matières

Introduction	1
<i>Première partie Etude bibliographique.....</i>	7
Chapitre 1 Adsorption d'un gaz sur un solide	9
1.1 Le phénomène d'adsorption.....	9
1.1.1 Historique	9
1.1.2 Principe général de l'adsorption	9
1.2 Aspect énergétique.....	10
1.2.1 Interactions adsorbant/adsorbat.....	10
1.2.2 Interactions adsorbat/adsorbat (Φ_{SP})	11
1.3 Aspect thermodynamique.....	11
1.3.1 Définition du système thermodynamique.....	11
1.3.2 Isothermes d'adsorption	12
Chapitre 2 Les zéolithes de topologie MFI	15
2.1 Généralités sur les zéolithes	15
2.2 Synthèse.....	16
2.3 Morphologie et porosité	17
2.3.1 Construction de la maille élémentaire.....	17
2.3.2 Système microporeux.....	18
2.4 Caractéristiques structurales.....	18
2.4.1 Zéolithes brutes de synthèse.....	20
2.4.2 Zéolithes calcinées	21
Chapitre 3 Etat de l'art sur la compréhension du processus d'adsorption d'un gaz par une zéolithe MFI. Origine des isothermes à sous-marche(s)	29
3.1 Généralités.....	29
3.2 Adsorption à basse température ($T= 77$ K) de molécules de petite taille par rapport à l'ouverture des pores.....	29
3.2.1 Isothermes à deux sous-marches (N_2 , CO).....	30
3.2.2 Isothermes à une sous-marche (Ar, Kr).....	31
3.2.3 Isothermes de type I (Xe).....	32
3.3 Adsorption à haute température ($T > 250$ K) de molécules de grande taille par rapport à l'ouverture des pores.....	32
3.3.1 Cas des alcanes linéaires et ramifiés (C_nH_{2n+2})	32
3.3.2 Cas des hydrocarbures cycliques et des composés aromatiques.....	33

3.3.3 Cas des composés éthyléniques.....	42
Chapitre 4 La spectroscopie infrarouge appliquée à la caractérisation des zéolithes et de leur interaction avec un gaz	57
4.1 Généralités sur la spectroscopie infrarouge	57
4.2 Caractérisation des zéolithes.....	59
4.2.1 Structure.....	59
4.2.2 Groupements de surface et défauts	61
4.3 Etude de l'interaction d'une zéolithe avec un gaz	61
4.3.1 Caractérisation des sites acides/basiques du matériau.....	61
4.3.2 Cas de la physisorption des gaz.....	63
<i>Deuxième partie Aspect expérimental.....</i>	77
Chapitre 5 Techniques expérimentales	79
5.1 Thermogravimétrie de type McBain.....	79
5.1.1 Méthodologie.....	80
5.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	81
5.2.1 Premier dispositif expérimental	81
5.2.2 Second dispositif expérimental	85
5.3 Microscopie électronique à balayage.....	89
5.4 Adsorption d'azote.....	90
5.5 Diffraction des rayons X (DRX).....	90
Chapitre 6 Propriétés des fluides adsorbables et des adsorbants étudiés.....	93
6.1 Caractérisation des fluides adsorbables.....	93
6.1.1 Propriétés générales	93
6.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	95
6.2 Caractérisation des adsorbants.....	102
6.2.1 Propriétés générales	102
6.2.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	107
<i>Troisième partie Résultats expérimentaux.....</i>	115
Chapitre 7 Etude thermodynamique à l'équilibre de l'adsorption de diverses molécules sur des zéolithes de topologie MFI.....	117
7.1 Isothermes d'adsorption de l'éthylène	117
7.2 Isothermes d'adsorption de l'hexafluorure de soufre.....	122
7.3 Isothermes d'adsorption du trichloroéthylène	122
7.4 Isothermes d'adsorption du tétrachloroéthylène.....	124
Chapitre 8 Etude par spectroscopie infrarouge de l'interaction de diverses molécules sur une série de zéolithes de topologie MFI.....	129
8.1 Apport de la nouvelle chambre d'analyse pour l'acquisition des données spectroscopiques	129

8.1.1 Exploration des remplissages plus élevés.....	129
8.1.2 Amélioration de la procédure d'activation.....	131
8.1.3 Amélioration de la tenue au vide.....	132
8.2 Evolution des spectres de la phase adsorbée et de la zéolithe au cours du processus d'adsorption.....	132
8.2.2 Cas des molécules qui interagissent avec la zéolithe en donnant une isotherme à sous-marche.....	151
8.3 Evolution des spectres de la phase adsorbée et de la zéolithe au cours du processus de désorption.....	161
8.4 Influence du rapport Si/Al de la zéolithe sur les propriétés d'adsorption du trichloroéthylène.....	163
8.4.1 Evolution de la bande ν_1 (ν_{CH}).....	163
8.4.2 Evolution de la bande ν_2 (ν_{CC}).....	165
8.4.3 Evolution de la bande ν_4 (ν_{CCl}).....	168
8.4.4 Evolution de la bande ν_5 (ν_{CCl}).....	170
8.4.5 Evolution du spectre des zéolithes.....	173
8.5 Bandes additionnelles induites par le couple adsorbant/adsorbat.....	178
Synthèse finale.....	181
Publications et communications.....	193

Introduction

Les travaux présentés dans ce mémoire se rapportent à la mise au point d'une nouvelle chambre d'analyse afin de pouvoir étudier l'interaction d'un gaz avec un solide par spectroscopie infrarouge *in situ*. Ce dispositif a plus particulièrement été testé vis-à-vis de l'adsorption de différents gaz purs sur une zéolithe de topologie MFI. Cette thématique de recherche s'intègre dans une problématique plus générale développée au sein de l'équipe « Adsorption sur Solides Poreux » depuis 1994, et qui concerne la compréhension des isothermes à sous marche(s) susceptibles d'être observées au cours de l'interaction, à température ambiante, d'une zéolithe modèle de topologie MFI avec certains hydrocarbures aromatiques, notamment avec les dérivés éthyléniques. Une telle sous marche est toujours observée au remplissage de 4 moléc.maille⁻¹. Ceci est observé lors de l'adsorption, par exemple, du tétrachloroéthylène, du benzène ou encore du p-xylène qui présentent une symétrie élevée, une structure rigide et un diamètre moléculaire du même ordre de grandeur que l'ouverture des canaux de la zéolithe. En revanche, dans le cas de l'adsorption de molécules qui présentent toujours une symétrie élevée mais un diamètre plus petit que celui de l'ouverture des canaux (cas de l'éthylène), ou, dans le cas de l'adsorption de molécules de taille équivalente à l'ouverture des canaux mais de symétrie inférieure (cas du trichloroéthylène), les isothermes sont de type I, allure « standard » des isothermes d'adsorption sur un échantillon microporeux. Dans le cas de l'adsorption du tétraméthyléthylène, molécule qui présente des caractéristiques géométriques intermédiaires entre celle de l'éthylène et du tétrachloroéthylène, l'isotherme ne présente plus une sous marche mais un point d'inflexion au remplissage de 4 moléc.maille⁻¹.

Chronologiquement, le mécanisme d'interaction d'un fluide avec une zéolithe MFI a tout d'abord été exploré d'un point de vue macroscopique, par des études thermodynamiques effectuées dans le cadre des thèses de Fabienne Bouvier (1998) [1], Valérie François (2001) [2] puis Véronique Bernardet (2005) [3]. Les grandeurs thermodynamiques à l'équilibre que sont la quantité de matière adsorbée, l'enthalpie molaire d'adsorption, l'entropie molaire d'adsorption ou encore l'entropie molaire de la phase adsorbée, ont alors été déterminées expérimentalement par thermogravimétrie, à partir du tracé de réseaux d'isothermes, voire d'isobares, d'adsorption-désorption, et par microcalorimétrie différentielle, à partir des courbes de chaleur d'adsorption en fonction du remplissage. Aux remplissages auxquels sont observées des sous marches sur les isothermes d'adsorption sont associées systématiquement des discontinuités sur les courbes de variation d'enthalpie et

d'entropie, au même remplissage. Cependant ces grandeurs macroscopiques ne permettent pas d'accéder à des informations à l'échelle moléculaire, essentielles pour la compréhension du processus d'adsorption.

C'est pourquoi une approche microscopique du processus d'adsorption a été effectuée par la suite en mettant en œuvre des techniques expérimentales d'analyse *in situ*, parmi lesquelles la diffraction des rayons X (thèse V. François [2]), la spectroscopie infrarouge (thèse Stéphane Maure (2000) [4]), et, dans le cadre d'une collaboration avec Nicole Floquet du Centre Interdisciplinaire en Nanosciences de Marseille (CINaM, UPR3118), la diffraction des neutrons [5].

Les études par diffraction des rayons X et par diffraction des neutrons ont permis de mettre en évidence la flexibilité de la charpente zéolithique et de caractériser en particulier, dans le cas des échantillons les plus siliciques, un changement de structure monoclinique/orthorhombique qui se produit à un remplissage qui dépend de la nature de la molécule adsorbée. Par exemple, dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène ce changement a lieu à 4 moléc.maille⁻¹ alors que dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène, il s'opère à 6 moléc.maille⁻¹. Ce changement de structure s'accompagne de plus d'un changement de symétrie de l'adsorbant dans la structure orthorhombique à remplissage plus élevé de la zéolithe. Pour ces deux chlorures éthyléniques, aucune transition de phase de la phase adsorbée n'a été mise en évidence par diffraction des neutrons. Deux mécanismes distincts d'adsorption par sites ont été proposés pour rendre compte de l'adsorption du tétrachloroéthylène et du trichloroéthylène. Dans le cas de l'adsorption du dérivé tétrahalogéné (isotherme à sous marche), les quatre premières molécules s'adsorbent aux intersections des canaux, puis, les suivantes, indifféremment dans les canaux droits et sinusoïdaux. En revanche, dans le cas de l'adsorption du dérivé trihalogéné (isotherme de type I), les molécules s'adsorbent indifféremment sur les trois types de sites. A titre de comparaison, des calculs de simulation par la dynamique moléculaire, effectués dans le cas de l'adsorption de l'éthylène, ont montré que les molécules n'avaient pas de sites préférentiels d'adsorption dans tout le domaine de remplissage de la zéolithe.

Sur la base de ces informations structurales, ont été mises en œuvre des études par spectroscopie infrarouge *in situ* réalisées par S. Maure [4]. Dans ce cadre a été conçue une première chambre d'analyse susceptible de répondre aux exigences imposées par la technique. Le défi était de montrer la performance et la pertinence de l'outil, et de savoir dans quelle mesure cette technique pouvait fournir des informations sur le mécanisme d'adsorption. La spectroscopie infrarouge a permis de suivre l'évolution de la phase adsorbée dans un large domaine de remplissage et de mettre en évidence un effet de « confinement »

des molécules. Cet effet se traduit par un déplacement de l'ordre de quelques cm^{-1} seulement, des bandes de vibration de la phase adsorbée par rapport à celles de la phase gazeuse. Les courbes de variation de l'aire de ces bandes d'absorption en fonction de la charge font apparaître, là encore, des particularités au remplissage critique de $4 \text{ moléc. maille}^{-1}$ dans le cas de l'adsorption de molécules donnant des isothermes à sous marche (ou à point d'inflexion). En revanche, le suivi de l'évolution des bandes fondamentales de structure de la zéolithe n'a pas permis de mettre en évidence, à cette époque, des particularités susceptibles de rendre compte des changements de structure, voire de symétrie, au cours du remplissage de l'adsorbant. L'analyse des spectres a montré, outre la présence des bandes caractéristiques de l'adsorbant et de la phase adsorbée, la présence d'une bande émergente. Cette bande qui apparaît aux environs de 1715 cm^{-1} a été considérée par V. Bernardet [3] comme caractéristique de l'adsorbant et représentative du processus d'adsorption dans la mesure où son profil dépendait de la nature de l'espèce adsorbée. Ainsi, dans le cas de l'adsorption de molécules de diamètre inférieur à l'ouverture des pores (cas de l'éthylène ou du dichlorométhane) cette bande naissante apparaît comme une bande simple, symétrique et étroite, alors que dans le cas de l'adsorption de molécules de diamètre équivalent à l'ouverture des pores (cas du trichloroéthylène, du tétrachloroéthylène ou du p-xylène), elle se présente sous la forme d'un multiplet. Dans le cas du tétraméthyléthylène, molécule de taille intermédiaire, la bande émergente conserve un profil de bande simple mais sa largeur à mi hauteur est de l'ordre de grandeur de celle du multiplet. Sur la base des mécanismes établis par diffraction des neutrons, et, à partir de l'analyse de l'évolution de cette bande en fonction du remplissage et de la nature de la phase adsorbée, ont été formulées des hypothèses pour identifier les contributions respectives liées à la surface externe et à la microporosité de la zéolithe. Sur la base de ces résultats obtenus à partir des différentes techniques expérimentales mises en œuvre, il a été suggéré en 2006, que l'existence de sous marche(s) dans les isothermes d'adsorption n'était pas la conséquence d'une transition de phase de l'espèce adsorbée, ni d'un changement de structure monoclinique/orthorhombique de l'adsorbant, mais d'une adsorption par site liée à la symétrie et à la taille de la molécule adsorbée qui est confinée dans un matériau flexible.

L'apport original de la spectroscopie infrarouge à ce travail est toutefois entachée d'imprécisions liées aux limites expérimentales du dispositif, comme par exemple l'absence de garantie d'analyser toujours la même quantité de matière tout au long d'une expérience, ou encore, la difficulté d'explorer, d'une part, le domaine des remplissages élevés pour caractériser l'état de la phase adsorbée, et, d'autre part, le domaine des bas nombres d'onde caractéristique des bandes fondamentales de structure de la zéolithe. Il est donc apparu nécessaire de concevoir une nouvelle chambre d'analyse, plus performante, afin de pouvoir

« gommer » toute ou partie de ces imperfections. La question s'est également posée de savoir si la bande émergente localisée à 1715 cm^{-1} était une spécificité de l'échantillon de zéolithe considéré, à savoir une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al égal à 500, ou alors une signature récurrente des zéolithes MFI, indépendante de la nature et du rapport Si/Al.

C'est dans cet état d'esprit et pour répondre aux interrogations soulevées par les différents travaux réalisés dans l'équipe ASP qu'a été engagé ce travail de thèse.

La première partie de ce travail propose une rétrospective bibliographique axée autour de quatre chapitres. Dans le chapitre 1 sont rappelés le principe et la thermodynamique des processus de physisorption d'un gaz sur un solide. Le deuxième chapitre se rapporte à l'étude des zéolithes de topologie MFI, leur porosité et leurs caractéristiques structurales. Le chapitre 3 propose un état de l'art de la littérature sur les propriétés d'adsorption des zéolithes MFI vis-à-vis des molécules organiques de diamètre comparable à l'ouverture des pores. Le quatrième chapitre est dédié à la technique de spectroscopie infrarouge appliquée à la caractérisation des zéolithes et de leur interaction avec un gaz.

La deuxième partie de ce mémoire est consacrée à l'aspect expérimental de ce travail. Le Chapitre 5 rend compte des différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude, ainsi que la méthodologie mise en oeuvre pour chaque expérience. Le sixième chapitre se rapporte à la caractérisation physico-chimique des espèces adsorbables et des adsorbants utilisés dans ce travail.

La troisième partie de ce mémoire s'intéresse à la caractérisation du processus d'adsorption en considérant, d'une part, une zéolithe MFI modèle (silicalite-1) en interaction avec différentes molécules sondes (éthylène, hexafluorure de soufre, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène, p-xylène), et, d'autre part, une molécule sonde spécifique (trichloroéthylène) en interaction avec différentes zéolithes de topologie MFI de rapport Si/Al compris entre 26,5 et l'infini. Le Chapitre 7 expose les résultats obtenus à partir de l'étude thermodynamique à l'équilibre des différents systèmes adsorbant/adsorbat étudiés. Le huitième chapitre présente les spectres infrarouges de la phase adsorbée et de la zéolithe pour les différents couples adsorbant/adsorbat considérés.

La quatrième et dernière partie vient en conclusion de ce mémoire. L'analyse et la synthèse des résultats obtenus au cours de ce travail y seront présentées, ainsi que les questions demeurées en suspens et les projets susceptibles d'y répondre.

1. F. Bouvier, "Isothermes à sous-marches. Cas de l'adsorption du trichloroéthène et du tétrachloroéthène sur une zéolithe de topologie MFI à 25°C," Université de Bourgogne (1998).
2. V. Francois, "Caractérisation physico-chimique des solides poreux modèles de type zéolithe MFI et silice mésoporeuse MCM-41. Approche thermodynamique et structurale du processus d'adsorption vis-à-vis des chlorures éthyléniques," Université de Bourgogne (2001).
3. V. Bernardet, "Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI," Université de Bourgogne (2005).
4. S. Maure, "Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de solvants halogénés gazeux sur des zéolithes de type ZSM-5. Cas du tétrachloroéthène et du trichloroéthène.," Université de Bourgogne (2000).
5. N. Floquet, J. P. Coulomb, G. Weber, O. Bertrand, et J. P. Bellat, "Structural signatures of type IV isotherm steps: Sorption of trichloroethene, tetrachloroethene, and benzene in silicalite-I," *J. Phys. Chem. B* **107**, 685-693 (2003).

Première partie

Etude bibliographique

Chapitre 1

Adsorption d'un gaz sur un solide

1.1 Le phénomène d'adsorption

1.1.1 Historique

Bien que connu depuis l'antiquité, le phénomène d'adsorption a été mis en évidence en 1777 par Fontana [1] qui observa qu'un charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable de stocker de grandes quantités de gaz. Les premières études systématiques du phénomène furent engagées en 1814 par les travaux de Saussure [2] qui a montré que tout gaz pouvait être stocké dans des matériaux poreux (charbon, liège ...) et que le processus d'adsorption s'accompagnait d'une variation de température. Il émit également l'hypothèse que la capacité de stockage du solide dépendait de la surface spécifique de l'échantillon. En 1843, Mitscherlich [3] mis en valeur le rôle des pores et introduisit ainsi la notion de volume poreux, qui, avec la surface spécifique, sont des facteurs qui jouent un rôle déterminant dans le processus d'adsorption. Mais ce n'est qu'en 1881 que le terme "adsorption" fut utilisé pour la première fois par Kayser [4] pour rendre compte de la « fixation » des molécules d'un gaz ou d'un liquide (espèce adsorbable) à la surface d'un solide (adsorbant).

1.1.2 Principe général de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène exothermique qui met en jeu deux types d'interaction que sont les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées). Suivant la nature et l'intensité des forces de liaisons mises en jeu, on distingue l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption) [5, 6].

L'adsorption chimique s'effectue par la formation de liaisons chimiques (covalentes ou ioniques) entre l'adsorbat et l'adsorbant et met en jeu des énergies de l'ordre de 100 à 400 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La chimisorption est spécifique : la formation de liaisons chimiques a lieu entre une molécule d'adsorbat et un site spécifique de la surface. Ce processus est irréversible.

L'adsorption physique s'effectue sans formation de liaisons chimiques. Les interactions entre les molécules et le solide sont de nature purement physique (de type Van der Waals) et les énergies mises en jeu sont plus faibles que celles observées dans le cas de la chimisorption

(<100 kJ.mol.⁻¹). Ce phénomène est celui qui se produit le plus couramment dans les procédés de séparation par adsorption. Il est renversable et peut être multicouche.

1.2 Aspect énergétique

Les interactions mises en jeu dans le processus de physisorption peuvent être subdivisées en deux catégories : les interactions adsorbant/adsorbat et les interactions adsorbat/adsorbat.

1.2.1 Interactions adsorbant/adsorbat

Elles sont de deux sortes :

- les interactions non-spécifiques ou universelles

Elles sont présentes quel que soit le couple adsorbant/adsorbat étudié. L'énergie globale des interactions non spécifiques est la somme de trois composantes :

- L'énergie de dispersion de London (Φ_D) [7, 8].

La fluctuation très rapide des électrons au sein des atomes de l'adsorbant et de l'adsorbat induit la formation de moments dipolaires qui interagissent entre eux.

- L'énergie de répulsion à courte distance (Φ_R).

La force résultante découle du principe d'exclusion de PAULI et empêche les nuages électroniques des atomes i de l'adsorbant et j de l'adsorbant de s'interpénétrer lorsqu'ils se rapprochent. Cet effet répulsif s'oppose à l'effet attractif de dispersion de London. La résultante de ces deux forces conduit au potentiel de LENNARD-JONES [9, 10]. Il traduit la variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance r_{ij} entre les atomes i de l'adsorbant et j de l'adsorbant.

- L'énergie de polarisation (Φ_P) [11].

Si l'adsorbant est polaire, il donne lieu à un champ électrique qui induit un dipôle dans les molécules de gaz.

- les interactions spécifiques

Elles dépendent du couple adsorbant/adsorbat étudié et sont liées à la répartition des charges partielles positives ou négatives dans l'adsorbant et/ou dans l'adsorbé. Elles sont principalement d'origine électrostatique et sont liées à deux contributions :

- Le dipôle permanent ($\Phi_{F\mu}$).

Le champ électrique induit par un solide polaire a pour conséquence des interactions de polarisation. Il peut également induire des interactions supplémentaires quand les molécules de gaz possèdent un dipôle permanent μ .

- Le moment quadripolaire (Φ_{FQ}) [12].

Cette contribution n'existe que si les molécules adsorbées présentent un moment quadripolaire Q (CO, CO₂, N₂, ...).

1.2.2 Interactions adsorbant/adsorbant (Φ_{SP})

Les interactions entre les molécules augmentent de manière significative avec le remplissage. Contrairement aux interactions adsorbant/adsorbant, les interactions adsorbant/adsorbant sont de nature purement spécifique.

Trois composantes sont prises en compte dans de telles interactions :

- une contribution associée aux forces attractives de type van der Waals,
- une contribution associée aux forces de répulsion,
- une contribution coulombienne d'origine électrostatique.

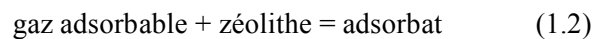
En conclusion, l'énergie totale d'interaction, $\Phi(r)$, d'une molécule située à une distance "r" de la surface d'un solide, rend compte de la somme des contributions dues aux interactions adsorbant/adsorbant et adsorbant/adsorbant (Equation 1.1) :

$$\begin{array}{l} \text{Interactions} \longrightarrow \text{adsorbant/adsorbant} \mid \text{adsorbant/adsorbant} \\ \Phi(r) = \Phi_D + \Phi_R + \Phi_P + \Phi_{F\mu} + \Phi_{FQ} + \Phi_{SP} \quad (1.1) \\ \text{Contributions} \longrightarrow \text{non spécifiques} \mid \text{spécifiques} \end{array}$$

1.3 Aspect thermodynamique

1.3.1 Définition du système thermodynamique

Les travaux présentés dans ce mémoire abordent la thématique générale de la compréhension des interactions entre un solide poreux et un gaz. Le système thermodynamique est constitué par une zéolithe (l'adsorbant), un gaz (l'espèce adsorbable) et le fluide adsorbé (l'adsorbant). Les paramètres intensifs de ce système sont la pression du gaz (P), la température (T) et la pression d'étalement (π). D'un point de vue thermodynamique, tout se passe comme si la zéolithe était une solution, le solvant étant la structure zéolithique et le soluté l'adsorbant. L'équilibre thermodynamique résultant de l'adsorption d'un gaz sur un solide est donc le suivant :



La variance V de cet équilibre est calculée à partir de la relation suivante :

$$V = N - R + \Pi - \Phi \quad (1.3)$$

où,

N : nombre de constituants indépendants = 3 (gaz adsorbable, zéolithe, adsorbant)

R : nombre de relations indépendantes = 1 (un équilibre thermodynamique)

Π : nombre de grandeurs intensives autres que la composition = 3 (température T , pression P , pression d'étalement π)

Φ : nombre de phases = 3 (la phase gazeuse, l'adsorbant et la phase adsorbée)

Ainsi $V = 2$, le système est divariant. Il suffit de fixer deux paramètres intensifs pour connaître le troisième. Cette étude thermodynamique peut-être réalisée à partir de trois types de tracés :

- des isothermes : elles reportent la quantité de matière adsorbée n en fonction de la pression P à température constante T , $n = f(P)_T$,
- des isobares : elles représentent la quantité de matière adsorbée n en fonction de la température de l'adsorbant T à pression constante, $n = f(T)_P$,
- des isostères : elles expriment la pression du gaz en fonction de la température à quantité de matière adsorbée constante n , $P = f(T)_n$,

1.3.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption/désorption fournissent des informations sur l'affinité d'adsorption à basse pression et la capacité d'adsorption à pression élevée (interactions adsorbant/adsorbé et adsorbé/adsorbé). Elles fournissent des informations sur la nature du matériau (solide poreux ou non, volume poreux, taille des pores...). Elles sont répertoriées en fonction de leur forme en six catégories selon la classification IUPAC [13] (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Figure 1.1) :

- Les isothermes de type I sont caractéristiques d'une adsorption sur des matériaux microporeux (diamètre des pores inférieurs à 2 nm). A basse pression, la partie concave de la courbe rend compte d'interactions adsorbant/adsorbé fortes. La quantité maximale adsorbée dépend du volume microporeux disponible.
- Les isothermes de type II et III sont représentatives de l'adsorption sur des solides non poreux ou macroporeux (diamètre des pores supérieurs à 50 nm). Elles sont caractérisées par une adsorption monocouche / multicouche illimitée à saturation. Dans le cas de l'isotherme de type II, le point d'inflexion de l'isotherme à basse pression relative correspond au remplissage de la monocouche. L'isotherme de type III (peu répandue) caractérise des interactions faibles entre l'adsorbant et l'adsorbé.
- Les isothermes de type IV rendent compte de l'adsorption sur des solides mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm). A saturation, le processus d'adsorption est limité. Elles présentent une boucle d'hystérèse, associée à un phénomène de condensation capillaire de l'adsorbé dans les mésopores. Dans le domaine des basses pressions, l'allure des isothermes de type IV se rapproche de celle des isothermes de type II.
- Les isothermes de type V sont assez peu communes, elles sont représentatives de

l'adsorption sur certains solides poreux. Dans le domaine des basses pressions, l'allure des isothermes de type V se rapproche de celle des isothermes de type III avec des interactions faibles entre l'adsorbant et l'adsorbat.

- Les isothermes de type VI sont caractéristiques d'une adsorption multicouche par paliers sur une surface uniforme non-poreuse. La hauteur des différents paliers représente la capacité de chacune des couches adsorbées.

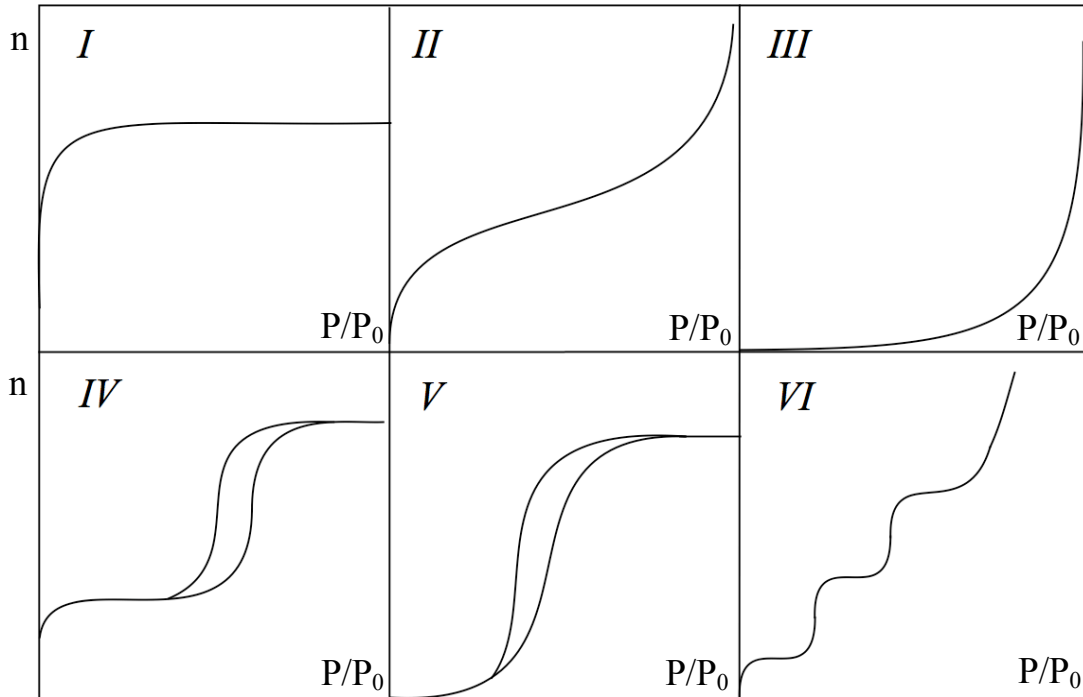


Figure 1.1 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [13].

1. S. T. Gregg et K. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2e éd. (Academic Press, 1982).
2. N. T. de Saussure., *Gilbert's Ann. der Physik* **47**, 113 (1814).
3. E. Mitscherlich, *Pogg. Ann.* **59**, 94 (1843).
4. H. Kayser, *Wied. Ann. Der. Phys.* **14**, 451 (1881).
5. R. M. Barrer, "Specificity in physical sorption", *J. Colloid Interf. Sci.* **21**, 415-434 (1966).
6. A. V. Kiselev, "Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces", *Disc. Far. Soc.* **40**, 205-218 (1965).
7. R. Eisenschitz et F. London, "Über das verhältnis der van der waalsschen kräfte zu den homöopolaren bindungskräften", *Z. Phys.* **60**, 491-527 (1930).
8. F. London, "Zur theorie und systematik der molekularkräfte", *Z. Phys.* **63**, 245-279 (1930).
9. R. Ahlrichs, "Convergence properties of the intermolecular force series (1/R-expansion)", *Theor. Chim. Acta* **41**, 7-15 (1976).
10. H. C. Longuet-Higgins, "The electronic states of composite systems", *Proc. R. Soc. A* **235**, 537-543 (1956).
11. J. H. de Boer, "Adsorption phenomena", dans *Advances in Catalysis* (Academic Press, 1956), Vol. 8, p. 18-161.
12. L. E. Drain et J. A. Morrison, "Thermodynamic properties of nitrogen and oxygen adsorbed on rutile", *Trans. Faraday Soc.* **49**, 654-673 (1953).
13. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, et T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)", *Pure and Appl. Chem.* **57**, 603-619 (1985).

Chapitre 2

Les zéolithes de topologie MFI

2.1 Généralités sur les zéolithes

En 1756, le minéraliste Suédois Axel Frederik Cronstedt a fait la découverte de la stilbite minérale. Il observa que lorsque ce matériau était chauffé, il dégageait de la vapeur d'eau. De ce fait, il désigna ce minéral par le terme "zéolithe" qui provient de deux mots grecs, zeo : bouillir et lithos : pierre. Désormais, ce terme désigne tous les aluminosilicates hydratés de formule générale :



où M est un cation compensateur de charges. La structure des zéolithes est basée sur un agencement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 reliés entre eux par la mise en commun d'un atome d'oxygène (Figure 2.1). T désigne un atome d'aluminium ou un atome de silicium. Dans certains cas, le silicium peut être substitué par d'autres éléments tels que le bore [1], le titane [2, 3], le gallium [4] ou le fer [5] afin de modifier la réactivité du matériau. L'assemblage de ces tétraèdres dans les trois dimensions de l'espace génère une microporosité qui confère à ce type de matériau des propriétés intéressantes dans le domaine de l'adsorption.

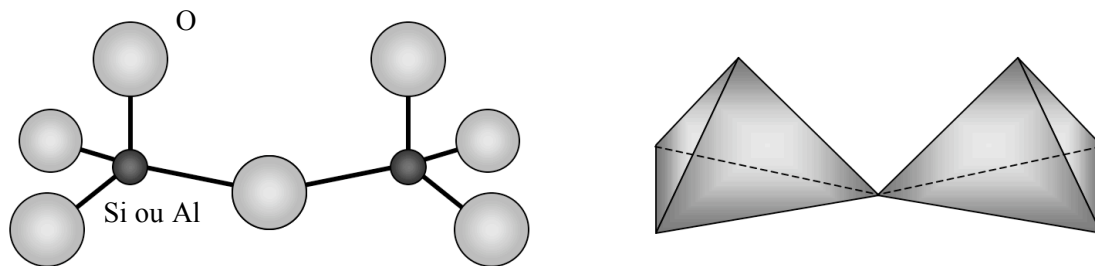


Figure 2.1 : Assemblage des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 .

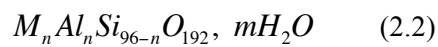
Les charges négatives induites dans le réseau par la présence des groupements AlO_4 sont compensées par des cations compensateurs de charges M, qui assurent l'électroneutralité de la charpente zéolithique. Les cations compensateurs sont souvent des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Des essais de synthèse de zéolithes ont été envisagés dès 1862 mais ce n'est qu'à partir de 1956 [6] qu'ont pu être préparées les premières zéolithes synthétiques. Actuellement, la

famille des zéolithes regroupe près de 200 aluminosilicates naturels ou de synthèse, chacun présentant une structure poreuse qui lui est propre [7]. Les zéolithes de type Faujasite (X ou Y), Béta et MFI sont les trois matériaux les plus fréquemment utilisés dans les procédés industriels dans le domaine de l'adsorption, de la purification et du tamisage moléculaire ainsi que dans les procédés de séparation. Cependant, les applications les plus importantes restent dans le domaine de la catalyse [8, 9].

Les adsorbants considérés dans ce travail sont des zéolithes ZSM-5 (acronyme de Zeolite Socony Mobil type 5) de topologie MFI [10]. Synthétisées pour la première fois en 1964 [11], elles sont thermiquement stables jusqu'à 1273 K, organophiles (en raison des liaisons SiO) et hydrophobes (en raison de leur faible teneur en cations compensateurs de charges).

Les zéolithes de topologie MFI sont décrites par la formule suivante :



Elles présentent une teneur en aluminium peu élevée ($0 \leq n \leq 27$). Par conséquent, elles contiennent peu de cations compensateurs de charges et peu de molécules d'eau. La forme totalement silicique est appelée la silicalite-1 [12].

2.2 Synthèse

Les zéolithes MFI sont généralement préparées par cristallisation en autoclave d'un gel constitué d'eau, de silice, voire d'alumine, dans des conditions de pH élevé (entre 10 et 13) et en présence d'un agent structurant organique $[N(C_3H_7)_4^+, X^-]$ où X^- est un ion fluorure ou bromure et $N(C_3H_7)_4^+$ est l'ion tétrapropylammonium aussi appelé TPA⁺ [11]. La teneur en agent structurant est de l'ordre de 3,4 à 4 moléc.maille⁻¹. La valeur maximale est observée pour des zéolithes totalement siliciques [13]. Cette synthèse s'opère généralement dans un domaine de température compris entre 353 et 523 K, la cristallisation pouvant varier de quelques heures à quelques jours. Le mécanisme de nucléation et de croissance des cristaux dépend de nombreux facteurs tels que la quantité de réactifs utilisée, le rapport Si/Al du mélange réactionnel, la nature des sources de silice et d'alumine, les conditions de pH de la solution, la durée et la température de cristallisation ainsi que le mode d'agitation du mélange [14-16]. Le matériau ainsi obtenu est dit « brut de synthèse ». L'agent structurant occupe la porosité du matériau. Cette dernière ne pourra être révélée que par une décomposition de l'ion tétrapropylammonium qui s'effectue par un traitement thermique de la zéolithe sous air ou sous un flux d'azote dans un domaine de température compris entre 593 et 873 K.

Cependant, ce mode de préparation présente l'inconvénient d'engendrer des fissures au sein du matériau lors de l'étape de calcination [17]. Ainsi, des méthodes de préparation sans agent structurant ont été envisagées. Ces synthèses s'effectuent dans des conditions plus

strictes [18, 19] avec une teneur molaire en Na_2O comprise entre 4,5 et 6,0 et un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 40 et 80. En dehors de ces limites, les préparations réalisées conduisent la plupart du temps à des formes partiellement cristallisées, ou alors les cristaux de ZSM-5 obtenus cohabitent avec d'autres phases telles que le quartz et la mordenite.

2.3 Morphologie et porosité

Les zéolithes de topologie MFI se composent de cristallites de formes et de dimensions variables, selon les conditions de synthèse utilisées [20, 21]. Aucune morphologie type n'existe, bien que celle dite « en cercueil » soit la plus souvent mentionnée dans la littérature. L'estimation de la valeur de la surface spécifique est généralement déduite à partir de l'exploitation des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K à l'aide de différents modèles, le plus utilisé étant celui de Brunauer, Emmett et Teller [22]. La valeur de la surface externe est quant à elle généralement estimée à partir de l'analyse des courbes-t [20, 23].

2.3.1 Construction de la maille élémentaire

Des unités de construction secondaire, notées SBU (Secondary Building Units) servent de motifs de référence pour classer et décrire les diverses structures des zéolithes. Dans cette représentation, seuls sont pris en compte les centres des tétraèdres de silicium et d'aluminium. L'unité de construction secondaire des zéolithes MFI est basée sur l'agencement de six tétraèdres de type SBU 5-1 [10, 24] (Figure 2.2.a). Les groupements SBU 5-1 s'associent pour former des unités structurales de type pentasil (Figure 2.2.b). L'agencement de ces unités structurales forme des chaînes (Figure 2.2.c) qui, arrangées entre elles, génèrent un réseau de couches de tétraèdres (Figure 2.2.d) [10].

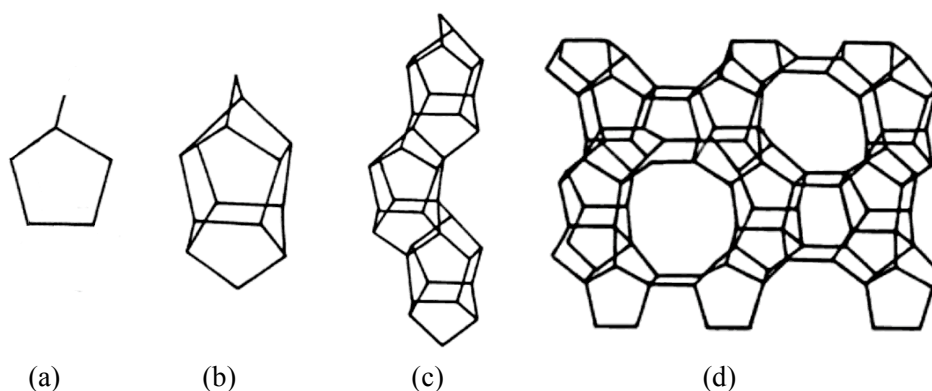


Figure 2.2 : Eléments constitutifs de la structure d'une zéolithe MFI : (a) unité de construction secondaire de type 5-1, (b) assemblage des unités de construction secondaires en groupement pentasil, (c) en chaîne et (d) en couches de tétraèdres.

2.3.2 Système microporeux

L'arrangement spatial de ces réseaux de couches génère au sein du matériau une microporosité (Figure 2.3). Elle est composée de canaux droits parallèles à l'axe [010] interconnectés entre-eux par des canaux sinusoïdaux orientés selon l'axe [100]. Dans le cas de la zéolithe ZSM-5, les canaux droits et sinusoïdaux ont une ouverture elliptique respectivement de l'ordre de $0,53 \times 0,56 \text{ nm}^2$ et $0,51 \times 0,55 \text{ nm}^2$ [25]. En revanche pour la silicalite-1, les canaux sinusoïdaux deviennent quasiment cylindriques avec un diamètre d'ouverture de l'ordre de $0,53 \text{ nm}$. Les longueurs des canaux droits et sinusoïdaux, estimées à partir des données de Flanigen [12], sont respectivement de l'ordre de $3,96$ et $2,66 \text{ nm}$. Dans les zéolithes de type MFI trois sites géométriques d'adsorption distincts sont définis (Figure 2.3) :

- les sites I, dans les canaux sinusoïdaux, de l'ordre de $0,51 \times 0,55 \times 0,66 \text{ nm}^3$ [24, 26],
- les sites II, dans les canaux droits, de l'ordre de $0,54 \times 0,56 \times 0,45 \text{ nm}^3$,
- les sites III, aux intersections des canaux droits et sinusoïdaux, d'un diamètre de l'ordre de $0,9 \text{ nm}$.

Une maille de zéolithe MFI contient quatre sites I, quatre sites II et quatre sites III.

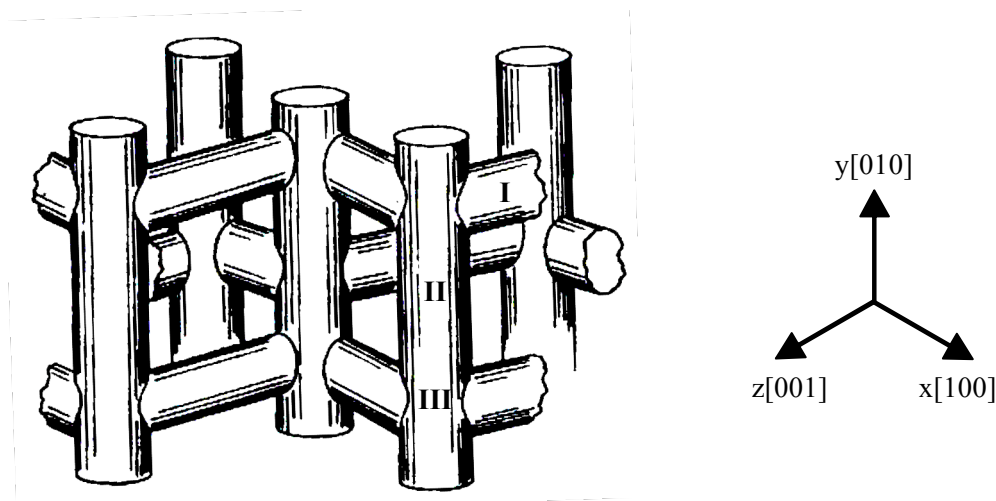


Figure 2.3 : Représentation de la microporosité de la zéolithe MFI avec les différents sites géométriques d'adsorption.

2.4 Caractéristiques structurales

Les tétraèdres TO_4 sont susceptibles de subir de légères distorsions et les couches de tétraèdres de petits déplacements. Ces propriétés rendent compte de la flexibilité de la structure des zéolithes MFI qui peut changer de symétrie, voire de système cristallin, en fonction du rapport Si/Al, de la température, de la nature de l'espèce adsorbable et de la quantité de matière adsorbée. A titre d'exemple, dans les conditions ambiantes de température

et de pression, les zéolithes de rapport Si/Al supérieur à 75 présentent une structure monoclinique.

Différentes variétés polymorphiques sont répertoriées dans la littérature (Tableau 2.1) :

○ la structure monoclinique (MONO) de symétrie $P2_1/n11$ [27] :

dans cette structure, les paramètres de maille sont définis comme suit : $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta \neq 90^\circ$. Le double anneau à dix atomes T à l'intérieur des couches (010) possède un centre d'inversion mais il n'existe aucun plan de symétrie entre les couches (010) successives (Figure 2.4).

○ la structure orthorhombique

dans cette structure, les paramètres de maille sont définis comme suit : $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Différentes symétries existent en fonction du remplissage et de la nature de la molécule adsorbée.

- symétrie $Pnma$ [27, 28] (ORTHO) :

dans cette symétrie, la zéolithe présente un centre d'inversion et un plan de réflexion entre les feuillets pentasils (Figure 2.4).

- symétrie $P2_12_12_1$ [29] (PARA) :

dans cette symétrie, la zéolithe ne possède plus de centre d'inversion ni de plan de réflexion. Elle a été observée, par exemple, dans le cas de l'adsorption du p-xylène.

- symétrie $Pn2_1a$ [30] :

cette symétrie, moins courante, est adoptée par la silicalite-1 lors de l'adsorption de p-nitroaniline.

Il est important de noter que ces deux dernières symétries n'existent que pour des couples adsorbé/adsorbant bien spécifiques et à des remplissages donnés.

Ces diverses variétés polymorphiques ne diffèrent que par la translation des couches de tétraèdres les unes par rapport aux autres et par conséquent par une faible variation des paramètres de maille (Tableau 2.1). A titre d'exemple, lors d'une transition MONO/ORTHO, la distance minimale des liaisons Si-O diminue et la valeur des angles Si-O-Si à l'intersection des plans pentasils (100) et (010) augmente [27]. Ces modifications entraînent un déplacement de 0,021 nm des atomes des feuillets pentasil (010) selon l'axe [001] et une variation d'angle d'environ 1° ($0,67^\circ$ d'après l'expérience et $1,02^\circ$ d'après le calcul) [31, 32]. La transition ORTHO/PARA s'effectue selon le même axe, avec un déplacement des atomes de 0,036 nm mais sans variation d'angle [29]. La transition MONO/PARA est décrite par le déplacement des plans (100) dans la direction [001] [31].

Tableau 2.1: Principaux éléments de symétrie et caractéristiques structurales de quelques variétés polymorphiques des zéolithes MFI.

Structure	Monoclinique	Orthorhombique			
Groupe d'espace	P2 ₁ /n11	Pnma	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Pn2 ₁ a	
Structure	MONO [27]	ORTHO [27, 28]	PARA [29, 33]	[30]	
Symétrie	C _{2h}	D _{2h}	D ₂	C _{2v}	
(molécule adsorbée)	(vide)	(avec TPA)	(p-xylène)	(p-nitroaniline)	
ZSM-5 (Si/Al)	H-ZSM-5 (300)	H-ZSM-5 (300)	H-ZSM-5 (300)	Silicalite	
Eléments de symétrie					
Nombre total	4	8	4	4	
Identité	1	1	1	1	
Centre d'inversion	1	1	0	0	
Miroir plan	0	1	0	0	
Axes hélicoïdaux	1	3	3	1	
Plans de glissement	1	2	0	2	
Paramètres de maille	a (nm)	2,011	2,007	2,012	1,988
	b (nm)	1,988	1,992	1,982	1,985
	c (nm)	1,337	1,342	1,344	1,340
	α (°)	90	90	90	90
	β (°)	90,67	90	90	90
	γ (°)	90	90	90	90
Ouverture des pores					
canaux droits	5,18 x 5,78 nm ²	5,22 x 5,75 nm ²	4,80 x 6,18 nm ²	-	
canaux sinusoïdaux	5,01 x 5,78 nm ²	5,28 x 5,60 nm ²	4,76 x 6,37 nm ²	-	
Volume de la maille (nm ³)	5,345	5,341	5,359	5,291	

Dans la suite de ce chapitre sera présentée l'influence du rapport Si/Al, de la température, de la nature de l'espèce adsorbable et de la quantité de matière adsorbée sur ces diverses structures.

2.4.1 Zéolithes brutes de synthèse

Les zéolithes brutes de synthèse présentent une structure orthorhombique (ORTHO) à température ambiante [25] mais sont susceptibles de changer de structure à basse température. En effet, Chezeau *et al.* [34] ont montré qu'une zéolithe ZSM-5 brute de synthèse de rapport

Si/Al supérieur à 2000 subissait un changement de structure ORTHO/MONO à une température de l'ordre de 175 K.

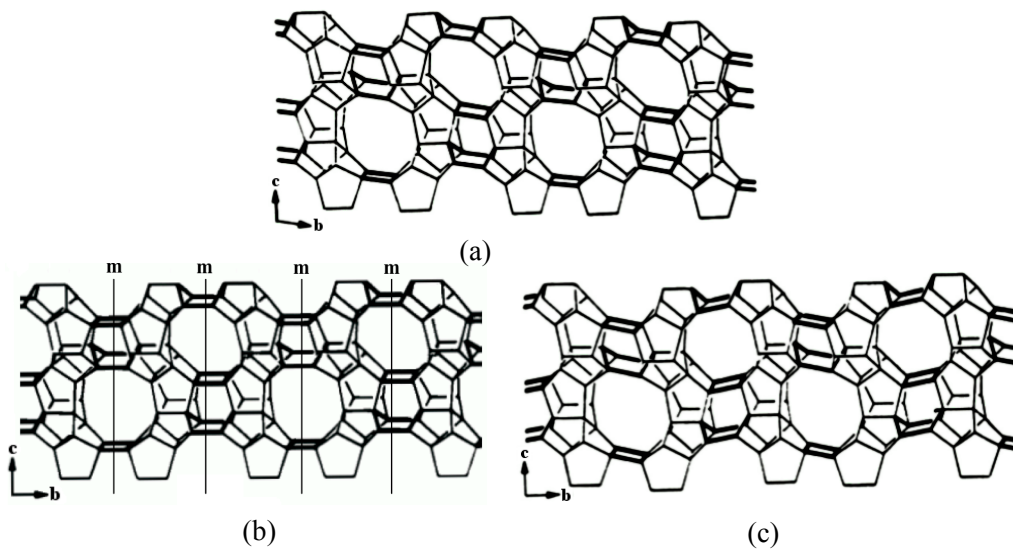


Figure 2.4 : Feuillet pentasil (100) de la zéolithe ZSM-5 de structure (a) MONO, (b) ORTHO, (c) PARA [35].

2.4.2 Zéolithes calcinées

○ Influence du rapport Si/Al

Après calcination les zéolithes dont le rapport Si/Al est supérieur à approximativement 75, adoptent une structure monoclinique sous air à température ambiante alors que les matériaux les moins siliciques conservent à température ambiante une structure orthorhombique (ORTHO) [36]. D'après l'étude menée par Hay *et al.* [37], une diminution du rapport Si/Al entraîne un abaissement de la température de transition MONO/ORTHO (Figure 2.7). Ainsi pour des zéolithes ZSM-5 de rapport Si/Al de 230, 99 et 55 les températures de transition sont respectivement de 317, 295 et 272 K. D'autres études confirment cette tendance. Certains auteurs ont montré que lorsque le rapport Si/Al diminuait de 5000 à 1000 [38, 39], la température de transition passait de 356 K à 340 K. Cette transition a également été caractérisée à une température de 322 K [39] dans le cas d'une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al de 263.

○ Influence de la température

Les zéolithes calcinées dont la structure est monoclinique à température ambiante peuvent subir un changement de structure MONO/ORTHO (Figure 2.7) sous l'effet d'une élévation de température. Un tel changement de structure, qui est réversible, se traduit par :

- une modification des diffractogrammes RX [28, 38, 40, 41] via l'apparition de singulets (hkl), à la place des doublets (hk-l) et (hkl) dans des domaines angulaires spécifiques [28]. Ainsi, la température de transition a été localisée dans le domaine 328-333 K (Figure 2.5.a) dans le cas d'une silicalite de rapport Si/Al > 8500 [40] et entre 350-363 K pour une silicalite de rapport Si/Al > 5000 [38].

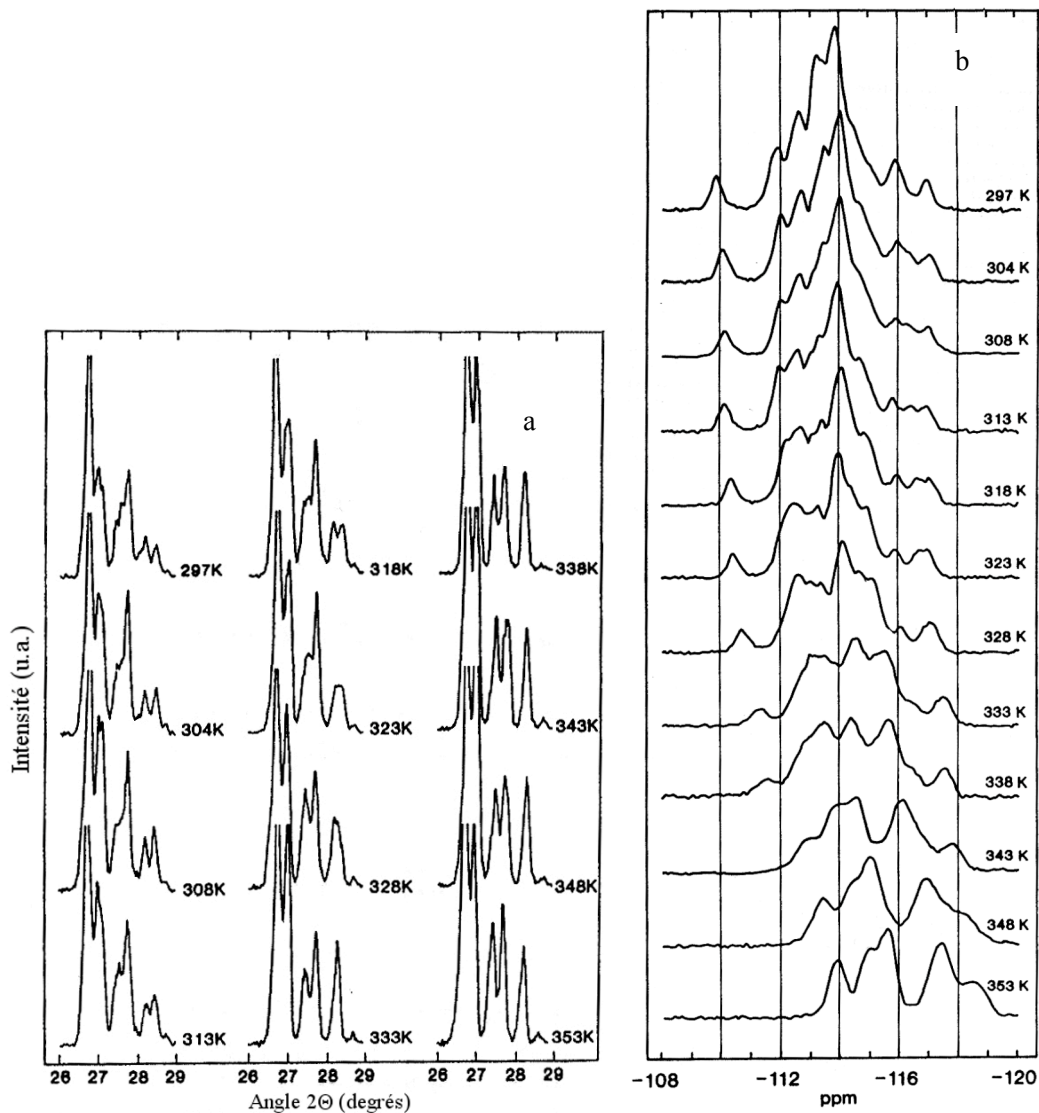


Figure 2.5 : Evolution de l'allure des diffractogrammes (a) et des spectres RMN (b) d'une silicalite (Si/Al > 8500) en fonction de la température [40].

- une évolution des spectres RMN du silicium 29 avec un déplacement et une diminution du nombre de pics localisés dans le domaine -108/-120 ppm [39-41] (Figure 2.5.b). A titre d'illustration, Hay *et al.* [40] ont montré que dans le cas d'une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al > 8500, le pic situé à -109,8 ppm à 297 K subissait un déplacement continu avec une augmentation de la température pour atteindre la valeur de -110,6 ppm

à 326 K. De plus, le spectre comporte sept pics à 298 K lorsque la zéolithe est monoclinique alors qu'à 353 K, lorsque la zéolithe est orthorhombique, il n'en comprend que cinq.

- une variation de l'ouverture des canaux de la zéolithe, avec un effet plus marqué sur les canaux sinusoïdaux que sur les canaux droits comme le montre l'étude menée sur une silicalite-1 de rapport Si/Al > 5000 chauffée de 293 à 403 K [38] (Figure 2.6). L'ouverture elliptique des canaux droits n'est quasiment pas modifiée (de l'ordre de $0,53 \times 0,58 \text{ nm}^2$) alors que celle des canaux sinusoïdaux devient de plus en plus circulaire à mesure qu'augmente la température ($0,54 \times 0,56 \text{ nm}^2$) [27, 38].

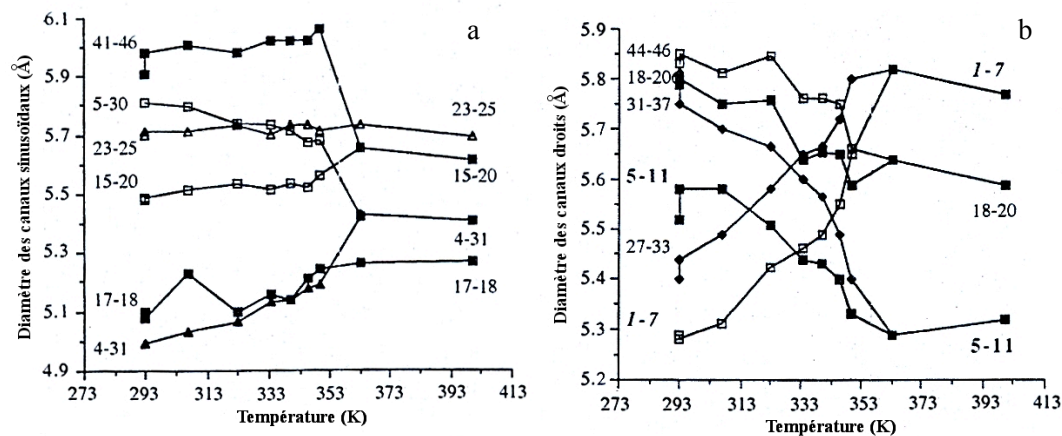


Figure 2.6 : Evolution de l'ouverture des canaux (a) sinusoïdaux et (b) droits d'une silicalite (Si/Al > 5000) en fonction de la température [38]. Les numéros de part et d'autre des courbes indiquent la numérotation des atomes d'oxygène diamétralement opposés dans les anneaux.

o Influence de la nature de l'espèce adsorbée et de la quantité de matière adsorbée

La structure et la symétrie d'une zéolithe sont également sensibles à la nature et/ou à la quantité de matière adsorbée dans la microporosité. Des changements de structure ont été mis en particulier en évidence au cours de l'adsorption de molécules organiques qui présentent un diamètre moléculaire du même ordre de grandeur que l'ouverture des canaux des zéolithes MFI. C'est ce qui a été observé, par exemple, dans le cas de l'adsorption du p-xylène [36], du benzène [42, 43], du tétrachloroéthylène [44, 45] ou encore du p-nitroaniline [30] sur une silicalite-1 à température ambiante. Ainsi, des changements de structure successifs de type MONO/ORTHO puis ORTHO/PARA ont été observés pour le système p-xylène/silicalite-1 [36]. Pour le système benzène/silicalite-1 [42] deux transitions de type MONO/PARA puis PARA/ORTHO ont également été relevées.

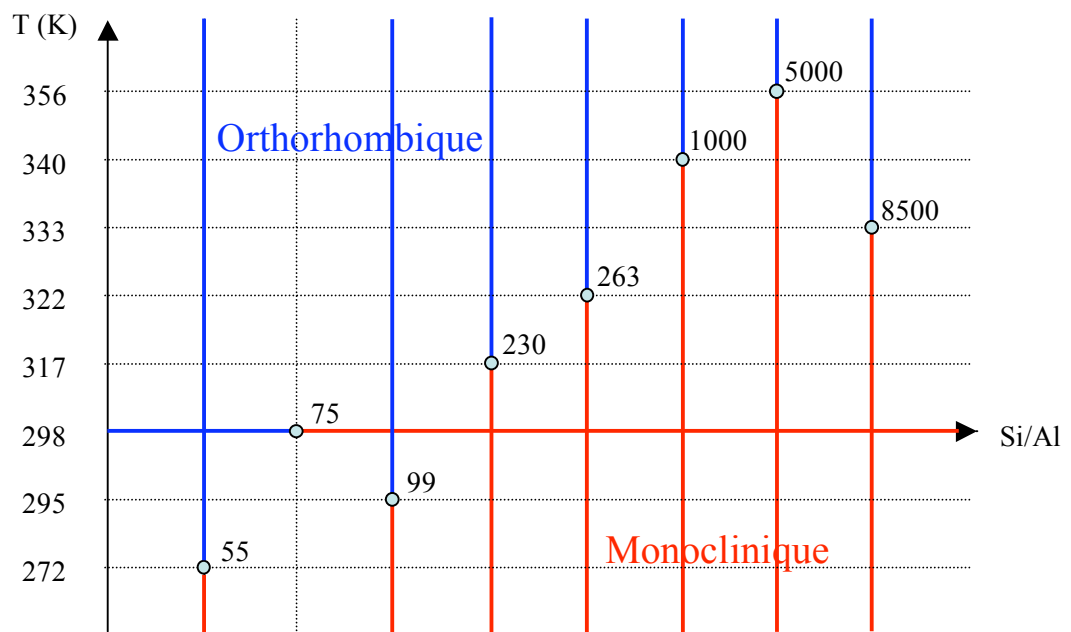


Figure 2.7 : Tendence générale de l'évolution de la structure des zéolithes MFI en fonction du rapport Si/Al et de la température.

1. R. Millini, G. Perego, et G. Bellussi, "Synthesis and characterization of boron-containing molecular sieves", *Top. Catal.* **9**, 13-34 (1999).
2. S. Bordiga, A. Damin, F. Bonino, G. Ricchiardi, C. Lamberti, et A. Zecchina, "The structure of the peroxo species in the TS-1 catalyst as investigated by resonant Raman spectroscopy", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41**, 4734-4737 (2002).
3. G. Ricchiardi, A. Damin, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spanò, F. Rivetti, et A. Zecchina, "Vibrational structure of titanium silicate catalysts. A spectroscopic and theoretical study", *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11409-11419 (2001).
4. C. Lamberti, G. Turnes Palomino, S. Bordiga, A. Zecchina, G. Spano, et C. Otero Arean, "EXAFS studies on MFI-type gallosilicate molecular sieves", **63**, 213-216 (1999).
5. G. Berlier, G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, P. Fiescaro, A. Zecchina, I. Rossetti, E. Selli, L. Forni, E. Giamello, et C. Lamberti, "Evolution of extraframework iron species in Fe silicalite. 1. Effect of Fe content, activation temperature, and interaction with redox agents", *J. Catal.* **208**, 64-82 (2002).
6. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieve: Structure, Chemistry, and Use* (Wiley, 1973).
7. L. B. McCusker, C. Baerlocher, et D. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types* (Elsevier, 2007).
8. S. T. Sie, "Past, present and future role of microporous catalysts in the petroleum industry", *Stud. Surf. Sci. Catal.* **85**, 587-631 (1994).
9. A. Corma, "State of the art and future challenges of zeolites as catalysts", *J. Catal.* **216**, 298-312 (2003).
10. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, et W. M. Meier, "Structure of synthetic zeolite ZSM-5", *Nature* **272**, 437-438 (1978).
11. R. J. Argauer, M. Kensington, G. R. Landolt, et N. J. Audubon, "Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same", U.S. patent 3,702,886 (1972).
12. E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, et J. V. Smith, "Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve", *Nature* **271**, 512-516 (1978).
13. A. Nastro, P. Ciambelli, F. Crea, et R. Aiello, "Thermal analysis of zeolite ZSM-5 precursors with different Si/Al ratios", *J. Therm. Anal.* **33**, 941-946 (1988).
14. E. Mateo, R. Lahoz, G. F. de la Fuente, A. Paniagua, J. Coronas, et J. Santamaría, "Growth of silicalite-1 by a method involving separation of reactants", *Chem. Mater.* **19**, 594-599 (2007).
15. T. Ban, H. Mitaku, C. Suzuki, T. Kume, Y. Ohya, et Y. Takahashi, "Silicalite-1 synthesis from silicate aqueous solutions including amines as a base", *J. Porous Mat.* **12**, 255-263 (2005).
16. V. P. Valtchev, A.-C. Faust, et J. Lézervant, "Rapid synthesis of silicalite-1 nanocrystals by conventional heating", *Micropor. Mesopor. Mater.* **68**, 91-95 (2004).
17. J. Dong, Y. S. Lin, M. Z.-C. Hu, R. A. Peascoe, et E. A. Payzant, "Template-removal-associated microstructural development of porous-ceramic-supported MFI zeolite membranes", *Micropor. Mesopor. Mater.* **34**, 241-253 (2000).
18. V. P. Shiralkar et A. Clearfield, "Synthesis of the molecular sieve ZSM-5 without the aid of templates", *Zeolites* **9**, 363-370 (1989).

19. R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, et C. Pellegrino, "Zeolite crystallization from high-silica mono- or bicationic alkali (Li, Na or K) gels in presence and in absence of TPA ions", *Zeolites* **7**, 549-553 (1987).
20. I. Suzuki, S. Namba, et T. Yashima, "Determination of external surface-area of ZSM-5 type zeolite", *J. Catal.* **81**, 485-488 (1983).
21. P. Phiriyawirut, R. Magaraphan, A. M. Jamieson, et S. Wongkasemjit, "Morphology study of MFI zeolite synthesized directly from silatrane and alumatrane via the sol-gel process and microwave heating", *Micropor. Mesopor. Mater.* **64**, 83-93 (2003).
22. S. Brunauer, P. Emmett, et E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
23. M. J. Remy et G. Poncelet, "A new approach to the determination of the external surface and micropore volume of zeolites from the nitrogen adsorption Isotherm at 77 K", *J. Phys. Chem.* **99**, 773-779 (1995).
24. D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, et W. M. Meier, "Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5", *J. Phys. Chem.* **85**, 2238-2243 (1981).
25. W. M. Meier et D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 2e éd. (Butterworth & Co., 1987).
26. H. Thamm, "Adsorption site heterogeneity in silicalite: A calorimetric study", *Zeolites* **7**, 341-346 (1987).
27. H. van Koningsveld, J. C. Jansen, et H. van Bekkum, "The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5", *Zeolites* **10**, 235-242 (1990).
28. E. L. Wu, S. L. Lawton, D. H. Olson, A. C. Rohrman, et G. T. Kokotailo, "ZSM-5-type materials. Factors affecting crystal symmetry", *J. Phys. Chem.* **83**, 2777-2781 (1979).
29. H. van Koningsveld, F. Tuinstra, H. van Bekkum, et J. C. Jansen, "The location of p-xylene in a single crystal of zeolite H-ZSM-5 with a new, sorbate-induced, orthorhombic framework symmetry", *Acta crystall. B* **45**, 423-431 (1989).
30. B. Mentzen et F. Lefebvre, "The silicalite(MFI)/p-nitroaniline system. I. Location of the sorbed molecules at medium and high pore-fillings. A study by X-ray powder diffraction, Si-29 mas NMR and energy minimization calculations", *J. Chim. Phys. PCB* **95**, 1052-1067 (1998).
31. E. de Vos Burchart, H. van Bekkum, et B. van de Graaf, "Molecular mechanics studies on MFI-type zeolites. III: The monoclinic-orthorhombic phase transition", *Zeolites* **13**, 212-215 (1993).
32. H. van Koningsveld, J. C. Jansen, et H. van Bekkum, "The orthorhombic/monoclinic transition in single crystals of zeolite ZSM-5", *Zeolites* **7**, 564-568 (1987).
33. Y. Long, Y. Sun, H. Zeng, Z. Gao, T. Wu, et L. Wang, "Studies on the formation and characteristics of two types of p-xylene/silicalite-1 associates", *J. Incl. Phenom. Macro.* **28**, 1-15 (1997).
34. J. M. Chezeau, L. Delmotte, T. Hasebe, et N. B. Chanh, "Low temperature orthorhombic-monoclinic transition in as-synthesized MFI siliceous zeolites", *Zeolites* **11**, 729-731 (1991).
35. H. van Koningsveld, "Localization of non-framework species in MFI", *J. Mol. Catal. A-Chem.* **134**, 89-95 (1998).

36. B. F. Mentzen et P. Gelin, "The silicalite/p-xylene system: Part I -- Flexibility of the MFI framework and sorption mechanism observed during p-xylene pore-filling by X-ray powder diffraction at room temperature", *Mater. Res. Bull.* **30**, 373-380 (1995).
37. D. G. Hay et H. Jaeger, "Orthorhombic-monoclinic phase changes in ZSM-5 zeolite/silicalite", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1433-1433 (1984).
38. B. F. Mentzen et M. Sacerdote-Peronnet, "Flexibility of the framework structure in highly crystalline silicalite during the reversible monoclinic/orthorhombic solid state polymorphic phase transition", *Mater. Res. Bull.* **28**, 1017-1024 (1993).
39. W. C. Conner, R. Vincent, P. Man, et J. Fraissard, "Flexibility in zeolites: ²⁹Si NMR studies of ZSM-5 frame transitions", *Catal. Lett.* **4**, 75-83 (1990).
40. D. G. Hay, H. Jaeger, et G. West, "Examination of the monoclinic/orthorhombic transition in silicalite using XRD and silicon NMR", *J. Phys. Chem.* **89**, 1070-1072 (1985).
41. B. F. Mentzen, J. M. Letoffe, et P. Claudy, "Enthalpy change and temperature of the reversible monoclinic-orthorhombic phase transition in MFI type zeolitic materials", *Thermochim. acta* **288**, 1-7 (1996).
42. B. Mentzen et F. Lefebvre, "Flexibility of the MFI silicalite framework upon benzene adsorption at higher pore-fillings: A study by X-ray powder diffraction, NMR and molecular mechanics", *Mater. Res. Bull.* **32**, 813-821 (1997).
43. Y. Huang et E. Havenga, "Probing the locations of benzene molecules inside completely siliceous ZSM-5 by FT-Raman spectroscopy", *J. Phys. Chem. B* **104**, 5084-5089 (2000).
44. V. Francois, "Caractérisation physico-chimique des solides poreux modèles de type zéolithe MFI et silice mésoporeuse MCM-41. Approche thermodynamique et structurale du processus d'adsorption vis-à-vis des chlorures éthyléniques", Université de Bourgogne (2001).
45. B. F. Mentzen et F. Lefebvre, "Structural study of the silicalite (MFI)/tetrachlorethylene (TCET) host-guest system by X-ray powder diffraction and Si-29 NMR. Locations of the TCET molecules at low and high pore-fillings", *CR. Acad. Sci. II C* **3**, 843-847 (2000).

Chapitre 3

Etat de l'art sur la compréhension du processus d'adsorption d'un gaz par une zéolithe MFI. Origine des isothermes à sous-marche(s)

3.1 Généralités

Les zéolithes de topologie MFI sont des matériaux riches en silice et par conséquent elles possèdent un caractère hydrophobe et organophile marqué [1]. Compte tenu de la taille de leurs pores, ces zéolithes peuvent adsorber des molécules n'excédant pas un diamètre de l'ordre de 0,65 nm [2], ce qui permet de les considérer comme des tamis moléculaires moyens. La quantité maximale de matière adsorbée dépend bien entendu de la taille de la molécule mais aussi de la température. La caractérisation du processus d'adsorption peut se faire au moyen de nombreuses techniques expérimentales parmi lesquelles il convient de citer, entre autres, la diffraction des rayons X, la diffraction des neutrons, la calorimétrie ou encore la spectroscopie infrarouge. Cependant, le tracé d'isothermes (ou d'isobares) obtenues par des techniques gravimétriques ou manométriques reste une méthode incontournable en préambule de tout travail.

3.2 Adsorption à basse température ($T= 77\text{ K}$) de molécules de petite taille par rapport à l'ouverture des pores

Dans le domaine des basses températures les isothermes d'adsorption de molécules telles que l'azote, l'argon, ou le krypton sur des zéolithes de topologie MFI peuvent présenter une ou deux sous-marches dans le domaine des remplissages élevés. Le plus grand nombre des études menées par microcalorimétrie différentielle et par diffraction des neutrons [3-5] s'accordent pour montrer que de telles sous-marches résulteraient d'une transition de phase de la matière adsorbée vers un état plus dense [6-8]. D'autres études, en revanche, effectuées par simulation de type Monte-Carlo [9, 10] et par des méthodes semi-empiriques [11] considèrent que la transition serait la conséquence d'un changement de structure entraînant un réarrangement des molécules dans la porosité. Selon la nature de l'adsorbat, trois catégories d'isothermes sont observées.

3.2.1 Isothermes à deux sous-marches (N₂, CO)

L'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K sur une zéolithe MFI de rapport Si/Al > 10 000 (Figure 3.1) présente deux sous-marches attribuées pour de nombreux auteurs à des transitions de phases α et β de l'adsorbat. La transition α , du type fluide mobile \leftrightarrow fluide de réseau, est localisée à une valeur de la pression relative de $1,6 \times 10^{-3}$ [12] et couvre un domaine de remplissage compris entre 23 et 25 moléc.maillé⁻¹ [3, 5]. Le fluide de réseau représente une phase désordonnée où les molécules subissent une influence de la surface interne des micropores. La transition β , du type fluide de réseau \leftrightarrow fluide commensurable, est quant à elle localisée à une valeur de la pression relative de 0,15 [5] et couvre un domaine de remplissage compris entre 26 et 31 moléc.maillé⁻¹. Ces deux transitions s'effectuent avec une densification de la phase adsorbée de 3,4 % pour la transition α et de 19 % pour la transition β [12]. Elles se manifestent dans la courbe de chaleur d'adsorption par la présence de deux pics exothermiques [5] ($8,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $3,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Le diagramme de phases (Figure 3.2) précise le domaine de coexistence des deux marches en fonction de la température d'adsorption. Dans le cas particulier où l'adsorption est réalisée à 55 K, seule se produit la transition β .

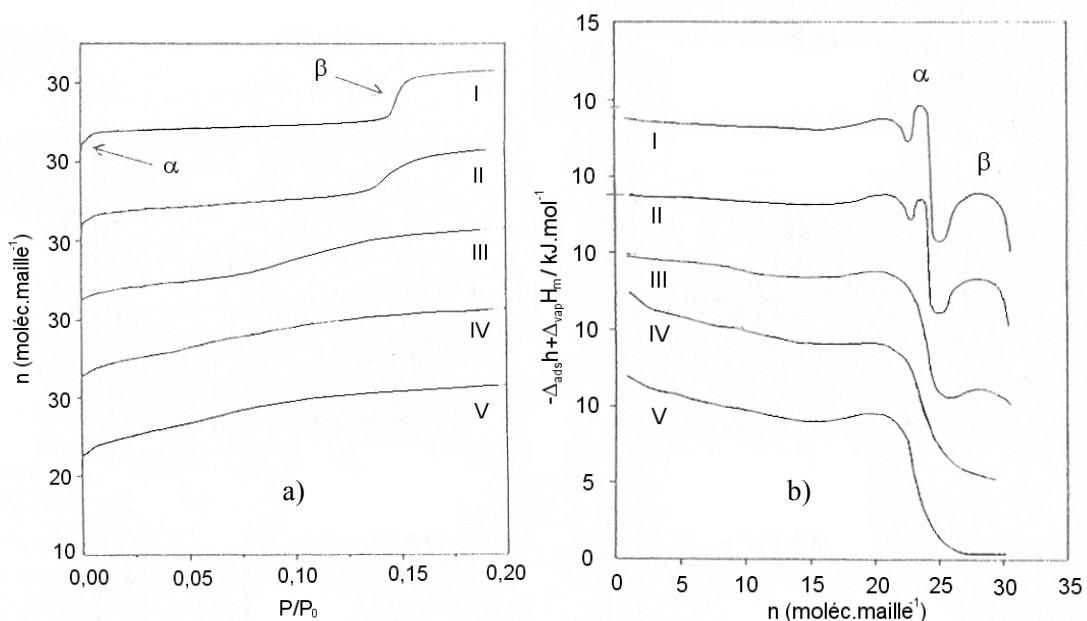


Figure 3.1 : a) Isothermes d'adsorption et b) courbes de chaleur différentielle d'adsorption du diazote à 77 K sur des zéolithes de topologie MFI de rapport Si/Al variable : I (Si/Al > 10000), II (Si/Al=120), III (Si/Al=60), IV (Si/Al=30) et V (Si/Al=20) [5].

L'adsorption du monoxyde de carbone sur la silicalite-1 à 77 K présente des analogies de comportement avec celle du diazote dans la mesure où les transitions se produisent aux

mêmes remplissages mais à des valeurs plus petites de la pression. Les deux pics exothermiques associés aux transitions α et β sont dans ce cas plus intenses ($11,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $7,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) car la molécule polaire de monoxyde de carbone interagit plus fortement avec la zéolithe.

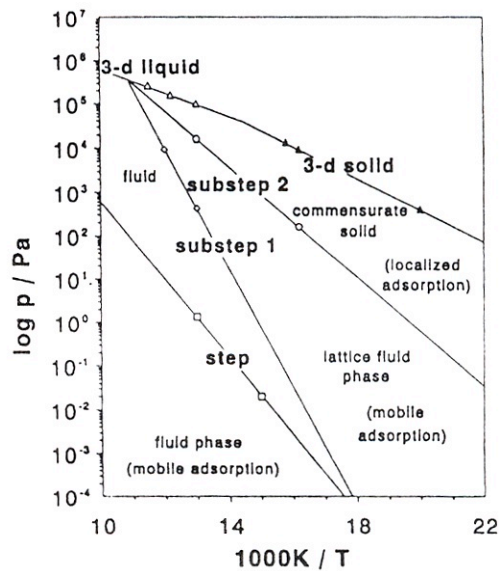


Figure 3.2 : Diagramme de Clapeyron du diazote sur la silicalite-1 à 77 K [5].

Llewellyn *et al.* [5] ont également étudié l'effet du rapport Si/Al sur les propriétés d'adsorption des zéolithes MFI vis-à-vis du diazote et du monoxyde de carbone à 77 K (Figure 3.1). La seconde marche caractéristique de la transition β est observée avec tous les échantillons mais le phénomène devient plus discret et débute à des pressions plus petites lorsque le rapport Si/Al diminue. En revanche, la marche correspondant à la transition α disparaît dès lors que la zéolithe présente un rapport Si/Al inférieur à 120.

3.2.2 Isothermes à une sous-marche (Ar, Kr)

Les isothermes d'adsorption de l'argon [3, 4, 13] et du krypton [13] (Figure 3.3) sur la silicalite-1 à 77 K présentent une sous-marche attribuée à une transition de type β . Dans le cas du krypton, la transition β localisée à $P/P_0=0,011$ s'accompagne d'un pic endothermique attribué à des effets de confinement de la phase adsorbée dans le réseau microporeux de la zéolithe. Dans le cas de l'adsorption de l'argon, la transition (localisée à $P/P_0=0,002$) se manifeste comme dans le cas de diazote et du monoxyde de carbone avec un pic exothermique de $16,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [4] dans la courbe de chaleur.

3.2.3 Isothermes de type I (Xe)

L'isotherme d'adsorption du xénon [12] sur une silicalite-1 présente une allure classique de type I, sans sous-marche. Il en est de même pour l'adsorption de molécules de plus grande taille telles que le méthane (à 77 K) [13] (Figure 3.3), l'éthane [12] ou le tétrafluorosilane (à 160 K) [14] sur la silicalite-1.

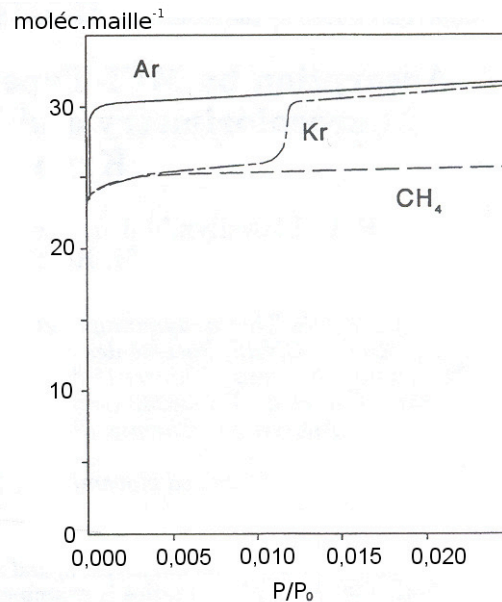


Figure 3.3 : Isothermes d'adsorption de l'argon, du krypton et du méthane sur une silicalite-1 à 77 K [13].

3.3 Adsorption à haute température ($T > 250$ K) de molécules de grande taille par rapport à l'ouverture des pores

3.3.1 Cas des alcanes linéaires et ramifiés (C_nH_{2n+2})

o Alcanes linéaires

L'interaction d'un hydrocarbure linéaire saturé (C_nH_{2n+2}) avec une zéolithe de topologie MFI se traduit, conformément à ce qui est attendu, par une isotherme de type I pour les alcanes à chaînes courtes (C1-C5) [15-17] ou à chaînes longues (C8-C10) [18-20]. En revanche, dans le cas de l'adsorption du n-hexane [18-23] ou du n-heptane [18, 19, 21], les isothermes peuvent présenter selon le domaine de température exploré une sous-marche, voire un point d'inflexion au remplissage de 4 moléc.maille⁻¹.

Dans le cas du n-hexane ces discontinuités ont été observées expérimentalement lorsque la température de l'isotherme était comprise entre 308 et environ 383 K. L'effet le plus important a été remarqué aux températures les plus élevées [22]. Des résultats analogues ont été obtenus dans le cas de l'adsorption du n-heptane [18, 19] : la sous-marche est observée dans un domaine de température plus restreint compris entre 303 et 343 K. Des études complémentaires menées par diffraction des neutrons [24] ont permis de montrer qu'en deçà

de 4 moléc.maille⁻¹ les molécules de n-heptane occupaient uniquement les canaux droits et les intersections, et, qu'au-delà de ce remplissage, les molécules supplémentaires venaient s'adsorber dans les canaux sinusoïdaux. Les isothermes d'adsorption du n-hexane et du n-heptane sur la silicalite-1 à 298 K ont été simulées par Smith *et al.* [21] par des méthodes de type Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique. Cette étude montre qu'à bas remplissage, les molécules se déplacent librement dans toute la porosité avec toutefois un temps de résidence plus long au niveau des intersections. Aux remplissages élevés, les molécules seraient comme figées à l'intérieur des canaux droits et sinusoïdaux. Ce phénomène baptisé « commensurate freezing » serait à l'origine de la marche observée. Cependant selon les travaux menés par Floquet *et al.* [25] par dynamique moléculaire, la dénomination « commensurate locking » serait plus appropriée.

o Alcanes ramifiés

Les isothermes d'adsorption des isomères de l'hexane [26-28] sur les zéolithes MFI sont de type I dès lors que la température est comprise entre 373 K et 473 K. En revanche, aux températures plus basses (303 et 338 K), Zhu *et al.* [29] ont observé dans le cas de l'adsorption du 2-méthylpentane et du 3-méthylpentane sur la silicalite-1 un point d'inflexion au remplissage de 4 moléc.maille⁻¹. Les mêmes observations ont été faites dans le cas de l'adsorption de l'isobutane [15, 30] à des températures comprises entre 277 et 338 K (Tableau 3.1).

Les isothermes d'adsorption de l'isobutane, du 2-méthylbutane, du 2-méthylpentane et du 2-méthylhexane sur la silicalite-1 à 300 K ont été simulées par Vlugt *et al.* [31] par des méthodes de type Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique. Les isothermes obtenues font apparaître un palier marqué au remplissage de 4 moléc.maille⁻¹. De plus, les auteurs ont étudié la localisation des molécules de 2-méthylpentane au cours du processus d'adsorption. Les simulations montrent qu'à bas remplissage (inférieur à 4 moléc.maille⁻¹) seules les intersections sont occupées par les molécules. Au-delà de ce remplissage, les molécules initialement adsorbées aux intersections se réorientent pour permettre aux molécules supplémentaires de s'adsorber dans les canaux sinusoïdaux.

3.3.2 Cas des hydrocarbures cycliques et des composés aromatiques

L'adsorption du cyclopentane sur la silicalite-1 est aussi caractérisée par des isothermes à sous-marche [32,33] lorsque la température est comprise entre 254 et 354 K. Au-delà de cette température, l'isotherme présente une allure classique de type I. A titre de comparaison, lorsque la température est supérieure à 323 K [34, 35] les isothermes d'adsorption du cyclohexane ne présentent pas de sous-marche (Tableau 3.1). En ce qui concerne les hydrocarbures aromatiques, la présence ou non d'une sous-marche au remplissage de

4 moléc.maille⁻¹ dépend là encore de la température d'adsorption. Ainsi Song *et al.* [34] de même que Lee *et al.* [36] ont étudié l'adsorption du benzène, du toluène et du p-xylène sur la silcalite-1 à différentes températures (Figure 3.4).

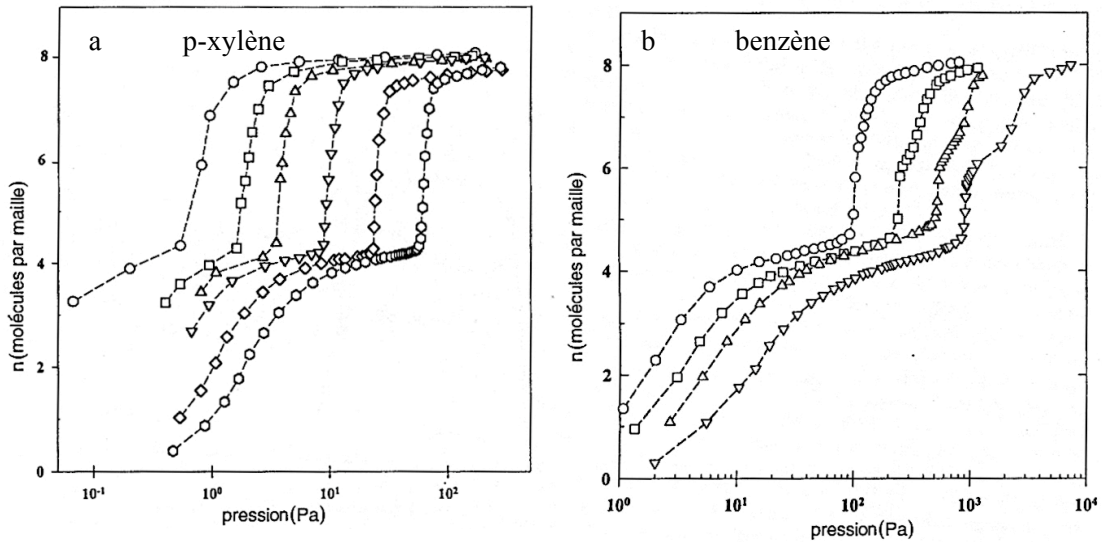


Figure 3.4 : Isothermes d'adsorption (a) du p-xylène à 273, 283, 293, 303, 313 et 323 K (de gauche à droite) et (b) du benzène à 263, 273, 283 et 303 K (de gauche à droite) [36].

Des isothermes à sous-marches ont été obtenues expérimentalement lorsque le domaine de température exploré était compris entre 273 et 323 K dans le cas de l'adsorption du benzène, entre 263 et 323 K pour le toluène et enfin entre 273 et 323 K pour le p-xylène. Aux températures plus élevées, les isothermes sont de type I [34]. Dans le cas de l'adsorption du benzène à 303 K, il convient de préciser que l'isotherme présente une seconde sous-marche à 6 moléc.maille⁻¹ [36]. A titre de remarque, les quantités maximales adsorbées n'excèdent jamais 4 moléc.maille⁻¹ aux températures d'adsorption les plus élevées.

Tableau 3.1 : Caractérisation du couple adsorbant/adsorbat dans le cas de l'interaction de différentes molécules sondes sur des zéolithes de topologie MFI. Allure et grandeurs caractéristiques des isothermes d'adsorption obtenues par diverses techniques, dans un large domaine de température compris entre 77 et 428 K. n_{\max} et $P(n_{\max})$ représentent respectivement la quantité de matière maximale adsorbée et la pression à laquelle ces quantités ont été obtenues.

Espèce adsorbable	$T(K)$	n_{\max} (moléc.maille ⁻¹)	$P(n_{\max})$ (hPa)	Technique	Présence de sous-marche	Zéolithe	Référence
Azote	77	31	$P/P_0 = 1$	Volumétrie	Oui	Silicalite-1	Muller [3]
	77	31	$P/P_0 = 0,2$	Volumétrie	Oui	Silicalite-1	Llewellyn [5]
Argon	77	29	$P/P_0 = 1$	Volumétrie	Oui	Silicalite-1	Muller [3]
	77	31	$P/P_0 = 0,25$	Volumétrie	Oui	Silicalite-1	Llewellyn [13]
Monoxyde de carbone	77	30	$P/P_0 = 0,05$	Volumétrie	Oui	Silicalite-1	Llewellyn [5]
Krypton	77	30	$P/P_0 = 0,25$	Volumétrie	Oui	Silicalite-1	Llewellyn [13]
Methane	77	25	$P/P_0 = 0,25$	Volumétrie	Non	Silicalite-1	Llewellyn [13]
	277	14,5	2×10^4	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Sun [15]
	296	4	$9,3 \times 10^2$	Calorimétrie	Non	Silicalite-1	Dunne [16]
	304	6,9	2×10^3	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Choudhary [17]
Ethane	277	14,5	2×10^4	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Sun [15]
	296	10,6	$5,3 \times 10^2$	Calorimétrie	Non	Silicalite-1	Dunne [16]
	305	13,3	2×10^3	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Choudhary [17]

Chapitre 3 : Etat de l'art sur la compréhension du processus d'adsorption d'un gaz par une zéolithe MFI. Origine des isothermes à sous-marche(s)

Propane	277	11,5	3×10^3	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Sun [15]
Butane	277	9,8	1×10^3	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Sun [15]
	298	8,4	1×10^2	Simulations	Non	Silicalite-1	Smit [21]
Isobutane	277	9,2	9×10^2	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Sun [15]
	303	8	1×10^3	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Zhu [30]
	300	9	1×10^5	Simulation	Oui	Silicalite-1	Vlugt [37]
Ethylène	306	12,1	2×10^3	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Choudhary [17]
Pentane	303	8,5	13,2	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Sun [18]
Hexane	303	8,4	13,1	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Sun [18]
	333	7	4	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Eder [19]
	298	8,1	1×10^2	Simulations	Oui	Silicalite-1	Smit [21]
Heptane	303	7,4	13,3	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Sun [18]
	333	5,3	2,5	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Eder [19]
	298	6,5	1×10^2	Simulations	Oui	Silicalite-1	Smit [21]
Octane	303	5,2	12,4	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Sun [18]
Nonane	303	5,2	5,7	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Sun [18]
Décane	303	4,9	1,6	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Sun [18]
2-méthylpentane	373	4	17	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Cavalcante [26]
	423	4,5	1×10^3	Volumétrie	Non	ZSM-5(100)	Ferreira [27]
	348	4,8	95	Gravimétrie	Oui	ZSM-5(500)	Lemaire [28]

Chapitre 3 : Etat de l'art sur la compréhension du processus d'adsorption d'un gaz par une zéolithe MFI. Origine des isothermes à sous-marche(s)

	303	5,2	70	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Zhu [29]
	300	7	1×10^5	Simulation	Oui	Silicalite-1	Vlugt [37]
3-méthylpentane	373	4,1	35	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Cavalcante [26]
	303	5,8	70	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Zhu [29]
2,2- diméthylbutane	423	3	33	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Cavalcante [26]
	423	4	1×10^3	Volumétrie	Non	ZSM-5(100)	Ferreira [27]
	348	3,3	95	Gravimétrie	Non	ZSM-5(500)	Lemaire [28]
2,3- diméthylbutane	383	3	53	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Cavalcante [26]
	423	4	1×10^3	Volumétrie	Non	ZSM-5(100)	Ferreira [27]
	303	4	70	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Zhu [29]
Cyclohexane	393	4,5	33	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Cavalcante [26]
Cyclopentane	254	12	50	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Duan [32]
	254	12	100	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Ban [33]
Benzène	323	6,7	1×10^2	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Song [34]
	273	8	9	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Lee [36]
Toluène	323	6,7	35	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Song [34]
	263	7,8	2	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Lee [36]
Ethylbenzène	323	5	12	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Song [34]
	263	6,2	1	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Lee [36]
p-xylène	323	8	5	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Song [34]

Chapitre 3 : Etat de l'art sur la compréhension du processus d'adsorption d'un gaz par une zéolithe MFI. Origine des isothermes à sous-marche(s)

	273	8	1	Gravimétrie	Oui	Silicalite-1	Lee [36]
Cyclohexane	323	4	1×10^2	Gravimétrie	Non	Silicalite-1	Song [34]
2-méthylbutane	300	8	1×10^5	Simulation	Oui	Silicalite-1	Vlugt [37]
2-méthylhexane	300	5	1×10^5	Simulation	Oui	Silicalite-1	Vlugt [37]

o Origine de la sous-marche

L'origine de la sous-marche dans le cas de l'adsorption des composés aromatiques a fait l'objet d'un grand nombre de travaux dans la littérature. Plusieurs hypothèses ont été envisagées pour expliquer son existence :

- une transition de phase de l'adsorbat

La sous-marche a été considérée par Thamm *et al.* [38, 39] comme la signature d'un changement de phase de l'adsorbat par analogie avec l'interprétation des isothermes à sous-marches obtenues lors de l'adsorption de petites molécules. Bien que les canaux de la silicalite-1 soient macroscopiquement homogènes, l'allure particulière des courbes de chaleur d'adsorption des hydrocarbures aromatiques témoigne de l'hétérogénéité des sites d'adsorption (Figure 3.5). Pour rendre compte de la partie horizontale des courbes de chaleur d'adsorption (entre 0,5 et 4 moléc.maille⁻¹), les auteurs ont considéré que les quatre premières molécules de benzène et de toluène étaient localisées sur des sites suffisamment éloignés les uns des autres afin qu'il n'y ait aucune interaction entre les molécules. A partir de 4 moléc.maille⁻¹, les courbes présentent un minimum qui correspond à l'adsorption de molécules sur des sites énergétiquement moins favorables. La partie ascendante observée ensuite à remplissage modéré serait, selon les auteurs, la signature d'une redistribution ou d'une réorientation des molécules adsorbées (formation de dimères). Dans le cas de l'adsorption du benzène, le second maximum localisé à 8 moléc.maille⁻¹ est associé à une seconde transition de phase de l'adsorbat. La courbe de chaleur d'adsorption du p-xylène diffère sensiblement de celles observées pour le benzène et le toluène puisqu'elle présente un maximum à 4 moléc.maille⁻¹ qui serait une conséquence de l'interaction des groupements méthyl, entre eux.

- une transition de phase de l'adsorbant

Des études réalisées par diffraction des rayons X [41, 42] et par spectroscopie RMN [43] sur le système p-xylène/silicalite-1 suggèrent que le processus d'adsorption s'effectuerait en trois étapes successives :

- de 0 à 2 moléc.maille⁻¹, coexistence des structures MONO et ORTHO.
- de 2 à 4 moléc.maille⁻¹, présence d'une seule phase de structure ORTHO.
- de 4 à 8 moléc.maille⁻¹, coexistence des structures ORTHO et PARA. A 8 moléc.maille⁻¹, seule la forme PARA subsiste. Snurr *et al.* [44] ont simulé l'adsorption du p-xylène et du benzène sur une silicalite-1 de symétrie ORTHO et PARA par une méthode Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique. Leurs travaux montrent que la sous-marche présente à 4 moléc.maille⁻¹ peut être expliquée par un changement de symétrie du type ORTHO/PARA de l'adsorbant. Ils observent qu'à faible remplissage les molécules s'adsorbent préférentiellement aux intersections alors qu'à plus fort remplissage elles occupent en nombre équivalent les intersections et les canaux sinusoidaux.

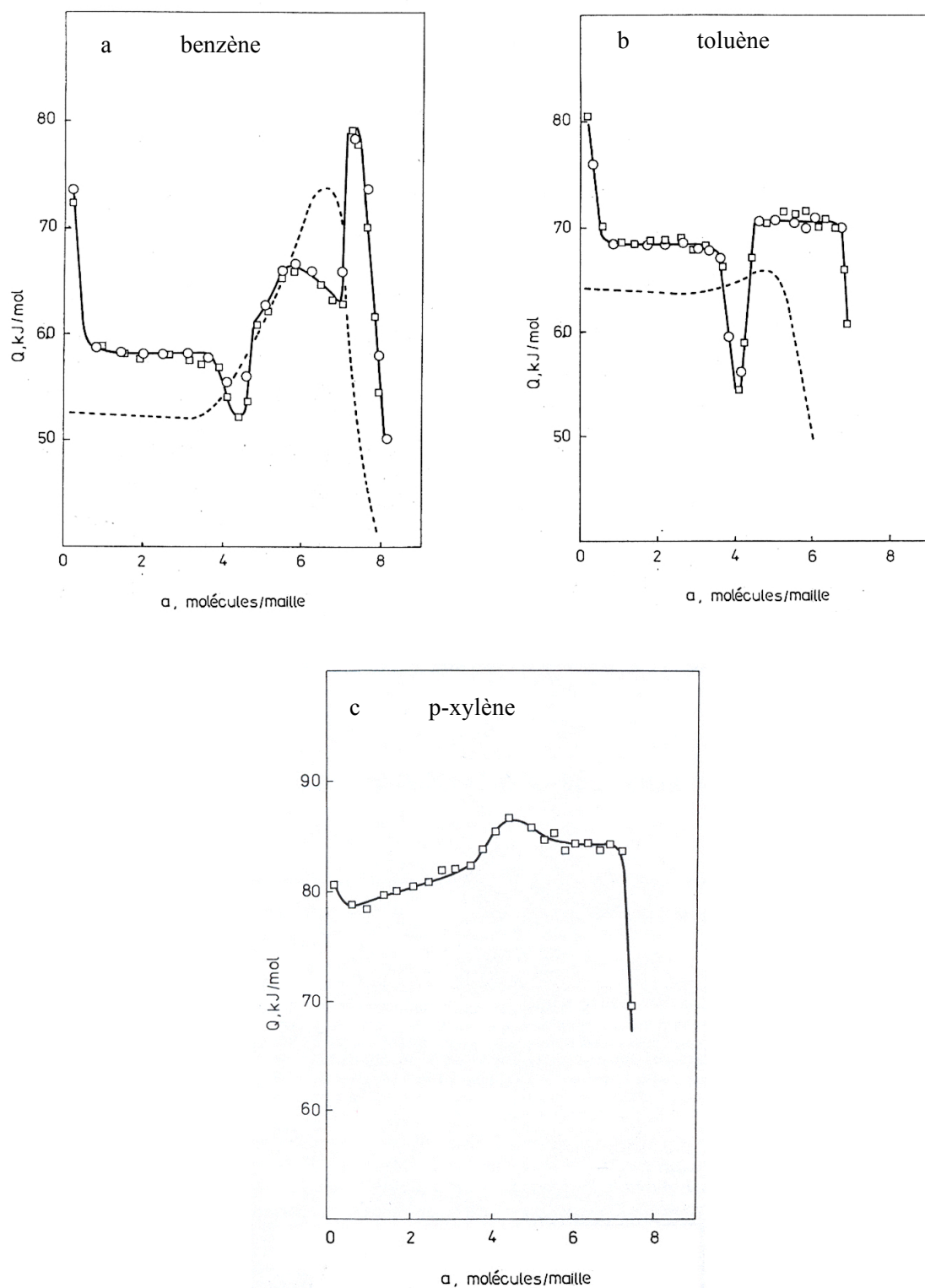


Figure 3.5 : Chaleurs différentielles d'adsorption a) du benzène, b) du toluène et c) du p-xylène sur la silicalite-1 à 301 K (courbes en trait plein : données expérimentales obtenues par Thamm *et al.* [38, 39], courbes en pointillés : chaleurs mesurées par Pope [40]).

- un réarrangement par sites

Une autre hypothèse avancée pour expliquer l'existence de la sous-marche sur les isothermes d'adsorption repose sur une adsorption par site et un réarrangement moléculaire. Sur ce mode de raisonnement, Narkiewicz-Michalek *et al.* [45, 46] ont modélisé le processus d'adsorption du p-xylène et du benzène sur une silicalite-1 dans le domaine de température 273-323 K en utilisant un modèle à trois sites d'adsorption. La présence de sous-marche(s) résulterait d'une redistribution coopérative des molécules adsorbées sur les différents sites d'adsorption. Quatre dénominations distinctes sont utilisées pour identifier chacune des positions des molécules :

- i1 : pour les molécules localisées aux intersections et orientées dans une direction (1)
- i2 : pour les molécules localisées aux intersections et orientées dans une autre direction (2)
- s(z) : pour les molécules qui sont susceptibles de s'adsorber dans les canaux droits ou sinusoïdaux mais qui occupent préférentiellement les canaux droits
- z(s) : pour les molécules qui sont susceptibles de s'adsorber dans les canaux droits ou sinusoïdaux mais qui occupent préférentiellement les canaux sinusoïdaux.

Ce modèle permet de simuler l'adsorption du p-xylène mais ne permet pas de rendre compte de la deuxième sous-marche dans le cas de l'adsorption du benzène. Pour combler cette déficience, il a été considéré une hétérogénéité énergétique pour des sites de même type due aux défauts chimiques et/ou géométriques dans la microporosité. Les résultats de cette étude montrent que dans le domaine de remplissage 0-4 moléc.maille⁻¹, les molécules de p-xylène et de benzène sont localisées préférentiellement aux intersections des canaux selon une orientation i1 (Figure 3.6).

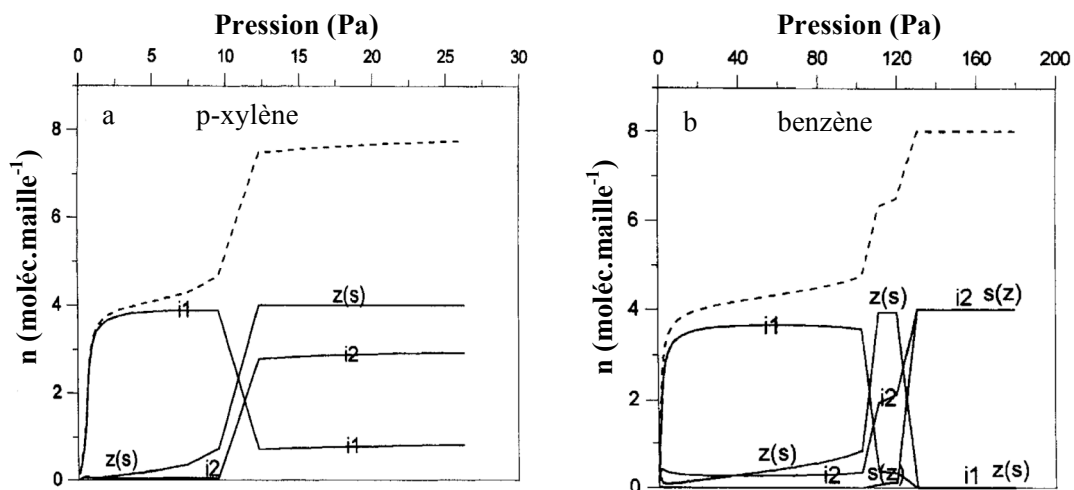


Figure 3.6 : Localisation des molécules dans la porosité de la silicalite en fonction de la pression lors de l'adsorption (a) du p-xylène et (b) du benzène à 303 K. i1 et i2 représentent deux configurations distinctes des molécules aux intersections. z(s) et s(z) représentent les sites d'adsorption respectivement dans les canaux sinusoïdaux et dans les canaux droits [45].

Au-delà de 4 moléc.maille⁻¹ et jusqu'à la saturation, les molécules de p-xylène occupent préférentiellement les canaux sinusoïdaux et les intersections avec une population de molécules orientées dans la direction 2 plus grande que celles orientées dans la direction 1. Une répartition légèrement différente est proposée pour le système benzène/silicalite-1 au niveau de la première sous-marche de l'isotherme (4,5 à 6 moléc.maille⁻¹) puisque les molécules occupent majoritairement les canaux sinusoïdaux et les intersections selon l'orientation 2. Pour la seconde sous-marche de l'isotherme, les molécules de benzène sont redistribuées dans le réseau poreux de la zéolithe : les quatre molécules initialement localisées dans les canaux sinusoïdaux migrent vers les canaux droits et les quatre autres molécules à l'intersection adoptent l'orientation i2.

Une autre étude a été effectuée sur le benzène par Song *et al.* [47] par une simulation de type Monte-Carlo dans l'ensemble canonique. Les calculs montrent que les quatre premières molécules s'adsorbent préférentiellement aux intersections et qu'au-delà de ce remplissage se produit une réorganisation des molécules au sein de la porosité. Les quatre premières molécules vont s'aligner dans les intersections et les canaux droits, pour former une chaîne. Les cinquième et sixième molécules vont ensuite se positionner aux intersections voisines sans interagir avec la chaîne présente dans les canaux droits. Les septième et huitième molécules vont venir se positionner dans les canaux sinusoïdaux pour former une seconde chaîne, perpendiculaire à la première.

3.3.3 Cas des composés éthyléniques

Le choix de démarquer cette classe de composés dans cette rétrospective bibliographique repose sur le fait que leur interaction avec les zéolithes MFI a fait l'objet de nombreux travaux au sein de notre laboratoire. Dans ce qui suit seront présentées les différentes études qui ont été réalisées dans ce cadre et qui concernent l'adsorption de l'éthylène, du trichloroéthylène, du tétrachloroéthylène et du tétraméthyléthylène sur des zéolithes de topologie MFI. Ces molécules ont été choisies car elle possèdent toutes des caractéristiques différentes d'un point de vue de la taille, de la symétrie et de la polarité. Il est ainsi intéressant de pouvoir observer l'influence de ses divers paramètres sur le phénomène d'adsorption.

○ Approche expérimentale macroscopique par thermogravimétrie

Dans le cadre de ces travaux, des études thermogravimétriques ont été menées en mode isotherme ($263 \text{ K} < T < 333 \text{ K}$) et en mode isobare ($10,8 \text{ hPa} < P < 69,0 \text{ hPa}$) afin de caractériser la présence ou non d'une sous-marche, et, si oui, son domaine d'existence.

- cas de l'éthylène :

Les isothermes d'adsorption observées par Bernardet [48] sur une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al 500 sont réversibles et présentent une allure de type I dans le domaine de température

exploré (263-298 K) [48]. A 298 K, la quantité maximale de matière adsorbée dans la microporosité est de l'ordre de 13 moléc.maille⁻¹. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Calleja *et al* [49].

- cas du trichloroéthylène :

Les isothermes d'adsorption/désorption du trichloroéthylène [50-52], sur une série de zéolithes ZSM-5 de rapport Si/Al variant de 26,5 à 500 présentent une allure de type I dans tout le domaine de température exploré, compris entre 244 et 389 K. La quantité maximale de matière adsorbée dans les micropores à 298 K augmente avec le rapport Si/Al et peut atteindre 10 moléc.maille⁻¹ dans le cas de la zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al = 500 [50-52]. Cette valeur est en accord avec celle obtenue par Dotremont *et al.* [53] sur la silicalite-1.

- cas du tétrachloroéthylène :

Les isothermes d'adsorption-désorption du tétrachloroéthylène [50] présentent comme dans le cas du p-xylène ou du benzène, une sous-marche au remplissage de 4 moléc.maille⁻¹ (Figure 3.7.a) (avec une boucle d'hystérésis à branches parallèles étroites) localisée à une pression relative de l'ordre de 0,02 à 298 K. Bouvier [50] a étudié par ailleurs l'effet du rapport Si/Al sur l'allure de l'isotherme d'adsorption. Plus le rapport Si/Al est élevé, plus le domaine de pression relative couvert par cette sous-marche est étroit, la verticalité de la seconde sous-marche étant elle-même plus prononcée (Figure 3.7.a). Cet effet s'accompagne par ailleurs d'une augmentation de la quantité maximale de matière adsorbée dans les micropores. Elle augmente de 6 à 8 moléc.maille⁻¹ lorsque le rapport Si/Al de la zéolithe ZSM-5 augmente de 26,5 à 500 [50]. Il convient de remarquer que contrairement au trichloroéthylène, les molécules de tétrachloroéthylène n'occupent pas la totalité de la porosité.

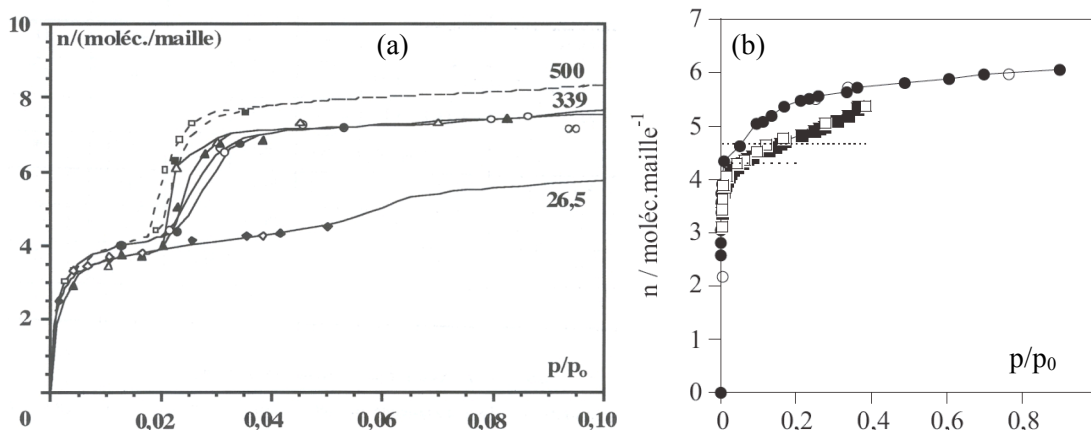


Figure 3.7 : Isothermes d'adsorption (a) du tétrachloroéthylène [50] sur des zéolithes MFI de rapport Si/Al compris entre 26,5 et ∞ à 298 K et (b) du tétraméthyléthylène [48] sur une zéolithe ZSM-5(500) à (●) 298 et (■) 333 K. Les symboles pleins et évidés représentent les données acquises respectivement au cours de l'adsorption et de la désorption.

- cas du tétraméthyléthylène :

Les isothermes d'adsorption/désorption du tétraméthyléthylène sur une zéolithe ZSM-5(500) ont été étudiées dans un domaine de température compris entre 298 et 333 K [48] (Figure 3.7.b). A 298 K, l'isotherme présente, comme dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène, une marche localisée à une pression relative de 0,04, alors qu'à 333 K elle ne fait apparaître qu'un point d'inflexion. La sous-marche comme le point d'inflexion sont observés au remplissage de 4 moléc.maille⁻¹, comme dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène ou de certains hydrocarbures aromatiques. Afin d'explorer le domaine d'existence de cette sous-marche (ou du point d'inflexion) l'adsorption du tétraméthyléthylène a été étudiée en mode isobare (Figure 3.8).

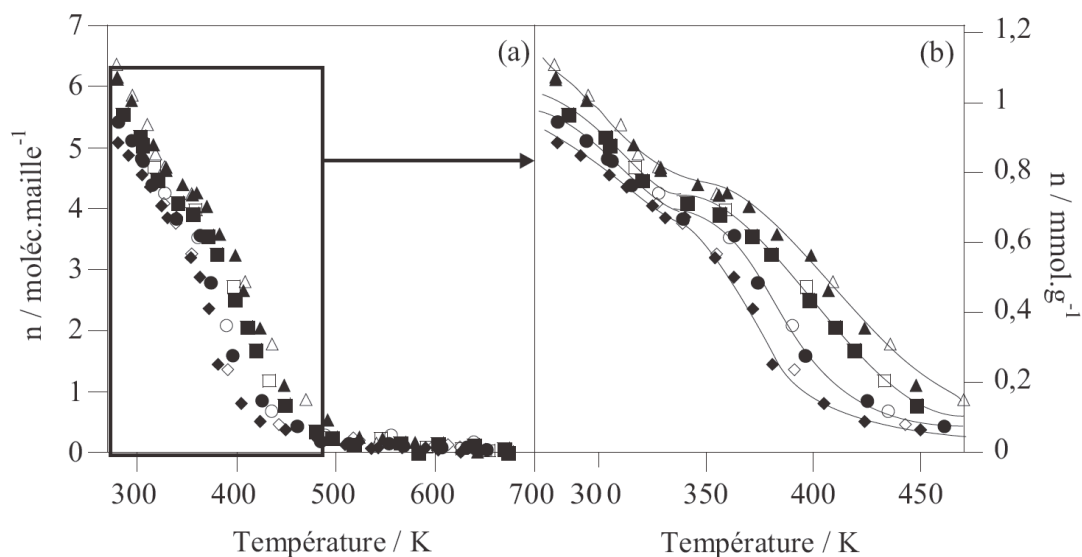


Figure 3.8 : Isobares d'adsorption/désorption du tétraméthyléthylène sur la zéolithe ZSM-5(500) à (a) (▲) 69,0 (■) 44,8, (●) 19,8 et (◆) 10,8 hPa dans le domaine de température 273-673 K [48]. La figure (b) est un agrandissement de la représentation des isobares dans le domaine des basses températures. Les symboles pleins et évidés représentent les données acquises respectivement au cours de l'adsorption et de la désorption.

- Approche expérimentale macroscopique par calorimétrie

Les courbes de chaleur d'adsorption du tétraméthyléthylène et du tétrachloroéthylène sur les zéolithes ZSM-5 de rapport Si/Al 339 et 500 présentent une allure semblable (Figures 3.9 et 3.10). Il en est de même pour les courbes correspondantes de variation de l'entropie molaire de la phase adsorbée en fonction du remplissage. Ces courbes présentent une discontinuité au remplissage de 4 moléc.maille⁻¹ suivi d'un plateau dans le domaine de remplissage correspondant à la sous-marche. Dans ce même domaine de remplissage, la phase adsorbée se trouve dans un état qui se rapproche de celui d'une phase solide. La chaleur d'adsorption du trichloroéthylène sur une zéolithe ZSM-5(500) (Figure 3.10) augmente tout d'abord de

façon continue en fonction du remplissage avant de diminuer de façon abrupte vers la valeur de l'enthalpie de vaporisation à remplissage élevé. Dans le cas de l'éthylène (Figure 3.9) le profil de la courbe de variation d'enthalpie est plutôt plat, indiquant une adsorption sur des sites de même énergie.

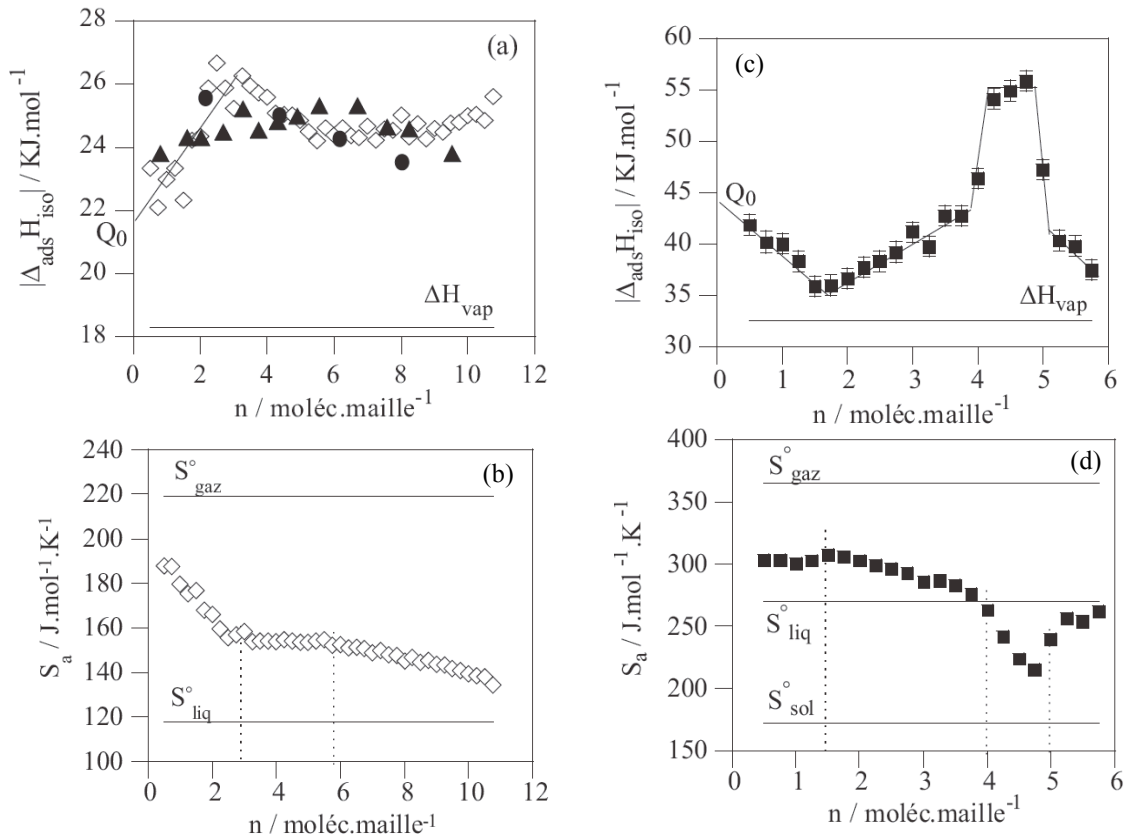


Figure 3.9 : Courbes de variation (a) de l'enthalpie molaire d'adsorption et (b) de l'entropie molaire de la phase adsorbée dans le cas de l'adsorption de l'éthylène sur une zéolithe ZSM-5(500) à 298 K [48]. Courbes de variation (c) de l'enthalpie molaire d'adsorption et (d) de l'entropie molaire de la phase adsorbée dans le cas de l'adsorption du tétraméthyléthylène sur une zéolithe ZSM-5(500) à 298 K.

Ces diverses études macroscopiques montrent clairement que la symétrie de la molécule ne peut à elle seule expliquer l'origine des sous-marches dans les isothermes d'adsorption dans la mesure où des molécules de même symétrie (tétrachloroéthylène, éthylène et tétraméthyléthylène) possèdent des signatures thermodynamiques différentes.

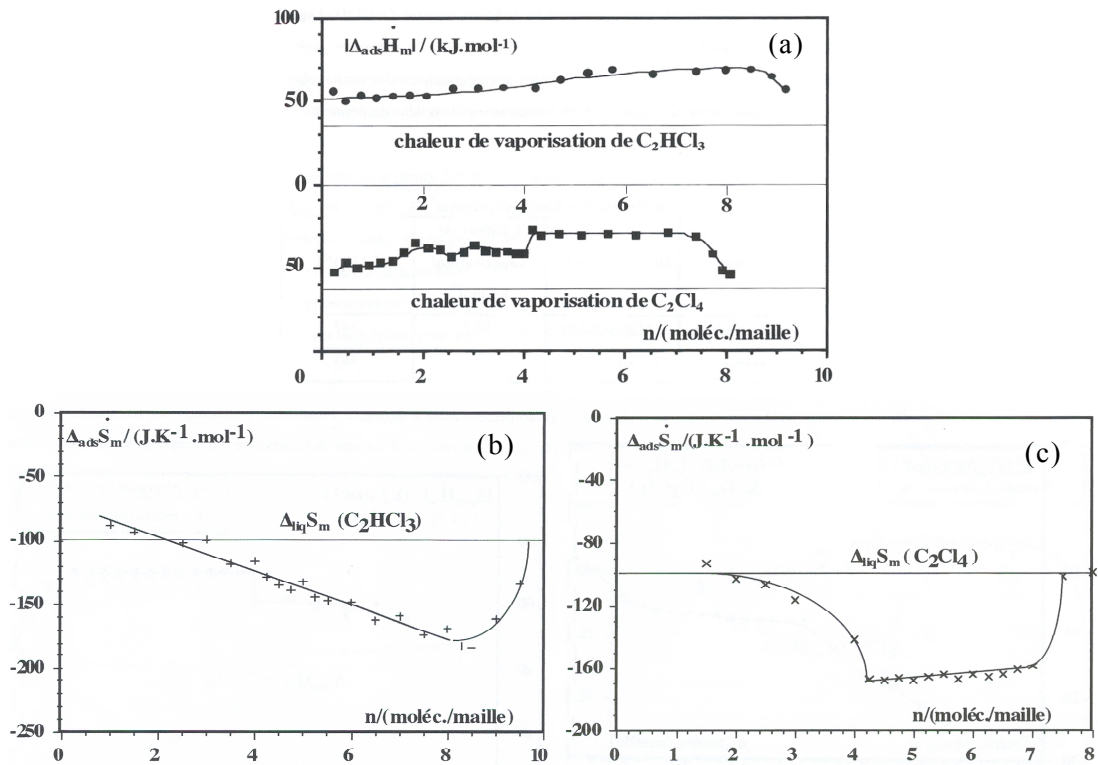


Figure 3.10 : Courbes de variation (a) de l'enthalpie molaire d'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène et de l'entropie d'adsorption dans le cas de l'adsorption (b) du trichloroéthylène et (c) du tétrachloroéthylène sur une zéolithe ZSM-5(339) à 298 K [50].

○ Approche expérimentale par diffraction des rayons X

Le processus d'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur une zéolithe ZSM-5(339) a été étudié par diffraction des rayons X in situ par François [52]. Cette étude a permis de caractériser deux transitions de phase de la zéolithe qui se produisent successivement au cours du phénomène d'adsorption, un premier changement de structure du type monoclinique (MONO)/orthorhombique (ORTHO1) suivi d'un changement de symétrie dans la structure orthorhombique de type ORTHO1/ORTHO2. Ces changements de structure ou de symétrie sont observés à 6,5 puis à 8,5 moléc.maille⁻¹ dans le cas du trichloroéthylène et à 4 puis 6,5 moléc.maille⁻¹ pour le tétrachloroéthylène. Ces changements de structure ont également été observés par Mentzen *et al.* [54, 55] dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène sur une silicalite-1 mais à des valeurs différentes du remplissage :

- de 0 à 2 moléc.maille⁻¹, les structures MONO et ORTHO (symétrie Pnma) coexistent.
- de 2 à 4 moléc.maille⁻¹ seule la structure ORTHO est présente.
- de 4 à 8 moléc.maille⁻¹ deux structures coexistent à nouveau, les structures ORTHO et PARA (symétrie P2₁2₁2₁). Au-delà de 8 moléc.maille⁻¹, la zéolithe adopte uniquement la

symétrie (PARA). Le comportement observé pour le tétrachloroéthylène est analogue à celui du p-xylène [42].

○ Approche expérimentale par diffraction des neutrons

Une approche expérimentale par diffraction des neutrons a également été mise en œuvre dans le cadre d'une collaboration avec Floquet *et al.* [56], pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur une silicalite-1. L'analyse des diffractogrammes obtenus en fonction de la charge a permis aux auteurs de proposer deux mécanismes distincts de remplissage par sites.

Dans le cas du trichloroéthylène, les premières molécules s'adsorbent indifféremment dans les trois types de site d'adsorption de la zéolithe ($n < 3,75$ moléc.maille⁻¹) noté I (intersection), S (canaux droits) et Z (canaux sinusoïdaux) (Figure 3.11). Les molécules situées aux intersections sont orientées quasiment perpendiculairement au plan (010) alors que celles situées dans les canaux droits et sinusoïdaux sont inclinées respectivement de 30° et 55° par rapport au plan (010). Aux remplissages plus élevés ($5 < n < 8$ moléc.maille⁻¹), les molécules occupent toujours les trois types de site en proportions égales. Les molécules situées aux intersections (et excentrées vers les canaux sinusoïdaux (IZ)) et dans les canaux sinusoïdaux (Z) s'orientent parallèlement au plan (010) alors que les molécules situées aux intersections (et excentrées vers les canaux droits (IS)) s'orientent perpendiculairement au plan (010) (Figure 3.11).

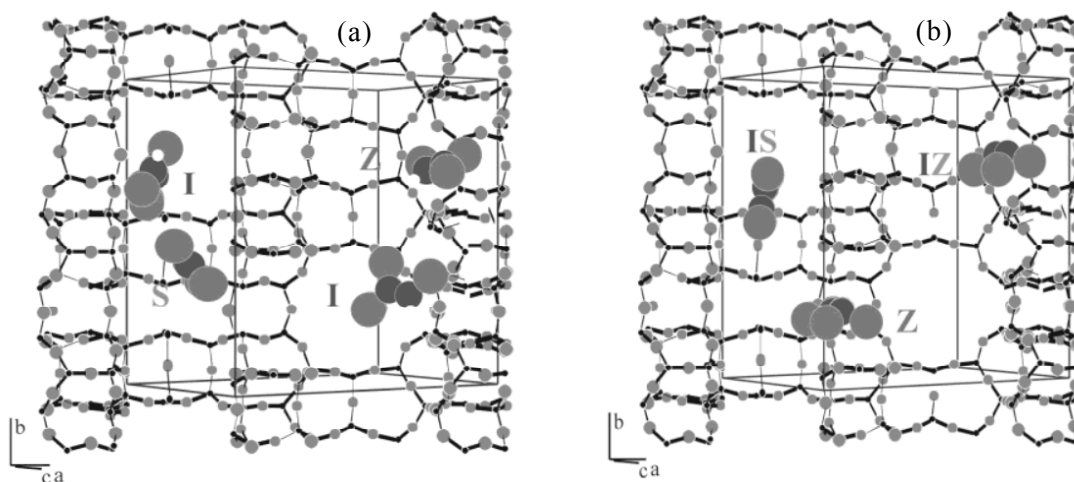


Figure 3.11 : Arrangement des molécules de trichloroéthylène dans la porosité de la silicalite-1 dans des domaines de remplissage compris (a) entre 1,2 et 3,75 moléc.maille⁻¹ et (b) entre 5,3 et 9,8 moléc.maille⁻¹ [56].

Dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène (Figure 3.12) et au remplissage inférieur à 4 moléc.maille⁻¹, les molécules s'adsorbent préférentiellement sur des sites situés aux

intersections (IS). Les molécules sont inclinées à 52° par rapport au plan (010).

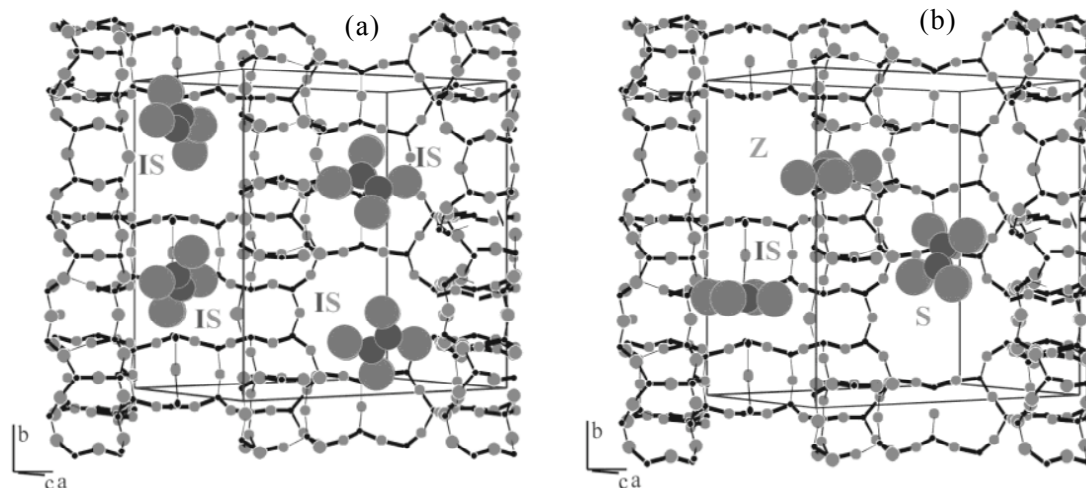


Figure 3.12 : Arrangement des molécules de tétrachloroéthylène dans la porosité de la silicalite-1 obtenues par diffraction des neutrons, pour un remplissage compris (a) entre 1,1 et 4,0 moléc.maille⁻¹ et (b) entre 5,0 et 8,0 moléc.maille⁻¹ [56].

A remplissage plus élevé, ($5 < n < 8$ moléc.maille⁻¹), les molécules occupent les trois types de sites en proportions égales. Les molécules situées aux intersections (IS) et dans les canaux sinusoïdaux (Z) s'orientent parallèlement au plan (010) alors que celles situées dans les canaux droits (S) sont inclinées de 66° par rapport au plan (010).

Parallèlement à ces approches expérimentales, ont été explorées différentes approches calculatoires qui sont présentées dans ce qui suit.

○ *Approche calculatoire par des modélisations de type dynamique moléculaire*

L'adsorption de l'éthylène sur la silicalite-1 [57-59] a été simulée afin, d'une part, d'analyser d'un point de vue énergétique les différents sites d'adsorption, et, d'autre part, d'étudier la localisation des molécules dans la porosité. En ce qui concerne l'aspect énergétique du processus d'adsorption, les courbes de variation du nombre de molécules adsorbées en fonction de l'énergie potentielle permettent de mettre en évidence deux pics (Figure 3.13). Un premier situé à une valeur de -36 kJ.mol⁻¹ attribué à l'adsorption dans les canaux droits et dans les canaux sinusoïdaux (sites les plus étroits) et un second situé à une valeur de -28 kJ.mol⁻¹ attribué à l'adsorption dans les intersections (sites les plus volumineux). La proportion des molécules présentes dans les différents sites a été déterminée par l'intégration des pics de l'histogramme. Il en résulte qu'à bas remplissage, la proportion de molécules situées dans les canaux droits et sinusoïdaux est légèrement supérieure à celle des molécules situées aux intersections. En revanche, à remplissage plus élevé, les molécules se répartissent de façon homogène sur les trois types de sites et il n'y a pas d'adsorption localisée.

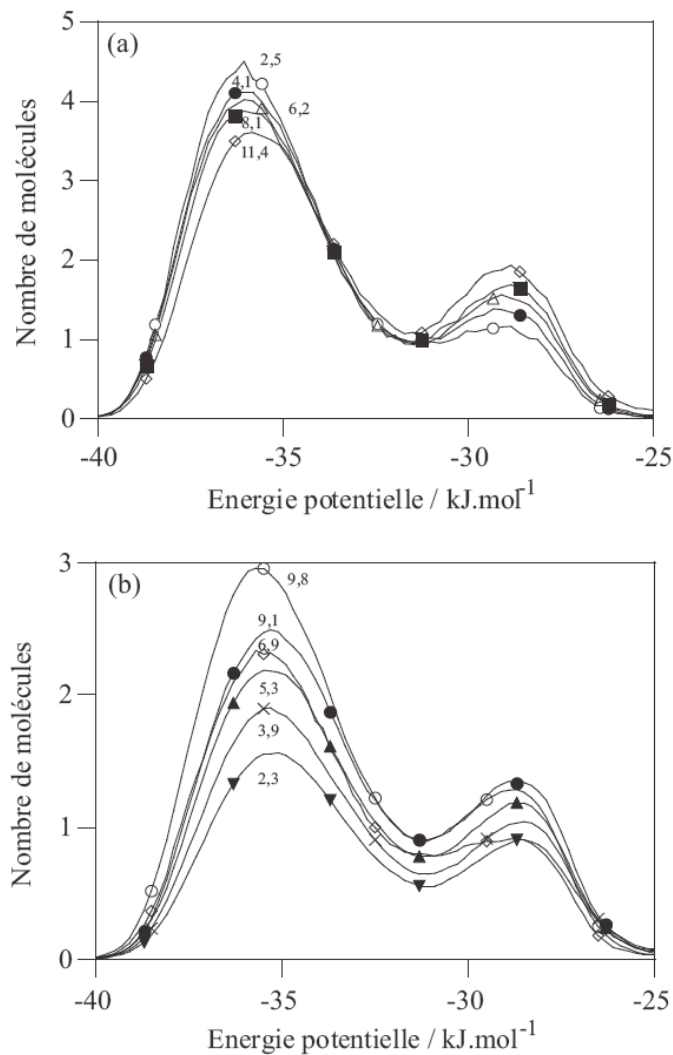


Figure 3.13 : Histogramme de distribution de l'énergie potentielle entre une silicalite-1 et les molécules d'éthylène à (a) 260 K et (b) 300 K à différents remplissages (les chiffres reportés au voisinage des courbes désignent les quantités de matière adsorbées en nombre de molécules par maille) [59].

Simulation de type Monte-Carlo

Une analyse thermodynamique basée sur l'ensemble osmotique a été réalisée afin de prédire les changements de structure de la silicalite-1 lors de l'adsorption du trichloroéthylène (Figure 3.14) et du tétrachloroéthylène (Figure 3.15) à 300 K [60]. L'adsorption de ces molécules a été simulée en considérant trois structures de la zéolithe, MONO, ORTHO et PARA. Dans le cas du trichloroéthylène, les isothermes simulées pour les trois structures sont toutes de type I. En revanche les isothermes obtenues lors de l'adsorption du tétrachloroéthylène pour les structures MONO et ORTHO possèdent un point d'inflexion alors que pour la structure PARA l'isotherme est de type I.

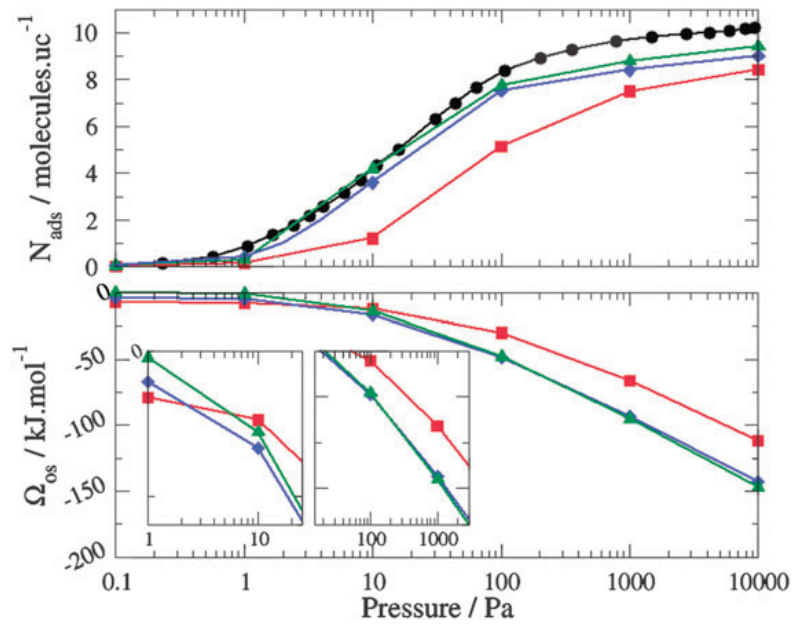


Figure 3.14 : Isothermes d'adsorption du trichloroéthylène à 300 K sur la silicalite-1 simulées par la méthode Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique pour différentes structures : MONO (carrés rouges), ORTHO (losanges bleus) et PARA (triangles verts), comparées à l'isotherme expérimentale (cercles noirs) [60].

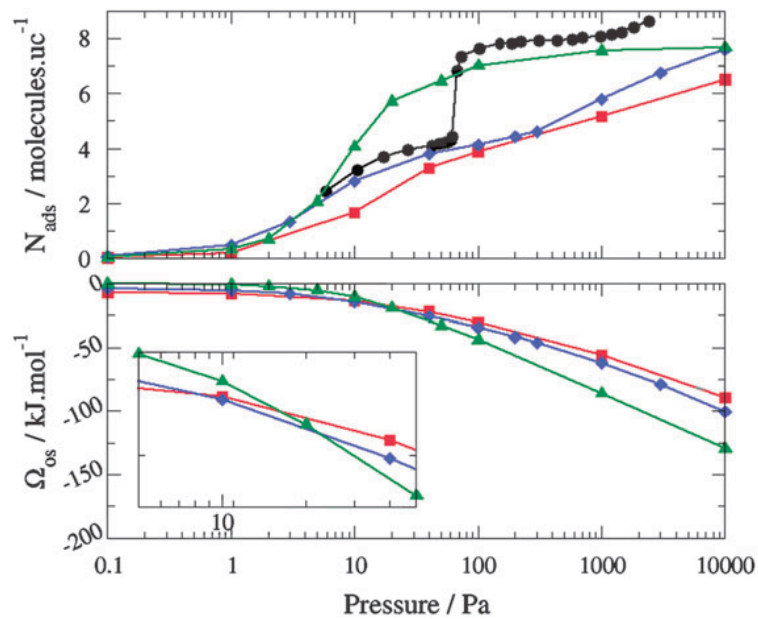


Figure 3.15 : Isothermes d'adsorption du tétrachloroéthylène à 300 K sur la silicalite-1 simulées par la méthode Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique pour différentes structures : MONO (carrés rouges), ORTHO (losanges bleus) et PARA (triangles verts), comparées à l'isotherme expérimentale (cercles noirs) [60].

La minimisation du potentiel osmotique au cours de l'adsorption conduit à deux changements de structure de type MONO/ORTHO puis ORTHO/PARA. Ces transitions ont respectivement lieu à 0,1 et 8 moléc.maille⁻¹ pour le trichloroéthylène et à 2 et 4 moléc.maille⁻¹ pour le tétrachloroéthylène.

Il est à noter que la spectroscopie infrarouge a également été utilisée comme technique expérimentale pour effectuer une étude microscopique du processus d'adsorption. Ces résultats seront présentés dans le chapitre suivant, dédié spécifiquement à la spectroscopie infrarouge.

1. E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, et J. V. Smith, "Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve", *Nature* **271**, 512-516 (1978).
2. D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, et W. M. Meier, "Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5", *J. Phys. Chem.* **85**, 2238-2243 (1981).
3. U. Müller, H. Reichert, E. Robens, K. K. Unger, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, D. Pan, et A. Mersmann, "High-resolution sorption studies of argon and nitrogen on large crystals of microporous zeolite ZSM-5", *Z. Anal. Chem.* **333**, 433-436 (1989).
4. P. Llewellyn, J. P. Coulomb, H. Reichert, J. Patarin, Y. Grillet, et J. Rouquerol, "A microcalorimetric study of the different states of argon and nitrogen adsorbed AT 77 K on silicalite-I and ZSM-5", *J. Therm. Anal.* **38**, 683-692 (1992).
5. P. L. Llewellyn, J. P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, et J. Rouquerol, "Adsorption by MFI-type zeolites examined by isothermal microcalorimetry and neutron diffraction. 2. Nitrogen and carbon monoxide", *Langmuir* **9**, 1852-1856 (1993).
6. S. W. Webb et W. C. Conner, "Sorption of gases on microporous solids: pore size characterization by gas sorption", dans *Characterization of Porous Solids II, Proceedings of the IUPAC Symposium (COPS II)* (Elsevier, 1991), Vol. 62, p. 31-40.
7. P. A. Jacobs, H. K. Beyer, et J. Valyon, "Properties of the end members in the pentasil-family of zeolites: Characterization as adsorbents", *Zeolites* **1**, 161-168 (1981).
8. D. Pan et A. Mersmann, "Multilevel adsorption and hysteresis in well-defined zeolite sorbents", *Zeolites* **10**, 210-212 (1990).
9. R. J.-M. Pellenq et D. Nicholson, "Grand ensemble Monte Carlo simulation of simple molecules adsorbed in silicalite-1 zeolite", *Langmuir* **11**, 1626-1635 (1995).
10. D. Douguet, R. J.-M. Pellenq, A. Boutin, A. H. Fuchs, et D. Nicholson, "The adsorption of argon and nitrogen in silicalite-1 zeolite: A grand canonical Monte-Carlo study", *Mol. Simulat.* **17**, 255 (1996).
11. D. Nicholson et R. J. M. Pellenq, "Adsorption in zeolites: Intermolecular interactions and computer simulation", *Adv. Colloid. Interfac.* **76-77**, 179-202 (1998).
12. J. P. Coulomb, P. Llewellyn, C. Martin, Y. Grillet, et J. Rouquerol, "Structural analysis by neutron diffraction of nitrogen sorbed phases on Silicalite I and ZSM-5 (Si/Al=23) zeolites", dans *Proceedings of the « 5th International Conference on Fundamentals of Adsorption »* (Le Van M. Douglas, 1995), p. 211-218.
13. P. L. Llewellyn, J. P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, H. Lauter, H. Reichert, et J. Rouquerol, "Adsorption by MFI-type zeolites examined by isothermal microcalorimetry and neutron diffraction. 1. Argon, krypton, and methane", *Langmuir* **9**, 1846-1851 (1993).
14. J. P. Coulomb, P. Llewellyn, Y. Grillet, et J. Rouquerol, "Crystalline structure analysis by neutron diffraction of argon sorbed phases observed in the high loading regime of silicalite I and ZSM-5 (Si/Al=23) zeolites.", dans *Characterization of Porous Solids III* (Elsevier, 1994), Vol. Volume 87, p. 535-544.
15. M. S. Sun, D. B. Shah, H. H. Xu, et O. Talu, "Adsorption equilibria of C1 to C4 alkanes, CO₂, and SF₆ on silicalite", *J. Phys. Chem. B* **102**, 1466-1473 (1998).

16. J. A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, et A. L. Myers, "Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 1. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on silicalite", *Langmuir* **12**, 5888-5895 (1996).
17. V. R. Choudhary et S. Mayadevi, "Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbon dioxide on silicalite-I", *Zeolites* **17**, 501-507 (1996).
18. M. S. Sun, O. Talu, et D. B. Shah, "Adsorption equilibria of C₅-C₁₀ normal alkanes in silicalite crystals", *J. Phys. Chem.* **100**, 17276-17280 (1996).
19. F. Eder et J. A. Lercher, "Alkane sorption in molecular sieves: The contribution of ordering, intermolecular interactions, and sorption on Brønsted acid sites", *Zeolites* **18**, 75-81 (1997).
20. D. H. Olson et P. T. Reischman, "Structure-related paraffin sorption in ZSM-5", *Zeolites* **17**, 434-436 (1996).
21. B. Smit et T. L. M. Maesen, "Commensurate « freezing » of alkanes in the channels of a zeolite", *Nature* **374**, 42-44 (1995).
22. R. E. Richards et L. V. C. Rees, "Sorption and packing of n-alkane molecules in ZSM-5", *Langmuir* **3**, 335-340 (1987).
23. Y. Yang et L. V. C. Rees, "Adsorption of normal hexane in silicalite-1: an isosteric approach", *Microporous Mater.* **12**, 117-122 (1997).
24. N. Floquet, J. P. Coulomb, J. P. Bellat, J. M. Simon, G. Weber, et G. Andre, "Heptane adsorption in silicalite-1: Neutron scattering investigation", *J. Phys. Chem. C* **111**, 18182-18188 (2007).
25. N. Floquet, J. M. Simon, J. P. Coulomb, J. P. Bellat, G. Weber, et G. Andre, "Heptane adsorption in silicalite-1: Molecular dynamics simulation", *Micropor. Mesopor. Mater.* **122**, 61-71 (2009).
26. C. L. J. Cavalcante et D. M. Ruthven, "Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicalite. 1. Equilibrium", *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 177-184 (1995).
27. A. F. P. Ferreira, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, et A. Blik, "Can alkane isomers be separated? Adsorption equilibrium and kinetic data for hexane isomers and their binary mixtures on MFI", *Adsorption* **13**, 105-114 (2007).
28. E. Lemaire, A. Decrette, J. P. Bellat, J. M. Simon, A. Méthivier, et E. Jolimaître, "Adsorption and diffusion of linear and dibranched C₆ paraffins in a ZSM-5 zeolite", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1571-1578 (2002).
29. W. Zhu, F. Kapteijn, B. van der Linden, et J. A. Moulijn, "Equilibrium adsorption of linear and branched C₆ alkanes on silicalite-1 studied by the tapered element oscillating microbalance", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1755-1761 (2001).
30. W. Zhu, F. Kapteijn, et J. A. Moulijn, "Adsorption of light alkanes on silicalite-1: Reconciliation of experimental data and molecular simulations", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1989-1995 (2000).
31. T. J. H. Vlught, R. Krishna, et B. Smit, "Molecular simulations of adsorption isotherms for linear and branched alkanes and their mixtures in silicalite", *J. Phys. Chem. B* **103**, 1102-1118 (1999).
32. L. Duan, X. Zhang, K. Tang, L. Song, et Z. Sun, "Adsorption and diffusion of cyclopentane in silicalite-1: A thermodynamic and kinetic study", *Appl. Surf. Sci.* **250**, 79-87 (2005).

33. H. Ban, J. Gui, L. Duan, X. Zhang, L. Song, et Z. Sun, "Sorption of hydrocarbons in silicalite-1 studied by intelligent gravimetry", *Fluid Phase Equilib.* **232**, 149-158 (2005).
34. L. Song et L. V. C. Rees, "Adsorption and diffusion of cyclic hydrocarbon in MFI-type zeolites studied by gravimetric and frequency-response techniques", *Micropor. Mesopor. Mater.* **35-36**, 301-314 (2000).
35. C. L. J. Cavalcante et D. M. Ruthven, "Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicalite. 2. Kinetics", *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 185-191 (1995).
36. C.-K. Lee et A. S. T. Chiang, "Adsorption of aromatic compounds in large MFI zeolite crystals", *Faraday Trans.* **92**, 3445-3451 (1996).
37. T. J. H. Vlugt, W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, B. Smit, et R. Krishna, "Adsorption of linear and branched alkanes in the zeolite silicalite-1", *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5599-5600 (1998).
38. H. Thamm, "Adsorption site heterogeneity in silicalite: A calorimetric study", *Zeolites* **7**, 341-346 (1987).
39. H. Thamm, "Calorimetric study on the state of aromatic molecules sorbed on silicalite", *J. Phys. Chem.* **91**, 8-11 (1987).
40. C. G. Pope, "Sorption of benzene, toluene and p-xylene on silicalite and H-ZSM-5", *J. Phys. Chem.* **90**, 835-837 (1986).
41. H. van Koningsveld, F. Tuinstra, H. van Bekkum, et J. C. Jansen, "The location of p-xylene in a single crystal of zeolite H-ZSM-5 with a new, sorbate-induced, orthorhombic framework symmetry", *Acta crystallogr. B* **45**, 423-431 (1989).
42. B. F. Mentzen et P. Gelin, "The silicalite/p-xylene system: Part I -- Flexibility of the MFI framework and sorption mechanism observed during p-xylene pore-filling by X-ray powder diffraction at room temperature", *Mater. Res. Bull.* **30**, 373-380 (1995).
43. C. A. Fyfe, Y. Feng, H. Grondy, et G. T. Kokotailo, "Characterization of a high-loaded intercalate of p-xylene with a highly siliceous form of ZSM-5 by high resolution ²⁹Si solid-state NMR spectroscopy", *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1224 (1990).
44. R. Q. Snurr, A. T. Bell, et D. N. Theodorou, "Prediction of adsorption of aromatic hydrocarbons in silicalite from grand canonical Monte Carlo simulations with biased insertions", *J. Phys. Chem.* **97**, 13742-13752 (1993).
45. J. Narkiewicz-Michalek, P. Szabelski, W. Rudzinski, et A. Chiang, "Heterogeneous three-site lattice model for adsorption of aromatics in ZSM-5 zeolites: Temperature dependence of adsorption isotherms", *Langmuir* **15**, 6091-6102 (1999).
46. W. Rudziński, J. Narkiewicz-Michalek, P. Szabelski, et A. S. T. Chiang, "Adsorption of aromatics in zeolites ZSM-5: A thermodynamic-calorimetric study based on the model of adsorption on heterogeneous adsorption sites?", *Langmuir* **13**, 1095-1103 (1997).
47. L. Song, Z. Sun, H. Ban, M. Dai, et L. Rees, "Studies of unusual adsorption and diffusion behaviour of benzene in silicalite-1", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 4722-4731 (2004).
48. V. Bernardet, "Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI", Université de Bourgogne (2005).

49. G. Calleja, J. Pau, et J. A. Calles, "Pure and multicomponent adsorption equilibrium of carbon dioxide, ethylene, and propane on ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios", *J. Chem. Eng. Data* **43**, 994-1003 (1998).
50. F. Bouvier, "Isothermes à sous-marches. Cas de l'adsorption du trichloroéthène et du tétrachloroéthène sur une zéolithe de topologie MFI à 25°C", Université de Bourgogne (1998).
51. S. Maure, "Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de solvants halogénés gazeux sur des zéolithes de type ZSM-5. Cas du tétrachloroéthène et du trichloroéthène.", Université de Bourgogne (2000).
52. V. Francois, "Caractérisation physico-chimique des solides poreux modèles de type zéolithe MFI et silice mésoporeuse MCM-41. Approche thermodynamique et structurale du processus d'adsorption vis-à-vis des chlorures éthyléniques", Université de Bourgogne (2001).
53. C. Dotremont, B. Brabants, K. Geeroms, J. Mewis, et C. Vandecasteele, "Sorption and diffusion of chlorinated hydrocarbons in silicalite-filled PDMS membranes", *J. Membrane. Sci.* **104**, 109-117 (1995).
54. B. F. Mentzen et F. Lefebvre, "Evolution of host/guest interactions during adsorption of tetrachlorethylene (TCET) by silicalite (MFI): A study by X-ray powder diffraction, NMR and molecular mechanics", *Mater. Res. Bull.* **37**, 957-970 (2002).
55. B. F. Mentzen et F. Lefebvre, "Structural study of the silicalite (MFI)/tetrachlorethylene (TCET) host-guest system by X-ray powder diffraction and Si-29 NMR. Locations of the TCET molecules at low and high pore-fillings", *CR. Acad. Sci. II C* **3**, 843-847 (2000).
56. N. Floquet, J. P. Coulomb, G. Weber, O. Bertrand, et J. P. Bellat, "Structural signatures of type IV isotherm steps: Sorption of trichloroethene, tetrachloroethene, and benzene in silicalite-I", *J. Phys. Chem. B* **107**, 685-693 (2003).
57. V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, et J. P. Bellat, "Infrared spectroscopic study of ethylene adsorbed on silicalite: Experiments and molecular dynamics simulation", *Adsorption* **11**, 383-389 (2005).
58. V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, et J. P. Bellat, "Experimental and simulated infrared spectroscopic studies of the interaction of ethylene on a MFI zeolite", *Mol. Phys.* **102**, 1859-1870 (2004).
59. A. Decrette, "Etude par simulation numérique de la dynamique moléculaire de l'adsorption de l'éthylène et du n-butane dans la silicalite-I. Modélisation des spectres d'absorption infrarouge et de la cinétique d'adsorption", Université de Bourgogne (2004).
60. M. Jeffroy, A. H. Fuchs, et A. Boutin, "Structural changes in nanoporous solids due to fluid adsorption: Thermodynamic analysis and Monte Carlo simulations", *Chem. Commun.* 3275-3277 (2008).

Chapitre 4

La spectroscopie infrarouge appliquée à la caractérisation des zéolithes et de leur interaction avec un gaz

4.1 Généralités sur la spectroscopie infrarouge

Les liaisons internes des molécules permettent aux atomes de vibrer autour d'une position moyenne. La spectroscopie infrarouge est basée sur l'association d'une fréquence de vibration à un groupe moléculaire particulier (mode de vibration, voire de rotation). La technique consiste à envoyer un faisceau de radiations infrarouges sur le matériau à analyser et enregistrer l'énergie infrarouge transmise en fonction de la fréquence de radiation incidente. L'étude infrarouge donne des informations sur la géométrie moléculaire, sur les forces de liaisons et sur les distances intermoléculaires. L'énergie totale (E_{totale}) d'une molécule se décompose en une somme de quatre termes associés :

- à la translation de la molécule (T),
- à la rotation de la molécule (E_r),
- aux vibrations des atomes (E_v),
- aux mouvements des électrons dans la molécule (E_e).

L'énergie totale s'écrit selon l'équation 4.1 :

$$E_{\text{totale}} = T + E_r + E_v + E_e \quad (4.1)$$

L'énergie du mouvement de translation ne peut être quantifiée en raison de son caractère continu à la différence des autres formes d'énergie. Ainsi, la molécule ne peut présenter que certains états vibrationnels, rotationnels ou électroniques. La molécule peut transiter d'un état énergétique E_1 à un état énergétique E_2 supérieur, par l'absorption d'un quantum de lumière (photon) dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre ces deux états (Figure 4.1). L'énergie absorbée s'écrit selon la relation 4.2 :

$$\Delta E = E_1 - E_2 \quad (4.2)$$

Deux cas de figure peuvent se produire :

- soit la molécule vibre avec une fréquence différente des photons du faisceau incident et dans ce cas, les radiations passent sans interaction,

- soit le faisceau contient des photons dont la fréquence coïncide avec l'une des fréquences fondamentales de vibration de la molécule. Dans ce cas, l'énergie du photon permet de passer de l'état fondamental à l'état excité. Cette condition est nécessaire mais non suffisante pour qu'une transition soit détectée par spectroscopie infrarouge. Il faut de plus que la transition s'accompagne d'une variation du moment dipolaire.

L'énergie lumineuse du photon est reliée à la longueur d'onde (λ) par la relation 4.3 :

$$\Delta E = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (4.3)$$

où h est la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s) et c la vitesse de la lumière ($2,998 \cdot 10^8$ m.s⁻¹).

En spectroscopie infrarouge le nombre d'onde « σ » est utilisé plus couramment que la longueur d'onde pour caractériser un rayonnement infrarouge. Il s'exprime en cm⁻¹ et est relié à la longueur d'onde par la relation (4.4) :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad (4.4)$$

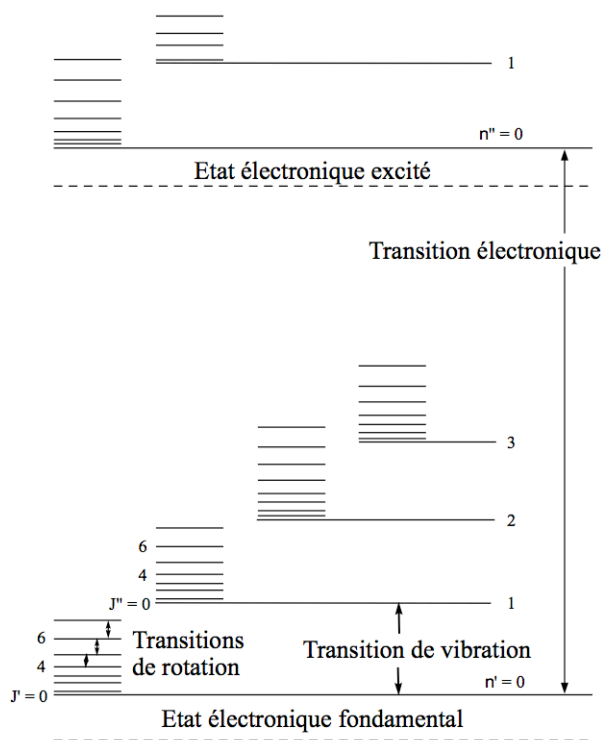


Figure 4.1 : Niveaux énergétiques d'une molécule diatomique.

Les longueurs d'onde caractéristiques des transitions de vibration appartiennent aux domaines de l'infrarouge proche et moyen alors que celles caractéristiques des transitions de rotation sont localisées dans l'infrarouge lointain. En revanche, les transitions électroniques mettent en jeu des énergies très élevées qui induisent des rayonnements dans les domaines du visible et de l'ultraviolet.

4.2 Caractérisation des zéolithes

De par sa facilité « apparente » d'utilisation, la spectroscopie infrarouge permet d'étudier de nombreux aspects de la chimie des zéolithes tels que les vibrations de la charpente, les propriétés de surface, les propriétés catalytiques ou encore le phénomène d'adsorption.

4.2.1 Structure

Dans le domaine de l'infrarouge moyen, le spectre représentatif du réseau de la zéolithe résulte des vibrations des unités de construction tétraédriques TO_4 (T désignant soit un atome de silicium soit un atome d'aluminium). Les premières caractérisations des structures des zéolithes par spectroscopie infrarouge datent du début des années 1960 [1]. En 1971, Flanigen *et al.* [2] ont proposé une classification des différentes bandes de vibration des zéolithes en explorant le domaine spectral 200-1300 cm^{-1} . Ces différentes attributions sont répertoriées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Attributions des bandes de vibration de la charpente zéolithique d'après Flanigen *et al.* [2]. Les abréviations str. et δ désignent respectivement les vibrations d'élongation (symétriques (s) ou antisymétriques (as)) et les vibrations de déformation angulaire.

Vibrations internes aux tétraèdres			
950-1250 cm^{-1}	as-str. (O-T-O)	Elongation asymétrique	O←OT→O
650-950 cm^{-1}	s-str. (O-T-O)	Elongation symétrique	←OTO→
420-500 cm^{-1}	δ (O-T-O)	Déformation de l'angle (TOT)	
Vibrations externes aux tétraèdres			
1050-1150 cm^{-1}	as-str. (T-O-T)	Elongation asymétrique	←TO←T
750-820 cm^{-1}	s-str. (T-O-T)	Elongation symétrique	←TOT→
500-650 cm^{-1}		Vibration des doubles anneaux	
300-420 cm^{-1}		Ouverture des pores	

Dans cette classification, les vibrations de type O-T-O sont des vibrations internes aux tétraèdres, faiblement affectées par les modifications de réseau alors que les vibrations de type T-O-T sont des vibrations externes aux tétraèdres qui dépendent de la nature du réseau et de la symétrie. De plus, il convient de préciser qu'aucune distinction ne peut-être faite par spectroscopie infrarouge entre l'aluminium et le silicium car ces deux éléments possèdent des masses atomiques très proches l'une de l'autre [3]. Ce travail a été complété par une étude comparative des spectres infrarouges de diverses zéolithes menée par Mozgawa [4], dans le domaine 400-800 cm^{-1} . Des domaines spectraux caractéristiques des vibrations des anneaux à

4, 5 et à 6 atomes d'oxygène ont ainsi été mis en évidence respectivement entre 700 et 760 cm^{-1} , entre 560 et 610 cm^{-1} et entre 570 et 635 cm^{-1} . En revanche, il semble difficile d'identifier des bandes caractéristiques d'anneaux contenant plus de six atomes d'oxygène. Parallèlement à cet apport expérimental, ont été développées depuis une vingtaine d'années des méthodes de calcul numérique pour simuler les spectres infrarouges de zéolithe [5-7]. A titre d'illustration, Sitarz *et al.* [8] ont simulé les modes de vibration d'anneaux de formule $\text{H}_{2n}[\text{SiO}_3]_n$ (pour n compris entre 3 et 6) grâce à la méthode quantique semi-empirique PM3. Les résultats obtenus indiquent que les différentes bandes des anneaux apparaissent dans un domaine spectral compris entre 780 et 600 cm^{-1} , résultats cohérents avec ceux de Mozgawa [4]. Une autre étude a été menée par Bornhauser *et al.* [9]. Ils ont simulé le spectre vibrationnel de polyèdres de formule $(\text{HSiO}_{3/2})_{2n}$ (avec $n = 2,3, \dots$) en utilisant la méthode GF de Wilson (mécanique classique). Les résultats obtenus, montrent que les vibrations des faces à 4, 5 et à 6 atomes d'oxygène apparaissent respectivement dans les domaines spectraux 390-490 cm^{-1} , 250-440 cm^{-1} , et 210-340 cm^{-1} . Ces résultats sont qualitativement en bon accord avec les résultats précédents, même si les domaines spectraux sont décalés vers des valeurs plus petites du nombre d'onde de l'ordre de 300 cm^{-1} . D'autres auteurs ont simulé les modes de vibration d'une sodalite et d'une zéolithe A [10, 11]. Ils ont observé que certaines bandes de vibrations de la charpente zéolithique pouvaient être représentées comme une combinaison linéaire de modes de vibration des anneaux à 6 et à 4 de la structure. Cependant, d'autres travaux [12, 13] réalisés sur les modes de vibrations de clusters et de structure zéolithiques suggèrent qu'aucune corrélation ne peut-être établie entre les bandes du spectre infrarouge et les éléments de structure de la zéolithe. Ainsi les modes fondamentaux des vibrations O-T-O et T-O-T ne seraient pas localisés dans un domaine étroit de nombres d'onde mais dans un très large domaine, de l'ordre de plusieurs centaines de cm^{-1} . Pour l'élongation symétrique (s-str. T-O-T), cette vibration ne possède pas une bande unique d'absorption à 800 cm^{-1} mais une série de bandes d'absorption dont la principale est localisée à 800 cm^{-1} et dont les autres couvrent un domaine compris entre 100 et 800 cm^{-1} . De même, la déformation angulaire $\delta(\text{T-O})$ donne lieu à une absorption dans le domaine 50-600 cm^{-1} , avec une absorption principale à 450 cm^{-1} . Ainsi, il est toujours possible de conserver les dénominations T-O-T et $\delta(\text{T-O})$ pour désigner les contributions principales situées à 800 et 450 cm^{-1} . Toutefois, il faut garder à l'esprit que ces bandes correspondent à la combinaison de plusieurs modes dont l'un a une contribution prépondérante. Cette remarque peut-être généralisée à la quasi-totalité des modes de vibration des petites unités de construction à l'exception des élongations asymétriques qui se caractérisent par des zones d'absorption étroites localisées entre 1000 et 1200 cm^{-1} . En ce qui concerne les unités de construction plus grandes comme les doubles anneaux et les ouvertures de pores, elles ne possèdent à priori pas de modes de vibration spécifiques, ce qui va à l'encontre des études citées précédemment.

Ainsi, il ne serait pas possible d'attribuer des modes de vibration dans les régions $500-650\text{ cm}^{-1}$ et $300-420\text{ cm}^{-1}$ comme cela a pu l'être proposé. Ces diverses études sur les modes de vibration de la charpente zéolithique montrent que les spectres infrarouges doivent être interprétés avec prudence.

4.2.2 Groupements de surface et défauts

Les groupements de surface jouent un rôle déterminant dans la réactivité des zéolithes. Ils peuvent être détectés et caractérisés soit par leur propre mode de vibration, soit à l'aide de molécules sondes. De nombreux travaux ont proposé une attribution aux différentes contributions intervenant dans le spectre infrarouge [14-17]. Ces attributions sont résumées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Attribution des bandes infrarouges de divers groupements de surface.

Dénomination	Position infrarouge
Silanols terminaux (Figure 4.2)	$\approx 3740\text{ cm}^{-1}$
Silanols isolés (dus à des défauts de la structure) (Figure 4.2)	$\approx 3720\text{ cm}^{-1}$
Groupements AlOH	3680 cm^{-1}
Silanols pontés (Figure 4.2)	$3650-3000\text{ cm}^{-1}$

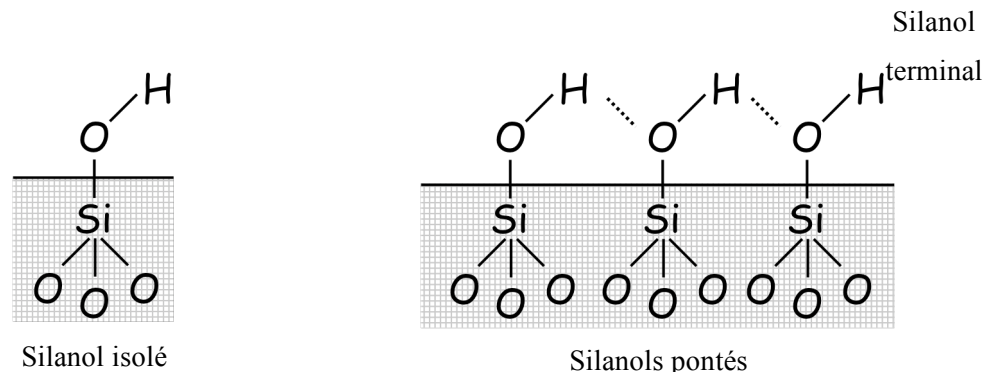


Figure 4.2 : Représentation schématique de divers groupements silanols.

4.3 Etude de l'interaction d'une zéolithe avec un gaz

4.3.1 Caractérisation des sites acides/basiques du matériau

- Les sites acides de Brønsted et de Lewis

La caractérisation de l'acidité d'une zéolithe nécessite des informations qualitatives sur la nature, la force et la densité des sites présents. Il existe deux types de site acide, les sites de Brønsted, d'une part, et les sites de Lewis, d'autre part (Figure 4.3). Les sites de Brønsted sont directement visibles dans le spectre infrarouge par l'intermédiaire des vibrations OH qui donnent lieu à des bandes caractéristiques. L'adsorption sur ces sites sera caractérisée par le

déplacement et un élargissement à mi-hauteur des bandes de vibration des groupements OH (formation d'une liaison hydrogène). En général, plus ce déplacement vers les bas nombres d'onde est important, plus l'acidité du site est forte. En revanche, de part l'absence de protons mis en jeu, les sites de Lewis ne sont pas directement détectables et nécessitent l'usage de molécules sondes. L'influence du site sur la sonde sera figurée par la modification des bandes infrarouges de la molécule lorsqu'elle sera en interaction avec le site. Les principaux sites de Lewis sont les cations insaturés présents dans la zéolithe qui sont de bons accepteurs d'électrons alors que les principaux sites de Brönsted sont les hydroxyles, capables de céder leur proton. Les différentes molécules sondes utilisées pour la caractérisation des sites doivent posséder un caractère basique fort. Elles doivent être capables d'interagir de façon distincte entre les sites acides de Brönsted et les sites acides de Lewis et de façon différenciée entre les sites de même type mais de forces différentes [18]. Ainsi, les sondes couramment utilisées sont le monoxyde de carbone [19-24], le diazote [19-21, 24], l'ammoniac [22] et la pyridine [23, 25]. La pyridine est la sonde la plus utilisée pour l'étude de l'acidité des zéolithes. C'est une base très forte qui est protonée sur les sites de Brönsted et qui se coordonne sur les sites de Lewis. De par sa taille, cette sonde assez volumineuse ne peut cependant pas accéder à tous les sites zéolithiques.

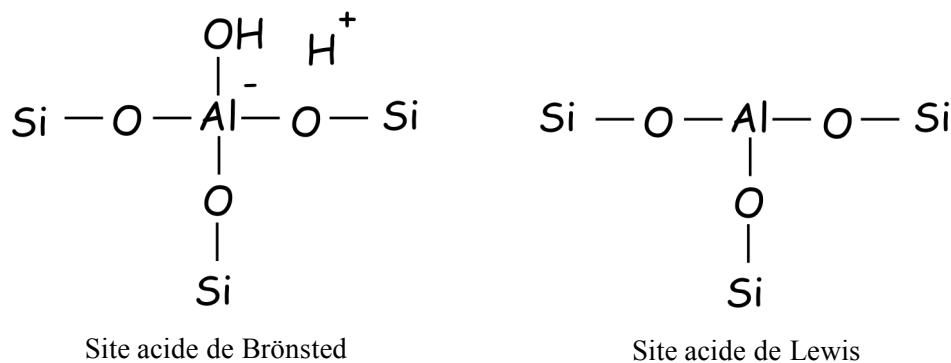


Figure 4.3 : Schéma des sites acides de Lewis et de Brönsted dans les zéolithes.

A titre d'exemple, l'adsorption de la pyridine sur un site acide de Brönsted est mis en évidence par la formation d'ion pyridinium qui possède une bande caractéristique à 1540 cm^{-1} . Cependant, en raison de sa forte basicité, cette molécule ne permet pas de différencier deux sites de même type, mais de force différente. Pour aller dans ce sens, il est alors nécessaire d'opérer avec de la pyridine substituée afin d'atténuer la force de la sonde basique.

- Les sites basiques de Brönsted et de Lewis

Les sites basiques présents au sein des zéolithes proviennent soit des groupements hydroxyles (sites basiques de Brönsted), soit des oxydes de métaux. La majorité des sites basiques

présents dans les zéolithes provient des sites oxygène de la charpente. Cette basicité résulte des charges négatives dues à la présence d'ion Al dans la structure. Ainsi, pour une série de zéolithes d'une même famille mais de rapport Si/Al différent, la zéolithe possédant le plus faible rapport sera plus basique que les autres. Comme pour les sites acides, des molécules sondes peuvent être utilisées pour étudier le caractère basique des zéolithes. En règle générale, les molécules utilisées sont le dioxyde de carbone [26], le pyrrole [26, 27] et le chloroforme [28]. A titre d'exemple, le pyrrole peut interagir avec un site basique soit par l'intermédiaire de son cycle, soit par l'intermédiaire de la liaison N-H. Cette dernière peut former une liaison hydrogène avec les atomes d'oxygène de la structure. La vibration $\nu(\text{NH})$ est alors déplacée d'une quantité $\Delta\nu(\text{NH})$ indicative de la force de la liaison. Ce déplacement, fonction du rapport Si/Al de la zéolithe et du cation compensateur de charges, permet de caractériser la forces des sites. Quant au dioxyde de carbone, il réagit avec les hydroxyles basiques pour former des hydrogénocarbonates de surface.

4.3.2 Cas de la physisorption des gaz

Les études présentées dans ce qui suit se rapportent à l'exploration des phénomènes de physisorption par spectroscopie infrarouge en vue de déterminer la valeur du champ électrique dans les zéolithes cationiques ou encore de caractériser « l'état » de la phase adsorbée au cours de l'adsorption. Il convient de préciser que ces travaux, très fondamentaux, ont fait l'objet d'un nombre limité de publications comparativement à ce qui est publié dans le domaine de la catalyse sur les zéolithes, domaine où la spectroscopie infrarouge est grandement utilisée.

o Estimation du champ électrique

Cas des zéolithes cationiques

L'estimation du champ électrique a été réalisée à partir de l'étude de l'adsorption du diazote, de l'oxygène et du méthane à faible remplissage sur diverses zéolithes, Oméga, A et MFI. Dans le cas de l'adsorption du méthane, les différents travaux mettent en évidence l'apparition de la bande ν_1 inactive en infrarouge lorsque la molécule est libre. L'apparition de cette bande résulte de l'abaissement de symétrie de T_d à C_{3v} de la molécule de méthane [29-31] dû au champ électrique fort induit par la présence des cations dans la microporosité des zéolithes. Ainsi, de nombreuses publications abordent cette problématique de la détermination du champ électrique à partir de l'exploitation de cette bande. Yamazaki *et al.* [32] ont étudié l'adsorption du méthane sur des zéolithes ZSM-5 échangées (H, Li, Na, K, Rb, Cs) et sur une silicalite-1. Ils ont montré que l'intensité et le déplacement de la bande ν_1 diminuaient selon la séquence $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{H}^+$ du fait de la

diminution du champ électrique exercé par les cations compensateurs de charges sur la molécule. Dans le cas de l'adsorption du méthane sur la silicalite-1 (zéolithe non cationique) la bande ν_1 apparaît également, mais son intensité est extrêmement faible. Les valeurs estimées du champ électrique sont reportées dans le tableau 4.3. A partir des chaleurs isostériques d'adsorption les auteurs ont déterminé l'existence de deux types de population à remplissage élevé : une première correspondant aux molécules localisées à proximité immédiate des cations et une seconde correspondant à des molécules non localisées dans la porosité.

Tableau : 4.3 Valeurs du champ électrique déterminées par Yamazaki *et al.* [32] dans le cas de l'adsorption du méthane sur des zéolithes ZSM-5 échangées.

Zéolithe	HZSM-5	LiZSM-5	NaZSM-5	KZSM-5	RbZSM-5	CsZSM-5
E (GV.m ⁻¹)	2,4	4,8	4,8	4,5	4,2	3,6

Un travail similaire a été mené dans le cas de l'interaction du méthane sur une zéolithe omega [33]. Cette zéolithe possède deux types de pores : les plus petits avec une ouverture elliptique (0,34 x 0,56 nm²) et les plus grands avec une ouverture circulaire (0,74 nm). L'analyse des courbes de chaleur d'adsorption permet aux auteurs de considérer que l'adsorption dans les pores les plus petits est régie par de fortes interactions non spécifiques résultant des forces de dispersion alors que dans les pores les plus grands, elle résulte de l'interaction entre la molécule adsorbée et un cation compensateur de charges. Dans ce dernier cas, l'analyse de la bande ν_1 permet d'accéder à une valeur du champ électrique de 6,3 GV.m⁻¹. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle estimée dans le cas des zéolithes ZSM-5 échangées [32]. De nombreux articles ont également été consacrés à l'étude du champ électrique dans des zéolithes A. Les principaux travaux portent sur l'adsorption du diazote, du méthane et du dioxygène sur des zéolithes NaA, CaA et NaCaA. Dans un premier temps, les auteurs ont étudié l'effet de la température sur le spectre du méthane adsorbé sur une zéolithe NaA [34-37]. A température ambiante la molécule est totalement délocalisée contrairement à ce qui est observé à 4 K. L'effet de l'abaissement de la température se traduit dans le spectre infrarouge du méthane par l'augmentation de l'intensité la bande ν_1 et un dédoublement de la bande ν_3 , comme le montrent les courbes de la Figure 4.4. Ces modifications spectrales sont la conséquence de l'augmentation des forces d'interaction entre la molécule et les cations compensateurs de charges suite à la proximité de plus en plus grande de la molécule avec les cations compensateurs de charges. Dans le cas de la zéolithe NaA, le champ est généré par la présence des cations Na⁺ localisés en site SIII (Figure 4.5) ; la molécule de méthane est orientée selon une configuration tripode [38]. La bande ν_3 est

également sensible au champ électrique puisque l'écart entre les deux composantes de la bande est directement relié à l'intensité du champ électrique (Figure 4.4).

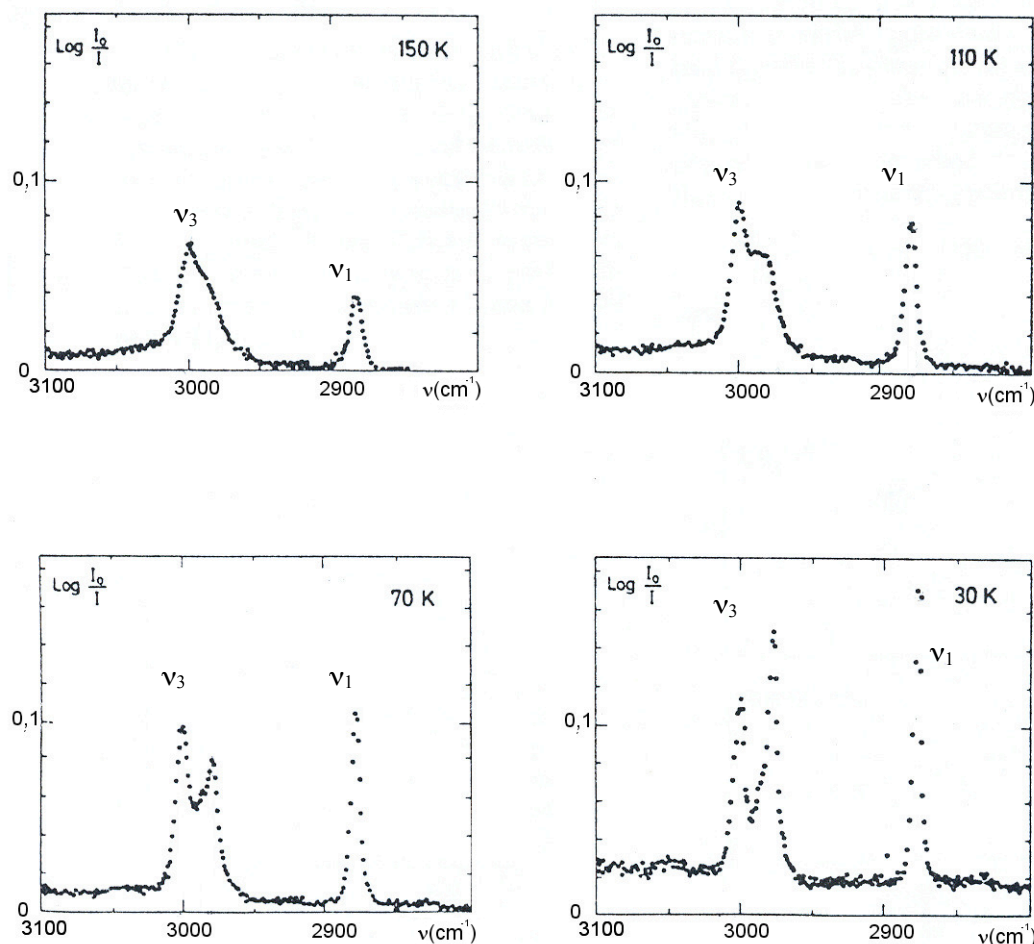


Figure 4.4 : Spectres infrarouges du méthane adsorbé sur une zéolithe NaA à différentes températures [35].

Un comportement analogue est observé dans le cas de l'adsorption du diazote sur la zéolithe NaA [39] où il y a apparition et déplacement (de 2330 à 2339 cm^{-1}) de la bande fondamentale, interdite en infrarouge. Tout comme pour le méthane, ce déplacement résulte du champ intense induit par les cations Na^+ situés en SIII.

Des études complémentaires ont été par la suite réalisées sur des zéolithes A échangées au calcium afin de cerner l'influence de la nature du cation sur le spectre infrarouge de la molécule de méthane adsorbée [40]. Dans ce cas-ci, la bande ν_3 se présente sous la forme d'un multiplet caractéristique selon les auteurs de la présence de trois populations distinctes de molécules adsorbées : (i) celles orientées selon la configuration tripode dans un premier type de site SI, (ii) celles orientées dans un second type de site SII et (iii) celles non

localisées. Cette interprétation laisse supposer que l'adsorption du méthane dans une zéolithe CaA est de type hétérogène contrairement à ce qui est observé dans le cas de la zéolithe NaA.

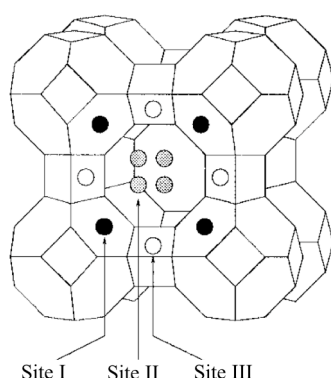


Figure 4.5 : Position des cations compensateurs de charges dans la zéolithe NaA.

Par ailleurs, d'autres études portant sur l'adsorption du dioxygène sur des zéolithes NaA, NaCaA et CaA [41, 42] ont été réalisées pour cerner l'influence de la position du cation sur la valeur du champ électrique. Ainsi dans le cas de la zéolithe NaA les cations Na^+ sont situés en sites III et sont ainsi faiblement masqués par les atomes d'oxygène de la charpente. Comme dans le cas de l'adsorption du méthane et du diazote sur une zéolithe NaA, la molécule de dioxygène interagit directement avec les cations Na^+ . Cependant, contrairement aux spectres infrarouges du méthane et du diazote adsorbés, le mode fondamental du dioxygène adsorbé présente un dédoublement. Les auteurs expliquent ce multiplet par deux orientations différentes de la molécule vis-à-vis du champ électrique, une première perpendiculaire et l'autre parallèle. En ce qui concerne la zéolithe NaCaA les cations occupent les sites I (anneaux à 6) et par conséquent le champ résultant est plus fortement masqué par les atomes d'oxygène que dans le cas d'une zéolithe NaA. Enfin, pour la zéolithe CaA, les cations occupent les sites I et II (anneaux à 8), la molécule d' O_2 vient se positionner à proximité du cation Ca^{2+} situé en site II car c'est à cet endroit que le champ électrique est le plus faiblement masqué par les atomes d'oxygène. La valeur du champ dans une zéolithe CaA estimée à partir de l'intensité de la bande fondamentale du dioxygène est de l'ordre de $28 \text{ GV}\cdot\text{m}^{-1}$. Cette valeur est supérieure à celle observée dans le cas de la zéolithe NaA que ce soit à partir des données spectrales obtenues dans le cas de l'adsorption du diazote ($8 \text{ GV}\cdot\text{m}^{-1}$) ou du méthane ($11 \text{ GV}\cdot\text{m}^{-1}$).

L'analyse de ces travaux montre les faits suivants :

- contrairement à ce qui est observé dans le cas de la chimisorption, les déplacements observés dans le cas des phénomènes de physisorption sont petits et ils peuvent être aussi bien positif que négatif [43].

- pour l'adsorption de petites molécules la direction du déplacement dépend de la direction de la transition du moment dipolaire par rapport au champ électrique.
- pour les molécules linéaires, lorsque la molécule est parallèle à la direction du champ, les modes sont déplacés vers les plus hautes valeurs du nombre d'onde pour les vibrations d'élongation et vers les plus basses valeurs pour les vibrations de pliage. Lorsque la molécule est perpendiculaire au champ, c'est l'opposé qui se produit.

Cas des zéolithes siliciques

Les travaux cités précédemment ont permis d'estimer l'effet du champ électrique dû à la présence de cations compensateurs de charges dans les cavités zéolithiques. En l'absence de cations compensateurs de charges, certains auteurs ont montré que le champ électrique n'était pas nul. Ainsi, Beran [44] a déterminé par une méthode quantique semi-empirique (CNDO / 2) le champ électrique induit par la porosité d'une silicalite-1. Les résultats montrent que le champ atteint une valeur de l'ordre de 5 GV.m^{-1} au centre de l'intersection des canaux droits et des canaux sinusoïdaux. Une valeur maximale du champ de l'ordre de 10 GV.m^{-1} est, quant à elle, observée le long des parois. Ces résultats sont en accord avec les travaux réalisés par Yamazaki *et al.* [45, 46] qui ont observé un champ de l'ordre de 4 GV.m^{-1} pour des silanols faiblement polarisés, à l'inverse, un champ nul est observé à proximité des silanols pontés.

- Influence de la nature de la sonde et du remplissage sur les propriétés spectroscopiques de la phase adsorbée et de l'adsorbant

Une étude par spectroscopie infrarouge *in situ* du processus d'adsorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène sur une zéolithe ZSM-5 à 298 K a été effectuée par Maure [47]. Ces travaux ont porté sur l'analyse de l'évolution des bandes d'absorption de la zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al = 500 et de la phase adsorbée (trichloroéthylène et tétrachloroéthylène) en fonction du remplissage.

Dans le cas du trichloroéthylène, il a montré que les toutes premières molécules interagissaient avec les groupements hydroxyles de surface en quantité résiduelle avant d'accéder aux micropores du matériau. Maure a observé, par ailleurs, que les bandes d'absorption du trichloroéthylène et du tétrachloroéthylène adsorbés ne changeaient quasiment pas de position au cours du processus d'adsorption, excepté aux remplissages critiques de $8 \text{ moléc.maille}^{-1}$ pour le trichloroéthylène et 4 puis $6,5 \text{ moléc.maille}^{-1}$ pour le tétrachloroéthylène où certaines bandes sont dédoublées.

Bernardet [48] a complété cette étude en considérant deux autres molécules sondes, l'éthylène et le tétraméthyléthylène. En ce qui concerne l'éthylène, les résultats montrent que la position de la bande ν_{11} (ν_{CH}) n'évolue pas avec le remplissage. En revanche, la bande ν_{12} (ν_{HCH}) subit

un déplacement vers les bas nombres d'onde au cours de l'accumulation des deux premières molécules avant de rester à une position constante puis de subir un dédoublement au remplissage de 6 moléc.maille⁻¹. Au-delà de ce remplissage, la bande subit un dédoublement (Figure 4.6). Une telle évolution de la bande ν_{12} a également été simulée par des calculs de dynamique moléculaire [49]. Elle a été attribuée à un effet coopératif des molécules d'éthylène.

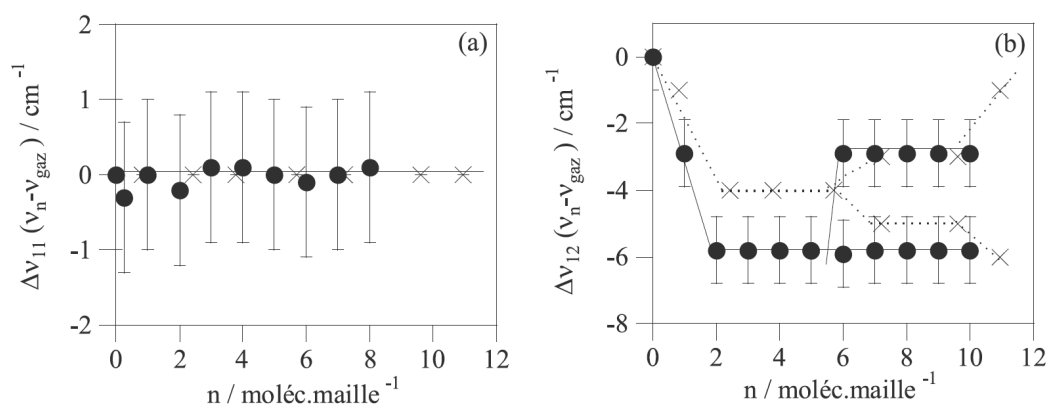


Figure 4.6 : Variation de la position des bandes (a) ν_{11} et (b) ν_{12} de l'éthylène au cours de l'adsorption sur une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al = 500 à 298 K (● : points expérimentaux, ✕ données simulées par dynamique moléculaire) [48].

En ce qui concerne le tétraméthyléthylène, l'évolution des bandes $\nu_{31,37,44}$ et $\nu_{38,45}$ a été suivie en fonction du remplissage. La bande $\nu_{31,37,44}$ du tétraméthyléthylène adsorbé apparaît dès les premiers remplissages à une valeur du nombre d'onde inférieure à celle de la bande $\nu_{31,37,44}$ du gaz. Elle se déplace ensuite progressivement vers les bas nombres d'onde jusqu'au remplissage de 5,75 moléc.maille⁻¹. La bande revient à sa position initiale avant de présenter un épaulement au remplissage maximal de 6 moléc.maille⁻¹ (Figure 4.7.a). La bande $\nu_{38,45}$, quant à elle, se trouve à une position proche de celle de la bande $\nu_{38,45}$ du tétraméthyléthylène liquide au remplissage de 4,2 moléc.maille⁻¹. Elle subit ensuite un dédoublement au remplissage de 4,5 moléc.maille⁻¹. (Figure 4.7.b)

Ces travaux ont également mis en évidence le fait que les bandes de vibration de la zéolithe sont plus affectées par la présence de molécules de grande taille (trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et tétraméthyléthylène) que par la présence de molécules de plus petite taille (éthylène).

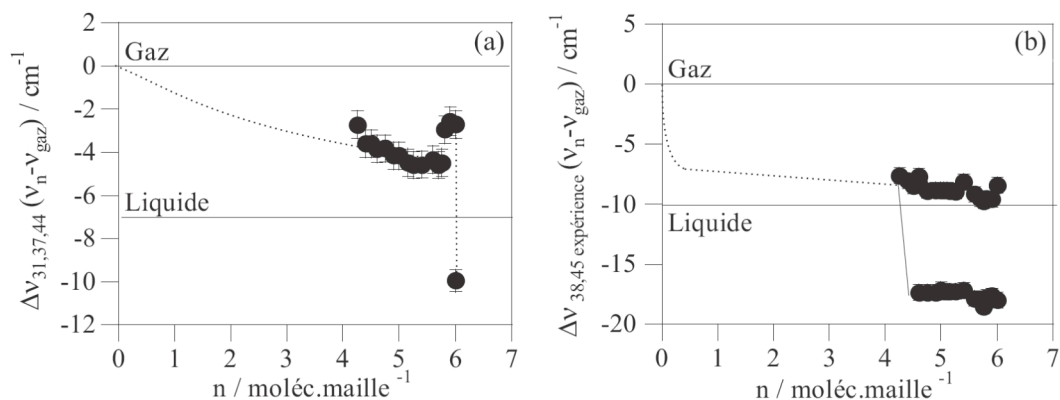


Figure 4.7 : Variation de la position des bandes (a) $\nu_{31,37,44}$ et (b) $\nu_{38,45}$ du tétraméthyléthylène au cours de l'adsorption sur une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al = 500 à 298 K [48].

Un autre résultat important de cette étude concerne la mise en évidence d'une bande émergente induite, semble-t-il, par la présence de molécules adsorbées dans la zéolithe. Cette bande qui apparaît aux environs de 1715 cm^{-1} , pour toutes les molécules considérées mais présente une allure qui dépend de la nature de la molécule adsorbée. Ainsi, dans le cas de l'adsorption de molécules de petite taille par rapport à l'ouverture des pores (éthylène, dichlorométhane), cette bande est étroite et symétrique. En revanche, dans le cas de l'adsorption de molécules qui présentent un diamètre moléculaire de l'ordre de grandeur de l'ouverture des pores (trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et p-xylène) la bande émergente est large et possède au moins trois composantes. Ainsi, de par son allure, elle peut être considérée comme une empreinte du processus d'adsorption.

L'adsorption de l'éthylène a également fait l'objet d'études sur des zéolithes NaY, HY [50, 51] et sur des mordenites échangées [52]. L'analyse des spectres infrarouges montre que des bandes normalement non actives (ν_1 , ν_2 et ν_3) pour la molécule à l'état gazeux apparaissent au cours du phénomène d'adsorption. Comme dans le cas du méthane, les auteurs attribuent ces modifications à une perte de symétrie de la molécule. L'ensemble des bandes de la phase adsorbée se déplace vers des valeurs plus petites du nombre d'onde en comparaison au gaz pur (Tableau 4.4).

Parallèlement à ces études, Dumond *et al.* [53] ont simulé l'adsorption d'hydrocarbures sur une silicalite-1 (de symétrie Pnma) par dynamique moléculaire. Il a été montré que les bandes de vibration de l'éthylène adsorbé subissaient un déplacement (sans dédoublement) vers les bas nombres d'onde d'une dizaine de cm^{-1} (conformément aux travaux de Bernardet [48]), conjointement à un élargissement du profil des raies et une variation d'intensité au fur et à mesure du remplissage de la zéolithe.

Tableau 4.4 : Position des bandes de vibration de l'éthylène adsorbé sur de la silice amorphe et sur des zéolithes NaY et HY en comparaison avec celle des bandes de vibration du gaz en spectroscopie infrarouge et en spectroscopie Raman [50, 51].

Attribution	Symétrie	Position Infrarouge du gaz (cm ⁻¹)	Position Raman du gaz (cm ⁻¹)	SiO ₂ (200 K)	NaY (220 K)	HY (150 K)
ν_9	B_{2u}	3105	-	3097	3087	3093
ν_1	A_g	-	3021	3010	3010	3005
ν_{11}	B_{2u}	2989	-	2978	2972	2974
ν_2	A_g	-	1625	1618	1614	1612
ν_{12}	B_{3u}	1443	-	1441	1444	1442
ν_3	A_g	-	1343	1340	1338	1338

A titre de comparaison, il est intéressant de noter que des études ont également été menées en spectroscopie Raman [54-61] sur l'adsorption de diverses molécules dans des zéolithes. Cette technique, plus adaptée que la spectroscopie infrarouge pour suivre l'évolution des bandes de la phase adsorbée au cours du processus d'adsorption, ne permet en revanche que difficilement d'étudier les bandes vibrationnelles de la zéolithe, ces dernières étant de faible intensité. A titre d'exemple, Huang *et al.* [54] ont étudié l'adsorption du benzène sur une silicalite-1 (Figures 4.8 et 4.9). L'étude comparative des spectres de la phase adsorbée à différents remplissages dans le domaine 3000-3100 cm⁻¹ (Figure 4.8) a permis aux auteurs de suggérer le mécanisme d'adsorption suivant :

- à bas remplissage, le spectre de la phase adsorbée est proche de celui observé pour la phase liquide, une signature selon les auteurs de la présence des molécules de benzène (notées Benzène I) uniquement dans les intersections (sites de plus grande taille).
- au remplissage intermédiaire (6 molécules), deux contributions supplémentaires sont associées à une seconde population de molécules (notées Benzène II) située dans les canaux sinusoïdaux (sites de petite taille). L'aire des contributions associées aux molécules localisées dans les intersections étant deux fois supérieure à celle des molécules localisées dans les canaux sinusoïdaux, le nombre de molécules de benzène adsorbées par maille correspondant aux populations Benzène I et Benzène II est évalué respectivement à 4 et 2.

- à remplissage élevé (8 molécules), les contributions initialement localisées à 3083 et 3050 cm⁻¹ (Benzène II) se décalent vers des valeurs plus petites du nombre d'onde indiquant que les quatre molécules occupent de plus grands sites : les canaux droits (sites de taille intermédiaire). Les quatre autres molécules (Benzène I) sont toujours localisées aux intersections.

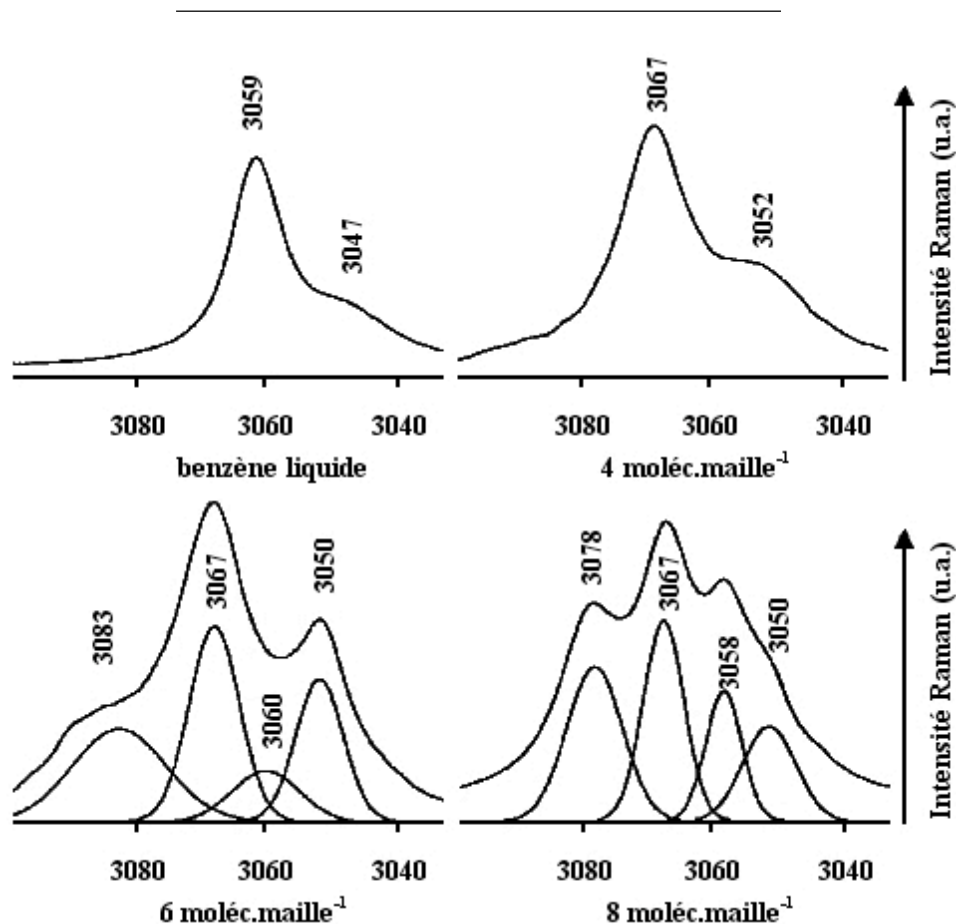


Figure 4.8 : Spectres Raman du benzène à l'état liquide et à l'état adsorbé sur la silicalite-1 à différents remplissages de la zéolithe [54] (4, 6 et 8 moléc.maille⁻¹).

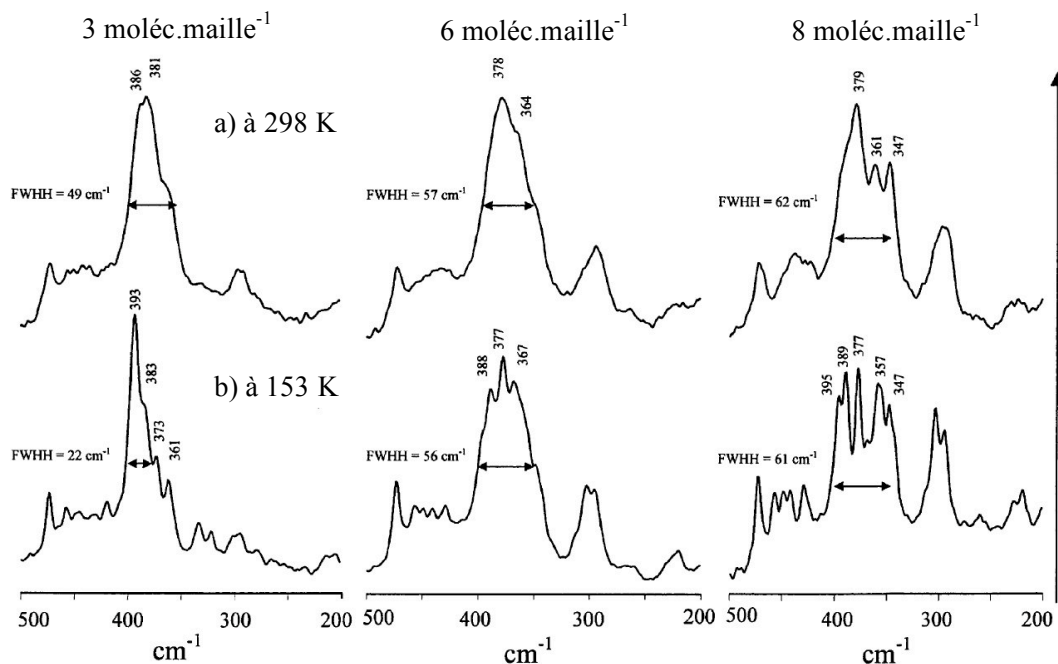


Figure 4.9 : Spectre Raman de la zéolithe lors de l'adsorption du benzène à divers remplissages [54].

Parallèlement, l'étude des modes de pliages Si-O-Si dans la région $300-500\text{ cm}^{-1}$ (Figure 4.9) a permis de mettre en évidence des modifications du spectre de la zéolithe à des remplissages où ont été observés par ailleurs des changements de structure de l'adsorbant par diffraction des rayons X [62]. Ces modifications spectrales sont peu marquées à 298 K alors qu'elles le deviennent nettement à 153 K (Figure 4.9).

1. R. G. Milkey, "Infrared spectra of some tectosilicates", *Am. Mineral.* **45**, 990-1007 (1960).
2. E. M. Flanigen, H. Khatami, et H. A. Szymanski, "Infrared structural studies of zeolite frameworks", *Adv. Chem. Ser.* 201-229 (1971).
3. R. Szostak et T. Thomas, "Reassessment of zeolite and molecular sieve framework infrared vibrations", *J. Catal.* **101**, 549-552 (1986).
4. W. Mozgawa, "The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites", *J. Mol. Struct.* **596**, 129-137 (2001).
5. J. B. Nicholas, A. Hopfinger, F. Trouw, et L. Iton, "Molecular modeling of zeolite structure. 2. Structure and dynamics of silica sodalite and silicate force field", *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4792-4800 (1991).
6. P. Bornhauser et D. Bougeard, "Intensities of the vibrational spectra of siliceous zeolites by molecular dynamics calculations. II - Raman spectra", *J. Raman Spectroscopy* **32**, 279-285 (2001).
7. K. S. Smirnov et D. Bougeard, "Molecular dynamics study of the vibrational spectra of siliceous zeolites built from sodalite cages", *J. Phys. Chem.* **97**, 9434-9440 (1993).
8. M. Sitarz, M. Handke, et W. Mozgawa, "Calculations of silicoxygen ring vibration frequencies", *Spectrochim. Acta A* **55**, 2831-2837 (1999).
9. P. Bornhauser et G. Calzaferri, "Ring-opening vibrations of spherosiloxanes", *J. Phys. Chem.* **100**, 2035-2044 (1996).
10. K. A. Iyer et S. J. Singer, "Local-mode analysis of complex zeolite vibrations: Sodalite", *J. Phys. Chem.* **98**, 12670-12678 (1994).
11. K. A. Iyer et S. J. Singer, "Local-mode analysis of complex zeolite vibrations: Zeolite-A", *J. Phys. Chem.* **98**, 12679-12686 (1994).
12. K. Smirnov et D. Bougeard, "Computer modeling of the infrared spectra of zeolite catalysts", *Catal. Today* **70**, 243-253 (2001).
13. A. J. M. de Man et R. A. van Santen, "The relation between zeolite framework structure and vibrational spectra", *Zeolites* **12**, 269-279 (1992).
14. A. Jentys, G. Rumpelmayr, et J. A. Lercher, "Hydroxyl groups in phosphorus-modified HZSM-5", *Appl. Catal.* **53**, 299-312 (1989).
15. H. G. Karge, "Characterization by infrared spectroscopy", *Micropor. Mesopor. Mater.* **22**, 547-549 (1998).
16. A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Petrini, G. Leofanti, et M. Padovan, "Silicalite characterization. 2. IR spectroscopy of the interaction of carbon monoxide with internal and external hydroxyl groups", *J. Phys. Chem.* **96**, 4991-4997 (1992).
17. L. M. Kustov, V. Y. Borovkov, et V. B. Kazansky, "Spectra of hydroxyl groups in zeolites in the near-infrared region", *J. Catal.* **72**, 149-159 (1981).
18. J. A. Lercher, C. Gründling, et G. Eder-Mirth, "Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules", *Catal. Today* **27**, 353-376 (1996).
19. A. Zecchina, G. Spoto, et S. Bordiga, "Probing the acid sites in confined spaces of microporous materials by vibrational spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1627 (2005).

20. S. Kotrel, J. H. Lunsford, et H. Knözinger, "Characterizing zeolite acidity by spectroscopic and catalytic means: A comparison?", *J. Phys. Chem. B* **105**, 3917-3921 (2001).
21. H. Knözinger et S. Huber, "IR spectroscopy of small and weakly interacting molecular probes for acidic and basic zeolites", *J. Chem. Soc. Faraday T.* **94**, 2047-2059 (1998).
22. G. Martra, S. Coluccia, P. Davit, E. Gianotti, L. Marchese, H. Tsuji, et H. Hattori, "Acidic and basic sites in NaX and NaY faujasites investigated by NH₃, CO₂ and CO molecular probes", *Res. Chem. Intermediat.* **25**, 77-93 (1999).
23. A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, et J. C. Lavalley, "Infrared spectroscopic study of the acidobasic properties of Beta zeolite", *J. Phys. Chem. B* **104**, 286-291 (2000).
24. B. Onida, Z. Gabelica, J. P. Lourenco, M. F. Ribeiro, et E. Garrone, "Spectroscopic characterization of the hydroxyl groups in SAPO-40. 2. Interaction with CO and N₂", *J. Phys. Chem. B* **101**, 9244-9249 (1997).
25. G. Li, "FT-IR studies of zeolite materials: Characterization and environmental applications", University of Iowa (2005).
26. J. C. Lavalley, "Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules", *Catal. Today* **27**, 377-401 (1996).
27. J. Kucera, P. Nachtigall, J. Kotrla, G. Košová, et J. Čejka, "Pyrrole as a probe molecule for characterization of basic sites in ZSM-5: A combined FTIR spectroscopy and computational study", *J. Phys. Chem. B* **108**, 16012-16022 (2004).
28. J. Xie, M. Huang, et S. Kaliaguine, "Zeolite basicity characterized by chloroform chemisorption. An infrared study", *React. Kinet. Catal. L.* **58**, 217-227 (1996).
29. J. Wu, S. Li, G. Li, C. Li, et Q. Xin, "FT-IR investigation of methane adsorption on silica", *Appl. Surf. Sci.* **81**, 37-41 (1994).
30. S. Huber et H. Knözinger, "FTIR spectroscopic studies of methane adsorption on sodium and cesium containing Y-zeolites", *Chem. Phys. Lett.* **244**, 111-116 (1995).
31. V. B. Kazanskii, A. I. Serykh, et A. T. Bell, "Diffuse-reflectance IR spectra of methane adsorbed on NaZSM-5 and HZSM-5 zeolites", *Kinet. Catal.* **43**, 419-426 (s. d.).
32. T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, et Y. Ogino, "Infrared spectra of methane adsorbed by ion-exchanged ZSM-5 zeolites", *Langmuir* **4**, 433-438 (1988).
33. T. Yamazaki, H. Nishimura, et S. Ozawa, "Adsorption behavior of some gas molecules in [Omega]-zeolite pores", *Micropor. Mesopor. Mater.* **38**, 187-196 (2000).
34. E. Cohen de Lara et R. Kahn, "Neutron and infrared study of the dynamical behaviour of methane in NaA zeolite", *J. Phys.-Paris* **42**, 10 (1981).
35. E. Cohen de Lara, R. Kahn, et R. Seloudoux, "Effect of an electric field on a methane molecule. I. Infrared analysis of methane (CH₄-CD₄) adsorbed in NaA zeolite in the temperature range 150–20 K", *J. Chem. Phys.* **83**, 2646 (1985).
36. E. Cohen de Lara et R. Seloudoux, "Study of the temperature dependence of the mobility of methane adsorbed on NaA zeolite using infrared spectroscopy", *J. Chem. Soc. Faraday T. 1* **79**, 2271 (1983).
37. E. Cohen de Lara, A. M. Goulay, J. Soussen-Jacob, et R. Kahn, "Effect of an electric field on a methane molecule. II: Infrared intensity of the components of the splitting of the ν_3 vibrational mode", *Mol. Phys.* **76**, 1049-1059 (1992).

38. E. Mouche, E. Cohen de Lara, et R. Kahn, "Semiempirical calculation of the interaction energy of a CH₄ molecule and a Na cation", *Mol. Phys.* **53**, 749 (1984).
39. E. Cohen de Lara et Y. Delaval, "Infrared spectra of nitrogen adsorbed in NaA zeolite. Experimental determination of electrostatic field in the cavities from induced band intensity and comparison with theoretical results", *J. Chem. Soc. Faraday T.* **2** **74**, 790 (1978).
40. J. Soussen-Jacob, A. M. Goulay, et E. Cohen de Lara, "Effect of an electric field on a methane molecule -- I. Infrared analysis of methane adsorbed in CaA zeolite", *Mol. Phys.* **76**, 1037 (1992).
41. F. Jousse, A. V. Larin, et E. Cohen de Lara, "Induced infrared absorption of molecular oxygen sorbed in exchanged A zeolites. 2. frequency shift calculation", *J. Phys. Chem.* **100**, 238-244 (1996).
42. F. Jousse et E. Cohen de Lara, "Induced infrared absorption of molecular oxygen sorbed in exchanged A zeolites. 1. Intensity analysis", *J. Phys. Chem.* **100**, 233-237 (1996).
43. E. Cohen de Lara, "Electric field effect on molecules: Relation between the orientation of the molecule with respect to the field and the vibrational frequency shift observed in IR spectra of molecules adsorbed in zeolites", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 501-505 (1999).
44. S. Beran, "Model calculations of the electrostatic field in ZSM-5 zeolites and its effect on molecules", *J. Mol. Catal.* **45**, 225-233 (1988).
45. K. Honma, T. Yamazaki, H. Yoshida, et S. Ozawa, "Electric fields on FSM-16 surface", *Adsorption* **4**, 233-237 (1998).
46. T. Yamazaki et M. Watanabe, "Infrared spectroscopic study on methane adsorption sites on mesoporous silicates", *B. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 1353-1358 (2000).
47. S. Maure, "Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de solvants halogénés gazeux sur des zéolithes de type ZSM-5. Cas du tétrachloroéthène et du trichloroéthène.", Université de Bourgogne (2000).
48. V. Bernardet, "Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI", Université de Bourgogne (2005).
49. V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, et J. P. Bellat, "Infrared spectroscopic study of ethylene adsorbed on silicalite: Experiments and molecular dynamics simulation", *Adsorption* **11**, 383-389 (2005).
50. G. Busca, G. Ramis, V. Lorenzelli, A. Janin, et J.-C. Lavalley, "FT-IR study of molecular interactions of olefins with oxide surfaces", *Spectrochim. Acta A-M* **43**, 489-496 (1987).
51. G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, J. Saussey, et J. C. Lavalley, "FT-IR spectra of ethylene molecularly adsorbed on metal oxides", *J. Mol. Struct.* **267**, 315-329 (1992).
52. H. Matsuzawa, H. Yamashita, M. Ito, et S. Iwata, "Induced infrared absorption bands of ethylene adsorbed on mordenites: Experimental and theoretical studies of electron-donor-acceptor interactions", *Chem. Phys.* **147**, 77-83 (1990).
53. D. Dumont et D. Bougeard, "Molecular-dynamical calculations of the vibrational spectra of hydrocarbons adsorbed in silicalite", *Spectrochim. Acta A* **51**, 1671-1682 (1995).

54. Y. Huang, J. H. Leech, E. A. Havenga, et R. R. Poissant, "Investigations of host-guest interactions in zeolitic systems by FT-Raman spectroscopy", *Micropor. Mesopor. Mater.* **48**, 95-102 (2001).
55. S. Ashtekar, J. J. Hastings, et L. F. Gladden, "FT-Raman studies of single-component and binary adsorption in silicalite-1", *J. Chem. Soc. Faraday T.* **94**, 1157-1161 (1998).
56. S. Ashtekar, A. S. McLeod, M. D. Mantle, P. J. Barrie, L. F. Gladden, et J. J. Hastings, "Determining the adsorption sites for binary mixtures of p-xylene and n-heptane in silicalite using FT-Raman spectroscopy and temperature-programmed desorption", *J. Phys. Chem. B* **104**, 5281-5287 (2000).
57. Y. Huang et E. A. Havenga, "Investigation of framework-sorbate interactions in alkylcyclohexane/ZSM-5 complexes", *Langmuir* **15**, 6605-6608 (1999).
58. Y. Huang et E. A. Havenga, "Probing the locations of benzene molecules inside completely siliceous ZSM-5 by FT-Raman spectroscopy", *J. Phys. Chem. B* **104**, 5084-5089 (2000).
59. E. A. Havenga et Y. Huang, "A study of binary adsorption of aromatics in completely siliceous zeolite ZSM-5 by FT-Raman spectroscopy", *J. Phys. Chem. B* **109**, 18031-18036 (2005).
60. R. R. Poissant, Y. Huang, et R. A. Secco, "A study of the sorbate-sorbent interactions in xylenes/zeolite Y systems by FT-Raman spectroscopy", *Micropor. Mesopor. Mater.* **74**, 231-238 (2004).
61. C. F. Mellot, A. M. Davidson, J. Eckert, et A. K. Cheetham, "Adsorption of chloroform in NaY zeolite: A computational and vibrational spectroscopy study", *J. Phys. Chem. B* **102**, 2530-2535 (1998).
62. B. Mentzen et F. Lefebvre, "Flexibility of the MFI silicalite framework upon benzene adsorption at higher pore-fillings: A study by X-ray powder diffraction, NMR and molecular mechanics", *Mater. Res. Bull.* **32**, 813-821 (1997).

Deuxième partie

Aspect expérimental

Chapitre 5

Techniques expérimentales

5.1 Thermogravimétrie de type McBain

Cette méthode permet de suivre dans des conditions de température et de pression contrôlées l'évolution de masse que subit un échantillon au cours d'une réaction. Elle permet donc d'obtenir des informations au niveau macroscopique sur la nature des différentes interactions mises en jeu au cours du phénomène de physisorption. L'ensemble du dispositif expérimental utilisé dans ce travail a été entièrement conçu au sein de l'équipe Adsorption sur Solides Poreux (ASP).

Il est constitué des éléments suivants (Figure 5.1) :

- une jaquette à double paroi (1) thermorégulée par une circulation à 323 K, à l'intérieur de laquelle est fixée un ressort en quartz (2) solidaire d'une nacelle en aluminium où est déposé l'échantillon à analyser (3),
- un four ou une enceinte thermorégulée (4) qui permet de maintenir l'échantillon à température constante. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple (5) localisé au voisinage immédiat de l'échantillon,
- une ligne de vide constituée d'une pompe sèche et d'une pompe turbomoléculaire (6) permettant d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-5} hPa,
- une source de fluide (7) qui permet d'imposer au sein du réacteur des pressions de gaz pur contrôlées,
- un système optique constitué d'un cache solidaire (8) du ressort, d'une source lumineuse (9), de lentilles (10), d'un système de miroirs (11) et d'une cellule photoélectrique (12) qui permet de détecter les variations de masse avec une sensibilité de l'ordre de 0,02 mg,
- deux capteurs de pression à membrane de type Baratron (13) qui permettent d'explorer le domaine de pression 10^{-3} - 10^3 hPa.

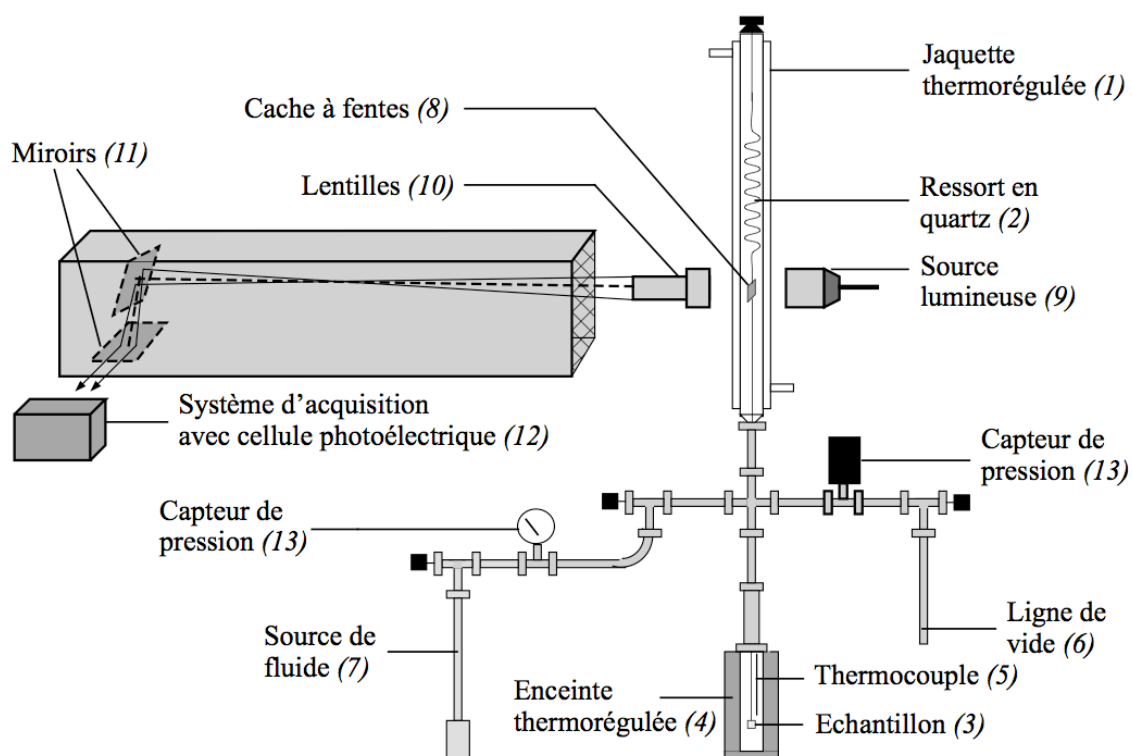


Figure 5.1 : Schéma de la balance McBain.

5.1.1 Méthodologie

○ Préparation de la source de fluide

Les expériences sont effectuées en phase gazeuse pure, et de ce fait, il est indispensable d'éliminer toute trace d'eau ou de gaz dissout dans le fluide adsorbable. Dans le cas de l'éthylène et de l'hexafluorure de soufre qui sont des gaz "permanents" de grande pureté, aucune préparation particulière n'a été effectuée. En revanche, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le p-xylène qui sont des liquides à température ambiante ont subi un prétraitement afin d'éliminer l'eau résiduelle. Pour ce faire, le fluide est tout d'abord dégazé sous vide puis transféré dans des conditions *in situ* par évaporation/condensation dans un réservoir maintenu à la température de 77 K, contenant une zéolithe 4A hydrophile préalablement activée à 673 K pendant 12h.

○ Mise en oeuvre des expériences

Les isothermes ont été réalisées à partir de deux types de préparation, d'une part, sur des échantillons à l'état de poudre, et, d'autre part, sur des pastilles autosupportées. Les pastilles autosupportées sont préparées sur une masse d'échantillon d'environ 2 mg comprimées à une pression de 0,2 GPa. La masse de zéolithe utilisée pour réaliser les expériences d'adsorption est d'environ 15 mg. Préalablement à toute expérience d'adsorption/désorption, l'échantillon est activé, c'est-à-dire chauffé à 673 K sous vide dynamique pendant environ 12 h afin

d'éliminer tous les gaz adsorbés sous air dans les conditions ambiantes de pression et de température. Pour effectuer des mesures en mode isotherme, l'échantillon activé, maintenu sous vide, est porté à la température T de l'isotherme. La branche d'adsorption est obtenue en effectuant des incréments successifs de pression, par palier de masse, de l'état de référence (adsorbant activé) à l'état final (adsorbant saturé). Pour explorer la branche de désorption de l'isotherme, des décréments successifs de pression sont effectués de la même manière, de l'état saturé à l'état de référence. L'isotherme d'adsorption/désorption représente la variation de la quantité de matière adsorbée, n , en fonction de la pression P ou de la pression relative P/P_0 (P_0 désigne la pression de vapeur saturante du gaz adsorbable à la température T de l'isotherme).

5.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Deux dispositifs expérimentaux ont été successivement utilisés dans le cadre de ce travail pour effectuer des mesures par spectroscopie infrarouge.

5.2.1 Premier dispositif expérimental

Le premier prototype tout en pyrex a été spécialement conçu au sein du laboratoire afin d'étudier par spectroscopie infrarouge *in situ* l'interaction d'un gaz avec un solide, en particulier les zéolithes. Il a été utilisé comme support d'études antérieures dans le cadre des travaux de thèse de doctorat de Maure [1] puis Bernardet [2]. Il est composé des éléments suivants (Figures 5.2 et 5.3) :

- une chambre d'analyse équipée à ses deux extrémités de fenêtres en KBr (1) transparentes au rayonnement infrarouge dans le domaine spectral $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. L'étanchéité entre la chambre d'analyse et les fenêtres en KBr et le corps de la chambre est assurée au moyen de joints viton (2),
- un porte-échantillon en inox (3) solidaire d'une tige mobile (4) qui permet grâce à un système d'aimantation (5) de déplacer l'échantillon (6) de la chambre d'analyse à la chambre d'activation,
- un four amovible (7), constitué d'un ruban chauffant enroulé autour de la colonne en pyrex qui permet l'activation de l'échantillon. Un thermocouple (8) situé entre le cordon chauffant et la colonne en pyrex permet d'estimer la température d'activation de l'échantillon,
- une source de fluide (9) qui permet d'imposer des pressions de gaz contrôlées au sein du réacteur,
- deux capteurs de pression à membrane de type Baratron (10) susceptibles d'explorer le domaine de pression 10^{-3} - 10^3 hPa.

- une ligne de vide secondaire, (11) constituée d'une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre des pressions résiduelles dans l'enceinte de l'ordre de 10^{-5} hPa.

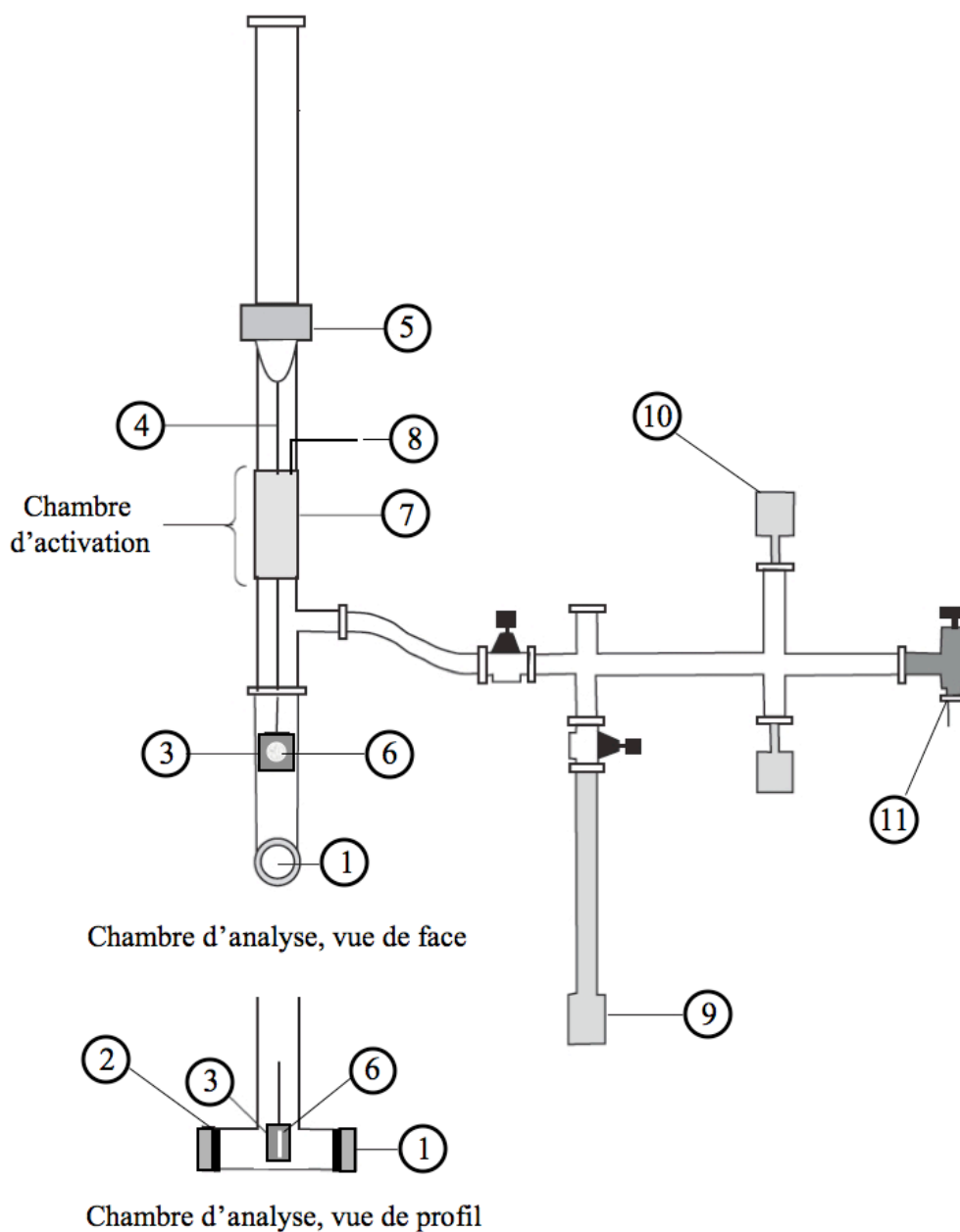
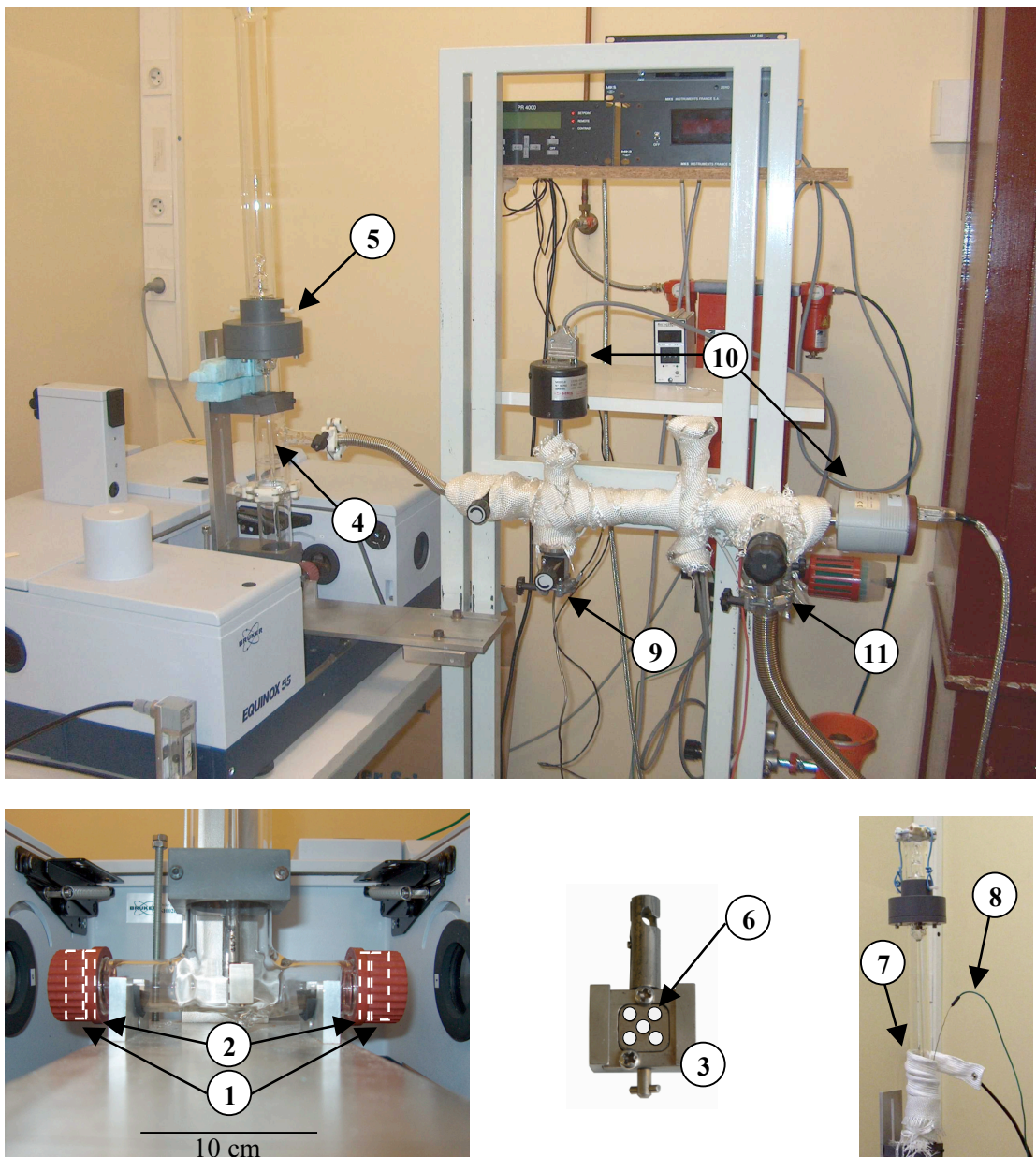


Figure 5.2 : Représentation schématique du premier dispositif expérimental [1, 2] utilisé pour les études effectuées par spectroscopie infrarouge *in situ* :

1 - fenêtre en KBr ; 2 - joint viton ; 3 - porte-échantillon ; 4 - tige mobile ; 5 - manipulateur magnétique ; 6 - échantillon sous forme de pastille ; 7 - four ; 8 - thermocouple ; 9 - source de fluide ; 10 - capteur de pression ; 11 - ligne de vide.



Figures 5.3 : Photographies du premier prototype utilisé pour les études effectuées par spectroscopie infrarouge *in situ* : 1 - fenêtres en KBr ; 2 - joints viton ; 3 - porte-échantillon ; 4 - tige mobile ; 5 - manipulateur magnétique ; 6 - échantillon sous forme de pastille ; 7 - four ; 8 - thermocouple ; 9 - entrée de gaz ; 10 - capteurs de pression ; 11 - ligne de vide.

Ce premier dispositif expérimental a permis dans une première approche d'acquérir un certain nombre de données fiables et intéressantes. Il présentait néanmoins, un certain nombre d'imperfections auxquelles il a fallu remédier pour optimiser la réponse du système.

La première d'entre elles concernait la longueur du trajet optique au sein du dispositif expérimental. Il se devait d'être minimum pour réduire au plus l'absorption du faisceau infrarouge par les molécules de gaz environnant l'échantillon. En effet dans ce premier prototype la longueur de cuve était de l'ordre de 16 cm (Figure 5.3), ce qui rendait difficile, voire impossible, l'observation des modifications du spectre infrarouge dans le domaine des remplissages les plus élevés.

La seconde imperfection se rapportait à la limitation de l'étanchéité qui rendait difficile l'exploration des phénomènes d'adsorption à très bas remplissage de la zéolithe, c'est à dire à très basse pression. A titre d'exemple, dans le cas de l'adsorption du p-xylène, il faut imposer une pression d'équilibre de l'ordre de 2×10^{-3} hPa pour atteindre un remplissage de l'ordre de 1 moléc.maille⁻¹.

La troisième imperfection se rapportait au concept du porte-échantillon et à la difficulté de le positionner de façon fiable et reproductible afin d'analyser toujours la même quantité de matière par le rayonnement infrarouge.

L'autre amélioration souhaitée portait sur le choix des matériaux afin de s'affranchir au mieux des phénomènes de dégazage sous vide et donc des phénomènes de coadsorption dans les conditions de l'expérience. A titre d'illustration la Figure 5.4 montre l'évolution que subit au cours du temps, le spectre d'un échantillon de silicalite-1 placé, dans le premier dispositif expérimental, sous un vide dynamique de 10^{-5} hPa à température ambiante.

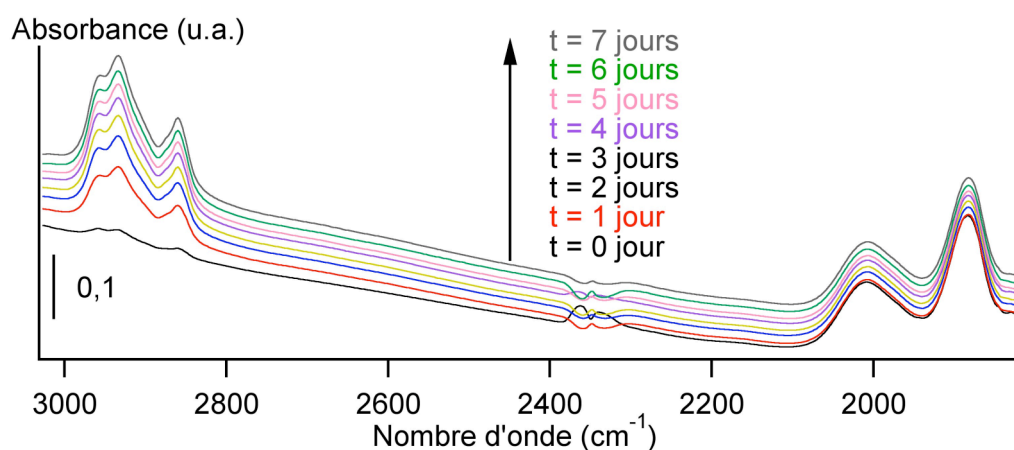


Figure 5.4 : Evolution au cours du temps du spectre d'un échantillon autosupporté de silicalite-1 placé sous vide dynamique à température ambiante.

Ces différents spectres font apparaître des bandes d'absorption dans deux régions spectrales données caractéristiques de la présence d'hydrocarbures :

- un triplet situé à 2955, 2933 et 2858 cm^{-1}
- une bande localisée à 1469 cm^{-1} .

De plus, l'intensité de ces bandes croissent avec le temps, indiquant l'adsorption par la zéolithe de molécules non désirées au cours du temps.

5.2.2 Second dispositif expérimental

Le nouveau dispositif expérimental de mesures *in situ* représenté sur les figures 5.5, 5.6 et 5.7 a été conçu et réalisé au laboratoire pour répondre au mieux au cahier des charges fixé précédemment. Les diverses modifications apportées au dispositif expérimental ont pour objectif, d'une part, d'améliorer la qualité des spectres en augmentant le rapport signal sur bruit, et, d'autre part, de pouvoir explorer un domaine plus étendu du remplissage, en particulier à très basse pression et au voisinage du remplissage total des micropores.

Les modifications les plus importantes apportées ont été les suivantes :

- réduction significative du trajet optique dans la cellule (Figure 5.7) qui passe de 16 cm pour le premier prototype à 1 cm dans le nouveau dispositif expérimental,
- remplacement de tous les joints viton par des joints métalliques et mise en place de joints en indium aux niveaux des fenêtres en KBr pour assurer une meilleure étanchéité du dispositif expérimental,
- nouvelle canne de transfert.

Le cœur de la nouvelle chambre d'analyse est construite à partir d'un cube ultravide à six voies (Nor-Cal) en inox (Figure 5.7). Deux des faces opposées sont scellées par des fenêtres en KBr maintenues à l'aide de joints en Indium et de bagues de serrage. Les deux autres situées en vis-à-vis sont obturées par des hublots en pyrex qui permettent la visualisation du porte-échantillon. La cinquième face est fermée à l'aide d'une bride pleine. Enfin, la sixième est reliée à une croix de réduction (Caburn) de 38 mm de diamètre, de 250 mm de longueur et de 140 mm de largeur. L'ensemble est relié à une canne de transfert magnétique qui permet de déplacer le porte-échantillon de la chambre d'analyse à la chambre de traitement thermique. L'échantillon est disposé, dans le porte-échantillon sous forme de pastilles compressées. Dans les conditions de l'expérience, le réacteur est connecté : (i) à un flux d'azote afin d'activer l'échantillon dans une atmosphère inerte, (ii) à une ligne de vide constituée d'une pompe turbomoléculaire, (iii) à une source de fluide. L'étanchéité entre les différents éléments est assurée au moyen de joints métalliques en cuivre. La pression imposée dans l'enceinte (de 10^{-5} à 10^3 hPa) est contrôlée à l'aide de deux capteurs à membrane de type Baratron.

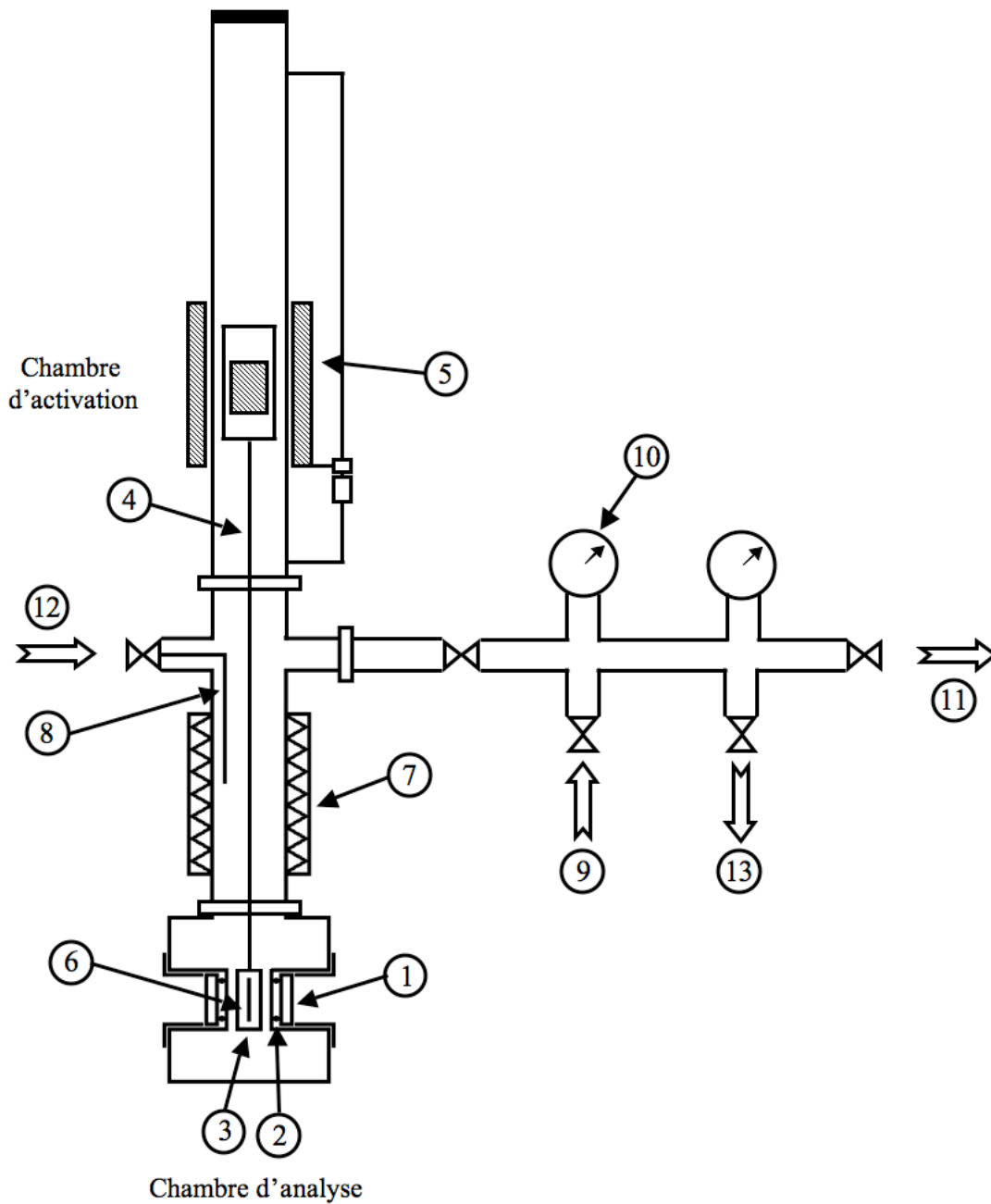


Figure 5.5 : Schéma du nouveau dispositif expérimental de mesure par spectroscopie infrarouge : 1 - fenêtre en KBr ; 2 - joint en indium ; 3 - porte-échantillon ; 4 - tige mobile ; 5 - manipulateur magnétique ; 6- échantillon sous forme de pastille ; 7 - four ; 8 - thermocouple ; 9 - entrée de gaz ; 10 - capteur de pression ; 11 - ligne de vide ; 12 - flux d'azote ; 13 - vanne d'évacuation.

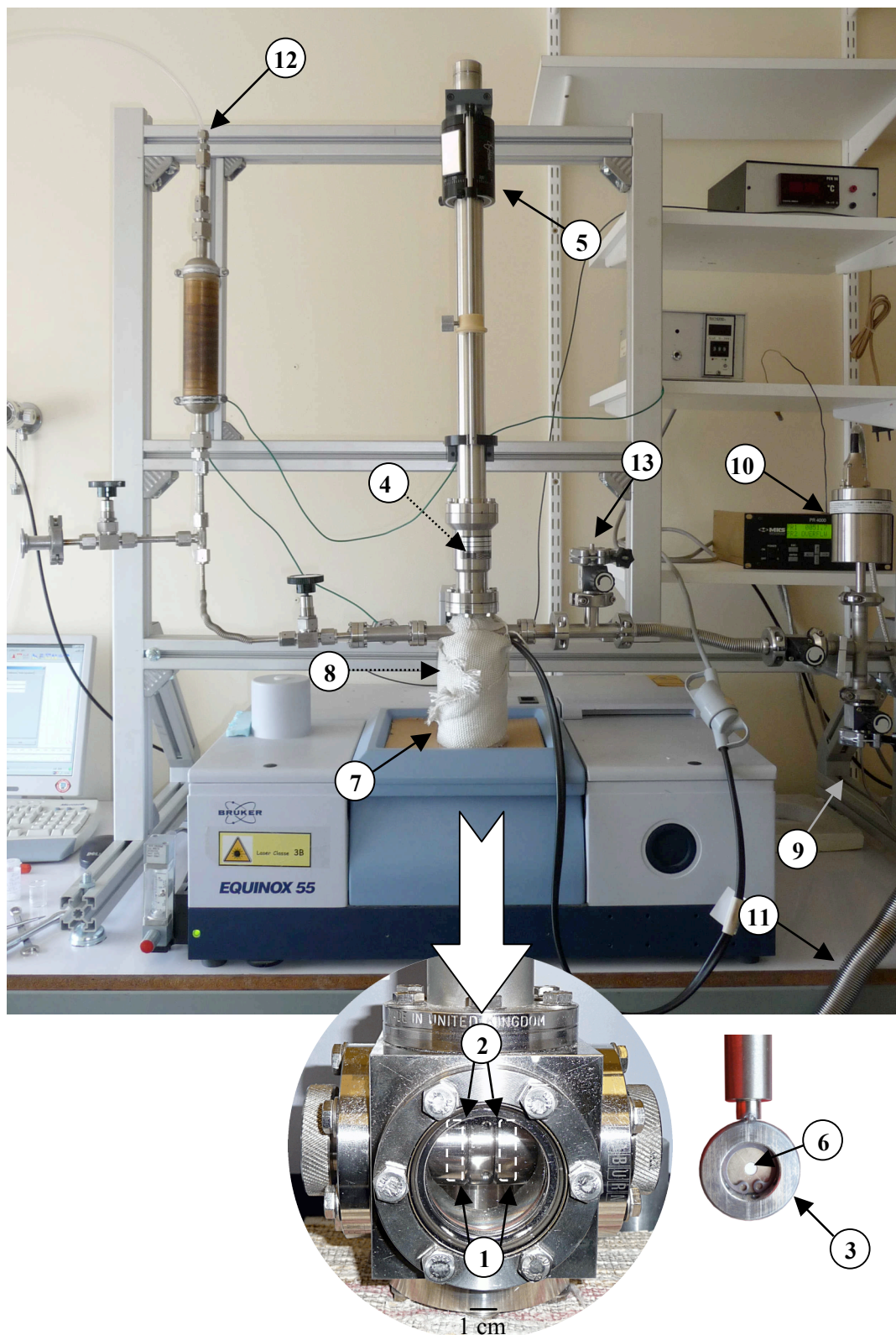


Figure 5.6 : Photographies du second dispositif expérimental infrarouge : 1 - fenêtres KBr ; 2 - joint en indium ; 3 - porte-échantillon ; 4 - tige mobile (non visible) ; 5 - manipulateur magnétique ; 6- échantillon sous forme de pastille ; 7 - four ; 8 - thermocouple interne (non visible) ; 9 - entrée de gaz ; 10 - capteur de pression ; 11 - ligne de vide ; 12 - entrée d'azote ; 13 - vanne d'évacuation.

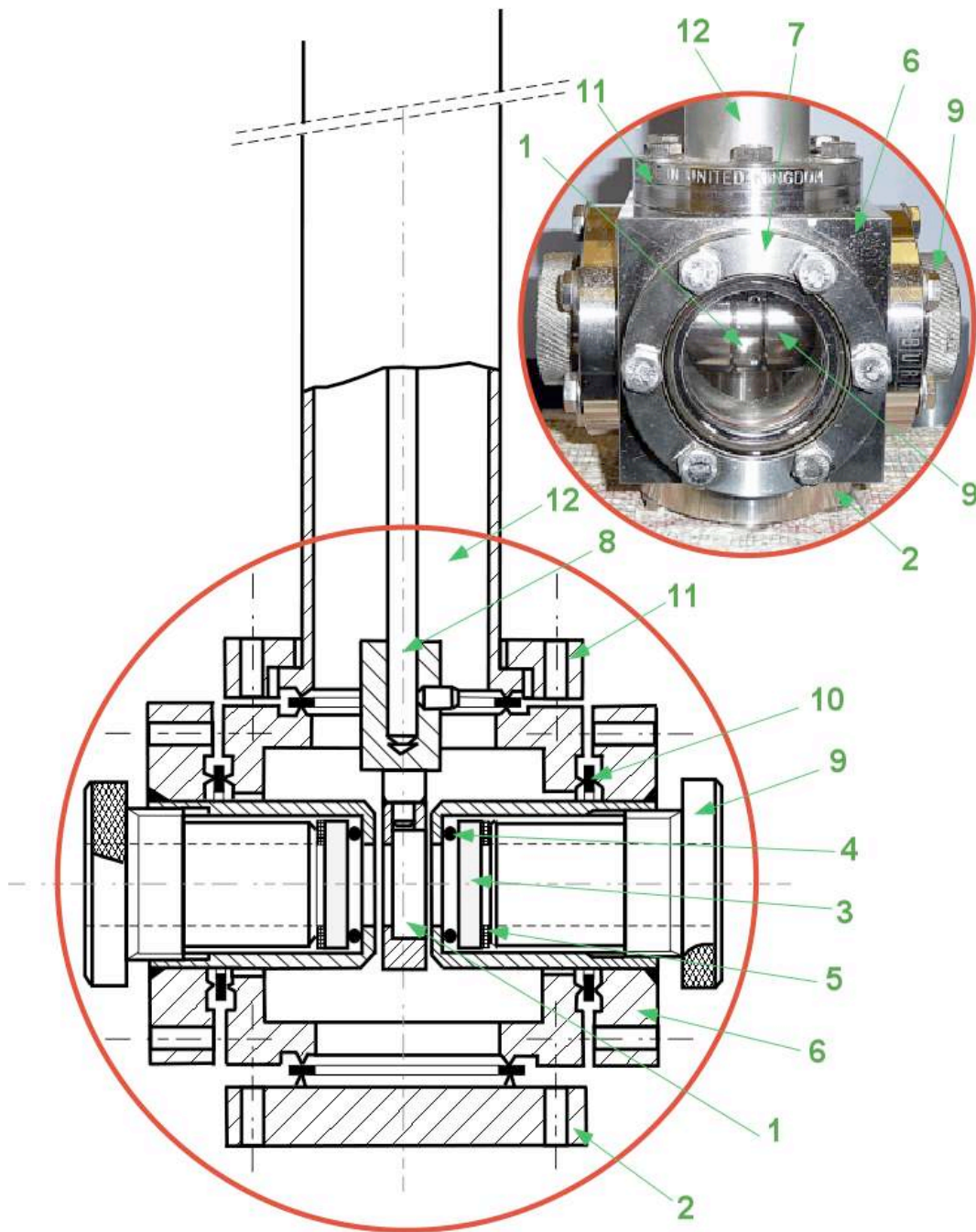


Figure 5.7 : Coupe transversale de la nouvelle cellule infrarouge :

- 1 - porte-échantillon ; 2 - bride pleine fixe ; 3 - fenêtre en KBr ; 4 - joint en Indium ; 5 - joint en Téflon ; 6 - cube ultravide six voies ; 7 - hublot d'observation en pyrex ; 8 - manipulateur mobile ; 9 - bague de serrage ; 10 - joint cuivre ; 11 - bride tournante ; 12 - croix de réduction.

○ Méthodologie

La cellule est placée dans un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier BRUKER Equinox 55 équipé d'une source Globar, d'une séparatrice en KBr et d'un détecteur DTGS. Les spectres d'absorption sont collectés à température ambiante dans le domaine 400-4000 cm^{-1} après 100 passages de faisceau et avec une résolution de 2 cm^{-1} . Avant chaque expérience, l'échantillon est tout d'abord activé à 573 K pendant 12 h sous flux d'azote afin d'éliminer tous les gaz adsorbés sous air dans les conditions ambiantes et de s'affranchir de l'adsorption de toutes molécules. Après activation, l'échantillon est refroidi à température ambiante sous flux d'azote puis positionné dans la cellule d'analyse avant d'être dégazé sous vide secondaire puis exposé à des pressions croissantes (décroissantes) de gaz afin d'explorer tout le domaine de remplissage de l'échantillon. Chaque spectre est enregistré à l'équilibre : le système zéolithe + gaz est considéré à l'équilibre lorsque le spectre infrarouge n'évolue plus au cours du temps. Les quantités de matière adsorbées à pression constante sont déterminées à partir des isothermes d'adsorption obtenues par gravimétrie. Dans les conditions de l'expérience, le spectre de l'échantillon exposé à une pression donnée d'un gaz est enregistré en prenant comme référence le spectre de la phase gazeuse pure (sans échantillon). Pour ce qui est du spectre de la phase gazeuse pure, celui-ci est enregistré en prenant comme référence le spectre obtenu sous vide.

○ Préparation de l'échantillon

Les analyses par spectroscopie infrarouge sont faites à partir de deux types de pastilles :

- des pastilles supportées dans le bromure de potassium (KBr) : 0,8 mg de zéolithe dans 200 mg de KBr. Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 1 GPa. Cette méthode, est utilisée uniquement dans les conditions *ex-situ* uniquement. Elle met en jeu une petite quantité de zéolithe ce qui permet d'analyser les bandes de vibration de forte intensité.
- des pastilles auto-supportées : 2 mg de zéolithe comprimés sous une pression uniaxiale de 0,2 GPa qui permettent en revanche l'observation des bandes d'absorption de faible intensité ; les bandes plus intenses absorbent la totalité du signal au nombre d'onde qui les caractérise. La pression pour le pastillage est choisie afin d'obtenir une pastille homogène tout en essayant de ne pas broyer les cristaux. Ce type de préparation est utilisé aussi bien dans les conditions *ex-situ* que dans les conditions *in-situ* lorsqu'il est exposé à un gaz sous une pression donnée.

5.3 Microscopie électronique à balayage

Cette technique a été utilisée afin de caractériser la morphologie et la taille des cristallites des différentes zéolithes considérées dans ce travail. La méthode consiste à envoyer un faisceau

d'électrons sur l'échantillon. Les interactions électrons/matière vont créer des ionisations au niveau de la surface de l'échantillon. Des électrons (appelés électrons secondaires) sont alors éjectés de l'échantillon et sont collectés par un détecteur. Une image de la surface est obtenue en faisant balayer l'échantillon par le faisceau d'électrons pixel par pixel. Les analyses ont été effectuées au sein du Département Analyses Instrumentation du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne au moyen d'un Microscope Electronique à Balayage à émission de champ (résolution 1,5 nm) JEOL JSM-6400F avec une tension d'accélération des électrons de 15 kV. Les échantillons ont été préalablement recouverts d'une fine couche de carbone avant l'observation (afin d'éviter les effets de charges électriques) et dégazés pendant 24 h.

5.4 Adsorption d'azote

La méthode consiste à mesurer, à l'équilibre, la quantité d'azote adsorbée sur la surface du matériau en fonction de la pression du gaz, à 77 K. Cette méthode simple et rapide est non destructive pour l'échantillon. Elle permet d'accéder à la surface spécifique du matériau et de caractériser son éventuelle porosité [3]. Les mesures ont été effectuées sur un appareil Belsorp-mini présent dans le Département Analyses Instrumentation (DAI) du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne et sur un ASAP 2020 de l'équipe ASP. Les analyses ont été effectuées sur une masse de 100 mg d'échantillon placée dans des cellules de 18 cm de longueur et de 15,3 mm de diamètre (volume de 1,8 cm³). Un prétraitement a été effectué sur les échantillons à analyser avant les mesures pour s'assurer qu'il n'y a plus de molécules physisorbées à leurs surfaces. Ce prétraitement consiste en un chauffage sous vide à une température de 573 K pendant 2 h.

5.5 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée dans les conditions ambiantes de température et de pression pour déterminer la structure de la charpente zéolithique. La méthode consiste à envoyer un flux de rayons X sur l'échantillon pulvérulent et à récolter les rayons diffractés. Les diffractogrammes obtenus représentent l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle d'incidence. Les enregistrements ont été effectués dans les conditions ambiantes de température et de pression au moyen d'un diffractomètre classique équipé d'un compteur courbe INEL CPS 120 (acquisition simultanée sur 120°, soit 2 θ) en utilisant le rayonnement chromatique K du cuivre ($\lambda = 0,15418$ nm). L'appareil est l'un des diffractomètres présent au sein du Département Analyses Instrumentation du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne. L'échantillon sous forme de poudre est étalé sur un support placé sur un goniomètre. Le temps de comptage des diffractogrammes est de 1h.

1. S. Maure, "Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de solvants halogénés gazeux sur des zéolithes de type ZSM-5. Cas du tétrachloroéthène et du trichloroéthène.", Université de Bourgogne (2000).
2. V. Bernardet, "Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI", Université de Bourgogne (2005).
3. J. Rouquerol, F. Rouquerol, et K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids* (Academic Press, 1998).

Chapitre 6

Propriétés des fluides adsorbables et des adsorbants étudiés

Ce chapitre est dédié à la présentation et à la caractérisation physico-chimique, d'une part, des fluides adsorbables considérés, à savoir, l'éthylène, l'hexafluorure de soufre, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le p-xylène (Figure 6.1), et, d'autre part, les zéolithes de topologie MFI utilisées au cours de ce travail.

6.1 Caractérisation des fluides adsorbables

6.1.1 Propriétés générales

L'éthylène comme l'hexafluorure de soufre sont des gaz permanents à température ambiante et sous pression atmosphérique. Ces deux composés sont fournis par la société *Air liquide*, et leur pureté est respectivement de 99,97 et 99,95 %. En revanche, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le p-xylène sont des liquides dans les conditions ambiantes de pression et de température. Ces trois composés proviennent de la société *Sigma-Aldrich* et possèdent une pureté au minimum de 99,0 %. Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces différents fluides sont reportées dans le tableau 6.1.

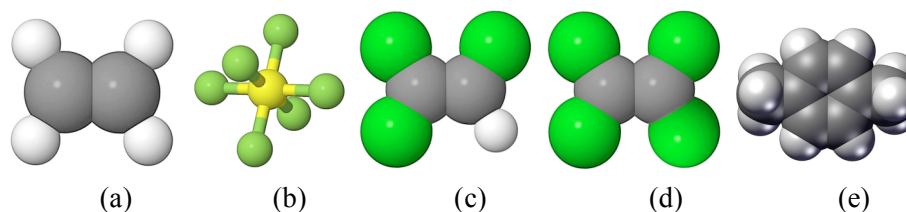


Figure 6.1 : Représentation schématique des molécules (a) d'éthylène, (b) d'hexafluorure de soufre, (c) de trichloroéthylène, (d) de tétrachloroéthylène et (e) de p-xylène.

Ces cinq molécules ont été choisies afin d'étudier l'influence de la taille, de la symétrie et de la polarité de la molécule sur les propriétés d'adsorption des diverses zéolithes de topologie MFI considérées dans ce travail.

Tableau 6.1 : Caractéristiques physico-chimiques des fluides adsorbables étudiés.

	Ethylène	Hexafluorure de Soufre	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène	p-xylène
Formule brute	C ₂ H ₄	SF ₆	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄	C ₈ H ₁₀
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	28,05	146,05	131,39	165,83	106,16
Dimensions (Pauling) [1] L x l x h (nm ³) * Ø (nm)	0,49 x 0,42 x 0,24	* 0,58	0,68 x 0,66 x 0,36	0,68 x 0,66 x 0,36	0,94 x 0,67 x 0,40
Moment dipolaire (D)	0	0	1,45	0	0
Point de fusion (K)	104,0	196,0	188,5	250,6	286,4
Point d'ébullition (K)	169,5	209,3	360,2	394,2	411,4
Température critique (K)	282,5	318,7	34,5	39,6	41,0
Pression critique (MPa)	5,08	3,76	97,5	99,9	153,0
$\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	13,54	9,80	571,0	620,0	617,0
$\Delta_{\text{vap}}S_m^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	79,95	-	5,02	9,74	3,50
Symétrie	D _{2h}	O _h	C _s	D _{2h}	G ₃₆
Nombre de modes fondamentaux de vibration	12	15	12	12	48
Nombre de modes actifs en infrarouge	5	2	12	6	-

6.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

o Ethylène

L'éthylène de formule brute C_2H_4 et de symétrie D_{2h} présente douze modes normaux de vibration dont cinq modes actifs en infrarouge, six en Raman et un mode inactif. Le spectre infrarouge expérimental de l'éthylène gazeux enregistré à 298 K, sous une pression de 218 hPa, présente quatre modes normaux de vibration, ν_7 , ν_9 , ν_{11} et ν_{12} (Figure 6.2). Le mode ν_7 correspond à une vibration de balancement hors du plan du groupe CH_2 . Les modes ν_9 et ν_{11} sont associés à des vibrations d'élongation respectivement asymétrique et symétrique des liaisons CH. Enfin, le mode ν_{12} correspond à une vibration de déformation angulaire de type "cisaillement" du groupement CH_2 . Le cinquième mode normal actif en infrarouge, le mode ν_{10} , associé à une vibration de déformation angulaire de type "balancement" du groupement CCH, n'a pas pu être observé expérimentalement. Cette bande de vibration est située dans le pied de bande d'un mode plus intense, le mode ν_7 . En plus de ces modes normaux, deux modes de combinaisons $\nu_6 + \nu_{10}$ et $\nu_7 + \nu_8$ sont observés.

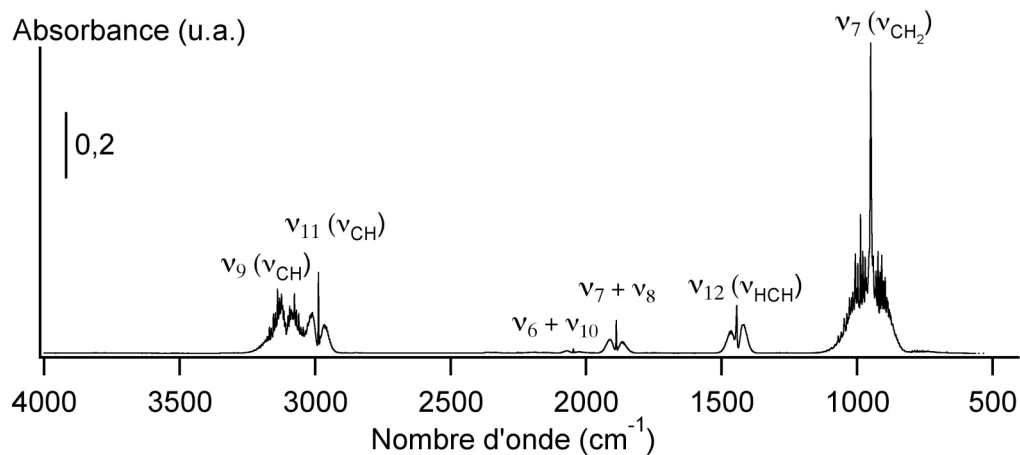


Figure 6.2 : Spectre infrarouge expérimental de l'éthylène gazeux à 298 K sous la pression de 218 hPa.

Les positions de chacune de ces bandes de vibration de l'éthylène sont répertoriées dans le tableau 6.2 en comparaison avec quelques données de la littérature.

Les valeurs de la position des bandes de vibration de l'éthylène gazeux obtenues dans ce travail sont en très bon accord avec les données de la littérature. Exception faite de la bande ν_{12} , la position d'une bande donnée ne diffère d'un auteur à l'autre que de 1 cm^{-1} . Les spectres simulés sont assez bien représentatifs du spectre expérimental de l'éthylène, même si les bandes de vibration peuvent être décalées de plusieurs dizaines de cm^{-1} . Ainsi Dumond *et al.* [2] obtiennent des valeurs inférieures à celles obtenues expérimentalement (de -6 à -68 cm^{-1}) alors que pour Bernardet *et al.* [3], l'ensemble des valeurs est décalé

d'environ 30 cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde. Dans le cas des spectres simulés par Zvereva-Loëte *et al.* [4] les différences de position des pics entre les valeurs expérimentales et calculées peuvent varier de $+13 \text{ cm}^{-1}$ à -62 cm^{-1} selon le mode étudié.

Tableau 6.2 : Attribution et position des modes de vibration infrarouge de l'éthylène gazeux (str. : vibration d'élongation symétrique (s) ou asymétrique (as), wag. : vibration de balancement, scis. : vibration de cisaillement, rock. : vibration de rotation plane).

Mode de vibration	Type de vibration	Expérience $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$			Simulation $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		
		Ce travail	[5]	[6]	[2]	[3]	[4]
ν_9	as-str. CH	3106	3105	3106	3100	3129	3118
ν_{11}	s-str CH	2988	2988	2989	2920	3020	2926
ν_{12}	scis. CH ₂	1444	1448	1444	1400	1467	1448
ν_7	wag. CH ₂	949	948	949	920	981	962
ν_{10}	rock. CCH	-	-	826	825	-	839
$\nu_6 + \nu_{10}$	-	2047	2046	-	-	-	-
$\nu_7 + \nu_8$	-	1889	1888	-	-	-	-

La figure 6.3 représente les modes normaux de vibration de l'éthylène.

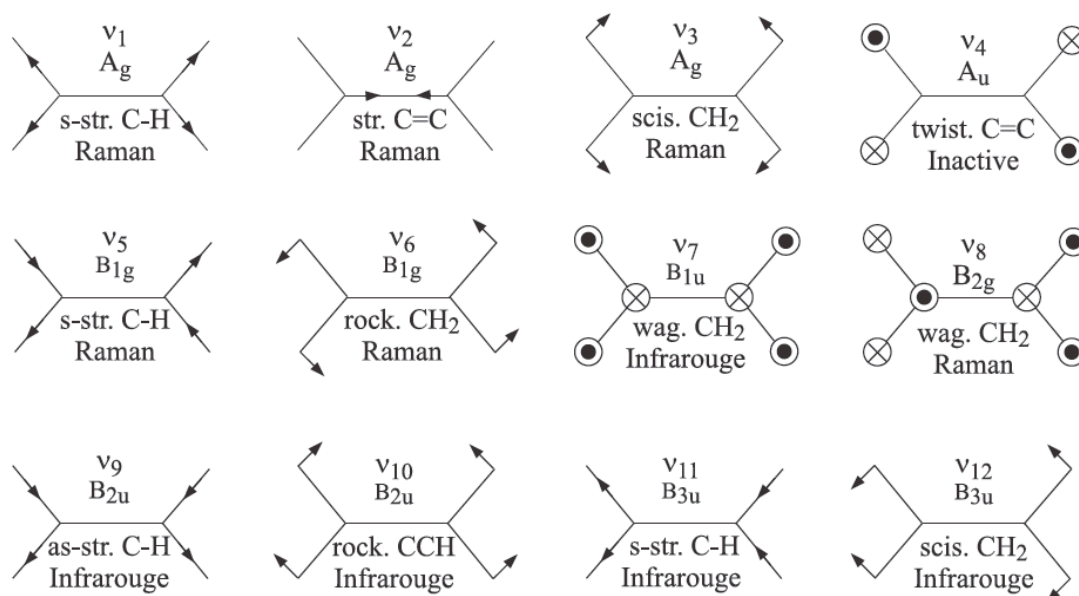


Figure 6.3 : Représentation des modes normaux de vibration de l'éthylène (str. : vibration d'élongation symétrique (s) ou asymétrique (as), wag. : vibration de balancement, scis. : vibration de cisaillement, rock. : vibration de rotation plane).

○ Hexafluorure de soufre

L'hexafluorure de soufre de formule brute SF_6 appartient au groupe de symétrie O_h . Cette molécule possède quinze modes normaux de vibration mais seulement deux sont actifs en infrarouge. Le mode ν_3 correspond à une vibration d'élongation asymétrique FSF et le mode ν_4 à une vibration de déformation angulaire. En plus de ces deux modes normaux, quatre modes de combinaison $\nu_1 + \nu_3$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_2 + \nu_6$ et $\nu_5 + \nu_6$ sont observés. Le spectre infrarouge expérimental de l'hexafluorure de soufre présenté sur la figure 6.4 a été enregistré à 298 K sous une pression de 60 hPa.

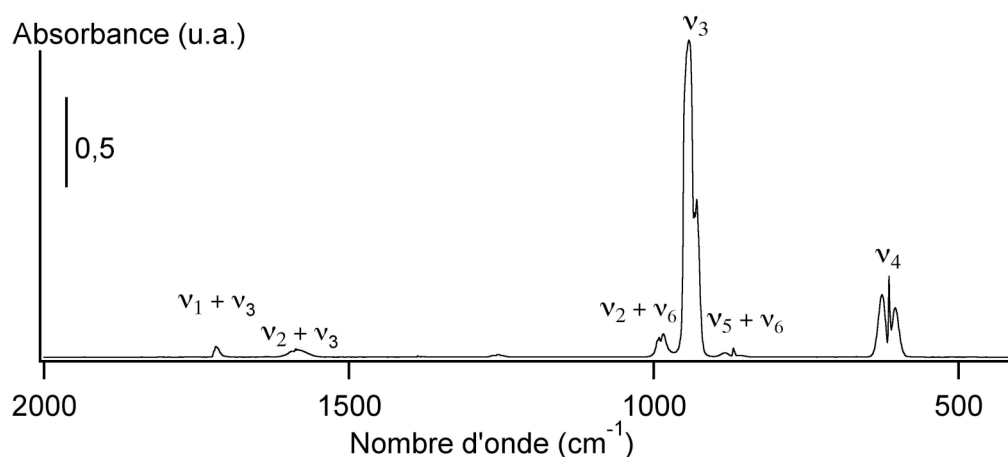


Figure 6.4 : Spectre infrarouge expérimental de l'hexafluorure de soufre gazeux obtenu à 298 K sous la pression de 60 hPa.

Le tableau 6.3, répertorie les positions des bandes de vibration de l'hexafluorure de soufre obtenues au cours de la présente étude en comparaison avec celles publiées dans la littérature.

Tableau 6.3 : Attribution des modes de vibration infrarouge de l'hexafluorure de soufre gazeux (δ : vibration de déformation angulaire, as-str. : vibration d'élongation asymétrique).

Mode de vibration	Type de vibration	Expérience ν (cm^{-1})	
		Ce travail	[7]
ν_3	as-str FSF	942	948
ν_4	δ FSF	614	615
$\nu_1 + \nu_3$	-	1718	-
$\nu_2 + \nu_3$	-	1587	-
$\nu_2 + \nu_6$	-	989	-
$\nu_5 + \nu_6$	-	869	-

Contrairement au cas de l'éthylène, les études par spectroscopie infrarouge de l'hexafluorure de soufre sont assez rares. Il convient toutefois de préciser que les valeurs obtenues dans ce travail sont en bon accord avec celles répertoriés par Boudon *et al.* [7].

La figure 6.5 représente les modes normaux de vibration de l'hexafluorure de soufre.

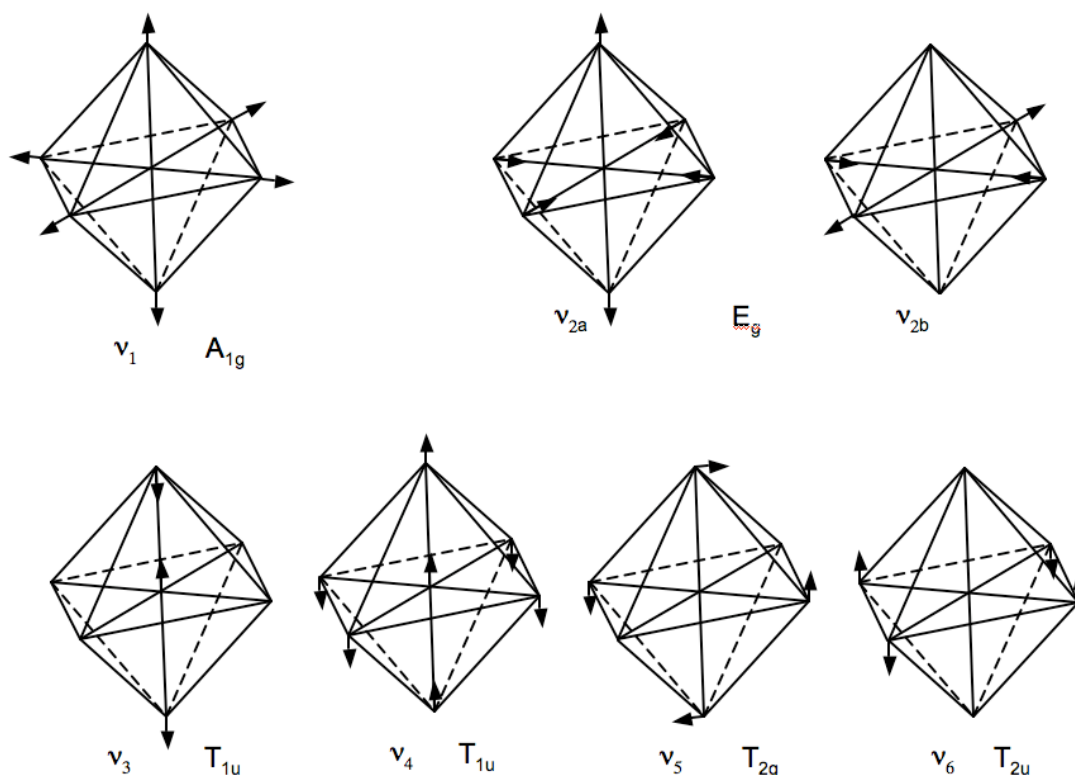


Figure 6.5 : Représentation schématique des modes normaux de vibration de l'hexafluorure de soufre.

○ Trichloroéthylène

Le trichloroéthylène de formule brute C₂HCl₃ et de symétrie C_s présente douze modes normaux de vibration, tous actifs aussi bien en infrarouge qu'en Raman. Le spectre infrarouge expérimental du trichloroéthylène enregistré à 298 K et sous une pression de 20 hPa est présenté sur la figure 6.6. Seulement huit modes sur les douze sont visibles dans le domaine spectral étudié. Les modes ν_1 et ν_3 correspondent à des vibrations d'élongation CH. Le mode ν_2 est associé à une vibration CC. Les modes ν_4 , ν_5 et ν_6 correspondent à des vibrations d'élongation CCl. Enfin, les modes ν_{10} et ν_{11} sont associés à des vibrations de déformation angulaire des groupements CC hors du plan de la molécule. En plus de ces modes normaux est observé un mode harmonique, le mode $2\nu_2$.

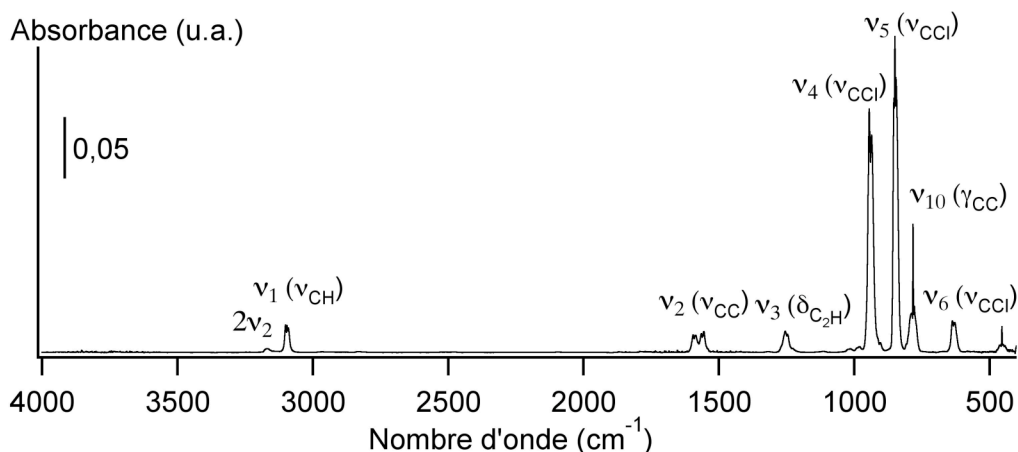


Figure 6.6 : Spectre infrarouge expérimental du trichloroéthylène gazeux à 298 K sous la pression de 60 hPa.

Ce spectre expérimental est en excellent accord avec ceux obtenus par Maure [8] et par Bernstein [9], comme le montrent les valeurs des positions des bandes de vibration du trichloroéthylène, reportées dans le tableau 6.4.

Tableau 6.4. : Attribution des bandes de vibration infrarouge du trichloroéthylène.

* doublet de résonance (str. : vibration d'élongation, δ et γ : vibration de déformation angulaire dans le plan et hors du plan de la molécule).

Mode de vibration	Type de vibration	Expérience ν (cm^{-1})		
		Ce travail	[8]	[9]
ν_1	str CH	3095	3095	3095
ν_2^*	str CC	1591/1560	1590/1561	1590/1555
ν_3	str CH	1255	1253	1250
ν_4	str CCl	940	940	940
ν_5	str CCl	849	848	850
ν_{10}	γ CC	783	782	784
ν_6	str CCl	634	633	633
ν_{11}	γ CC	454	452	452
$2\nu_2$	-	3168	-	-

La figure 6.7 représente les modes normaux de vibration du trichloroéthylène.

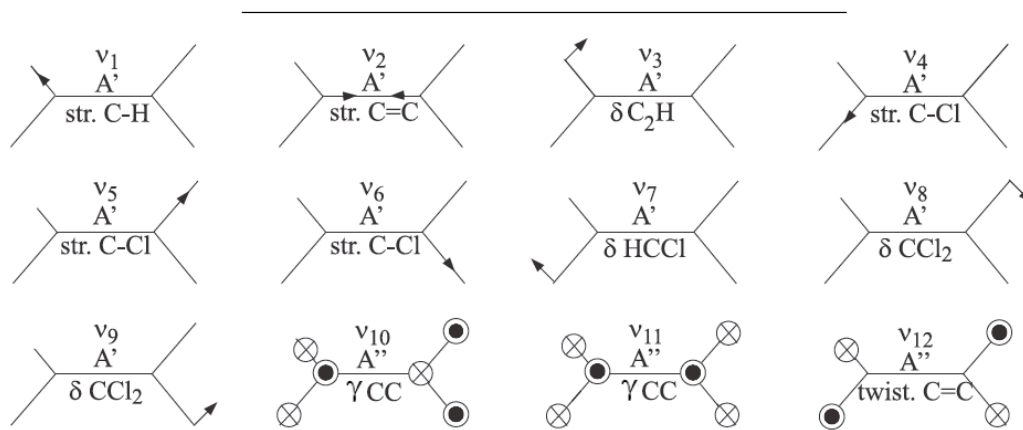


Figure 6.7 : Représentation schématique des modes de vibration du trichloroéthylène [6] (str. : vibration d'élongation, twist. : vibration de torsion, δ et γ : vibration de déformation angulaire dans le plan et hors du plan de la molécule).

o Tétrachloroéthylène

Le tétrachloroéthylène de formule brute C_2Cl_4 et de symétrie D_{2h} présente douze modes normaux. Cinq modes sont actifs en infrarouge, six le sont en Raman et un est inactif. Le spectre infrarouge expérimental du tétrachloroéthylène présenté sur la figure 6.8. a été enregistré à 298 K et sous une pression de 20 hPa. Seuls les modes normaux ν_9 et ν_{11} qui correspondent à des vibrations d'élongation, respectivement asymétrique et symétrique, des liaisons CCl et les modes de combinaisons $\nu_{12} + \nu_8$ et $\nu_7 + \nu_8$ ont été observés dans le domaine spectral étudié.

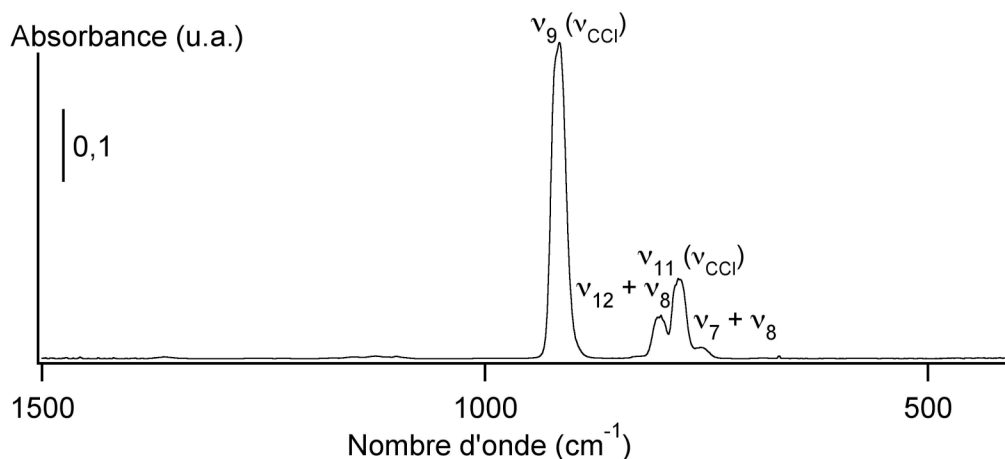


Figure 6.8 : Spectre infrarouge expérimental du tétrachloroéthylène gazeux à 298 K sous une pression de 20 hPa.

La position de chacune des bandes de vibration est reportée dans le tableau 6.5. Un excellent accord est observé entre ces données expérimentales et celles obtenues par Maure [8] et par Wu [10].

Tableau 6.5 : Attributions des modes de vibration infrarouge du tétrachloroéthylène gazeux.
(str. : vibration d'élongation)

Mode de vibration	Type de vibration	Expérience ν (cm^{-1})		
		Ce travail	[8]	[10]
ν_9	as-str CCl	916	917	913
ν_{11}	s-str CCl	782	781	782
$\nu_{12} + \nu_8$	-	802	803	802
$\nu_7 + \nu_8$	-	756	756	755

La figure 6.9 représente les modes normaux de vibration du tétrachloroéthylène.

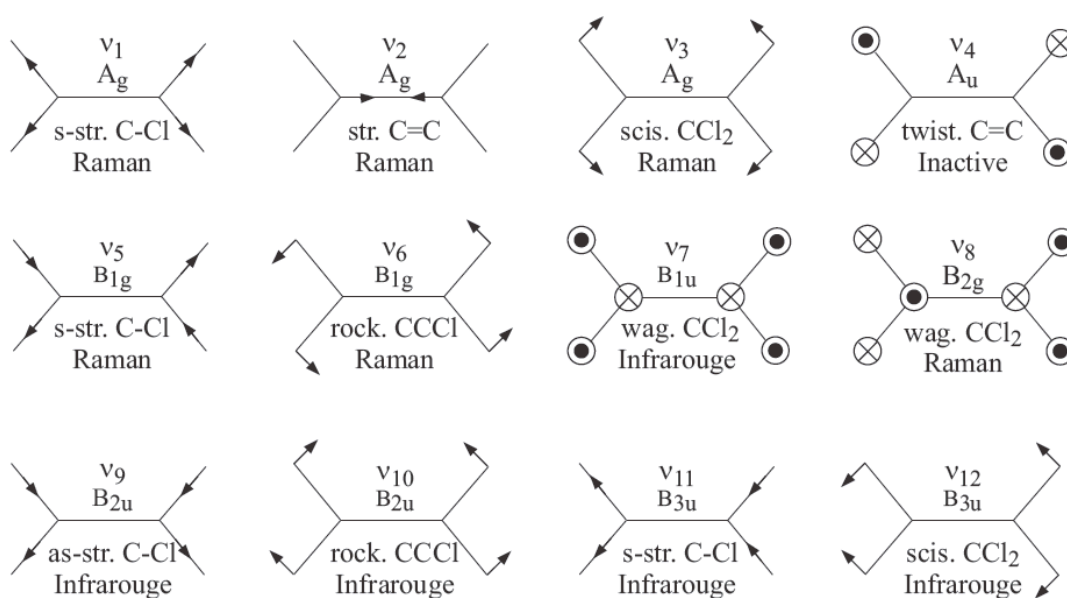


Figure 6.9 : Représentation schématique des modes de vibration de la molécule de tétrachloroéthylène [6] (str. : vibration d'élongation ; symétrique (s) ou asymétrique (as), wag. : vibration de balancement, scis. : vibration de cisaillement, rock. : vibration de rotation plane, twist : torsion).

o p-xylène

Le p-xylène de formule brute C_8H_{10} présente quarante-huit modes normaux. Contrairement aux molécules présentées précédemment, il n'est pas possible d'attribuer les bandes de vibration à des mouvements précis. Cependant le spectre peut-être indexé en fonction des mouvements des groupements fonctionnels qui composent la molécule. Le spectre infrarouge expérimental du p-xylène gazeux enregistré à 298 K et sous une pression de 12 hPa est représenté sur la figure 6.10.

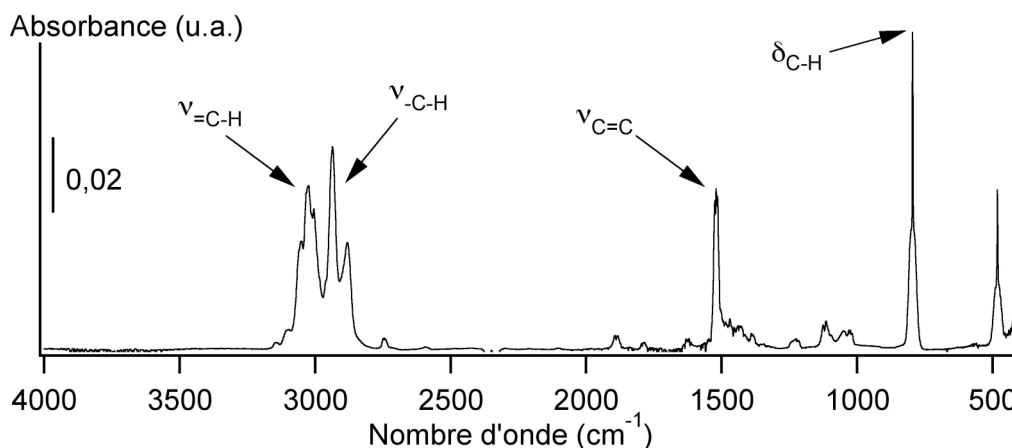


Figure 6.10 : Spectre infrarouge expérimental du p-xylène gazeux à 298 K sous la pression de 12 hPa (δ : vibration de déformation angulaire).

6.2 Caractérisation des adsorbants

6.2.1 Propriétés générales

Dans cette étude, plusieurs zéolithes de topologie MFI [11] ont été utilisées, trois zéolithes ZSM-5 de rapport Si/Al 26,5, 339 et 500 et une silicalite-1 de rapport Si/Al infini. L'échantillon entièrement silicique a été synthétisé par l'équipe « Matériaux à Porosité Contrôlée » (ex LMPC) de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Deux lots ont été fournis, un à l'état brut de synthèse avec son agent structurant (hydroxyde de tétrapropylammonium TPA^+ , OH), le second à l'état calciné. La calcination consiste en un chauffage sous vide de la zéolithe à une température de 873 K pendant plusieurs heures afin de libérer la microporosité. Les zéolithes ZSM-5 de rapport Si/Al 26,5, 339 et 500 proviennent respectivement des sociétés Uetikon, Conteka et Degussa. Ces zéolithes ont été fournies à l'état calciné. Les principales caractéristiques physico-chimiques de ces échantillons sont reportées dans le tableau 6.6.

L'analyse morphologique des échantillons effectuée par microscopie électronique à balayage (figure 6.11) montre que :

- les zéolithes ZSM-5 de rapport Si/Al 26,5 et 339 se présentent sous la forme d'agrégats arrondis et les cristallites de zéolithe ZSM-5(500) et de silicalite-1 possèdent une forme dite de cercueil.

- la distribution de la taille des cristallites est homogène pour tous les échantillons à l'exception de la zéolithe ZSM-5(500).

Ces matériaux présentent un caractère hydrophobe marqué comme le montrent les quantités d'eau désorbées sous vide à 673 K (tableau 6.6). Elle atteint 8 % pour l'échantillon de plus

petit rapport Si/Al (26,5) et ne dépasse pas 1 % pour l'échantillon le plus silicique, la silicalite-1.

Tableau 6.6 : Principales caractéristiques physico-chimiques des zéolithes de topologie MFI

(+) : données déterminées à partir de l'adsorption d'azote.

	ZSM-5(26,5)	ZSM-5(339)	ZSM-5(500)	Silicalite-1(∞)
Teneur cationique (%) (massique)	Na 0,45 K < 0,01 Ca 0,15 Fe 0,03	Na 0,03 K 0,03 Ca 0,02 Fe 0,02	Na 0,45 K < 0,01 Ca 0,06 Fe 0,02	Non déterminée
Teneur en eau (%)	8	3	3	1
Forme des particules	arrondie	arrondie	"cercueil"	"cercueil" 2D
Distribution	homogène	homogène	hétérogène	homogène
Taille des particules * μm ** μm^3	* 0,2	* 2	** 2 x 1 x 0,5 20 x 10 x 5	* 6 x 3 x 0,2
Surface BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (+)	394	365	340	384
Surface externe ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (+)	42	19	1	<1
Volume microporeux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) (+)	0,162	0,175	0,177	0,188
Diamètre moyen des pores (nm)	0,533	0,539	0,532	0,538
Structure de la zéolithe calcinée (conditions ambiantes)	orthorhombique	monoclinique	monoclinique	monoclinique

Les diffractogrammes obtenus pour les différentes zéolithes sont représentés sur la figure 6.12. Ils ont été plus particulièrement exploités dans les domaines angulaires : 21-26 ; 27-31 et 47-50 $^{\circ}2\theta$ (Cu) où subsistent une ou deux raies caractéristiques de la présence d'une structure respectivement orthorhombique et monoclinique.

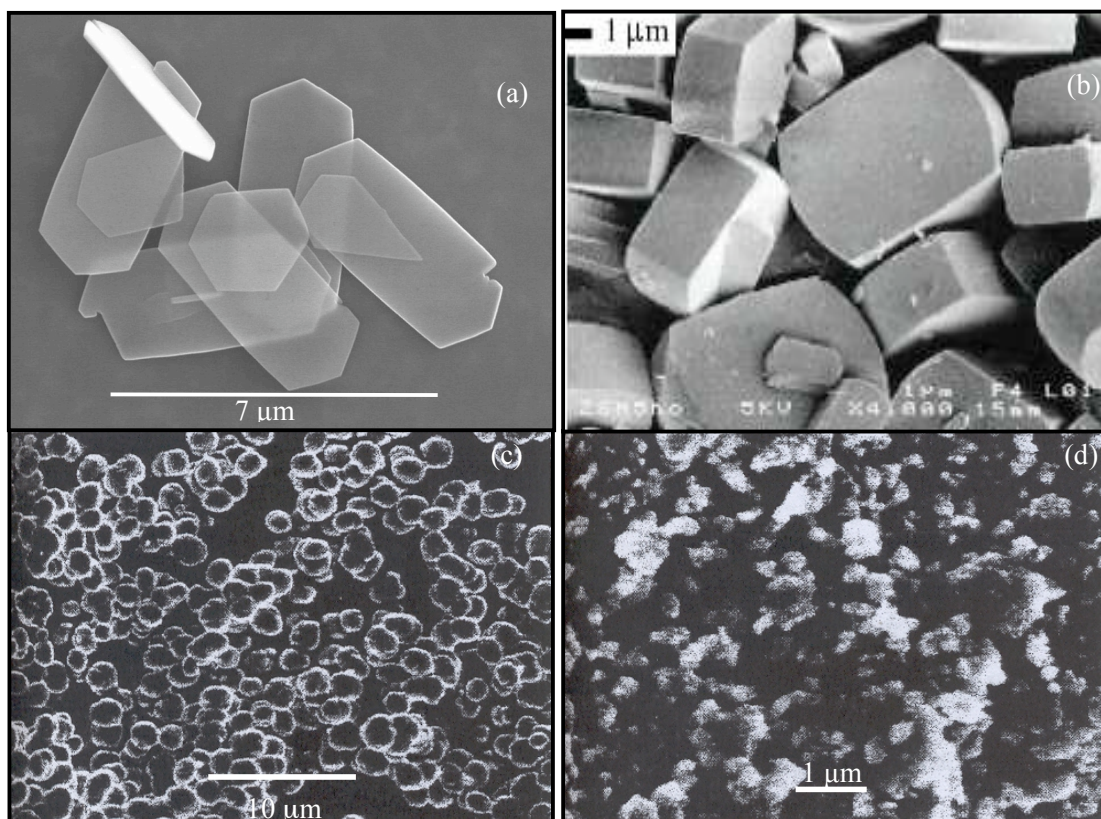


Figure 6.11 : Micrographies (a) de la silicalite-1 et des zéolithes (b) ZSM-5(500), (c) ZSM-5(339) et (d) ZSM-5(26,5).

L'indexation et la position angulaire des raies de diffraction observées sont reportées dans le tableau 6.7.

Tableau 6.7 : Indexation et position angulaire des raies de diffraction observées dans les domaines 21-26, 27-31 et 47-50 °2Θ (Cu) (O : orthorhombique, M : monoclinique).

Zéolithe de topologie MFI (rapport Si/Al)	Domaine angulaire (°2Θ (Cu))						Structure
	21-26		27-31		47-50		
	($\bar{1}$ 33)	(133)	($\bar{5}$ 32)	(532)	($\bar{5}$ 36)	(536)	
Silicalite-1 brute de synthèse (∞)	-	24,19	-	29,04	-	48,28	O
Silicalite-1 calcinée (∞)	24,40	24,67	29,34	29,50	48,70	49,15	M
ZSM-5(500)	24,16	24,40	29,10	29,19	48,28	48,64	M
ZSM-5(339)	24,20	24,40	29,09	29,23	48,31	48,73	M
ZSM-5(26,5)	-	24,49	-	29,38	-	48,81	O

Ainsi dans les conditions ambiantes de température et de pression, les zéolithes ZSM-5(339), ZSM-5(500) et la silicalite-1 calcinée présentent une structure monoclinique, caractérisée par la présence de trois doublets dans les domaines 21-26 ; 27-31 et 47-50 $^{\circ}2\Theta$ (Cu). Les deux autres zéolithes ZSM-5(26,5) et la silicalite-1 brute de synthèse manifestent en revanche une structure orthorhombique caractérisée par la présence de trois singulets dans ces mêmes domaines.

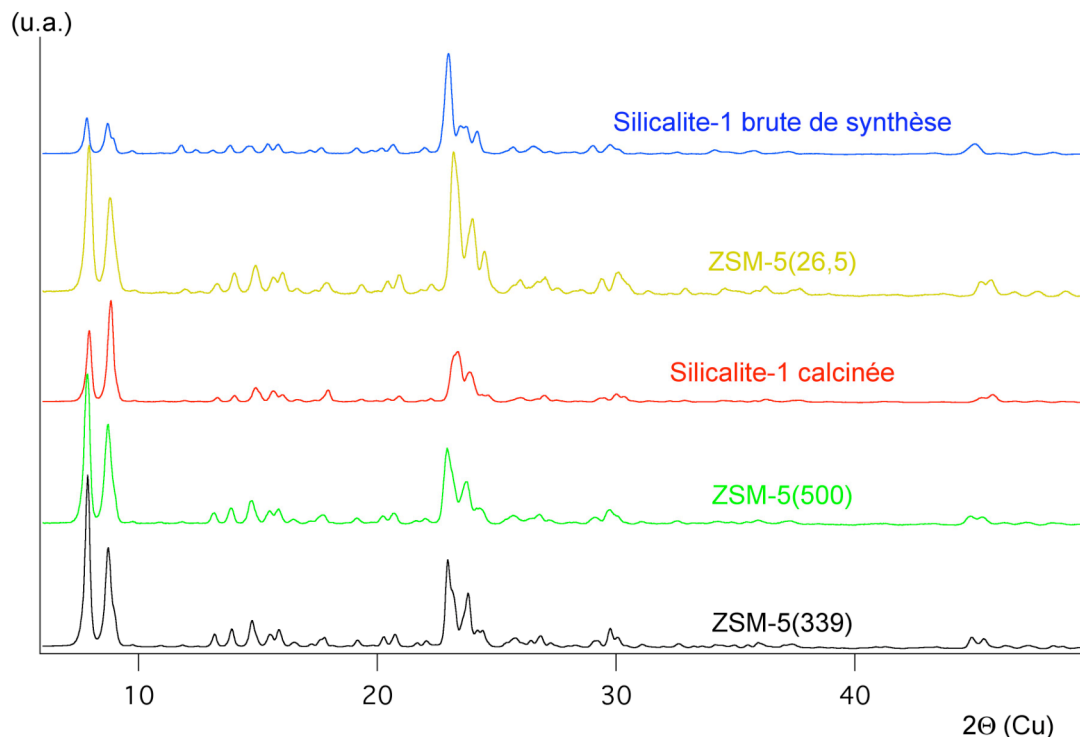


Figure 6.12 : Diffractogrammes des zéolithes ZSM-5(26,5), ZSM-5(339), ZSM-5(500) et de la silicalite-1 calcinée et brute de synthèse dans le domaine angulaire 6-50 $^{\circ}2\Theta$ (Cu).

Les isothermes d'adsorption de diazote à 77 K mesurées expérimentalement à l'aide d'un appareil manométrique de type ASAP 2020 présentent une allure classique conforme à celles publiées dans la littérature (Figure 6.13). Les grandes quantités de matière adsorbées à basse pression relative ($P/P_0 < 0,02$) témoignent, d'une part, du caractère microporeux, des zéolithes, et, d'autres part, de leur forte affinité d'adsorption vis-à-vis du diazote [12, 13]. Dans le cas des zéolithes de rapport infini, 500 et 339 la marche observée dans le domaine de pression relative 0,150 - 0,300 peut-être considérée au regard des données de la littérature comme représentative d'une transition β de la phase adsorbée, du type fluide de réseau \Leftrightarrow solide commensurable. En revanche, les isothermes ne font pas apparaître de sous marche caractéristique de la transition α du type fluide mobile \Leftrightarrow fluide de réseau dans le domaine des très basses pressions relatives ($P/P_0 < 0,0016$). Au-delà de la transition β , l'allure des isothermes rend compte de l'accumulation des molécules de diazote sur la surface externe du

matériau. Il s'en suit une surface externe plus grande pour les zéolithes ZSM-5 de rapport 26,5 et 339 (respectivement de 19 et 42 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) que pour la zéolithe ZSM-5 (500) (1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et la silicalite-1 ($<1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La partie ascendante de l'isotherme d'adsorption du diazote sur la zéolithe ZSM-5(26,5), au-delà d'une pression relative de 0,85 témoigne d'un phénomène de condensation capillaire entre les particules de zéolithe. En ce qui concerne les échantillons de rapport Si/Al 339 et 500, la présence d'une boucle d'hystérèse, qui se referme à $P/P_0=0,45$, laisse supposer la présence d'une mésoporosité résiduelle. Les données d'adsorption de diazote ont également été analysées dans le but d'évaluer le volume microporeux, la surface spécifique et la taille moyenne des pores. Les différents échantillons présentent une surface spécifique du même ordre de grandeur comprises entre 340 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la zéolithe ZSM-5(500) et 394 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la zéolithe ZSM-5(26,5) (Tableau 6.6). Le volume microporeux des échantillons de zéolithe déterminé par la méthode t varie entre 0,162 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la zéolithe ZSM-5 (26,5) et 0,188 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la silicalite-1. Les diamètres d'ouverture des pores des zéolithes ont été déterminés à l'aide de la méthode Horvath-Kawazoe en utilisant une géométrie de pores cylindriques. Conformément à ce qui est attendu pour des zéolithes de topologie MFI, l'ouverture des pores est de l'ordre de 0,53 nm pour les quatre zéolithes étudiées [11].

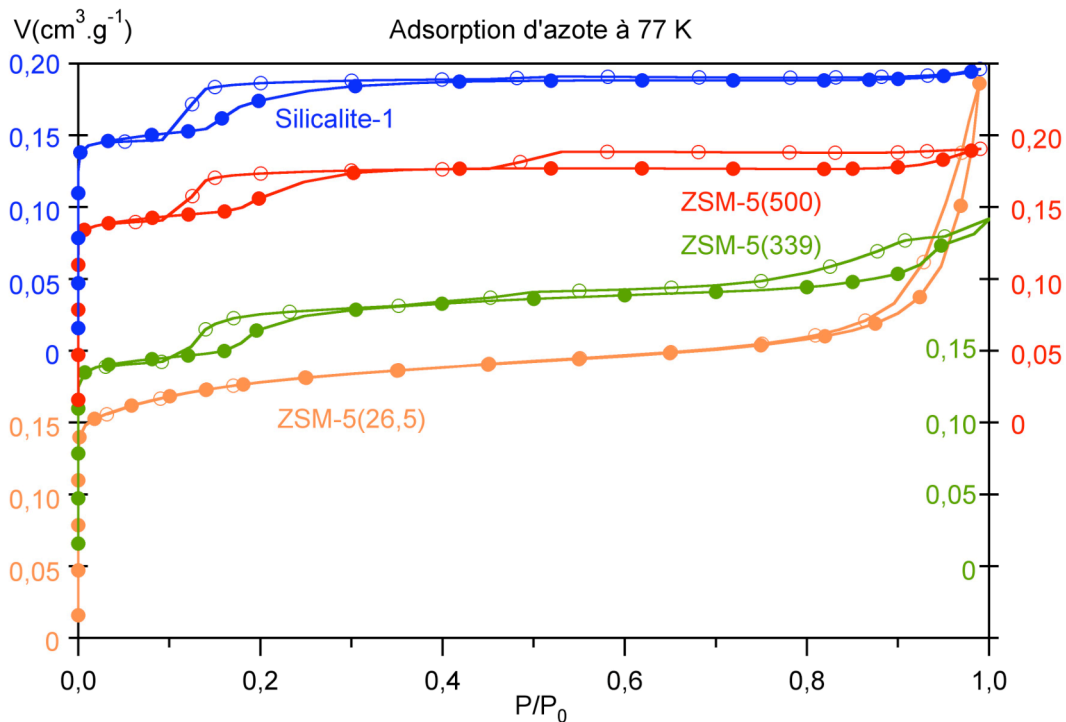


Figure 6.13 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur la silicalite-1 et les zéolithes ZSM-5(500), ZSM-5(339) et ZSM-5(26,5) à 77 K (symboles pleins : données d'adsorption, symboles évidés : données de désorption).

6.2.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les zéolithes ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge en utilisant les deux types de préparation présentées au chapitre 4, d'une part, un échantillon supporté dans KBr, et, d'autre part, un échantillon auto-supporté. Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans les conditions ambiantes de pression et de température. Les figures 6.14 et 6.15 représentent les spectres infrarouges de la silicalite-1 brute de synthèse et calcinée selon les deux modes de préparation. Le spectre de la zéolithe brute de synthèse diffère de celui de la zéolithe calcinée par la présence de bandes de vibration supplémentaires dues à la présence de l'agent structurant, l'ion tétrapropylammonium. Les bandes caractéristiques de cet ion sont localisées à 1383, 1458, 1473, 2881, 2943 et 2980 cm^{-1} .

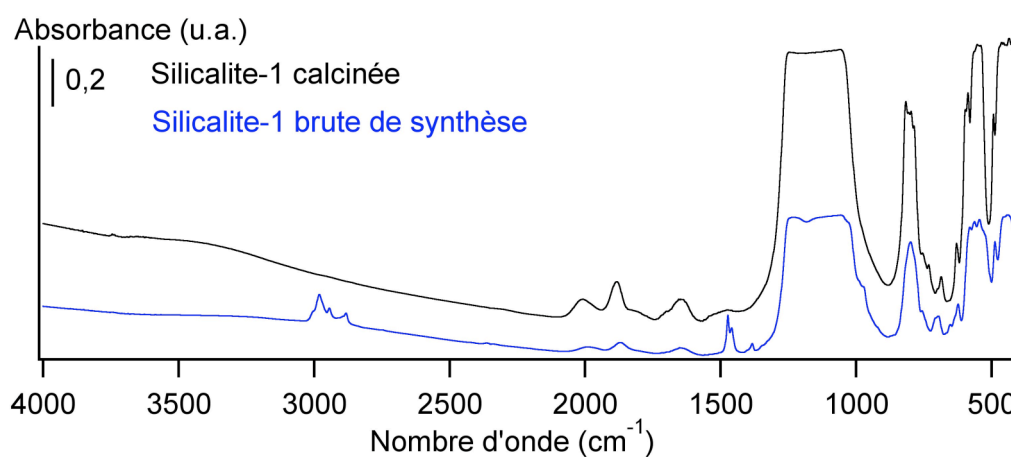


Figure 6.14 : Spectres infrarouges expérimentaux de la silicalite-1 calcinée (en noir) et brute de synthèse (en bleu), obtenus sur des échantillons auto-supportés.

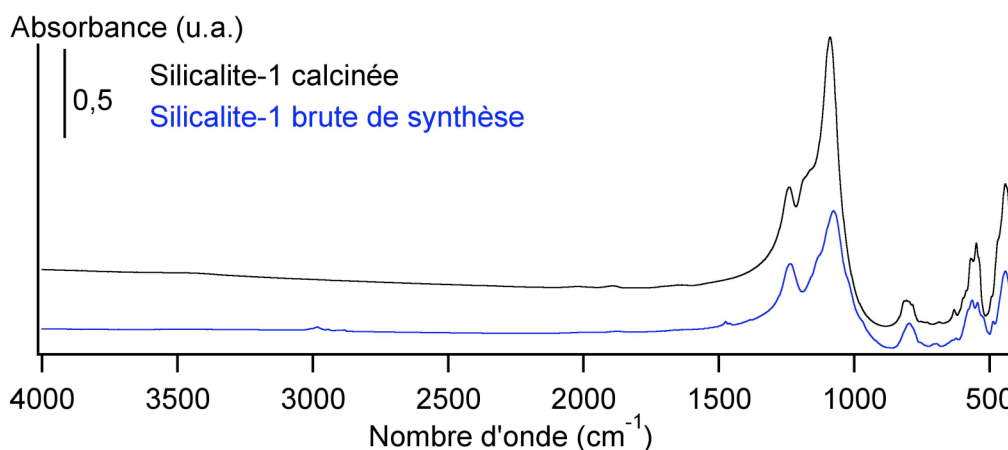


Figure 6.15 : Spectres infrarouges expérimentaux de la silicalite-1 calcinée (en noir) et brute de synthèse (en bleu), obtenus sur des échantillons supportés dans KBr.

Les spectres infrarouges des zéolithes MFI de rapport Si/Al égaux à 26,5, 339 et 500 sont présentés sur les figures 6.16, 6.17 et 6.18. Toutes les bandes d'absorption ne peuvent pas être visualisées en considérant une seule méthode de préparation. En effet, dans le cas d'un échantillon autosupporté, les bandes de la zéolithe localisées dans le domaine 1000-1250 cm^{-1} , voire 650-400 cm^{-1} , sont écrêtées en raison de l'absorption du faisceau infrarouge. Seule la préparation d'un échantillon supporté dans KBr permet alors l'observation de ces bandes.

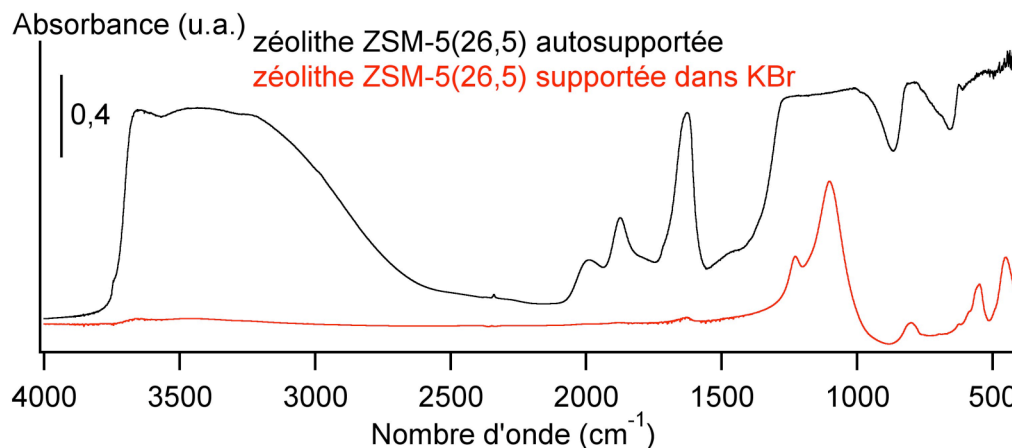


Figure 6.16 : Spectres infrarouges expérimentaux de la zéolithe ZSM-5(26,5) autosupportée (en noir) et supportée dans KBr (en rouge).

L'analyse des spectres infrarouges au regard des données de la littérature permet de classer les bandes des zéolithes selon plusieurs domaines correspondant à des vibrations données. Le tableau 6.8 répertorie l'ensemble des positions des bandes observées, à l'aide des deux types de préparation, ainsi que leur attribution. Les bandes de vibration des zéolithes dans le domaine 400-1400 cm^{-1} ont été attribuées en se référant à la classification de Flanigen *et al.* [14].

- Bandes de vibration des groupements hydroxyles (3000-4000 cm^{-1})

Conformément à ce qui est attendu l'échantillon le moins silicique, la zéolithe ZSM-5(26,5), présente plusieurs bandes caractéristiques de groupements hydroxyles localisées à 3235, 3435 et 3655 cm^{-1} . Bien que ces bandes soient également présentes sur les spectres des zéolithes ZSM-5(339), ZSM-5(500) et de la silicalite-1, elles sont d'intensité plus faible, ce qui rend compte d'une teneur en groupement hydroxyle plus petite dans ces zéolithes.

- Bandes de vibration dites de combinaison (1400-2100 cm^{-1})

Dans ce domaine de nombres d'onde, les zéolithes étudiées présentent des bandes situées à 1884 et 2009 cm^{-1} pour la silicalite-1, 1881 et 2009 cm^{-1} pour la zéolithe ZSM-5(500), 1882 et 2009 cm^{-1} pour la zéolithe ZSM-5(339) et 1874 et 1989 cm^{-1} pour la zéolithe ZSM-5(26,5). Il est intéressant de noter que les valeurs observées pour les zéolithes de plus grand rapport

Si/Al sont assez proches les uns des autres. Hormis pour la silicalite-1, les spectres des échantillons autosupportés font apparaître un épaulement situé à 1497 cm^{-1} dans le cas de la zéolithe ZSM-5(500) et à 1467 cm^{-1} pour les zéolithes ZSM-5(339) et ZSM-5(26,5).

- Bande de vibration de déformation angulaire des molécules d'eau

Cette bande est caractéristique de l'eau physisorbée à température ambiante et sous pression atmosphérique : sa position varie entre 1644 cm^{-1} pour la silicalite-1 et 1627 cm^{-1} pour la zéolithe ZSM-5(26,5). Son intensité est d'autant plus faible que l'échantillon est hydrophobe. De plus, le spectre révèle une bande de la zéolithe, située dans ce même domaine, partiellement masquée par la bande de l'eau physisorbée.

- Bandes de vibration d'élongation asymétrique (O-T-O) ($950\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$)

L'allure de la bande d'absorption située aux environs de 1100 cm^{-1} dépend de la taille des cristallites. Cette bande est simple lorsque la zéolithe présente une dimension inférieure à $1\text{ }\mu\text{m}$ (silicalite-1 et zéolithe ZSM-5(26,5)). En revanche, lorsque l'échantillon est de dimension supérieure, elle se présente sous la forme d'un doublet (zéolithes ZSM-5(339) et ZSM-5(500)). Les positions de chacune de ses composantes sont d'autant plus éloignées l'une de l'autre que la taille des cristallites augmente (Figures 6.17 et 6.18.).

- Bandes de vibration d'élongation symétrique (O-T-O) et (T-O-T) ($650\text{-}950\text{ cm}^{-1}$), bandes de vibration des doubles anneaux ($500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) ; bandes de vibration de déformation angulaire TOT ($420\text{-}500\text{ cm}^{-1}$).

Dans ces domaines de nombres d'onde, les spectres des zéolithes ZSM-5(500), ZSM-5(339) et de la silicalite-1 sont globalement les mêmes. En revanche, le spectre de la zéolithe ZSM-5(26,5) présente un nombre de bandes moins important. Cette différence tient au fait que les bandes de plus forte intensité présentent des épaulements dans le cas des zéolithes les plus siliciques.

- Bandes de vibration correspondant à l'ouverture des pores ($<420\text{ cm}^{-1}$)

Le dispositif expérimental utilisé ne permet pas d'analyser le spectre de la zéolithe dans les nombres d'onde inférieurs à 400 cm^{-1} . Ainsi, peu de bandes de vibration sont observées dans ce domaine. L'échantillon de silicalite-1 autosupporté présente deux bandes localisées à 404 et 415 cm^{-1} . Les échantillons supportés dans KBr des zéolithes ZSM-5(339) et ZSM-5(500) présentent une seule bande, localisées respectivement à 416 et à 417 cm^{-1} .

Pour résumer, les spectres des zéolithes ZSM-5(339), ZSM-5(500) et de la silicalite-1 sont très proches les uns des autres. Ce résultat n'est pas surprenant puisque ces trois échantillons possèdent des rapports Si/Al voisins. A l'inverse, le spectre de la zéolithe ZSM-5(26,5) diffère des précédents aussi bien du point de vue du nombre que de la position des bandes répertoriées.

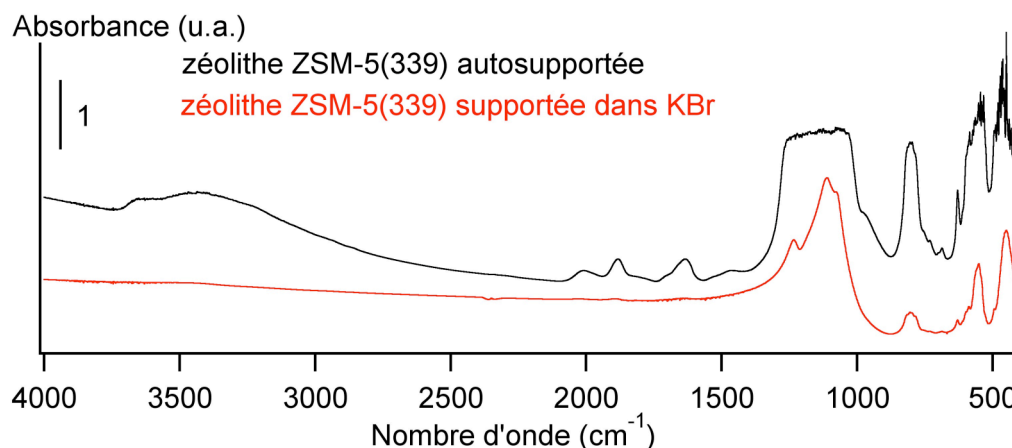


Figure 6.17 : Spectres infrarouges expérimentaux de la zéolithe ZSM-5(339) autosupportée (en noir) et supportée dans KBr (en rouge).

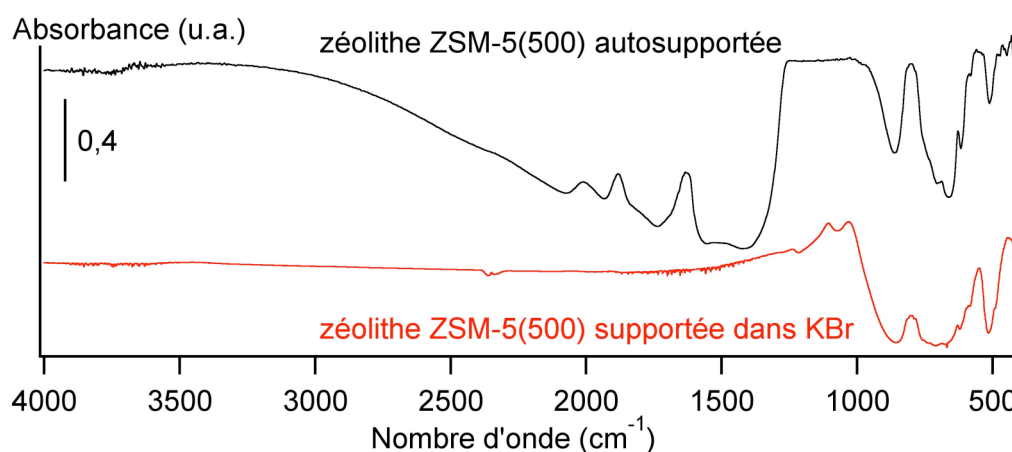


Figure 6.18 : Spectres infrarouges expérimentaux de la zéolithe ZSM-5(500) autosupportée (en noir) et supportée dans KBr (en rouge).

L'autre point de comparaison qui peut-être fait concerne la position des bandes d'absorption en fonction du mode de préparation de l'échantillon. Les différences les plus marquées se situent dans le domaine des hauts nombres d'onde. En effet, dans le cas de la zéolithe ZSM-5(26,5) les bandes des groupements hydroxyles sont décalées de 5 à 25 cm^{-1} vers des valeurs plus basses du nombre d'onde lorsque l'échantillon est autosupporté. De même, les bandes de combinaison des différentes zéolithes se déplacent vers les plus bas nombres d'onde (entre 3 et 20 cm^{-1}) lorsque la zéolithe est autosupportée. En ce qui concerne le domaine des bas nombres d'onde, aucune systématique ne se dégage de l'analyse comparative des échantillons.

Tableau 6.8 : Attribution et position des bandes de vibration des zéolithes MFI dans le domaine 4000-400 cm^{-1} en se référant à la classification de Flanigen [14].

Position des bandes des zéolithes MFI supportées dans KBr (cm^{-1})				
Silicalite-1	ZSM-5(500)	ZSM-5(339)	ZSM-5(26,5)	Attribution
-	3452	-	3660	Groupements hydroxyles
-	-	-	3458	
2021	-	2029	2004	Bandes dites de combinaison
1893	-	1893	1877	
1643	-	1632	1630	
1240	1239	1233	1227	Elongation asymétrique (T-O-T)
1089	1104	1110	1101	
-	1030	1076	-	
815	814	815	800	Elongation symétrique (O-T-O) et (T-O-T)
806	804	805	697	
797	796	797	-	
786	784	785	-	
753	753	752	-	
732	732	732	-	
686	700	687	-	
-	687	-	-	
631	629	629	623	Doubles anneaux
598	598	599	586	
586	588	587	548	
569	565	560	-	
549	549	551	-	
540	-	-	-	
492	493	494	451	Déformation de l'angle (TOT)
469	442	449	-	
442	-	-	-	
435	-	-	-	
-	417	417	-	Ouverture des pores
Position des bandes des zéolithes MFI autosupportées (cm^{-1})				
Silicalite-1	ZSM-5(500)	ZSM-5(339)	ZSM-5(26,5)	Attribution
3744	3419	3650	3655	Groupements hydroxyles
3407	-	3430	3435	

-	-	-	3235	
2009	2009	2009	1989	Bandes dites de combinaison
1884	1881	1882	1874	
1644	1629	1634	1627	
-	1497	1467	-	
-	-	970	-	Elongation asymétrique (T-O-T)
816	816	755	-	Elongation symétrique (O-T-O) et (T-O-T)
805	783	732	-	
797	780	699	-	
786	732	687	-	
754	697	667	-	
732	687	-	-	
701	-	-	-	
686	-	-	-	
629	627	629	-	Doubles anneaux
597	-	-	-	
588	-	-	-	
564	-	-	-	
553	-	-	-	
539	-	-	-	
492	-	-	-	Déformation de l'angle (TOT)
463	-	-	-	
455	-	-	-	
434	-	-	-	
424	-	-	-	
415	-	-	-	Ouverture des pores
404	-	-	-	

1. L. Pauling, *La Nature De La Liaison Chimique Et La Structure Des Molécules Et Des Cristaux* (Presse universitaire de France, 1949).
2. D. Dumont et D. Bougeard, "Molecular-dynamical calculations of the vibrational spectra of hydrocarbons adsorbed in silicalite", *Spectrochim. Acta A* **51**, 1671-1682 (1995).
3. V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, et J. P. Bellat, "Experimental and simulated infrared spectroscopic studies of the interaction of ethylene on a MFI zeolite", *Mol. Phys.* **102**, 1859-1870 (2004).
4. N. Zvereva-Loëte, A. Ballandras, G. Weber, M. Rotger, V. Boudon, et J. M. Simon, "Experimental IR study and ab initio modelling of ethylene adsorption in a MFI-type host zeolite", *Mol. Phys.* **107**, 2081-2093 (2009).
5. V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber, et J. P. Bellat, "Infrared spectroscopic study of ethylene adsorbed on silicalite: Experiments and molecular dynamics simulation", *Adsorption* **11**, 383-389 (2005).
6. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman of Polyatomic Molecules*, New edition (Krieger Publishing Company, 1990).
7. V. Boudon et G. Pierre, "Rovibrational spectroscopy of sulfur hexafluoride: A review", dans *Recent Research Developments in Molecular Spectroscopy*, Transworld Research Network (S.G. Pandalai, 2002), Vol. 1, p. 25-55.
8. S. Maure, "Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de solvants halogénés gazeux sur des zéolithes de type ZSM-5. Cas du tétrachloroéthène et du trichloroéthène.", Université de Bourgogne (2000).
9. H. J. Bernstein, "The infrared spectra of trichloroethylene ($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ and $\text{CDCl}=\text{CCl}_2$) and asymmetrical tetrachloroethane ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$ and $\text{CD}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$) from $2.5 \mu\text{m}$ to $25 \mu\text{m}$ ", *Can. J. Res. B* 132-139 (1950).
10. T. Y. Wu, "The infrared spectra of the chlorine derivatives of ethylene C_2H_4 ", *Phys. Rev.* **46**, 465-469 (1934).
11. W. M. Meier et D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 2e éd. (Butterworth & Co., 1987).
12. P. L. Llewellyn, J. P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, et J. Rouquerol, "Adsorption by MFI-type zeolites examined by isothermal microcalorimetry and neutron diffraction. 2. Nitrogen and carbon monoxide", *Langmuir* **9**, 1852-1856 (1993).
13. U. Müller, H. Reichert, E. Robens, K. K. Unger, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, D. Pan, et A. Mersmann, "High-resolution sorption studies of argon and nitrogen on large crystals of microporous zeolite ZSM-5", *Z. Anal. Chem.* **333**, 433-436 (1989).
14. E. M. Flanigen, H. Khatami, et H. A. Szymanski, "Infrared structural studies of zeolite frameworks", *Adv. Chem. Ser.* 201-229 (1971).

Troisième partie

Résultats expérimentaux

Chapitre 7

Etude thermodynamique à l'équilibre de l'adsorption de diverses molécules sur des zéolithes de topologie MFI

7.1 Isothermes d'adsorption de l'éthylène

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'éthylène sur la silicalite-1 sont de type I dans tout le domaine de température et de pression exploré (292-323 K, 0-1000 hPa) (Figure 7.1). Les quantités de matière maximales adsorbées sont du même ordre de grandeur que celles mentionnées dans la littérature. Ainsi, à 298 K, pour des zéolithes de grand rapport Si/Al, la quantité de matière est de l'ordre de 11 moléc.maille⁻¹ (Tableau 7.1). A titre de remarque, l'analyse des travaux de Calleja *et al.* [1] fait apparaître que plus le rapport Si/Al diminue, plus la quantité de matière augmente, ce qui peut paraître surprenant dans la mesure où la présence de cations compensateurs de charges diminue le volume géométrique des pores.

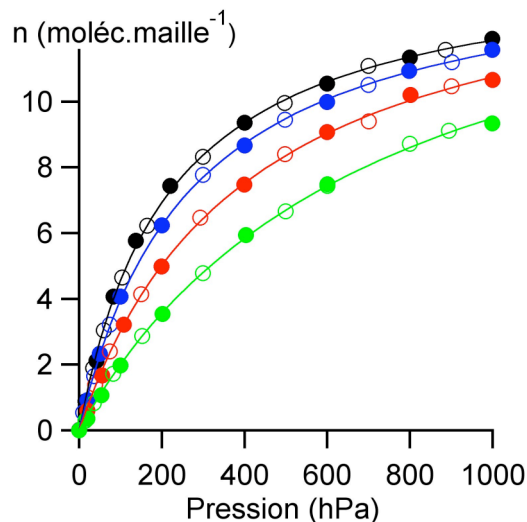


Figure 7.1 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'éthylène sur un échantillon en poudre de silicalite-1 à (—) 292 K, (—) 298 K, (—) 305 K et (—) 323 K (symboles pleins : données expérimentales d'adsorption, symboles évidés : données expérimentales de désorption, — : données calculées par le modèle de Langmuir).

○ Modèle de Langmuir

Ce modèle considère une adsorption localisée, sur des sites de même énergie et sans interactions entre les molécules adsorbées. L'application de ce modèle à l'équilibre d'adsorption gaz = adsorbat permet de déterminer à une température donnée, la quantité de maximale de matière adsorbée dans les micropores et la constante de Langmuir (K_L).

La quantité de matière (n) d'après le modèle de Langmuir s'écrit de la manière suivante :

$$n = n_l \frac{K_L \cdot P}{1 + K_L \cdot P} \quad (7.1)$$

n : quantité de matière adsorbée à la température T et à la pression P,

n_l : quantité maximale de matière adsorbée dans les micropores

K_L : constante de Langmuir en considérant l'équilibre

Ce modèle a été appliqué dans ce travail aux isothermes de type I.

Bien que l'adsorption de l'éthylène ne réponde pas aux critères d'application de ce modèle [2], il décrit avec une bonne précision les isothermes dans tout le domaine de remplissage exploré (0-1000 hPa) (Figure 7.1). Les quantités maximales de matière adsorbées dans les micropores, n_l , sont comprises entre 14,4 et 16,3 moléc.maille⁻¹ (Tableau 7.2). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Bakker *et al.* [3] à 295 K ainsi que par Choudary *et al.* [4] à 305 K qui sont respectivement de 13,0 et de 15,1 moléc.maille⁻¹ (à l'aide de ce même modèle). Cependant, ces résultats sont à relativiser. En effet, bien que ce modèle rende compte des données expérimentales dans le domaine de pression 0-1000 hPa, les valeurs estimées de la quantité maximale adsorbée dans les micropores ne traduisent pas la physique du système. En effet, elles augmentent avec la température, contrairement à ce qui devrait être obtenu.

La courbe de variation d'enthalpie isostérique d'adsorption de l'éthylène sur la silicalite-1 ne varie que très peu au cours du remplissage (Figure 7.2). Les valeurs s'échelonnent entre 21,8 et 26,8 kJ.mol⁻¹. Une telle évolution rend compte d'une absence de site préférentiel d'adsorption. De même, les courbes de variation de l'entropie d'adsorption et de l'entropie molaire de la phase adsorbée en fonction du remplissage ne font pas apparaître de discontinuité marquée au cours du remplissage (Figure 7.3). Ceci traduit donc un processus de remplissage homogène en fonction de la charge. Ces observations ne sont pas surprenantes aux vues des caractéristiques modèles de la silicalite-1 et des propriétés physicochimiques de l'éthylène (peu de défauts et absence de cations compensateurs de charges). De plus, l'entropie molaire de la phase adsorbée est comprise, dans tout le domaine de remplissage, entre l'entropie molaire de la phase gazeuse et l'entropie molaire de la phase liquide.

Ce résultat indique une diminution des degrés de liberté des molécules adsorbées liée à la canalisation des molécules dans le réseau microporeux.

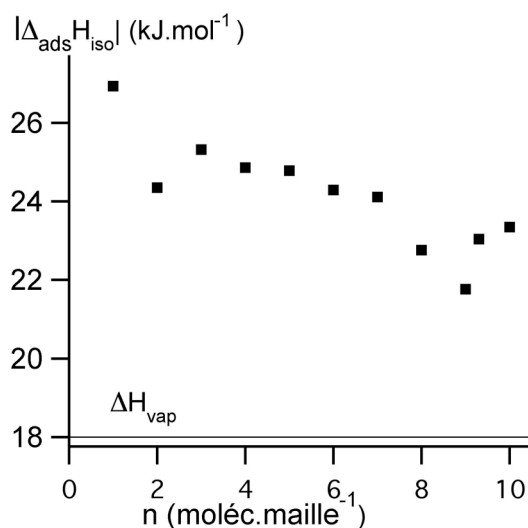


Figure 7.2 : Courbes de variation de l'enthalpie molaire d'adsorption de l'éthylène sur la silicalite-1, en fonction du remplissage.

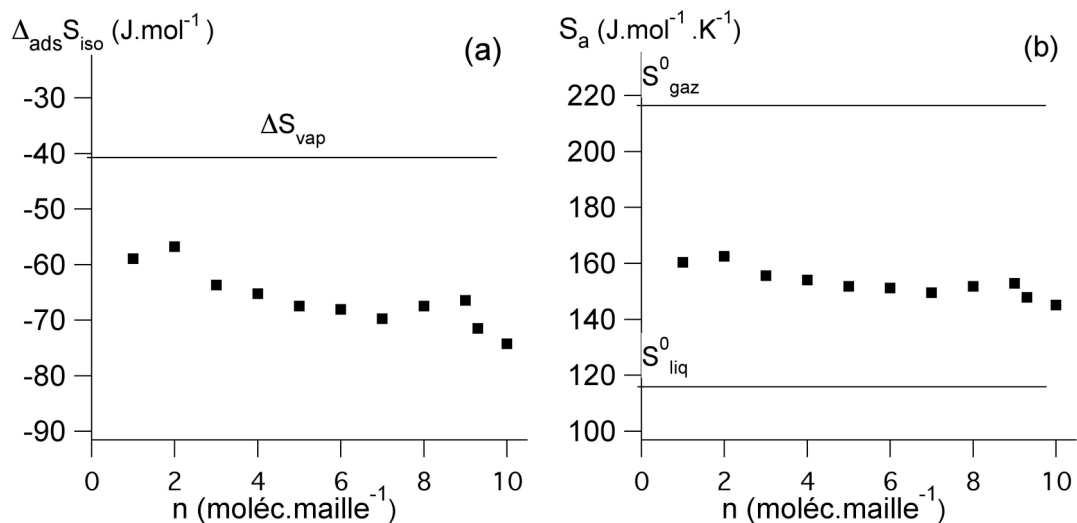


Figure 7.3 : Courbes de variation (a) de l'entropie isostérique d'adsorption de l'éthylène sur la silicalite-1 et (b) de l'entropie molaire de la phase adsorbée, en fonction du remplissage.

Tableau 7.1 : Données expérimentales relatives aux quantités de matière adsorbées dans les micropores lors de l'adsorption de éthylène, de l'hexafluorure de soufre, du trichloroéthylène, du tétrachloroéthylène et du p-xylène sur des zéolithes de topologie MFI (sous forme de poudre) à différentes températures T (VOL : volumétrie, ATG : thermogravimétrie).

Zéolithe (Si/Al)	T (K)	Technique	n (moléc.maille ⁻¹)	Référence
<i>Ethylène</i>				
ZSM-5 (15)	281	VOL	11,7	Calleja <i>et al.</i> [1]
	293		11,5	
	309		10,6	
ZSM-5 (29)	281	VOL	11,0	
	293		10,6	
	309		9,7	
ZSM-5 (60)	281	VOL	8,0	
	293		7,8	
	309		8,1	
ZSM-5 (500)	263	ATG	13,3	Bernardet [5]
	278		12,4	
	288		11,6	
	298		10,9	
Silicalite-1 (∞)	306	ATG	12,6	Choudary <i>et al.</i> [6]
	353		8,6	
	298	ATG	9,4	Hampson <i>et al.</i> [7]
	292	ATG	11,9	Ce travail
	298		11,6	
	305		10,5	
323	9,3			
<i>Hexafluorure de soufre</i>				
Silicalite-1 (∞)	277	ATG	11,5	Sun <i>et al.</i> [8]
Silicalite-1 (∞)	298	ATG	11,4	Ce travail
<i>Trichloroéthylène</i>				
ZSM-5 (26,5)	298	ATG	9,5	Bouvier [9]
ZSM-5 (339)	298	ATG	10,5	
ZSM-5 (500)	298	ATG	9,9	Maure [10]
Silicalite-1 (∞)	333	ATG	9,2	Dotremont <i>et</i>

				<i>al.</i> [11]
ZSM-5 (500)	298	ATG	10,2	Ce travail
Silicalite-1 (∞)	298	ATG	10,5	
Tétrachloroéthylène				
ZSM-5(500)	298	ATG	7,8	Maure [10]
Silicalite-1 (∞)	298	ATG	8,0	Ce travail
<i>p</i>-xylène				
Silicalite-1 (∞)	293	ATG	8,0	Lee <i>et al.</i> [12]
Silicalite-1 (∞)	298	ATG	7,8	Ce travail

Comme cela a été précisé aux chapitres 5 et 6, les expériences par spectroscopie infrarouge sont effectuées sur des pastilles autosupportées. Ainsi, ont été déterminées les isothermes d'adsorption d'éthylène correspondantes à 298 K afin de pouvoir connaître la quantité de matière adsorbée sur la zéolithe autosupportée pour chaque pression d'équilibre imposée dans la cellule infrarouge. L'effet de la compression de l'échantillon se traduit par une légère diminution de la capacité d'adsorption de l'échantillon comme le montre la figure 7.4. Les quantités maximales adsorbées sous 1000 hPa dans le cas des échantillons en poudre et pastillé sont respectivement de 11,6 et 11,0 moléc.maille⁻¹.

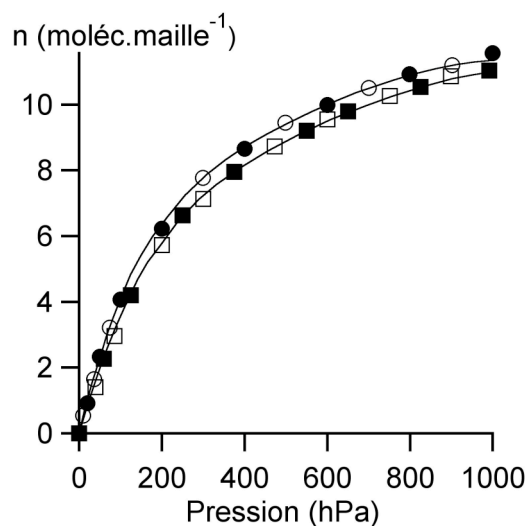


Figure 7.4 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'éthylène sur la silicalite-1 à 298 K (● : échantillon en poudre, ■ : échantillon pastillé, symboles pleins : données expérimentales d'adsorption, symboles évidés : données expérimentales de désorption).

7.2 Isothermes d'adsorption de l'hexafluorure de soufre

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'hexafluorure de soufre sur la silicalite-1 à l'état de poudre ou de pastille sont également de type I dans le domaine de pression exploré à 298 K. Comme dans le cas de l'adsorption de l'éthylène, l'effet du pastillage entraîne une diminution globale de l'ordre de 5 % de la capacité d'adsorption qui passe de 11,4 à 10,9 moléc.maille⁻¹ sous 1000 hPa. Cette grandeur dans le cas de l'échantillon en poudre est en accord avec celle relevée par Sun *et al.* [8] (Tableau 7.1). La quantité maximale de matière adsorbée dans les micropores, estimée à l'aide du modèle de Langmuir est de 12,1 moléc.maille⁻¹ (Tableau 7.2). Cette valeur surestime certainement légèrement la quantité de matière réelle adsorbable dans les micropores, qui, si l'on considère un remplissage en volume de la microporosité, serait plus proche de 11 moléc.maille⁻¹. L'allure de type I de cette isotherme permet d'infirmar d'ores et déjà l'hypothèse suggérée par Bernardet [5] selon laquelle l'allure de l'isotherme serait directement liée à la symétrie de la molécule adsorbée et à sa taille par rapport à l'ouverture des canaux. En effet, l'hexafluorure de soufre est une molécule de symétrie élevée (symétrie O_h) qui présente une taille de l'ordre de grandeur de l'ouverture des pores (0,58 nm de diamètre) mais son isotherme d'adsorption sur la silicalite-1 est de type I (Figure 7.5).

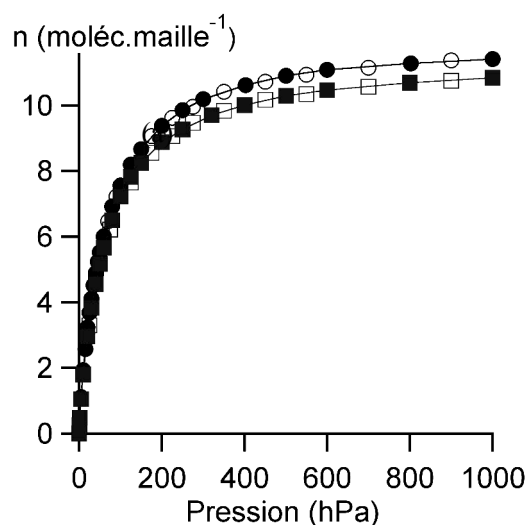


Figure 7.5 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'hexafluorure de soufre sur la silicalite-1 à 298 K (● : échantillon en poudre, ■ : échantillon pastillé, symboles pleins : données expérimentales d'adsorption, symboles évidés : données expérimentales de désorption, — : données calculées par le modèle de Langmuir (poudre uniquement)).

7.3 Isothermes d'adsorption du trichloroéthylène

L'isotherme d'adsorption du trichloroéthylène présente comme dans le cas de l'adsorption de l'éthylène et de l'hexafluorure de soufre une allure classique de type I (Figure 7.6).

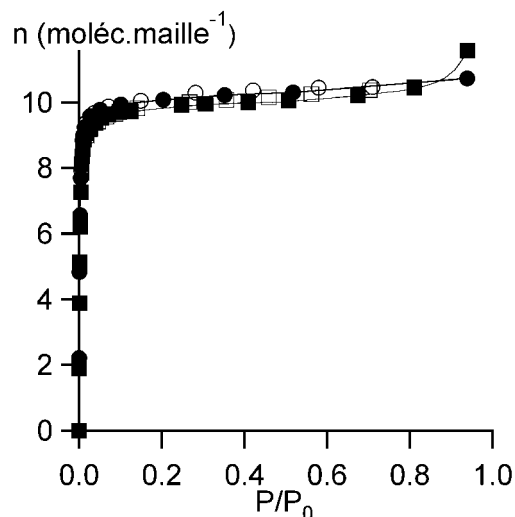


Figure 7.6 : Isothermes d'adsorption/désorption du trichloroéthylène sur la silicalite-1 à 298 K (● : échantillon en poudre, ■ : échantillon pastillé, symboles pleins : données expérimentales d'adsorption, symboles évidés : données expérimentales de désorption).

Afin de pouvoir estimer la quantité maximale de matière adsorbée dans les micropores de la silicalite-1 dans le cas de l'adsorption de gaz condensables, les isothermes d'adsorption ont été modélisées à l'aide du modèle de Dubinin-Radushkevich. Ce modèle a été préféré au modèle de Langmuir qui ne permet pas de reproduire la sous-marche. Ce modèle considère un remplissage en volume des micropores. La représentation de la transformée linéaire de ce modèle (Equation 7.2) permet d'accéder, entre autres, au volume maximal des micropores accessible à l'adsorbat considéré.

$$\log V = \log V_0 - D \left[T \cdot \log \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^2 \quad (7.2)$$

avec :

V : volume adsorbé à la pression P et la température T en considérant l'adsorbat à l'état liquide,

V_0 : volume maximal des micropores accessible à l'adsorbat,

P_0 : pression de vapeur saturante de l'espèce adsorbable,

D : constante caractéristique du couple adsorbant/adsorbat.

Dans le domaine des hauts remplissages, les données expérimentales décrivent une droite dans cette représentation. La valeur extrapolée à l'origine de cette droite définit le volume maximal V_0 des micropores accessibles aux molécules adsorbées. A titre de remarque, les isothermes à sous-marche peuvent néanmoins être modélisées à l'aide du modèle dual-site Langmuir (DSL) [13].

Les figures 7.7.a et 7.7.b représentent la transformée linéaire de Dubinin-Radushkevich

relative à l'isotherme d'adsorption du trichloroéthylène sur la silicalite-1 à 298 K, dans tout le domaine de remplissage exploré et dans le domaine des hauts remplissages.

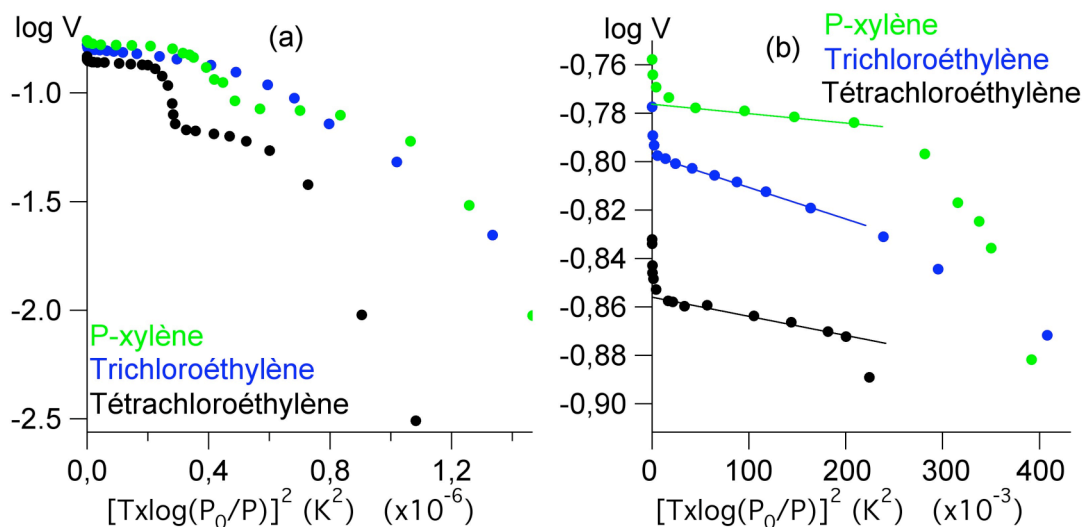


Figure 7.7 : Transformées de Dubinin-Radushkevich relatives aux isothermes d'adsorption du trichloroéthylène, du tétrachloroéthylène et du p-xylène sur la silicalite-1 à 298 K, (a) dans tout le domaine de remplissage exploré et (b) dans le domaine des hauts remplissages.

Des isothermes d'adsorption du trichloroéthylène ont également été étudiées à titre de comparaison dans des travaux antérieurs sur une série de zéolithes ZSM-5 de rapport Si/Al variant de 26,5 à 500 [9]. Là encore ces isothermes manifestent une allure de type I dans tout le domaine de température exploré, compris entre 244 et 389 K. A 298 K, les quantités de matière maximales adsorbées varient entre 9,5 et 10,5 moléc.maille⁻¹ en fonction du rapport Si/Al. Conformément à ce qui est attendu, la plus petite valeur est observée dans le cas de la zéolithe de plus petit rapport Si/Al (26,5) et la plus grande pour la silicalite-1 (à $P/P_0=0,95$). Comme avec les autres molécules sondes considérées, le fait d'opérer avec un échantillon mis en forme de pastille entraîne une diminution de la capacité maximale d'adsorption (Figure 7.6) par rapport à un échantillon en poudre. La quantité de matière adsorbée dans les micropores, estimée à l'aide du modèle de Langmuir et du modèle de Dubinin-Radushkevich est de 10,2 moléc.maille⁻¹, ce qui représente environ 85% du volume microporeux de la silicalite-1.

7.4 Isothermes d'adsorption du tétrachloroéthylène

Les isothermes d'adsorption du tétrachloroéthylène sur la silicalite-1 en poudre et mise en forme de pastille, représentées sur les figures 7.8.a et 7.8.b présentent une sous-marche. Les quantités de matières adsorbées sur l'échantillon en poudre et sur l'échantillon pastillé sont du

même ordre de grandeur dans un très large domaine de pression. Dans le cas de l'échantillon mis en forme de pastilles, la partie ascendante de l'isotherme dans le domaine des pressions relatives les plus élevées peut-être associée à un phénomène de condensation inter particulaire.

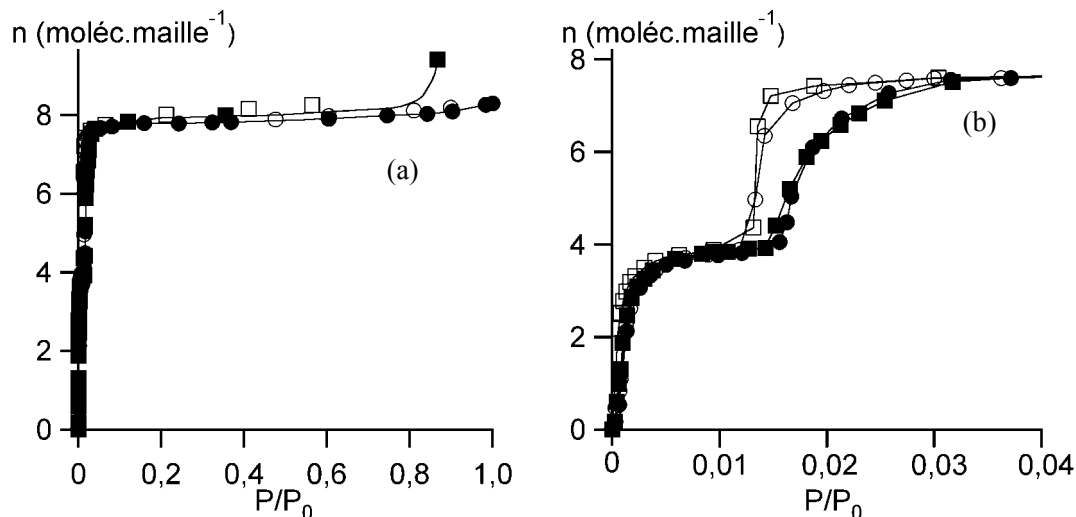


Figure 7.8 : Isothermes d'adsorption/désorption du tétrachloroéthylène sur la silicalite-1 à 298 K, (a) dans tout le domaine de pression relative exploré et (b) dans le domaine des basses pressions relatives (● : échantillon en poudre, ■ : échantillon pastillé, symboles pleins : données expérimentales d'adsorption, symboles évidés : données expérimentales de désorption).

En accord avec ce qui avait déjà été observé avec d'autres zéolithes MFI, l'isotherme d'adsorption du tétrachloroéthylène sur la silicalite-1 présente une sous-marche quasiment verticale au remplissage de 4 moléc.maille⁻¹ (Figure 7.8.a et 7.8.b), comme dans le cas de l'adsorption des composés aromatiques [12, 14]. Cette sous-marche est localisée à une valeur de la pression relative égale à 0,017 (Figure 7.8.b). La présence d'une boucle d'hystérésis à branche étroite et parallèle au cours de la désorption rend compte de la difficulté à désorber les molécules. La très grande quantité de matière adsorbée à très faible pression souligne le caractère organophile de cette zéolithe. Dans le domaine de pression supérieur à 0,04 la branche d'adsorption de l'isotherme est quasiment horizontale, ce qui témoigne d'une surface externe peu développée en accord avec les observations morphologiques présentées au chapitre 6. Il est important de noter que contrairement au trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène ne sonde pas la totalité de la microporosité puisque le nombre de molécules adsorbées dans les micropores est de l'ordre « seulement » de 8 moléc.maille⁻¹. A titre de comparaison, Bouvier [9] a étudié l'adsorption du tétrachloroéthylène sur une série de zéolithes MFI de rapport Si/Al variant de 26,5 à l'infini. Il a été observé qu'une augmentation

du rapport Si/Al avait pour effet (i) de déplacer la sous-marche vers des valeurs plus petites de la pression relative, (ii) d'accentuer la verticalité de la sous-marche et (iii) d'augmenter la quantité maximale de matière adsorbée dans les micropores. Cette dernière grandeur caractéristique est en effet de $6,0 \text{ moléc.maille}^{-1}$ dans le cas de la zéolithe ZSM-5(26,5) et elle atteint $8,0 \text{ moléc.maille}^{-1}$ dans le cas de la zéolithe ZSM-5(500). Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont en bon accord avec les précédentes études puisque la quantité adsorbée dans les micropores est de $8,0 \text{ moléc.maille}^{-1}$ à $P/P_0=0,95$. La quantité de matière maximale adsorbée dans les micropores déterminée à partir du modèle de Dubinin-Radushkevich (Figure 7.7) est de $7,85 \text{ moléc.maille}^{-1}$ (Tableau 7.2) ce qui représente environ 74% du volume microporeux de la silicalite-1.

7.5 Isothermes d'adsorption du p-xylène

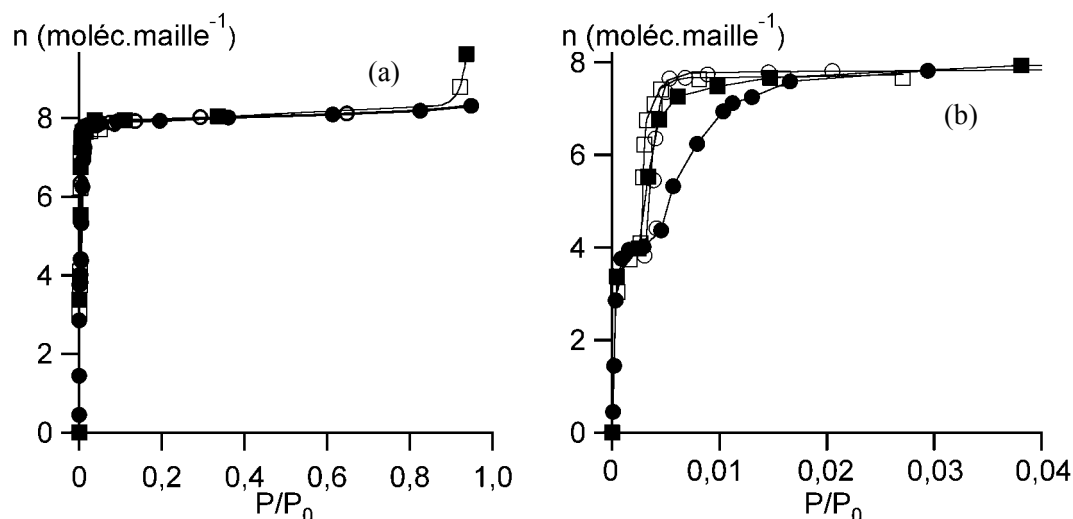


Figure 7.9 : Isothermes d'adsorption / désorption du p-xylène sur la silicalite-1 à 298 K, (a) dans tout le domaine de pression relative exploré et (b) dans le domaine des basses pressions relatives (● : échantillon en poudre, ■ : échantillon pastillé, symboles pleins : données expérimentales d'adsorption, symboles évidés : données expérimentales de désorption).

Les isothermes d'adsorption du p-xylène sur la silicalite-1 à 298 K (poudre et pastilles) représentées sur les figures 7.9.a et 7.9.b présentent comme dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène une sous-marche à demi-remplissage. Dans le domaine de pression relative compris entre 0,02 et 0,8 la branche d'adsorption de l'isotherme est là encore quasiment horizontale. Au voisinage immédiat de la saturation, l'isotherme rend compte de l'adsorption d'une quantité de matière exacerbée lorsque l'échantillon est mis en forme de pastille. Dans le domaine de remplissage $P/P_0 < 0,04$, l'isotherme d'adsorption présente également une sous-marche à $4 \text{ moléc.maille}^{-1}$ située à une pression relative de 0,004.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux publiés par Lee *et al.* [12]. Tout comme dans le cas du tétrachloroéthylène, la molécule de p-xylène ne sonde pas la totalité de la microporosité puisque la quantité adsorbée dans la microporosité est de l'ordre de 7,8 moléc.maillé⁻¹. La valeur déterminée à partir du modèle de Dubinin-Radushkevich est de 7,96 moléc.maillé⁻¹, ce qui représente 89% de la microporosité de la silicalite-1. Comme dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène, l'isotherme d'adsorption/désorption du p-xylène présente aussi une boucle d'hystérèse à basse pression mais l'amplitude de cette boucle diminue fortement lorsque l'échantillon de zéolithe est mis en forme de pastilles, ce qui peut paraître surprenant.

Tableau 7.2 : Grandeurs expérimentales et calculées caractéristiques des isothermes d'adsorption de l'éthylène, de l'hexafluorure de soufre, du trichloroéthylène, du tétrachloroéthylène et du p-xylène sur une silicalite-1 à différentes températures (n^a_p : quantité de matière adsorbée à 1000 hPa, n^a_{P/P_0} : quantité de matière adsorbée à une pression relative de $P/P_0 = 0,95$, n_L : quantité de matière maximale adsorbée dans les micropores déterminée par le modèle de Langmuir, n_0 : quantité de matière maximale adsorbée dans les micropores déterminée par le modèle de Dubinin-Radushkevich, V_0 : volume microporeux accessible aux molécules déterminé par le modèle de Dubinin-Radushkevich).

Espèce adsorbable	T _{ads} (K)	Expérience		Modèle		
		n^a_p	n^a_{P/P_0}	Langmuir	Dubinin-Radushkevich	
				n_L	n_0	V_0
		moléc.maillé ⁻¹				$cm^3.g^{-1}$
Ethylène	292	11,9	-	14,4	-	-
	298	11,6	-	14,5	-	-
	305	10,5	-	15,0	-	-
	323	9,3	-	16,3	-	-
Hexafluorure de soufre	298	11,4	-	12,1	-	-
Trichloroéthylène	298	-	10,5	10,2	10,2	0,160
Tétrachloroéthylène	298	-	8,0	-	7,85	0,139
p-xylène	298	-	7,8	-	7,96	0,167

1. G. Calleja, J. Pau, et J. A. Calles, "Pure and multicomponent adsorption equilibrium of carbon dioxide, ethylene, and propane on ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios", *J. Chem. Eng. Data* **43**, 994-1003 (1998).
2. A. Decrette, "Etude par simulation numérique de la dynamique moléculaire de l'adsorption de l'éthylène et du n-butane dans la silicalite-1. Modélisation des spectres d'absorption infrarouge et de la cinétique d'adsorption", Université de Bourgogne (2004).
3. W. J. W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe, et J. A. Moulijn, "Permeation characteristics of a metal-supported silicalite-1 zeolite membrane", *J. Membrane. Sci.* **117**, 57-78 (1996).
4. V. R. Choudhary et S. Mayadevi, "Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbon dioxide on silicalite-I", *Zeolites* **17**, 501-507 (1996).
5. V. Bernardet, "Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI", Université de Bourgogne (2005).
6. V. R. Choudhary et S. Mayadevi, "Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbon dioxide on high silica pentasil zeolites and zeolite-like materials using gas chromatography pulse technique", *Separ. Sci. Technol.* **28**, 2197 (1993).
7. J. A. Hampson et L. V. C. Rees, "Sorption of ethene and propane and their binary mixtures in zeolites", *Fundamentals of Adsorption, Proceedings of the Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption* **80**, 259-266 (1993).
8. M. S. Sun, D. B. Shah, H. H. Xu, et O. Talu, "Adsorption equilibria of C1 to C4 alkanes, CO₂, and SF₆ on silicalite", *J. Phys. Chem. B* **102**, 1466-1473 (1998).
9. F. Bouvier, "Isothermes à sous-marches. Cas de l'adsorption du trichloroéthène et du tétrachloroéthène sur une zéolithe de topologie MFI à 25°C", Université de Bourgogne (1998).
10. S. Maure, "Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de solvants halogénés gazeux sur des zéolithes de type ZSM-5. Cas du tétrachloroéthène et du trichloroéthène.", Université de Bourgogne (2000).
11. C. Dotremont, B. Brabants, K. Geeroms, J. Mewis, et C. Vandecasteele, "Sorption and diffusion of chlorinated hydrocarbons in silicalite-filled PDMS membranes", *J. Membrane. Sci.* **104**, 109-117 (1995).
12. C.-K. Lee et A. S. T. Chiang, "Adsorption of aromatic compounds in large MFI zeolite crystals", *Faraday Trans.* **92**, 3445-3451 (1996).
13. W. Zhu, F. Kapteijn, B. van der Linden, et J. A. Moulijn, "Equilibrium adsorption of linear and branched C₆ alkanes on silicalite-1 studied by the tapered element oscillating microbalance", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1755-1761 (2001).
14. L. Song et L. V. C. Rees, "Adsorption and diffusion of cyclic hydrocarbon in MFI-type zeolites studied by gravimetric and frequency-response techniques", *Micropor. Mesopor. Mater.* **35-36**, 301-314 (2000).

Chapitre 8

Etude par spectroscopie infrarouge de l'interaction de diverses molécules sur une série de zéolithes de topologie MFI

Dans la première partie de ce chapitre seront présentés les spectres expérimentaux obtenus au moyen des deux dispositifs présentés au chapitre 5. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'analyse des spectres relatifs à l'adsorption sur la silicalite-1 des différentes molécules testées dans ce travail et à la désorption dans le cas particulier du p-xylène. Enfin, dans la troisième partie seront comparés les spectres obtenus lors de l'adsorption d'une molécule sonde donnée, en l'occurrence, le trichloroéthylène, sur une série de zéolithes de topologie MFI de rapport Si/Al variant entre 26,5 et l'infini. Ces résultats seront comparés principalement avec ceux déjà obtenus dans les travaux de thèse antérieurs effectués au laboratoire successivement par Maure [1] et par Bernardet [2].

8.1 Apport de la nouvelle chambre d'analyse pour l'acquisition des données spectroscopiques

8.1.1 Exploration des remplissages plus élevés

L'une des modifications entre les deux dispositifs expérimentaux a consisté à diminuer de façon significative la longueur du chemin optique dans le dispositif expérimental. La distance entre les deux fenêtres de KBr de la chambre d'analyse a été réduite de 16 cm pour la version primitive à 1 cm pour le nouveau dispositif. Le but de cette modification était de pouvoir explorer le domaine des remplissages les plus élevés. A titre d'exemple, il n'était pas possible de suivre l'évolution de certaines bandes de la phase adsorbée avec le premier dispositif expérimental au cours de l'adsorption de l'éthylène sur la silicalite-1 dans le domaine des remplissages supérieurs à 4 moléc.maille⁻¹, du fait de l'absorption totale du faisceau infrarouge (Figure 8.1). En revanche, dans la nouvelle chambre, le processus d'adsorption de l'éthylène a pu être étudié dans tout le domaine de remplissage exploré comme le montre la figure 8.2.

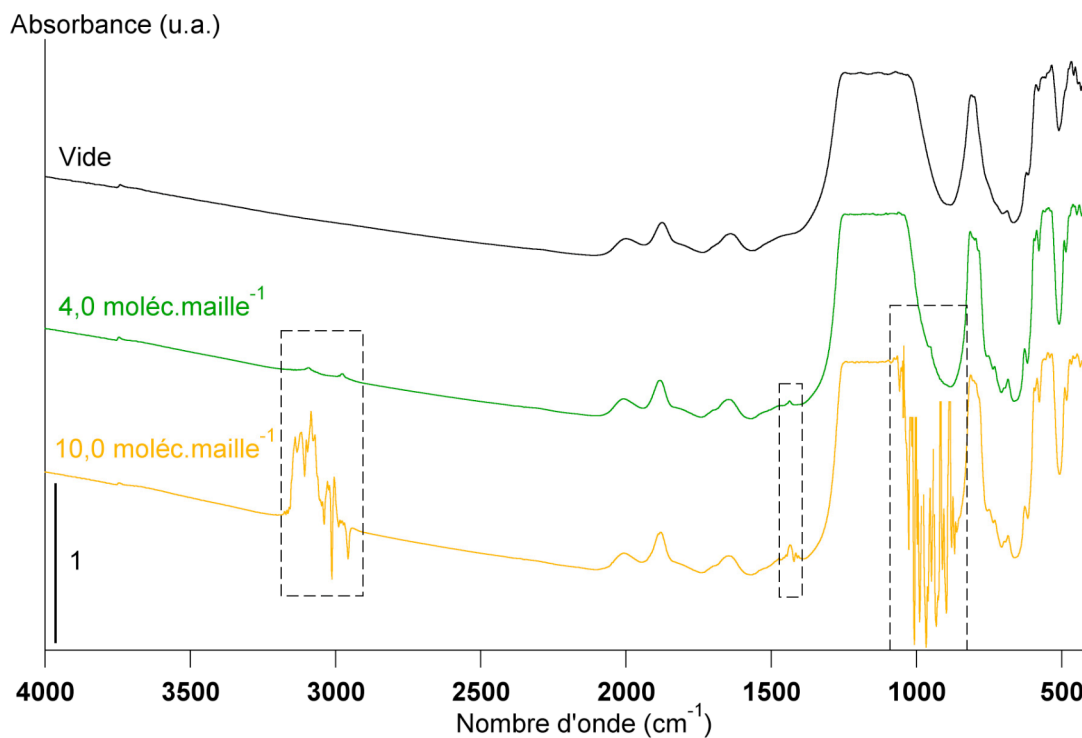


Figure 8.1 : Spectres infrarouges obtenus avec le premier dispositif expérimental dans le cas de l'adsorption de l'éthylène sur la silicalite-1 à 298 K, aux remplissages de 0, 4 et 10 moléc.maille⁻¹ (zones encadrées : bandes de l'éthylène adsorbé).

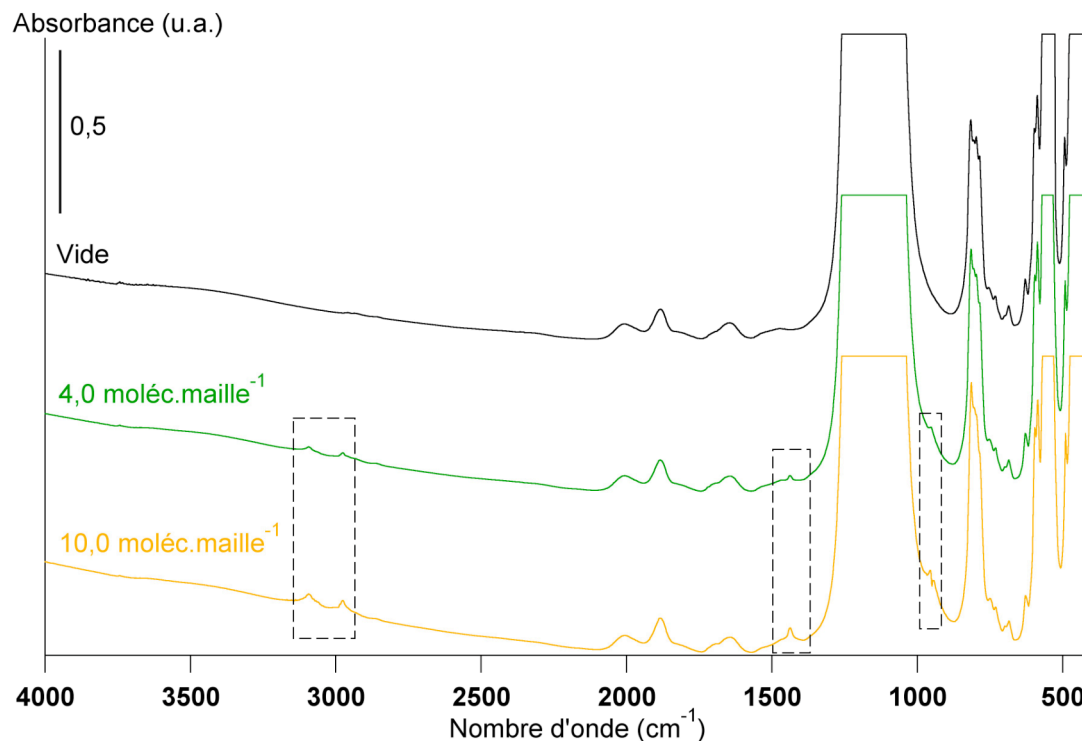


Figure 8.2 : Spectres infrarouges obtenus avec le second dispositif expérimental dans le cas de l'adsorption de l'éthylène sur la silicalite-1 à 298 K, aux remplissages de 0, 4 et 10 moléc.maille⁻¹ (zones encadrées : bandes de l'éthylène adsorbé).

8.1.2 Amélioration de la procédure d'activation

Une autre amélioration conséquente a été de modifier le protocole expérimental d'activation de l'échantillon pour les expériences effectuées dans la nouvelle chambre d'analyse. En effet, contrairement à toute attente, les spectres infrarouges enregistrés au cours du temps sur une zéolithe placée sous un vide dynamique de 10^{-5} hPa comprennent des pics d'absorption autres que ceux appartenant à la zéolithe. Ces bandes se présentent sous la forme d'un triplet localisé à 2860, 2934 et 2959 cm^{-1} et d'un doublet localisé à 1458 et 1468 cm^{-1} (Figure 8.3). Elles caractérisent la présence d'une phase adsorbée dans la zéolithe. Par ailleurs, l'intensité de ces bandes augmente de façon continue au cours du temps. Un tel comportement témoigne de la faculté que présente la silicalite-1 pour piéger des molécules organiques à l'état de trace.

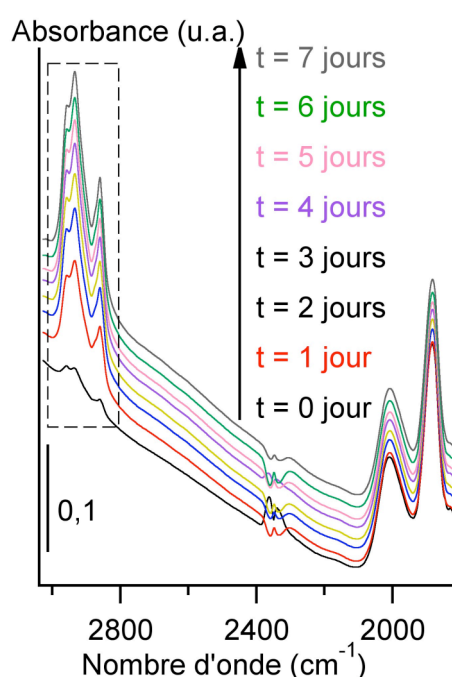


Figure 8.3 : Evolution du spectre infrarouge de la silicalite-1 sous vide en fonction du temps à 298 K (zone encadrée : bandes supplémentaires associées à la présence d'une phase adsorbée).

Le choix de la méthode d'activation de l'échantillon peut par conséquent jouer un rôle déterminant quant à la réactivité ultérieure de l'échantillon vis-à-vis d'une sonde donnée. En effet, dans le cas d'une activation réalisée sous vide, l'échantillon a la possibilité d'adsorber au cours des étapes d'activation, en particulier celle de refroidissement à 298 K, des traces de molécules dites « parasites », comme le montrent les spectres de la figure 8.4.a. L'étude de l'interaction de cette zéolithe activée avec une molécule sonde donnée mettra alors nécessairement en jeu des phénomènes de coadsorption entre la molécule étudiée et la molécule « parasite ». En revanche, dans le cas d'une activation réalisée sous un flux d'azote,

la zéolithe ne piège pas de molécules « parasites ». En effet, les spectres enregistrés au cours des étapes d'activation puis de refroidissement ne comportent pas dans ce cas de bandes supplémentaires associées à la présence d'une phase adsorbée (Figure 8.4.b).

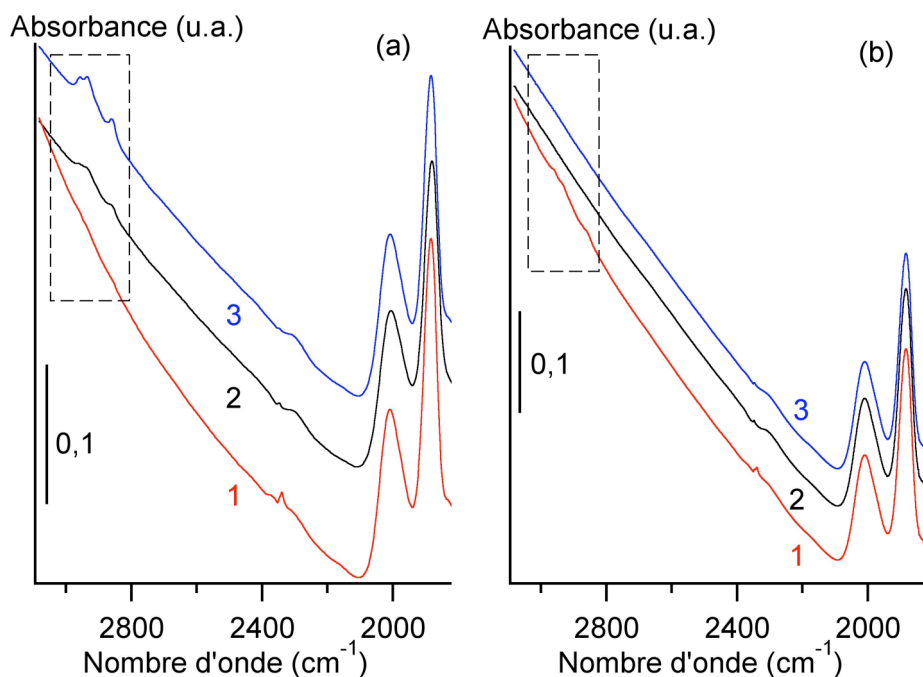


Figure 8.4 : Evolution des spectres infrarouges au cours de l'activation de la silicalite-1 (a) sous vide et (b) sous flux d'azote (zones encadrées : bandes supplémentaires associées à la présence d'une phase adsorbée, 1 : échantillon sous air, 2 : échantillon en cours d'activation à 573 K, 3 : échantillon après activation)

8.1.3 Amélioration de la tenue au vide

Comme cela a été mentionné au chapitre 5, une meilleure étanchéité au vide du nouveau dispositif d'analyse a été obtenue grâce à l'utilisation, d'une part, de joints métalliques pour l'assemblage des différentes pièces métalliques, et, d'autre part, de joints en indium pour la mise en place des fenêtres en KBr. Cette amélioration notable n'influe en rien sur la qualité des spectres mais elle permet d'explorer le domaine des basses pressions avec une plus grande exactitude. A titre d'illustration, le dispositif doit être étanche à une pression de 0,01 hPa pour étudier le spectre infrarouge correspondant à l'adsorption de 3 moléc.maille⁻¹ de p-xylène dans la silicalite-1.

8.2 Evolution des spectres de la phase adsorbée et de la zéolithe au cours du processus d'adsorption

Les études par spectroscopie infrarouge ont été réalisées en suivant le protocole décrit au chapitre 5. Bien que des améliorations aient été apportées au dispositif expérimental, dans

certains cas, il n'a pas toujours été possible d'observer les bandes les plus intenses de la phase adsorbée en raison de l'absorption totale du faisceau infrarouge. Les bandes d'absorption de la phase adsorbée et de la zéolithe sont analysées dans ce qui suit en considérant successivement leur forme, leur position et leur aire. L'aire des bandes de vibration est déterminée à l'aide du logiciel OPUS (Bruker). L'incertitude sur ces mesures est de l'ordre de 5%. L'intégration est réalisée en considérant une ligne de base définie par une droite joignant les limites d'intégration. La variation de la position d'une bande de vibration donnée à un remplissage fixé n , est calculée par la différence entre la position de cette bande pour la phase adsorbée par rapport à celle du gaz pur. Pour une bande de vibration de la zéolithe, la variation de position est donnée par la différence entre la position de cette bande pour la zéolithe au remplissage n par rapport à celle de la zéolithe « vide ». L'incertitude sur la position d'une bande est de l'ordre du cm^{-1} .

Sont présentées dans ce qui suit les signatures spectroscopiques relatives à la phase adsorbée et à l'adsorbant en fonction du remplissage de la zéolithe pour chacun des couples adsorbant/adsorbat étudiés. Les résultats sont sériés par catégorie de molécules qui interagissent avec la zéolithe en donnant une allure d'isotherme donnée.

8.2.1 Cas des molécules qui interagissent avec la zéolithe en donnant une isotherme de type I

- Ethylène (molécule de diamètre inférieur à l'ouverture des pores)

Evolution du spectre de la phase adsorbée

Quatre modes normaux de vibration ont été analysés au cours du processus d'adsorption : les modes ν_9 (as-str. CH), ν_{10} (rock C_2H), ν_{11} (s-str CH) et ν_{12} (scis. HCH). L'évolution de l'allure, de la position et de l'aire de ces bandes en fonction du remplissage de la zéolithe est représentée respectivement sur les figures 8.5, 8.6 et 8.7. Les bandes ν_9 et ν_{11} apparaissent dès l'adsorption de la première molécule à une position décalée vers les bas nombres d'onde par rapport aux mêmes bandes de l'éthylène à l'état gazeux. Leur déplacement est respectivement de 13 et 12 cm^{-1} (Figure 8.6). L'addition de molécules supplémentaires n'induit aucun changement significatif aussi bien sur la forme que sur la position de ces bandes. Conformément à ce qui est attendu, l'aire des bandes croît proportionnellement avec le nombre de molécules adsorbées (Figure 8.7).

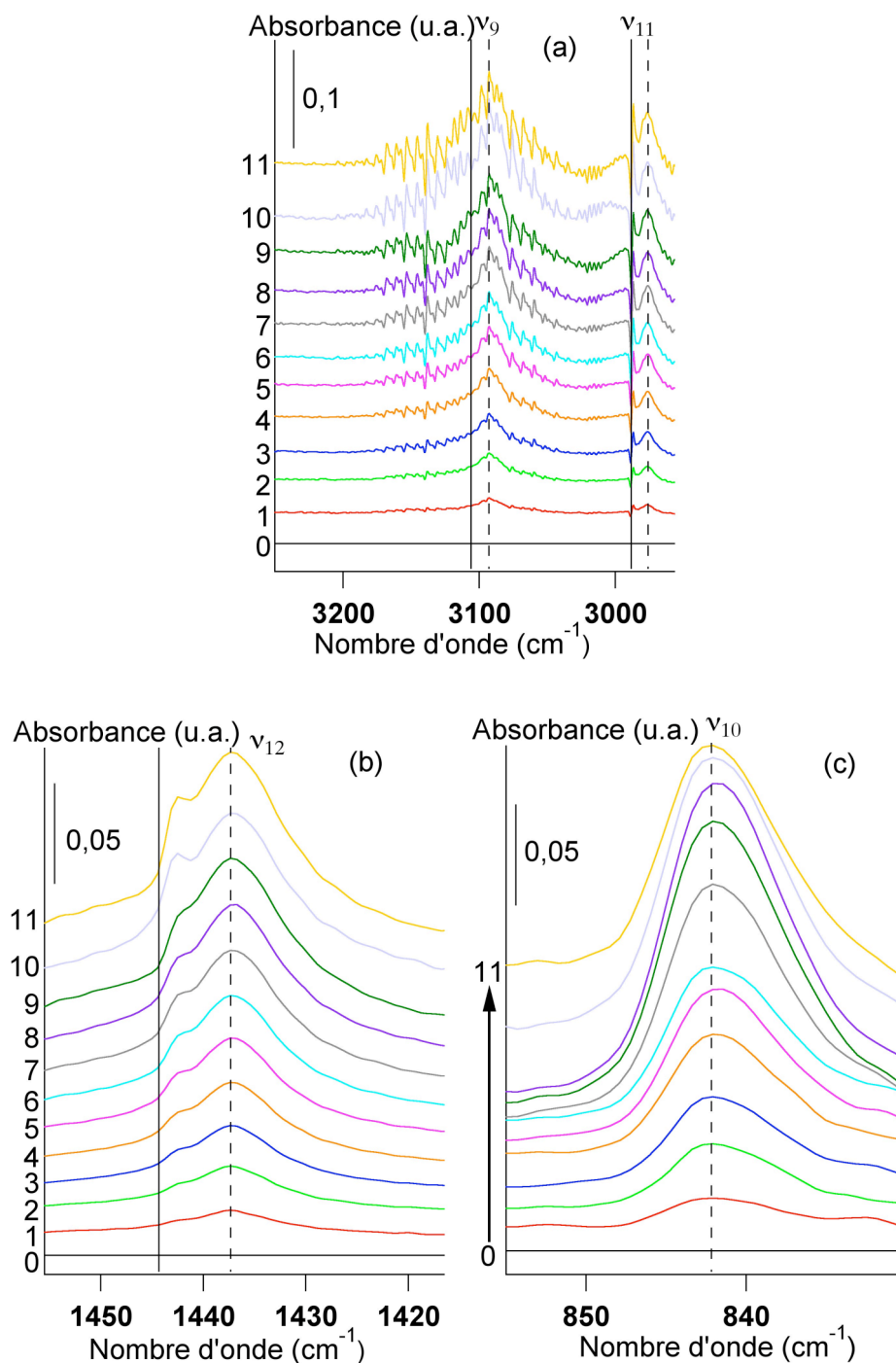


Figure 8.5 : Evolution de l'allure des bandes de vibration des modes (a) ν_9 et ν_{11} , (b) ν_{12} et (c) ν_{10} de l'éthylène en fonction du remplissage de la silicalite-1 à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe (— : position des bandes de la phase gazeuse, - - : position des bandes de la phase adsorbée).

En ce qui concerne la bande ν_{12} , elle se déplace, comme pour les bandes ν_9 et ν_{11} , vers les bas nombres d'onde par rapport à la position de la phase gazeuse dès l'adsorption de la première molécule (Figure 8.6). Ce déplacement est toutefois moins marqué puisqu'il n'excède pas 7 cm^{-1} . Cependant, à partir de $2 \text{ moléc. maille}^{-1}$ la bande ν_{12} , s'accompagne d'un épaulement. Celui-ci est d'autant plus marqué que la charge augmente mais sa position n'évolue pas. Un tel comportement a également été mis en évidence par simulation numérique de la dynamique moléculaire [3] et a été attribué à un effet coopératif des molécules d'éthylène. Par ailleurs, l'aire de la bande ν_{12} , comme celle des bandes ν_{11} et ν_9 augmente linéairement avec le remplissage de la zéolithe (Figure 8.7).

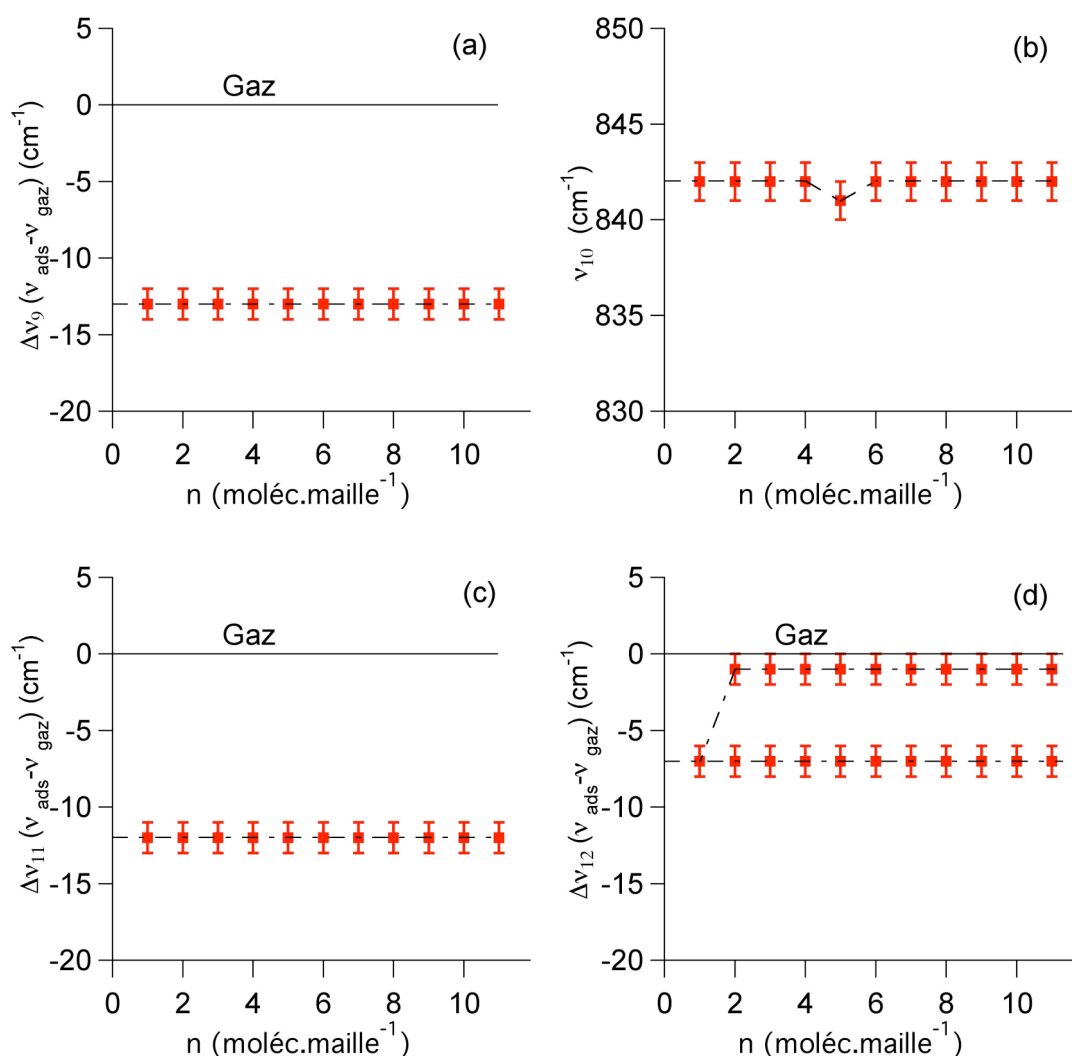


Figure 8.6 : Variation de la position des bandes (a) ν_9 , (b) ν_{10} , (c) ν_{11} et (d) ν_{12} de l'éthylène adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K.

La bande ν_{10} , quant à elle, ne subit pas de changement significatif de position au cours du remplissage de la zéolithe. Sa position n'a pas pu être comparée à celle de la bande de

l'éthylène gazeux qui, dans ce cas, est masquée par la bande ν_7 , de plus forte intensité. L'aire de la bande de la phase adsorbée croît de manière linéaire en fonction de la charge (Figure 8.7).

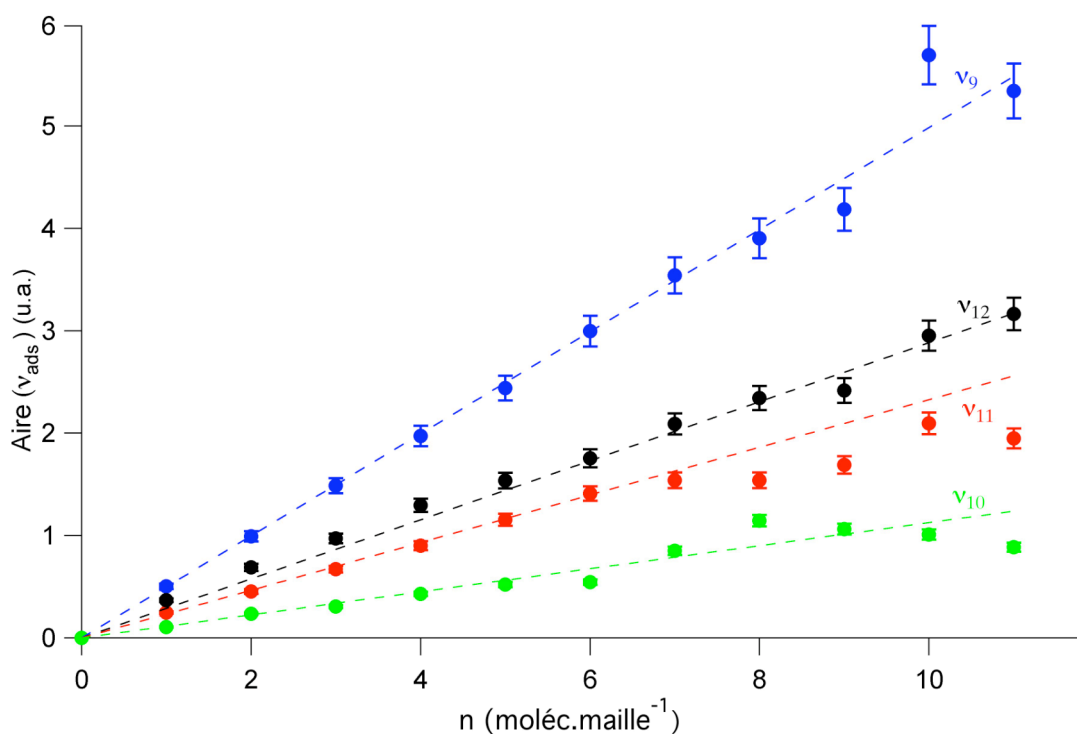


Figure 8.7 : Variation de l'aire des bandes ν_9 , ν_{10} , ν_{11} et ν_{12} de l'éthylène adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K.

Des résultats globalement identiques ont été obtenus par Bernardet [2] dans le cas de l'adsorption de l'éthylène sur une zéolithe ZSM-5(500), nonobstant les remarques suivantes :

- seules deux des quatre bandes analysées dans le présent travail, à savoir les bandes ν_{11} et ν_{12} avaient pu être suivies au cours du processus d'adsorption. Ce résultat met en évidence la meilleure performance de la nouvelle chambre d'adsorption par rapport à la précédente ;
- la bande ν_{11} de l'éthylène adsorbé ne subit pas de déplacement par rapport à la bande ν_{11} du gaz au cours du remplissage de la zéolithe ZSM-5(500), contrairement à ce qui est observé avec la silicalite-1 ;
- le dédoublement de la bande ν_{12} se produit à un remplissage plus élevé dans le cas de la zéolithe ZSM-5(500) (6 moléc.maille⁻¹).

Se pose alors la question de savoir si les différences mentionnées dans les deux dernières remarques peuvent être imputées uniquement à des différences de comportement entre la zéolithe ZSM-5(500) et la silicalite-1.

Evolution du spectre de la zéolithe

L'évolution des modes de combinaison de la zéolithe est présentée sur la figure 8.8. La bande initialement située à 2009 cm^{-1} se déplace progressivement avec la charge vers des valeurs plus petites du nombre d'onde. Au remplissage de $11\text{ moléc.maille}^{-1}$ elle est localisée à 2007 cm^{-1} . En ce qui concerne l'autre bande, il est difficile d'observer correctement sa position du fait de la superposition de la bande de combinaison $\nu_7 + \nu_8$ de l'éthylène adsorbé.

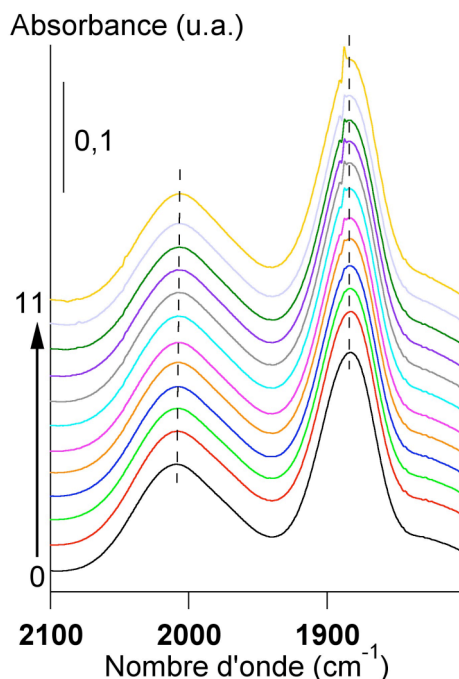


Figure 8.8 : Evolution de la forme et de la position des bandes de combinaison de la silicalite-1 au cours de l'adsorption de l'éthylène. Les chiffres reportés sur l'échelle d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.

Le passage d'une courbe à l'autre se fait par un incrément d'une moléc.maille⁻¹.

La figure 8.9 montre l'évolution de la forme et de la position des bandes de vibration de la zéolithe dans le domaine de nombre d'onde compris entre 580 et 760 cm^{-1} . L'allure globale du spectre reste quasiment la même tout au long du remplissage et les déplacements des bandes restent petits. Les modifications les plus importantes sont observées pour la bande située à 750 cm^{-1} . De 0 à $3\text{ moléc.maille}^{-1}$ la bande ne subit pas de déplacement, puis, de 3 à $10\text{ moléc.maille}^{-1}$ elle subit un déplacement continu allant jusqu'à 6 cm^{-1} . Au-delà de ce remplissage la position de cette bande n'évolue plus. En ce qui concerne les autres modes de vibration, les déplacements n'excèdent pas 2 cm^{-1} . Il convient de noter l'apparition d'une nouvelle bande à 623 cm^{-1} à partir du remplissage de $5\text{ moléc.maille}^{-1}$. Cette bande se déplace continument vers les bas nombres d'onde à mesure qu'augmente la charge. Les résultats obtenus par Bernardet [2] dans le cas d'une zéolithe ZSM-5(500) sont légèrement différents. En effet, dès le remplissage de $0,25\text{ moléc.maille}^{-1}$ les bandes de structure de la zéolithe

subissent un déplacement vers les bas nombres d'onde compris entre 1 et 6 cm^{-1} par rapport aux bandes de la zéolithe vide. Par la suite, plus aucune modification en terme de position n'est relevée.

En parallèle à ce travail de thèse, des calculs ab initio [4] ont été réalisés dans une première approche en se limitant au cas de l'adsorption d'une molécule d'éthylène sur la silicalite-1. Les calculs ont été effectués en considérant pour la zéolithe, soit un double anneau $\text{Si}_{20}\text{O}_{50}$, soit un petit fragment $\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{H}_8$. La première étape de ce travail a consisté à déterminer la méthode la mieux adaptée pour modéliser, d'une part, le spectre infrarouge de la zéolithe (Figure 8.10), et, d'autre part, celui de la molécule d'éthylène (Figure 8.11). Dans le cas du cluster ($\text{Si}_{20}\text{O}_{50}$), la méthode RHF/3-21G** a été choisie alors que pour le petit fragment et la molécule d'éthylène la méthode MP2/6-31++G(2d) a été retenue. Les auteurs ont tout d'abord mis en évidence que l'adsorption d'une molécule d'éthylène sur le double anneau (RHF/3-21G**) induisait un déplacement des bandes ν_9 et ν_{11} vers les bas nombres d'onde de 8 et 10 cm^{-1} attribué à l'affaiblissement des liaisons CH, alors que la bande ν_{12} subissait un déplacement vers les hauts nombres d'onde. Ce dernier résultat est contraire à ce qui a été observé expérimentalement. Par la suite, le phénomène d'adsorption a été modélisé en utilisant la méthode MP2. Dans ce cas, un déplacement de la bande ν_{12} de l'ordre de - 6 cm^{-1} a été mis en évidence. En revanche, le modèle ne permet pas de reproduire le déplacement des bandes ν_9 et ν_{11} qui restent à la même position. De plus, cette étude confirme que les liaisons mises en jeu au cours de l'adsorption de l'éthylène sur une silicalite-1 sont de type Van der Waals [5].

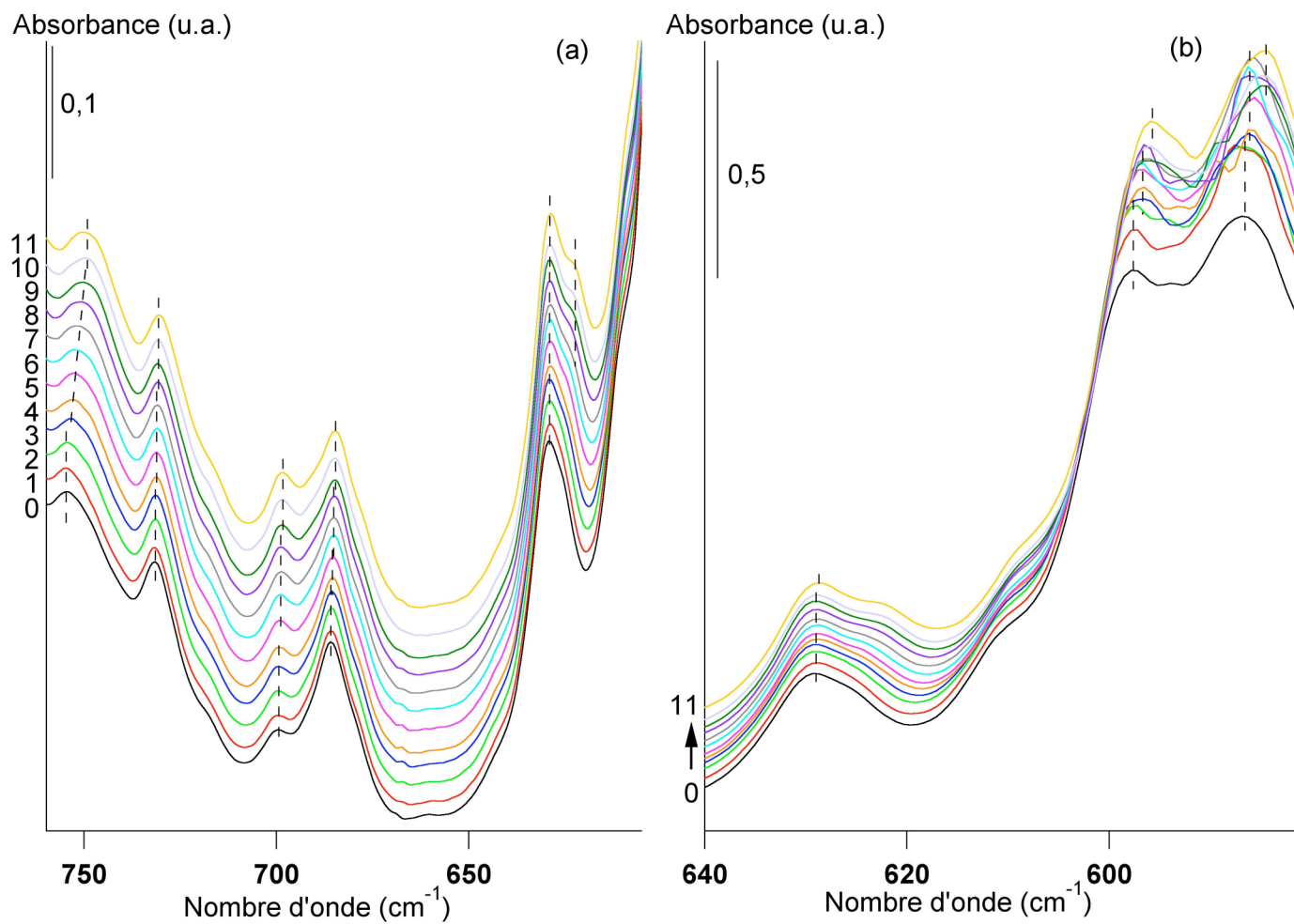


Figure 8.9 : Evolution de la forme et de la position des bandes de vibration de la silicalite-1 lors de l'adsorption de l'éthylène à 298 K dans les domaines de nombre d'onde (a) 605-760 cm⁻¹ et (b) 580-640 cm⁻¹. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.

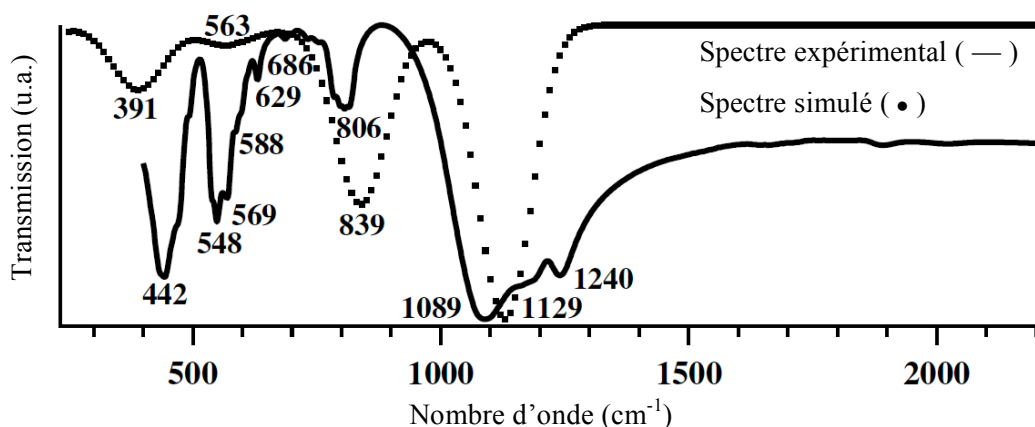


Figure 8.10 : Comparaison du spectre expérimental de la silicalite-1 supporté dans KBr (—) avec le spectre calculé par la méthode RHF/3-21G** de la zéolithe (•), représentée par un double anneau $\text{Si}_{20}\text{O}_{50}$ [4].

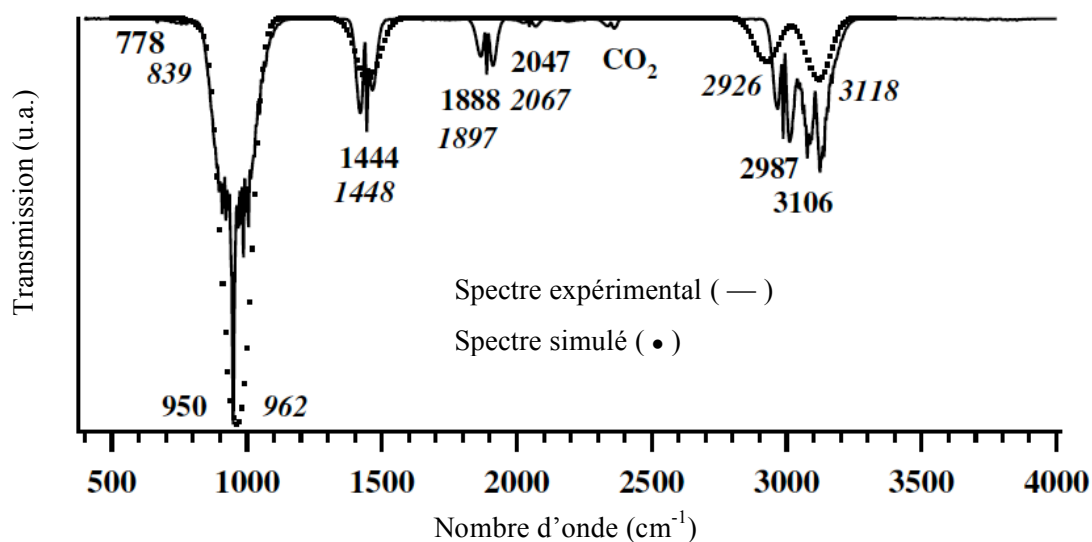


Figure 8.11 : Comparaison du spectre expérimental de l'éthylène gazeux sous une pression de 218 hPa (—) avec le spectre calculé de l'éthylène par la méthode MP2/6-31++G(2d) (•) [4].

- Hexafluorure de soufre (molécule de diamètre comparable à l'ouverture des pores)

Evolution du spectre de la phase adsorbée

Un seul mode normal de vibration et deux modes de combinaison ont pu être analysés au cours du processus d'adsorption sur la silicalite-1 : les modes ν_4 (δ FSF), $\nu_1 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_3$.

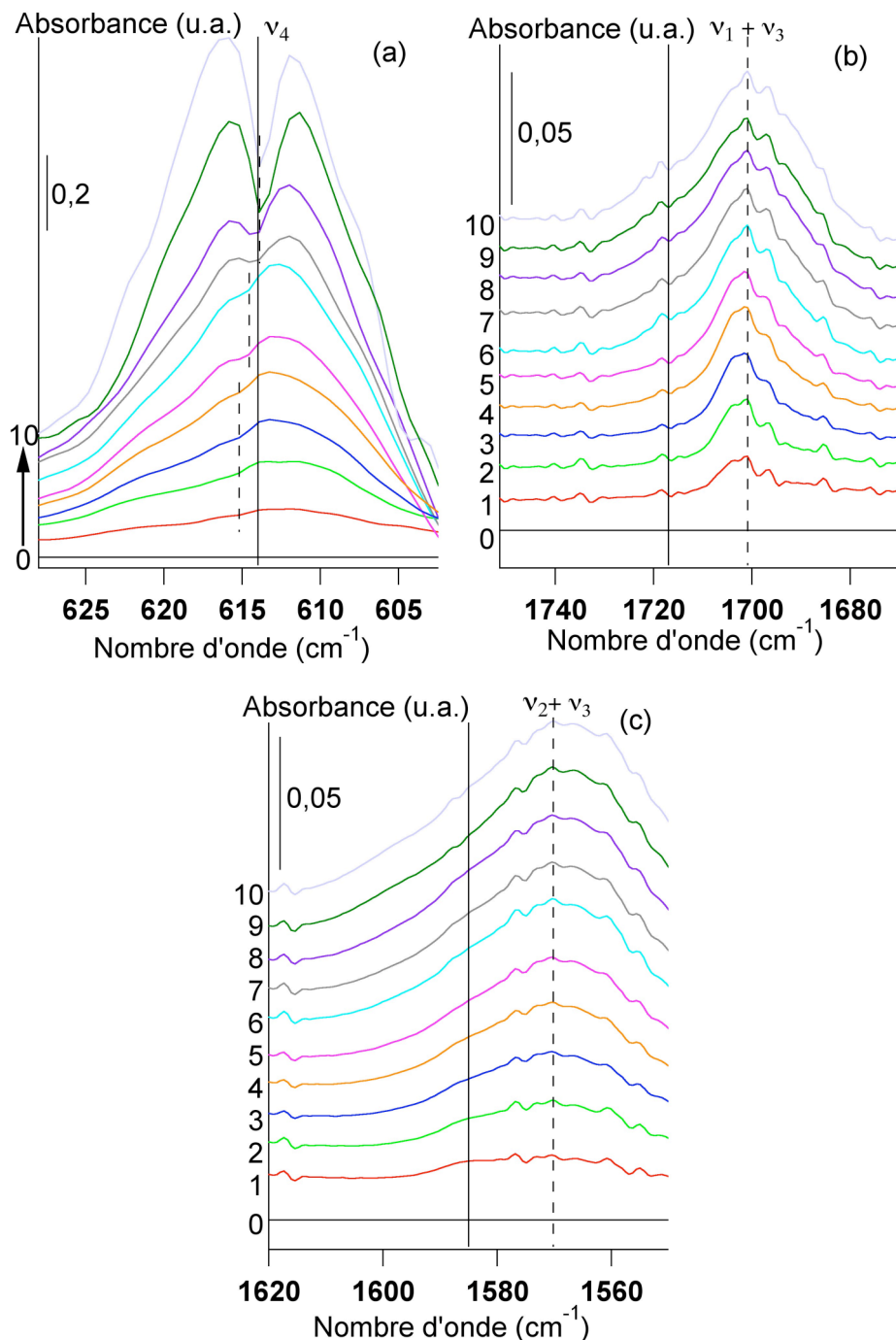


Figure 8.12 : Evolution des bandes de vibration des modes (a) ν_4 (b) $\nu_1 + \nu_3$ et (c) $\nu_2 + \nu_3$ de SF_6 en fonction du remplissage à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de silicalite-1 (— : position des bandes la phase gazeuse, - - : position des bandes de la phase adsorbée).

La Figure 8.12 montre l'évolution des profils des bandes de la phase adsorbée en fonction du remplissage de la zéolithe. A l'image de l'évolution de celles de l'éthylène, les bandes $\nu_1 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_3$ émergent du spectre de la zéolithe dès l'adsorption de la première molécule

adsorbée. De plus leur position (Figure 8.13) et leur allure n'évoluent pas au cours du remplissage. Ces bandes sont décalées de -17 cm^{-1} par rapport à celles de la phase gazeuse. En revanche, la bande ν_4 adopte un comportement quelque peu différent. Cette dernière fait apparaître deux contributions distinctes dès le premier remplissage qui vont progressivement s'écarter l'une de l'autre, pour atteindre un écart maximal de 4 cm^{-1} à $10\text{ moléc.maille}^{-1}$. La position de la phase adsorbée n'évolue que très peu et reste proche de celle de la bande ν_4 de l'hexafluorure de soufre gazeux.

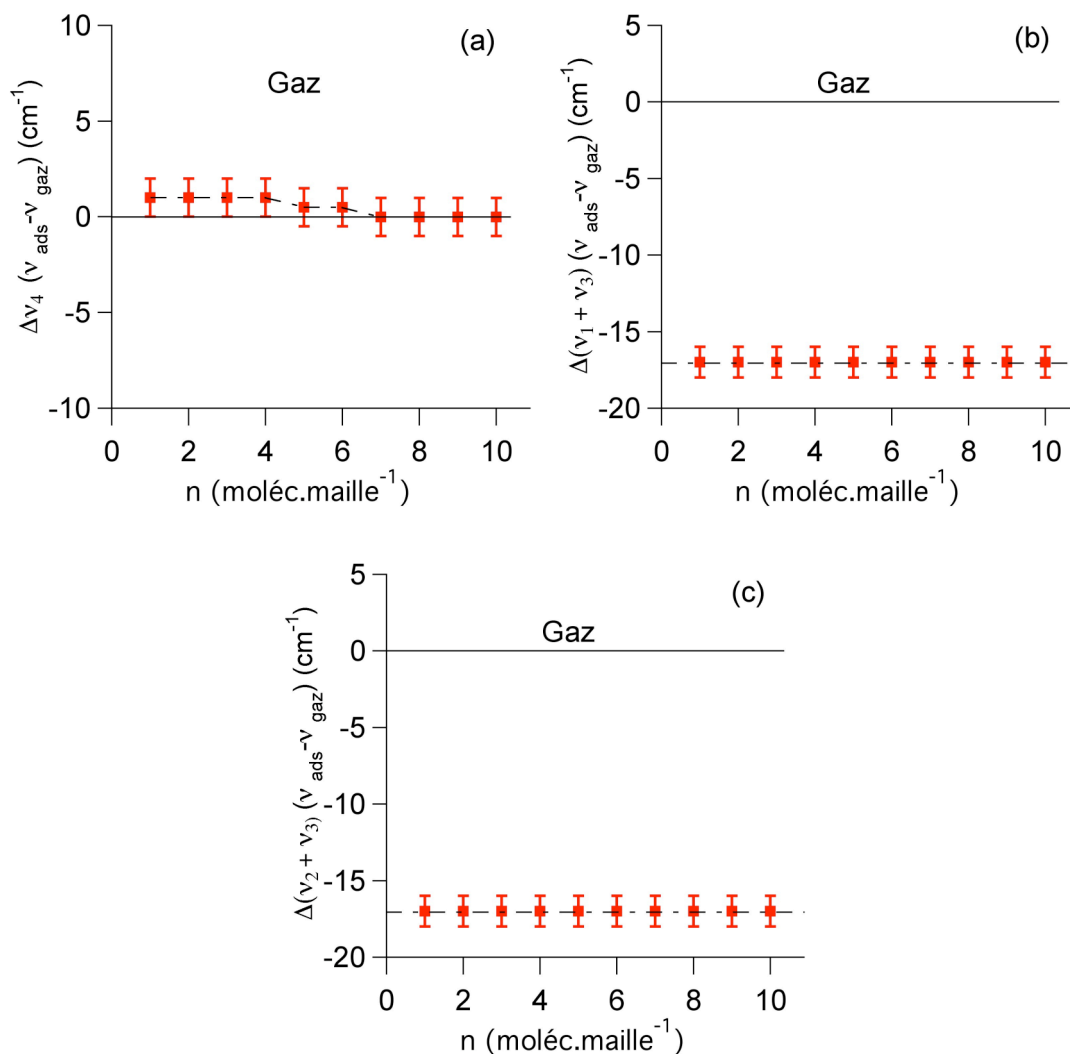


Figure 8.13 : Variation de la position des bandes (a) ν_4 , (b) $\nu_1 + \nu_3$, (c) $\nu_2 + \nu_3$ de l'hexafluorure de soufre adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K.

Comme dans le cas de l'éthylène, l'aire des bandes de vibration de l'hexafluorure de soufre adsorbé est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées, comme le montre la figure 8.14.

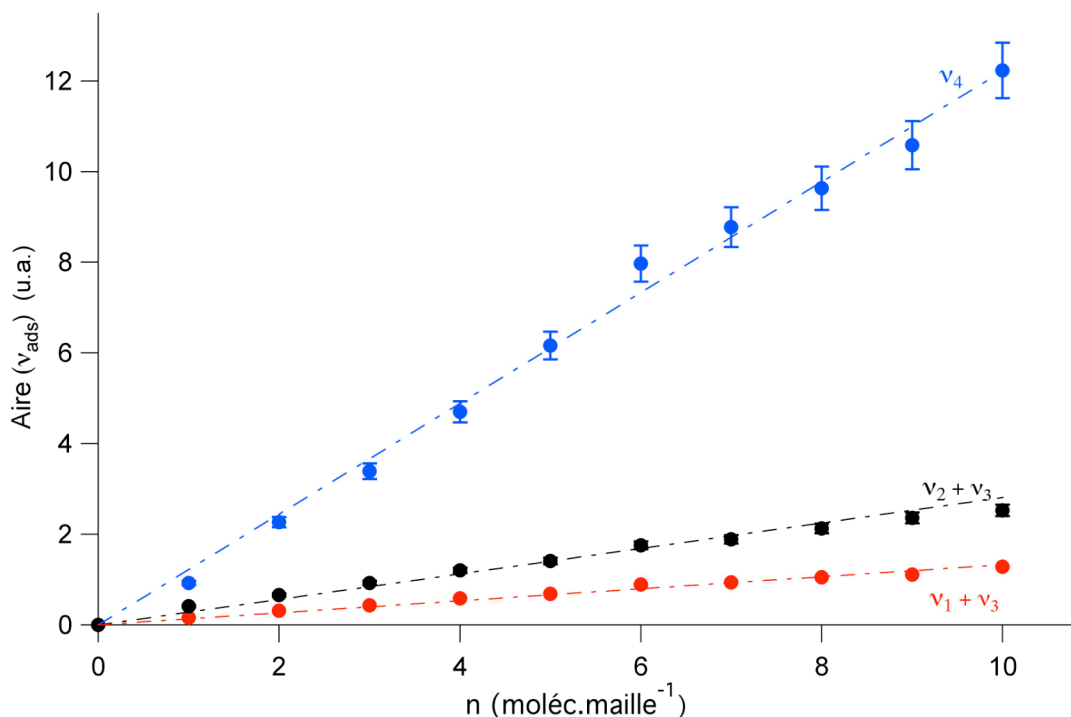


Figure 8.14 : Variation de l'aire des bandes ν_4 , $\nu_1 + \nu_3$ et $\nu_2 + \nu_3$ de l'hexafluorure de soufre adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K.

Evolution du spectre de la zéolithe

L'évolution des modes de combinaison de la zéolithe est présentée sur la figure 8.15. Comme dans le cas de l'éthylène les bandes de vibration évoluent peu au cours du remplissage de la zéolithe. C'est le cas de la bande située à 2009 cm^{-1} qui conserve la même allure et la même position quelle que soit la charge. En revanche, la bande initialement située à 1883 cm^{-1} se déplace progressivement vers les bas nombres d'onde pour atteindre une position à 1880 cm^{-1} au remplissage de $10\text{ moléc.maillage}^{-1}$. La figure 8.16 montre l'évolution des bandes de structure du spectre de la silicalite-1 au cours de l'adsorption de l'hexafluorure de soufre. Comparativement à ce qui a été observé dans le cas de l'adsorption de l'éthylène, le spectre de la silicalite-1 subit dans ce domaine de nombre d'onde des modifications plus significatives. Il présente des variations continues de l'ensemble des bandes avec un déplacement maximal de 10 cm^{-1} . Ces déplacements sont également accompagnés d'une variation de l'intensité relative des bandes situées initialement à 686 et 731 cm^{-1} . L'évolution des bandes de la zéolithe dans le domaine de nombre d'onde compris entre 600 et 650 cm^{-1} n'a pas pu être analysée du fait de la contribution supplémentaire de la bande ν_4 de l'hexafluorure de soufre (Figure 8.16)

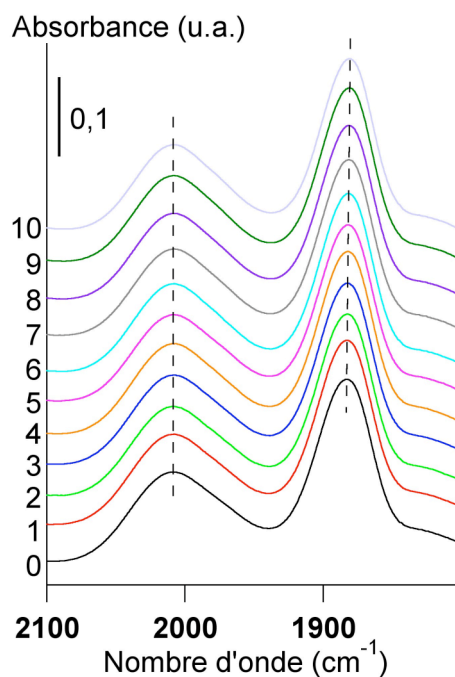


Figure 8.15 : Evolution de la forme et de la position des bandes de combinaison de la silicalite-1 lors de l'adsorption de l'hexafluorure de soufre. Les chiffres reportés sur l'échelle d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.

- Trichloroéthylène (molécule de diamètre comparable à l'ouverture des pores)

Evolution du spectre de la phase adsorbée

Quatre bandes fondamentales de vibration du trichloroéthylène, sur les douze susceptibles d'être observées, ont été analysées au cours du processus d'adsorption, à savoir les bandes ν_1 (str. CH), ν_2 (str. CC), ν_4 (str. CCl) et ν_5 (str. CCl). La figure 8.17 montre l'évolution du profil de ces bandes de vibration en fonction du remplissage de la zéolithe. Elles émergent du spectre de la zéolithe dès l'adsorption de la première quantité de matière mesurable ($1 \text{ moléc. maille}^{-1}$). Exception faite de la bande ν_1 , elles conservent globalement la même allure tout au long du processus d'adsorption. Les liaisons CC (ν_2) et CCl (ν_4 et ν_5) vibrent à des fréquences proches de celles du trichloroéthylène liquide (Figure 8.18). Globalement, chacune de ces bandes suit la même évolution au cours du remplissage. Dès l'adsorption de la première molécule, les bandes se déplacent vers les bas nombres d'onde de 4, 8 et 7 cm^{-1} , respectivement, pour les modes ν_2 , ν_4 et ν_5 (Figure 8.18). L'effet d'une augmentation de la charge se traduit ensuite par un déplacement continu allant de 1 à 3 cm^{-1} vers les bas nombres d'onde. Une telle évolution de ces bandes a également été relevée par Maure [1] dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène sur une zéolithe ZSM-5(500).

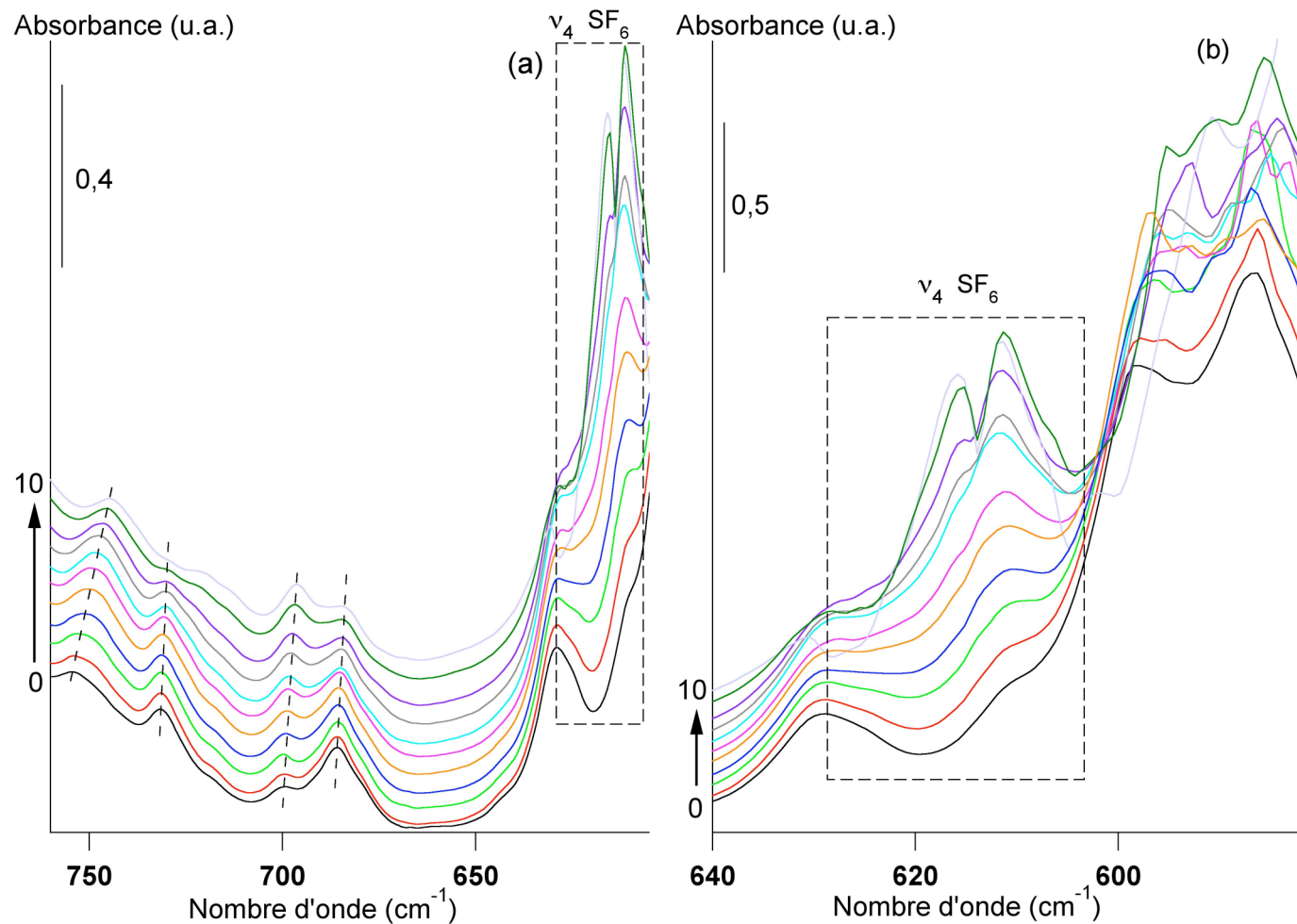


Figure 8.16 : Evolution de la forme et de la position des bandes de vibration de la silicalite-1 lors de l'adsorption de l'hexafluorure de soufre à 298 K dans les domaines de nombre d'onde (a) 605-760 cm^{-1} et (b) 580-640 cm^{-1} . Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe. Le passage d'une courbe à l'autre se fait par un incrément d'une moléc.maille⁻¹ (zone encadrée : bandes de l'éthylène adsorbé).

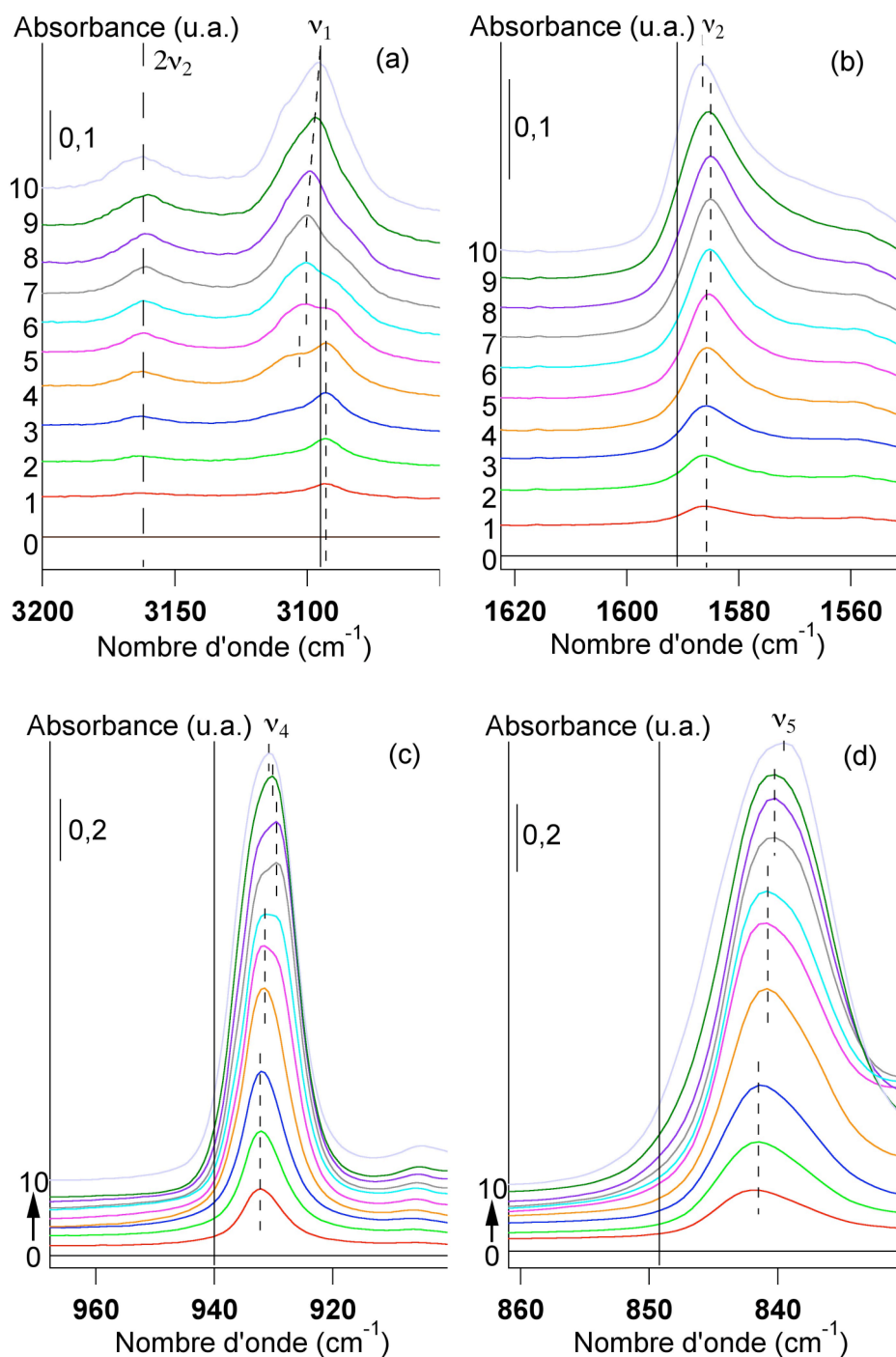


Figure 8.17 : Evolution des bandes de vibration (a) ν_1 et $2\nu_2$, (b) ν_2 , (c) ν_4 , et (d) ν_5 du trichloroéthylène adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe (— : position des bandes de la phase gazeuse, - - : position des bandes de la phase adsorbée).

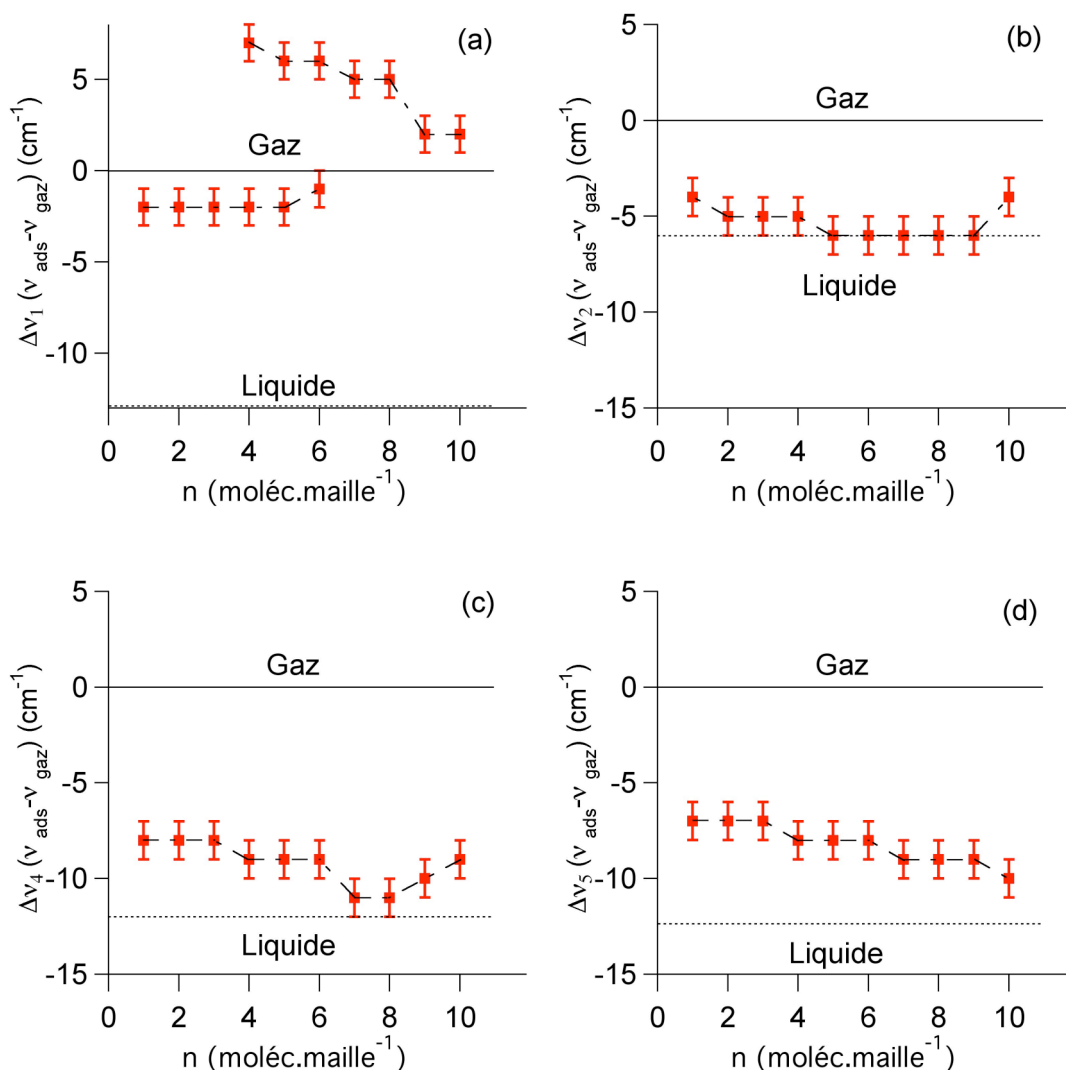


Figure 8.18 : Variation de la position des bandes (a) ν_1 , (b) ν_2 , (c) ν_4 , et (d) ν_5 du trichloroéthylène adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K.

Le comportement de la bande ν_1 se distingue des autres dans la mesure où cette bande qui se déplace vers les bas nombres d'onde (-2 cm^{-1}) au cours de l'adsorption des trois premières molécules subit au-delà de ce remplissage un dédoublement. La contribution supplémentaire est localisée à une valeur du nombre d'onde supérieure à celle de la bande ν_1 du trichloroéthylène gazeux. L'accumulation ultérieure des molécules induit un rapprochement des deux contributions pour n'en former plus qu'une seule au-delà de 6 moléc.maille⁻¹ ($+5 \text{ cm}^{-1}$). Avec la charge, la position de cette bande se rapproche de celle de la phase gazeuse ($+2 \text{ cm}^{-1}$). L'évolution de la position de chacune de ces bandes en fonction de la charge est schématisée sur la figure 8.18. Maure [1] a constaté que cette bande conservait une allure

identique jusqu'à 8 moléc.maille⁻¹, remplissage au-delà duquel la bande avait tendance à se dédoubler.

L'évolution de l'aire des bandes ν_1 , ν_2 , ν_4 , et ν_5 de la phase adsorbée est représentée quant à elle sur la figure 8.19. Comme dans le cas de l'adsorption de l'éthylène et de l'hexafluorure de soufre, l'aire des bandes de vibration du trichloroéthylène, augmente linéairement avec la charge de la zéolithe, preuve que l'environnement des molécules de trichloroéthylène au même titre que celui des molécules d'éthylène et d'hexafluorure de soufre ne change pas de manière significative au cours du remplissage.

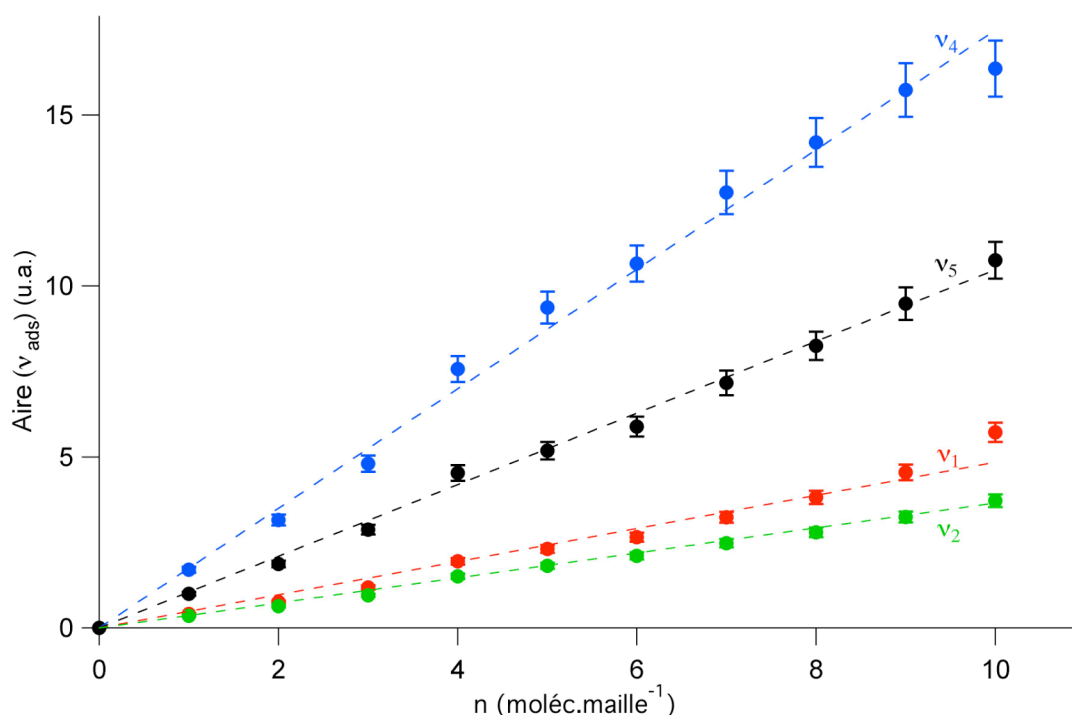


Figure 8.19 : Variation de l'aire des bandes ν_1 , ν_2 , ν_4 et ν_5 du trichloroéthylène adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K.

Evolution du spectre de la zéolithe

La figure 8.20 représente l'évolution des bandes de combinaison de la silicalite-1 au cours de l'adsorption du trichloroéthylène. Comme dans le cas de l'adsorption de l'éthylène et de l'hexafluorure de soufre ces bandes se déplacent de façon continue à mesure qu'augmente la charge pour atteindre un déplacement maximum de -5 et -4 cm⁻¹ pour les bandes localisées à charge nulle respectivement à 1883 et 2009 cm⁻¹. En revanche, les bandes de structure de la zéolithe subissent en fonction du remplissage des modifications plus marquées dans le domaine 580-760 cm⁻¹ (Figure 8.21). Trois domaines peuvent être considérés pour rendre compte de ces particularités, un premier de 0 à 4 moléc.maille⁻¹, un second de 5 à 7

moléc.maille⁻¹ et un troisième de 8 à 10 moléc.maille⁻¹. De 0 à 4 moléc.maille⁻¹ le spectre de la silicalite-1 est peu modifié, hormis la bande située initialement à 755 cm⁻¹ à remplissage vide qui se déplace continument vers les bas nombres d'onde avec la charge ($\Delta\nu_{\max} = -5 \text{ cm}^{-1}$). Neuf bandes sont observables dans le domaine de nombre d'onde considéré. Au-delà de 5 moléc.maille⁻¹, le spectre subit de nombreuses transformations, et fait apparaître onze bandes de vibration. Certaines bandes comme celle située à 731 cm⁻¹ disparaît, alors que de nouvelles localisées à 654 et 619 cm⁻¹ émergent. Les spectres conservent globalement la même allure jusqu'au remplissage de 7 moléc.maille⁻¹, même si certaines composantes se déplacent vers les bas nombres d'onde. Au-delà de ce remplissage, un nouveau changement est observé. Les spectres font apparaître une nouvelle bande située à 633 cm⁻¹ dont l'intensité croît au cours du remplissage.

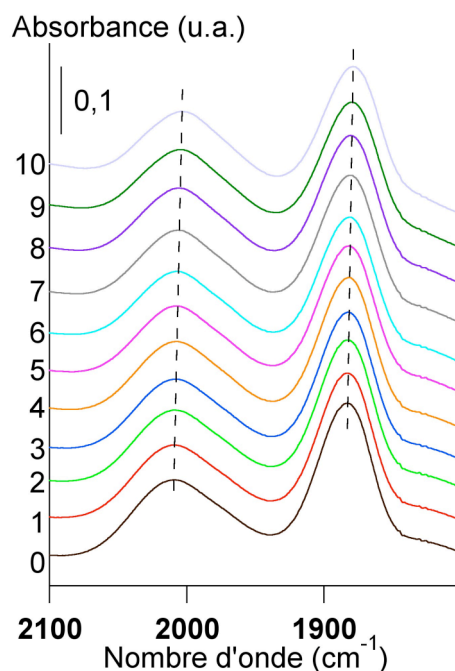


Figure 8.20 : Evolution de la forme et de la position des bandes de combinaison de la silicalite-1 lors de l'adsorption du trichloroéthylène à 298 K. Les chiffres reportés sur l'échelle d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.

A titre de remarque, deux changements de structure successifs de type MONO/ORTHO1 puis ORTHO1/ORTHO2 ont été observés, par ailleurs, par diffraction des rayons X aux remplissages de 6,5 et 8,5 moléc.maille⁻¹ [6]. Bien que les modifications du spectre de la zéolithe se produisent à des valeurs différentes du remplissage, on peut se demander si elles ne seraient pas représentatives des changements de structure de la zéolithe.

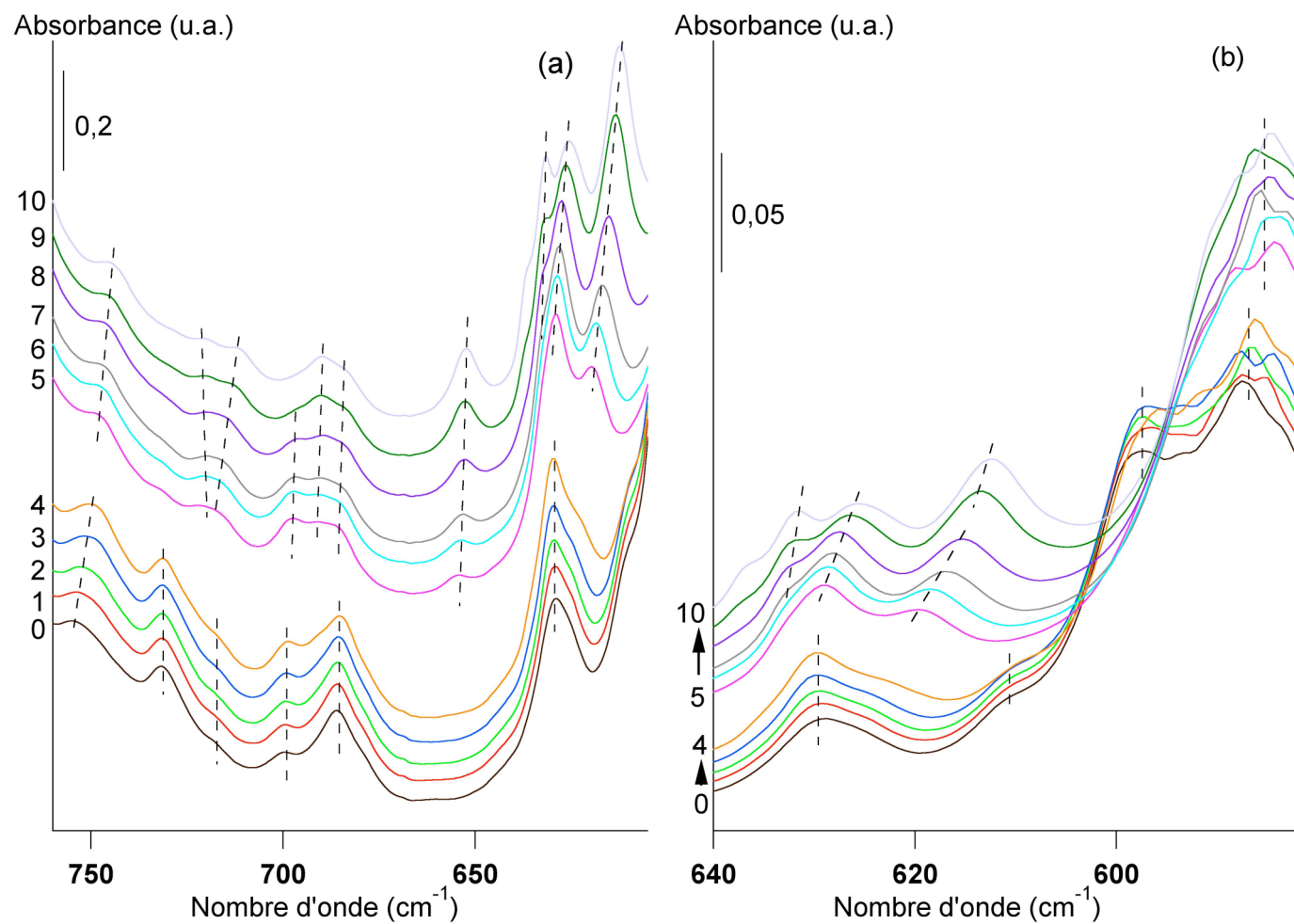


Figure 8.21 : Evolution de la forme et de la position des bandes de vibration de la silicalite-1 dans les domaines de nombre d'onde (a) 605-760 cm^{-1} et (b) 580-640 cm^{-1} lors de l'adsorption du trichloroéthylène à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.

Pour résumer, voici les différences de comportement manifestées par les bandes de structure de la silicalite-1 au cours de l'adsorption de l'éthylène, de l'hexafluorure de soufre et du trichloroéthylène :

- dans le cas de l'éthylène, l'allure des spectres reste la même, même si les bandes peuvent se déplacer quelque peu au cours du remplissage,
- dans le cas de l'hexafluorure de soufre, des modifications de l'intensité relative de certaines bandes par rapport à d'autres sont observées,
- dans le cas du trichloroéthylène de profondes modifications du spectre de la zéolithe ont lieu à des remplissages singuliers.

8.2.2 Cas des molécules qui interagissent avec la zéolithe en donnant une isotherme à sous-marche

- Tétrachloroéthylène (molécule de diamètre comparable à l'ouverture des pores)

Evolution du spectre de la phase adsorbée

Seules les bandes fondamentales ν_9 (ν_{CCl}) et ν_{11} (ν_{CCl}) du tétrachloroéthylène ont pu être suivies au cours du processus d'adsorption. Leur évolution en fonction du remplissage de la zéolithe est représentée sur la figure 8.22.

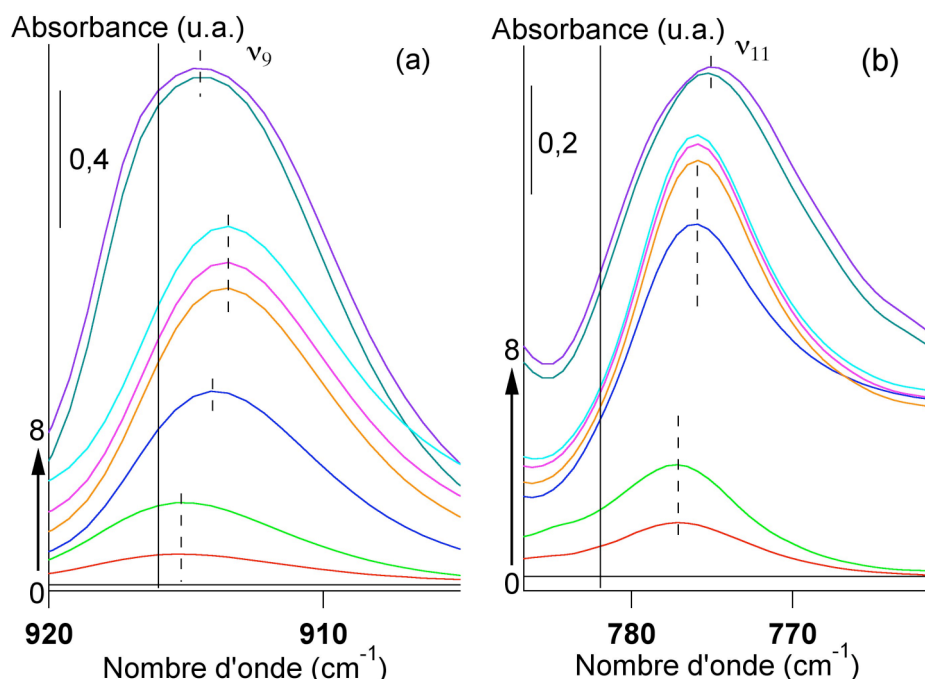


Figure 8.22: Evolution des bandes de vibration (a) ν_9 , et (b) ν_{11} du tétrachloroéthylène adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.

Le passage d'une courbe à l'autre se fait par un incrément d'une moléc.maille⁻¹
 (— : position des bandes de la phase gazeuse, - - : position des bandes de la phase adsorbée).

Ces bandes émergent du spectre infrarouge dès l'adsorption de la première molécule. Elles apparaissent comme des bandes simples qui s'élargissent en fonction du remplissage. Au remplissage de 1 moléc.maille⁻¹, les bandes apparaissent à une valeur du nombre d'onde inférieure à celle des mêmes bandes pour le tétrachloroéthylène gazeux, à savoir -1 cm⁻¹ pour ν_{11} et -5 cm⁻¹ pour ν_9 . Ensuite, les bandes se déplacent vers les bas nombres d'onde jusqu'au remplissage de 6 moléc.maille⁻¹. Au-delà de ce remplissage, la bande ν_9 recouvre la position qu'elle occupait à faible charge, alors que la bande ν_{11} continue à se déplacer vers les bas nombres d'onde (Figure 8.23). A 8 moléc.maille⁻¹, la position de la bande ν_{11} de la phase adsorbée est identique à celle de la bande ν_{11} du liquide (Figure 8.23).

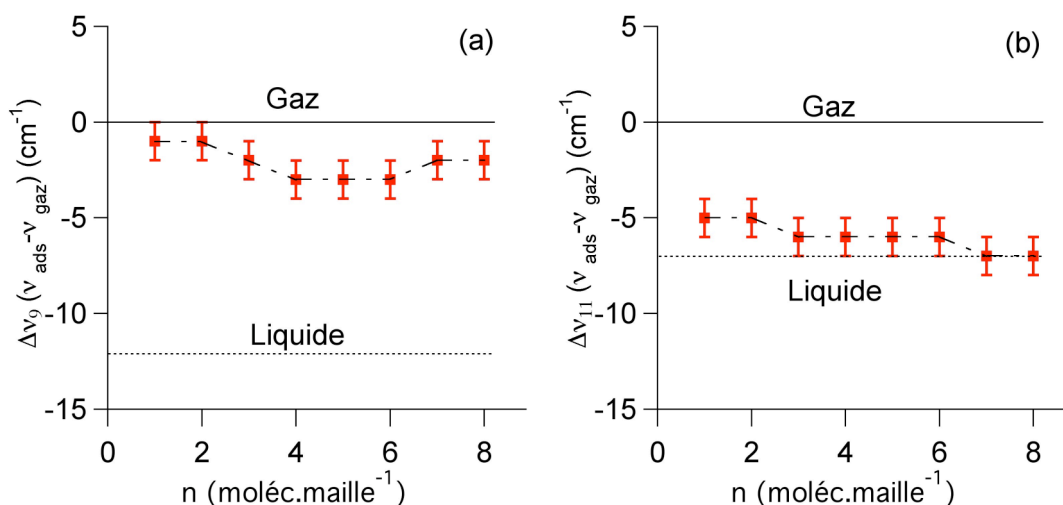


Figure 8.23 : Variation de la position des bandes (a) ν_9 et (b) ν_{11} du tétrachloroéthylène adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K.

L'autre fait intéressant concerne l'évolution de l'aire des bandes de la phase adsorbée en fonction du remplissage (Figure 8.24). Contrairement à l'adsorption de l'éthylène, de l'hexafluorure de soufre et du trichloroéthylène, évoqués précédemment, l'aire des bandes de la phase adsorbée n'est plus proportionnelle à la charge dans tout le domaine de remplissage. Son évolution peut-être décrite en considérant trois domaines de remplissage distincts :

- entre 0 et 2 moléc.maille⁻¹, l'aire augmente proportionnellement avec la charge
- entre 3 et 6 moléc.maille⁻¹ puis entre 7 et 8 moléc.maille⁻¹ l'aire des bandes reste quasiment constante après avoir subi une augmentation marquée tout d'abord entre 2 et 3 moléc.maille⁻¹ puis entre 6 et 7 moléc.maille⁻¹.

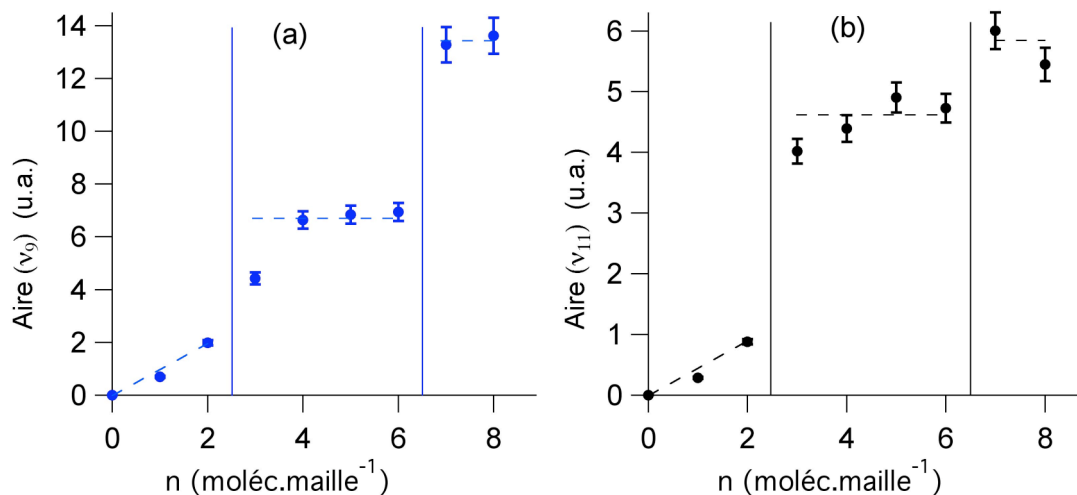


Figure 8.24 : Variation de l'aire des bandes (a) ν_9 et (b) ν_{11} du tétrachloroéthylène adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K.

Une telle évolution de l'aire des bandes du tétrachloroéthylène adsorbé a déjà été observée par Maure [1] dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène sur une zéolithe ZSM-5(500). Les modifications de la forme et de la position des bandes de la phase adsorbée avait permis de mettre en évidence deux remplissages « critiques » à environ 4 et 7 moléc.maille⁻¹. Il est important de remarquer que cette évolution est plutôt inhabituelle. En effet, tout se passe comme si le spectromètre ne comptabilisait pas les molécules supplémentaires adsorbées dans les domaines de remplissage 3-6 moléc.maille⁻¹ et 7-8 moléc.maille⁻¹. Bertrand *et al.* [7] avait suggéré la formation de dimères dans ces domaines pour rendre compte de cette particularité.

Evolution du spectre de la zéolithe

La figure 8.25 présente l'évolution des spectres infrarouges des bandes dites de combinaison de la silicalite-1. L'analyse de la position de ces bandes permet de mettre en évidence, à nouveau, trois domaines de remplissage :

- de 0 à 3 moléc.maille⁻¹, les bandes sont localisées à 2009 et 1883 cm⁻¹,
- de 4 à 6 moléc.maille⁻¹, elles sont positionnées à 2007 et 1881 cm⁻¹,
- de 7 à 8 moléc.maille⁻¹, elles se situent à 2002 et 1878 cm⁻¹.

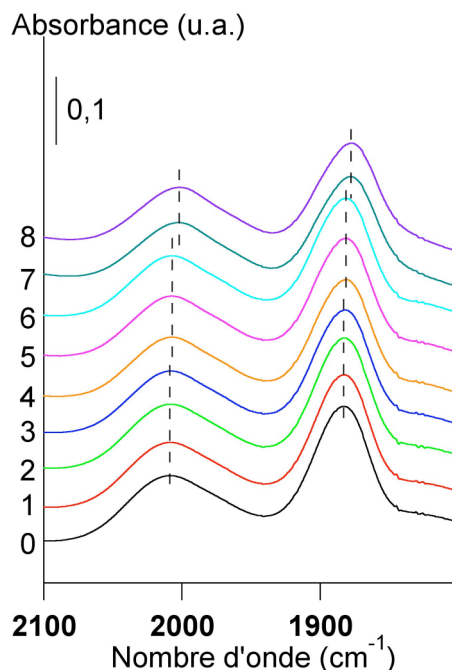


Figure 8.25 : Evolution de la forme et de la position des bandes de combinaison de la silicalite-1 lors de l'adsorption du tétrachloroéthylène à 298 K. Les chiffres reportés sur l'échelle d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.

Comme pour le trichloroéthylène, l'adsorption du tétrachloroéthylène induit dans le domaine des bas nombres d'onde des changements très marqués du spectre infrarouge de la zéolithe à des remplissages singuliers (figure 8.26) :

- entre 0 et 2 moléc.maille⁻¹, le spectre de la zéolithe est caractérisé par la présence de neuf bandes de vibration dans le domaine 580 - 760 cm⁻¹ et son allure est globalement peu modifiée.
- entre 2 et 3 moléc.maille⁻¹, le spectre de la zéolithe subit une première modification. Cette allure reste identique jusqu'au remplissage de 6 moléc.maille⁻¹,
- entre 6 et 7 moléc.maille⁻¹, le spectre de la zéolithe subit une seconde modification. Aucune modification n'est observée au remplissage supérieur.

Il convient de souligner que les remplissages auxquels se produisent les modifications du spectre de la zéolithe sont les mêmes que ceux auxquels ont été observés les modifications du spectre de la phase adsorbée, à savoir entre 2 et 3 moléc.maille⁻¹ puis entre 6 et 7 moléc.maille⁻¹. Ces résultats sont en assez bon accord avec ceux obtenus précédemment par Maure [1] dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène sur la zéolithe ZSM-5(500). En effet, ce dernier avait observé des modifications marquées du spectre de la zéolithe aux remplissages de 4 et 6,5 moléc.maille⁻¹. La première valeur de 4 moléc.maille⁻¹ est légèrement supérieure à celle observée dans la présente étude. Des imprécisions sur la mesure de la pression d'équilibre dans la première chambre d'analyse en sont peut-être à l'origine.

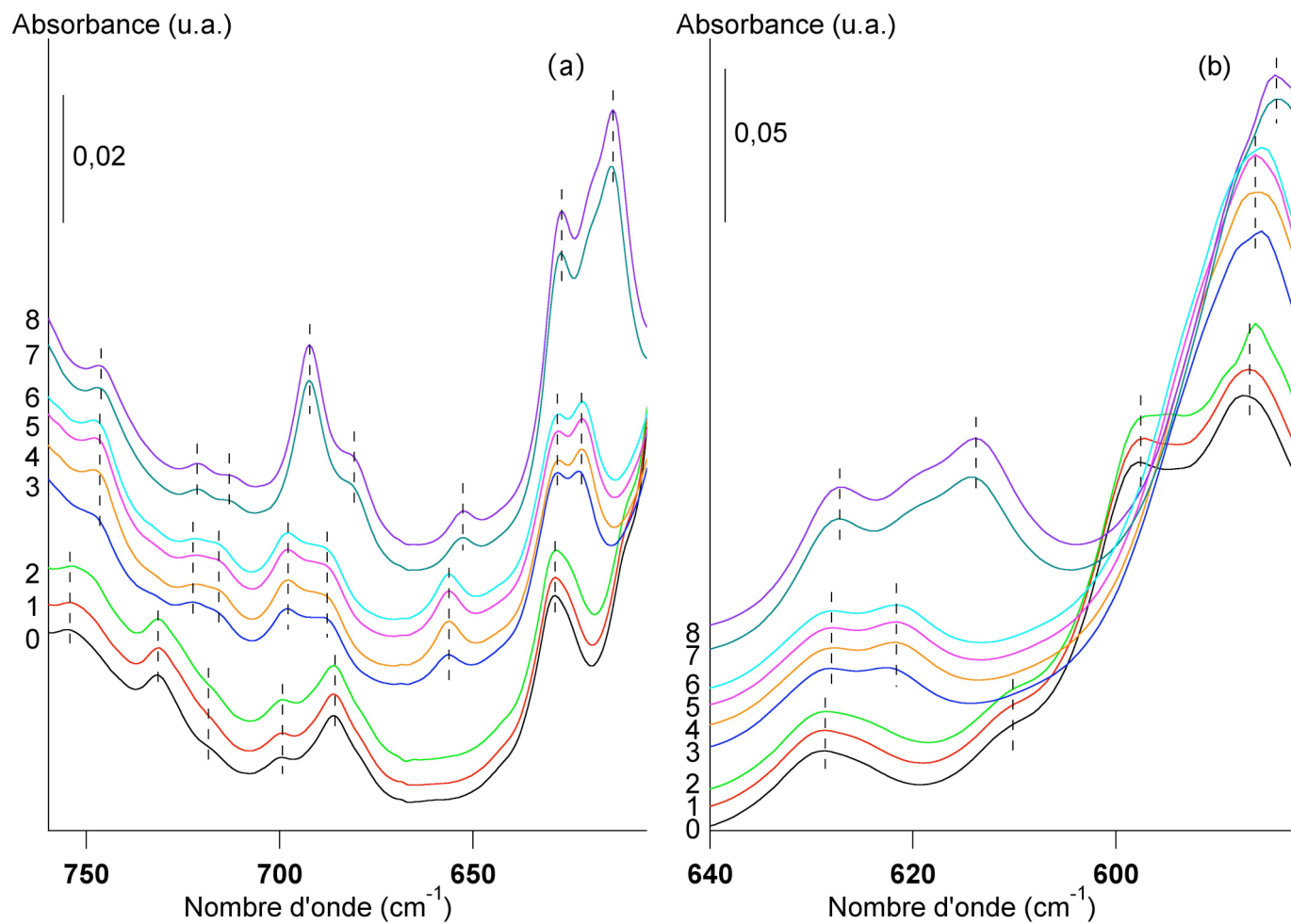


Figure 8.26 : Evolution de la forme et de la position des bandes de vibration de la silicalite-1 dans les domaines de nombre d'onde (a) 605-760 cm^{-1} et (b) 580-640 cm^{-1} lors de l'adsorption du tétrachloroéthylène à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.

Par ailleurs, des études par diffraction des rayons X et par diffraction des neutrons ont montré que le phénomène d'adsorption induisait des changements de structure de l'adsorbant. Ces changements ont été localisés à 2 et 4 moléc.maille⁻¹ par Mentzen *et al.* [8, 9] et à 4 et 6,5 moléc.maille⁻¹ par François [6] et par Floquet *et al.* [10].

Aux vues de ces différents résultats, il ne paraît pas contradictoire de corrélérer les modifications des spectres de la zéolithe conjointement à ceux de la phase adsorbée aux changements de structure de la zéolithe. En effet, un changement de structure de la zéolithe affecte nécessairement les vibrations des différentes liaisons de la charpente. Ces modifications sont à priori observables à l'aide de la spectroscopie infrarouge.

○ p-xylène (molécule de diamètre comparable à l'ouverture des pores)

Tout d'abord il convient de signaler que comparativement aux autres études, l'analyse des très bas remplissages est plus difficile techniquement dans la mesure où il est nécessaire d'imposer des pressions de 2, 5 et 10 x 10⁻³ hPa pour atteindre les remplissages de 1, 2 et 3 moléc.maille⁻¹.

Evolution du spectre de la phase adsorbée

Les spectres infrarouges de la phase adsorbée en fonction du remplissage sont présentés sur la figure 8.27. Le multiplet présent dans le domaine 2800-3200 cm⁻¹ est représentatif des groupements CH appartenant au noyau benzénique et aux groupements méthyles. La bande située à 1520 cm⁻¹ correspond, quant à elle, aux vibrations des liaisons C=C du noyau benzénique. Aucune modification de l'allure de la bande ν_{CC} n'est observée au cours du remplissage. Il en est de même en ce qui concerne l'évolution de la position de cette bande avec le remplissage, qui par ailleurs vibre au même nombre d'onde que la bande de la phase gazeuse (Figure 8.28). L'écart entre ces deux vibrations n'excède jamais 1 cm⁻¹. En revanche, dans la zone spectrale relative aux vibrations des liaisons CH, des modifications sont relevées au remplissage de 8 moléc.maille⁻¹ tant au point de vue de l'allure que de la position des bandes.

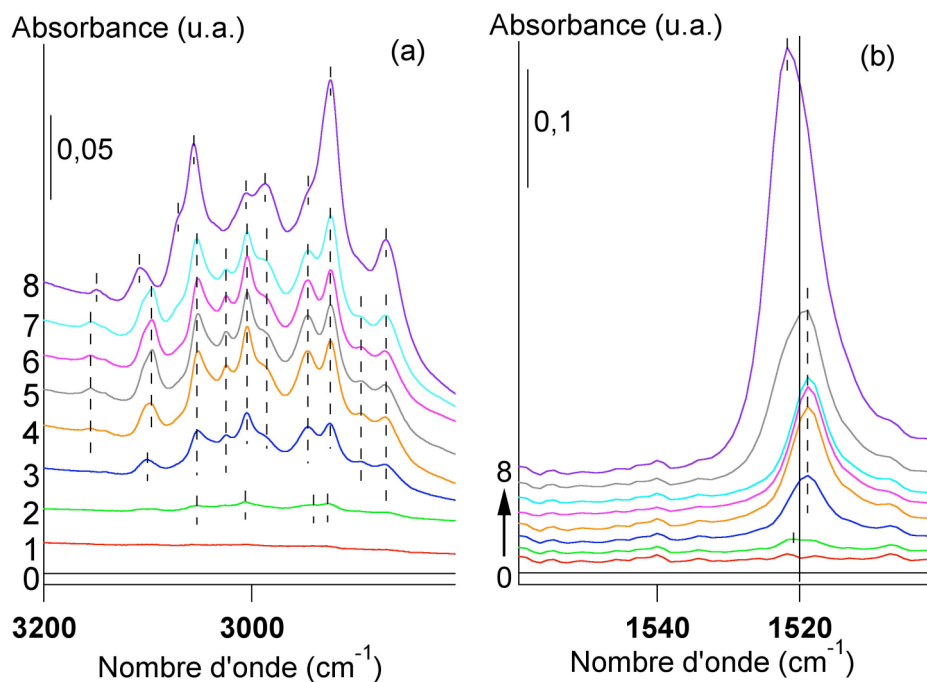


Figure 8.27 : Evolution des bandes de vibration (a) ν_{CH} et (b) ν_{CC} du p-xylène adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe (— : position des bandes de la phase gazeuse, -- : position des bandes de la phase adsorbée).

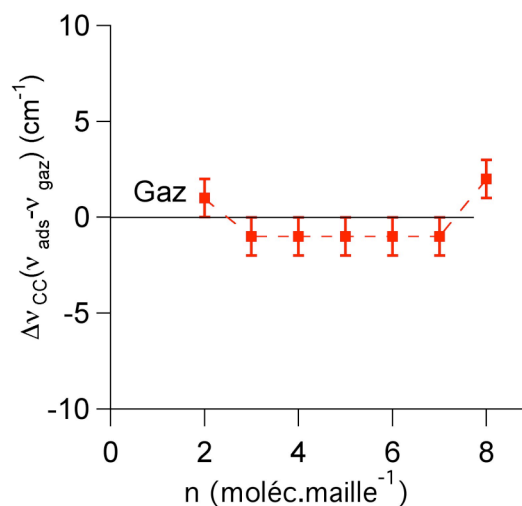


Figure 8.28 : Variation de la position de la bande ν_{CC} du noyau benzénique du p-xylène adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K.

L'évolution de l'aire des bandes de la phase adsorbée (Figure 8.29) présente des analogies de comportement avec ce qui a été observé dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène

(Figure 8.24). En effet, les bandes correspondant aux vibrations des liaisons CH et CC mettent en évidence trois domaines de remplissages distincts :

- entre 0 et 2 moléc.maille⁻¹ l'aire des bandes augmente proportionnellement avec la charge,
- entre 4 et 6 moléc.maille⁻¹ l'aire est quasiment constante après avoir subi une augmentation marquée entre 2 et 4 moléc.maille⁻¹,
- au-delà de 6 moléc.maille⁻¹ l'aire croît de nouveau.

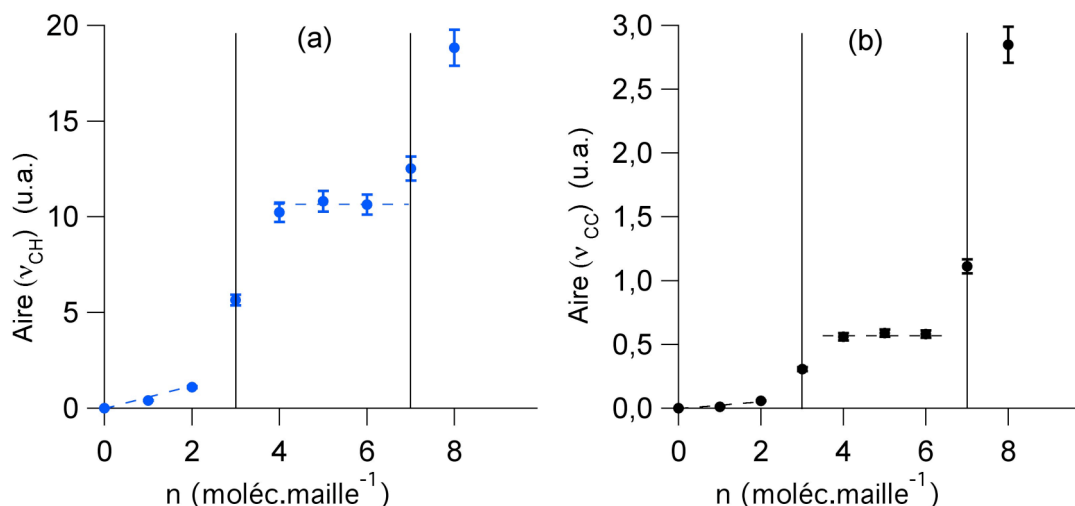


Figure 8.29 : Variation de l'aire des bandes (a) ν_{CH} et (b) ν_{CC} du p-xylène adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K.

Evolution du spectre de la zéolithe

Dans le cas de l'adsorption du p-xylène, la bande de combinaison initialement située à 1878 cm^{-1} est superposée à une bande de la phase adsorbée. Ainsi, seule l'évolution de la bande située à 2009 cm^{-1} est décrite dans ce qui suit (Figure 8.30). Dans le domaine 0-3 moléc.maille⁻¹ cette bande ne change pas de position. Au-delà de ce remplissage, elle subit un déplacement progressif vers des valeurs plus petites du nombre d'onde, tout d'abord à 2006 cm^{-1} dans le domaine compris entre 4 et 6 moléc.maille⁻¹, puis à 2005 cm^{-1} à 7 moléc.maille⁻¹ et enfin à 2000 cm^{-1} à 8 moléc.maille⁻¹.

En ce qui concerne les bandes de vibration de structure de la zéolithe, elles subissent, comme dans le cas du tétrachloroéthylène, des modifications majeures (Figure 8.31) :

- de 0 à 2 moléc.maille⁻¹ le spectre comprend sept bandes dans le domaine étudié. Aucune modification aussi bien du point de vue de la forme que de la position n'est à noter,
- de 3 à 6 moléc.maille⁻¹, le spectre comprend huit bandes d'absorption. Les spectres sont globalement identiques, mis à part à 3 moléc.maille⁻¹ où de petites différences de position sont observées pour les bandes localisées dans le domaine 580-640 cm^{-1} ,

- à 7 moléc.maille⁻¹, le spectre présente une allure intermédiaire entre celle observée à 6 moléc.maille⁻¹ et celle observée à 8 moléc.maille⁻¹,
- à 8 moléc.maille⁻¹, le spectre de la zéolithe comporte dix bandes d'absorption.

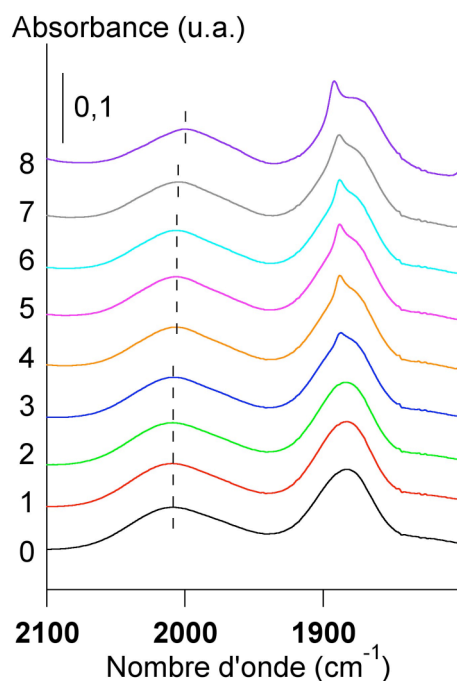


Figure 8.30 : Evolution de la forme et de la position des bandes de combinaison de la silicalite-1 lors de l'adsorption du p-xylène. Les chiffres reportés sur l'échelle d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.

Tout comme dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène, celle du p-xylène sur la silicalite-1 a été étudiée par diffraction des rayons X [11]. Ces travaux ont montré que l'adsorbant subissait, là encore, des changements de structure successifs au cours du processus d'adsorption, tout d'abord du type MONO/ORTHO à 2 moléc.maille⁻¹ puis du type ORTHO/PARA à 4 moléc.maille⁻¹. Bien que les valeurs du remplissage ne soient pas exactement les mêmes que dans cette étude, il apparaît envisageable de corrélérer les modifications des spectres de la zéolithe et de la phase adsorbée aux changements de structure de la zéolithe.

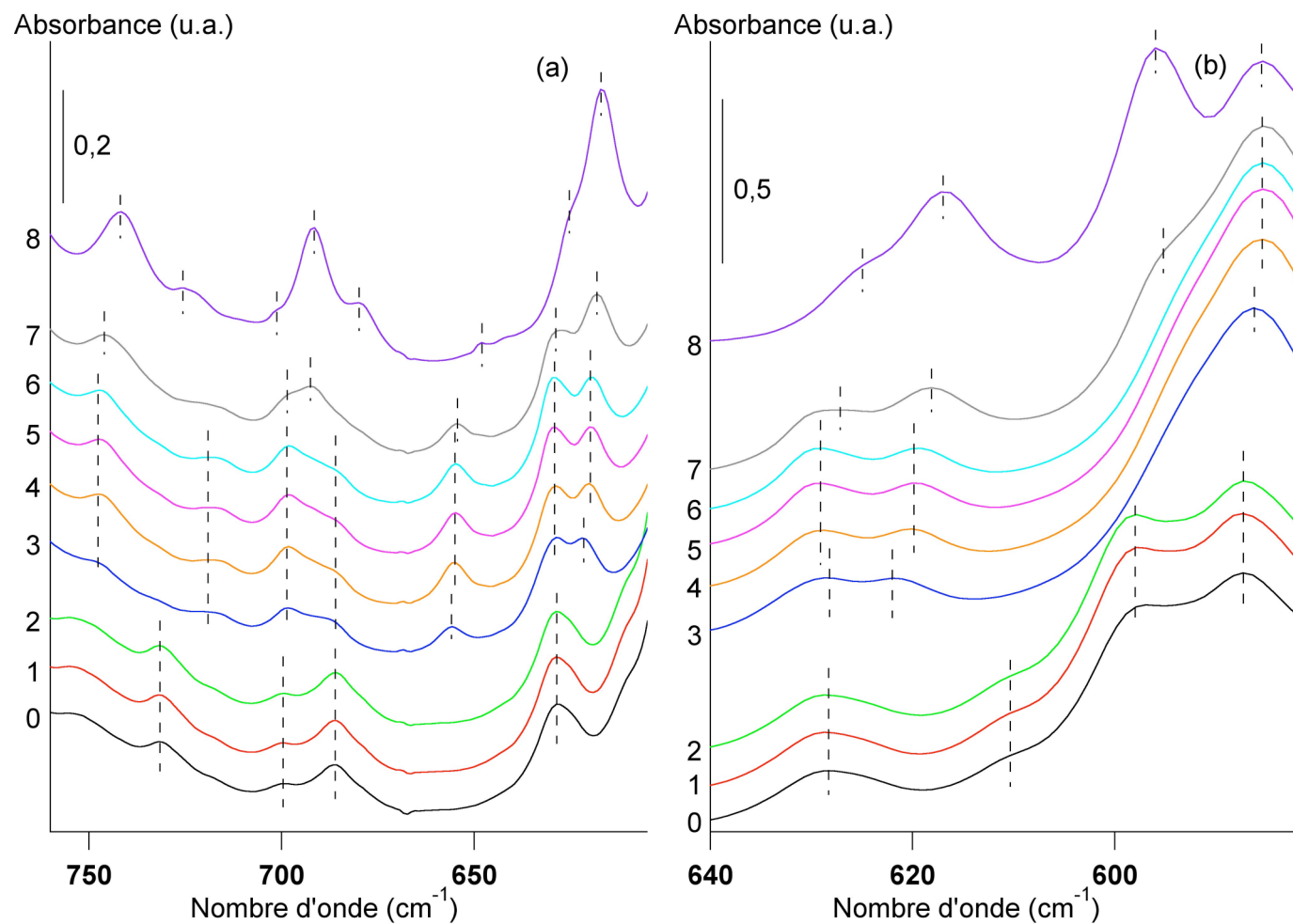


Figure 8.31 : Evolution de la forme et de la position des bandes de vibration de la silicalite-1 dans les domaines de nombre d'onde (a) 605-760 cm^{-1} et (b) 580-640 cm^{-1} lors de l'adsorption du p-xylène à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelle d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.

8.3 Evolution des spectres de la phase adsorbée et de la zéolithe au cours du processus de désorption.

Cette analyse en désorption a été effectuée dans le seul cas de l'adsorption du p-xylène. Le choix de cette molécule a été fait en considérant les particularités spectrales observées au cours du processus d'adsorption. En effet, les résultats obtenus dans le cas de l'adsorption de l'éthylène et de l'hexafluorure de soufre n'indiquent pas de comportement singulier au cours du processus d'adsorption. En ce qui concerne le trichloroéthylène, seuls les spectres de la zéolithe présentent des singularités à environ 4 et 7 moléc.maille⁻¹. Dans le cas du p-xylène, les singularités sont observées à la fois dans les spectres de la zéolithe mais aussi dans les spectres de la phase adsorbée. Ainsi, l'intérêt de cette expérience était de savoir si les modifications des spectres mises en évidence au cours du phénomène d'adsorption étaient réversibles, ou non. Pour ce faire, des spectres ont été mesurés au cours de l'étape de désorption pour des valeurs du remplissage successives de 7, 3,5 et 0 moléc.maille⁻¹. Les figures 8.32 et 8.33 montrent les spectres obtenus lors de l'étape de désorption en comparaison avec ceux obtenus à des remplissages voisins lors de l'étape d'adsorption. Les résultats mettent clairement en évidence le fait que les modifications observées au cours du processus d'adsorption sont réversibles puisque les spectres enregistrés en désorption présentent les mêmes caractéristiques en terme d'allure que celles des spectres enregistrés à des remplissages voisins au cours de l'étape d'adsorption.

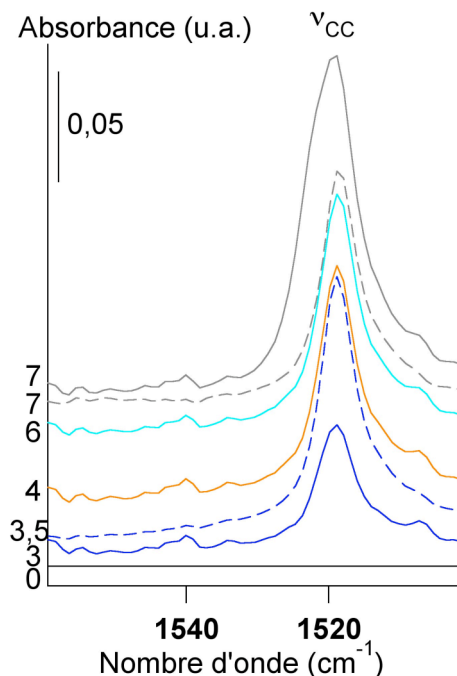


Figure 8.32 : Evolution de la bande de vibration ν_{CC} du p-xylène adsorbé sur la silicalite-1 en fonction du remplissage à 298 K. Les chiffres reportés sur l'échelle d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe (— : spectres enregistrés au cours de l'adsorption, -- : spectres enregistrés au cours de la désorption).

Chapitre 8 : Etude par spectroscopie infrarouge de l'interaction de diverses molécules sur une série de zéolithes de topologie MFI

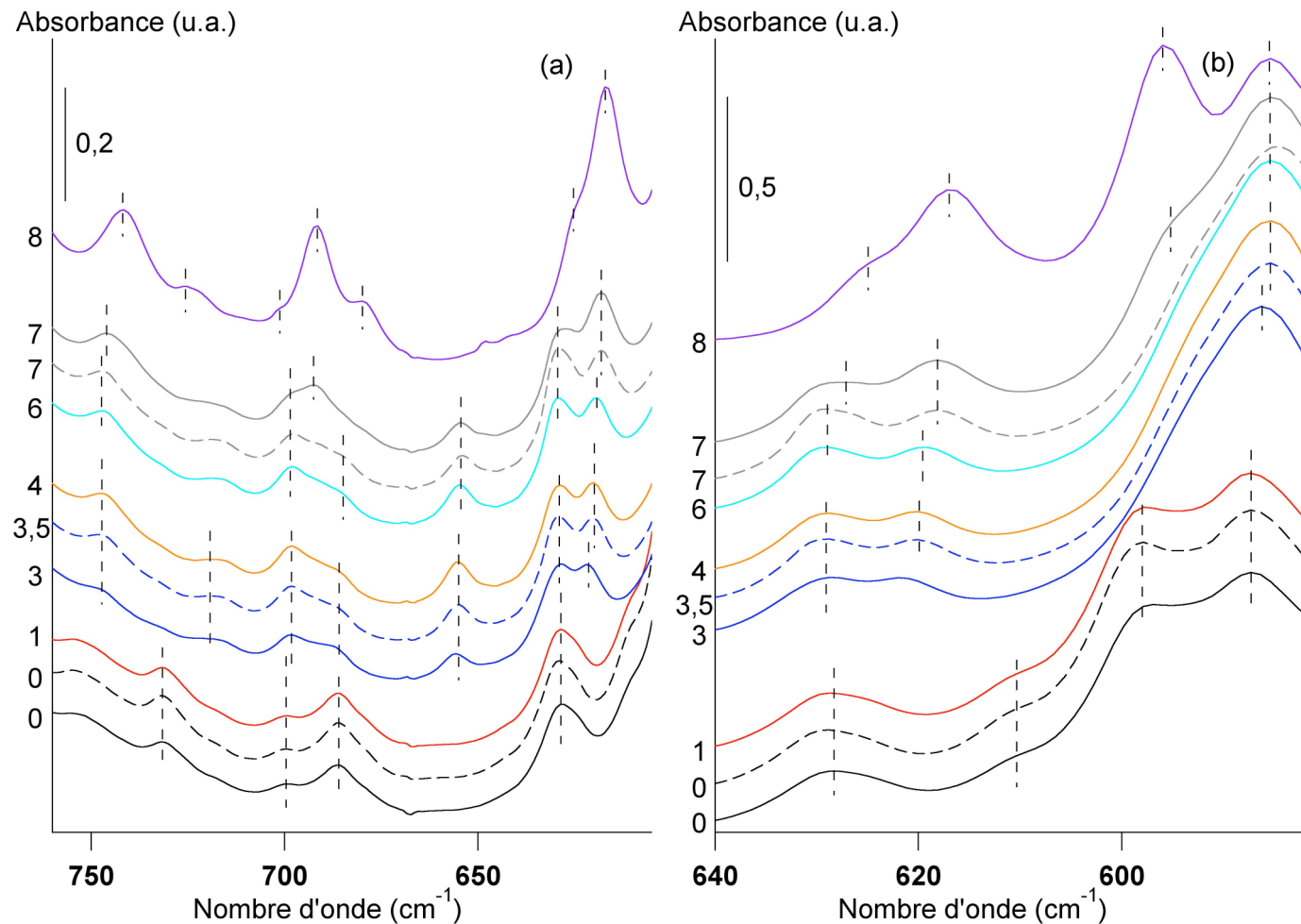


Figure 8.33 : Evolution de la forme et de la position des bandes de vibration de la silicalite-1 dans les domaines de nombre d'onde (a) 605-760 cm^{-1} et (b) 580-640 cm^{-1} lors de l'adsorption du p-xylène à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe (— : spectres enregistrés au cours de l'adsorption, -- : spectres enregistrés au cours de la désorption).

8.4 Influence du rapport Si/Al de la zéolithe sur les propriétés d'adsorption du trichloroéthylène

La seconde partie de ce travail de thèse a consisté à étudier l'adsorption d'une molécule sonde donnée, sur quatre zéolithes de topologie MFI de rapport Si/Al compris entre 26,5 et l'infini. Le choix de la molécule sonde s'est porté sur le trichloroéthylène car cette molécule présente un moment dipolaire et donc peut interagir plus spécifiquement avec des cations compensateurs de charges. Par ailleurs, le processus d'adsorption peut être analysé en terme de réponse spectroscopique en considérant un plus grand nombre de bandes de la phase adsorbée comparativement aux autres molécules sondes considérées dans ce travail. Le but est d'observer dans quelle(s) mesure(s) les réponses spectroscopiques du trichloroéthylène adsorbé et de la zéolithe sont modifiées en fonction du rapport Si/Al de la zéolithe et donc de la présence de cations compensateurs de charges.

8.4.1 Evolution de la bande ν_1 (ν_{CH})

La bande ν_1 du trichloroéthylène adsorbé sur les diverses zéolithes est représentée sur les figures 8.17 et 8.34.

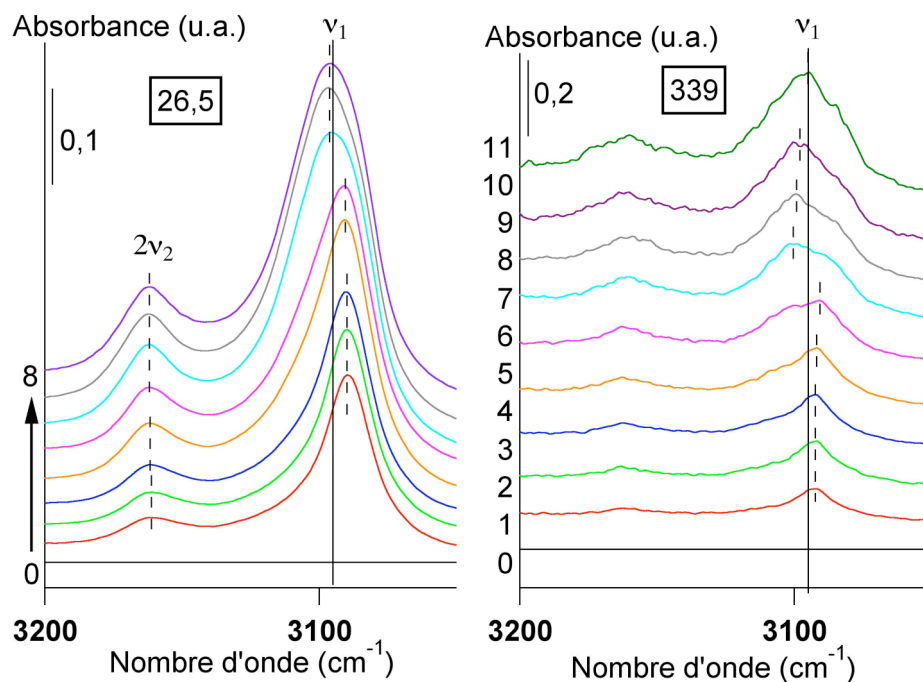


Figure 8.34 : Evolution de la bande ν_1 (ν_{CH}) du trichloroéthylène adsorbé sur les zéolithes ZSM-5(26,5) et ZSM-5(339) en fonction du remplissage à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe (— : position des bandes de la phase gazeuse, -- : position des bandes de la phase adsorbée).

Il convient de noter ici qu'il n'a pas été possible d'observer ce mode dans le cas de la zéolithe ZSM-5(500). En effet, dans ce domaine de nombre d'onde, la quasi totalité du faisceau infrarouge est absorbé par la zéolithe. Cet effet se fait ressentir en partie dans le cas de la zéolithe ZSM-5(339) où le spectre est fortement bruité. Dans le cas de la zéolithe ZSM-5(26,5) et de la silicalite-1, les bandes présentent la même allure. La figure 8.35 montre l'évolution de la position de la bande ν_1 pour les trois zéolithes. Globalement, les courbes de variation de position de la bande ν_1 sont assez proches l'une de l'autre. En effet, la position de la bande ν_1 de la phase adsorbée est inférieure à celle du gaz (entre -2 et -5 cm^{-1}) jusqu'au remplissage de 5 moléc.maille $^{-1}$. Au-delà de ce remplissage, la bande se déplace vers les hauts nombres d'onde pour atteindre des valeurs supérieures ou égales à celle de la bande ν_1 du gaz (entre 0 et 5 cm^{-1}). Il convient de préciser néanmoins que dans le cas de la silicalite-1 cette bande subit un dédoublement dans le domaine de remplissage compris entre 4 et 6 moléc.maille $^{-1}$.

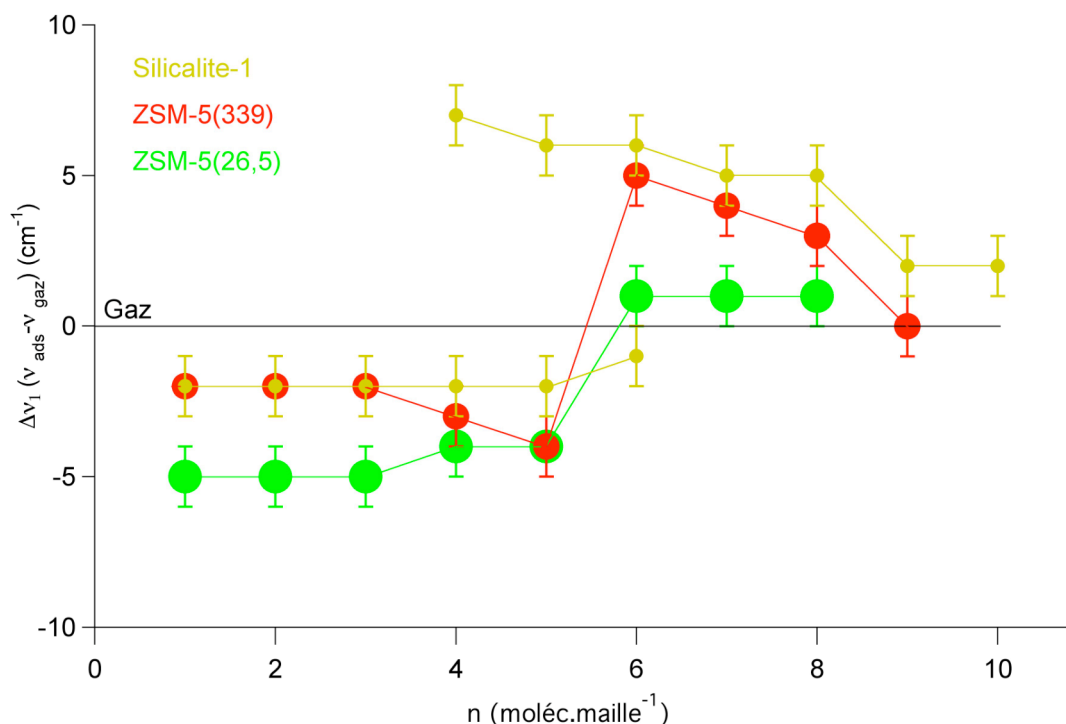


Figure 8.35 : Evolution de la position de la bande ν_1 (ν_{CH}) du trichloroéthylène en fonction du remplissage dans le cas des zéolithes ZSM-5 de rapport Si/Al 26,5 et 339 et sur la silicalite-1.

L'évolution des aires de la bande ν_1 en fonction du remplissage est représentée sur la figure 8.36. Pour les trois zéolithes étudiées, l'aire de cette bande augmente de façon linéaire avec la charge. Il convient cependant de noter que dans le cas de la zéolithe ZSM-5(26,5) la droite ne passe pas par l'origine. Ce décalage semble être dû à une variation de la courbure du spectre de la zéolithe dans le domaine d'intégration considéré.

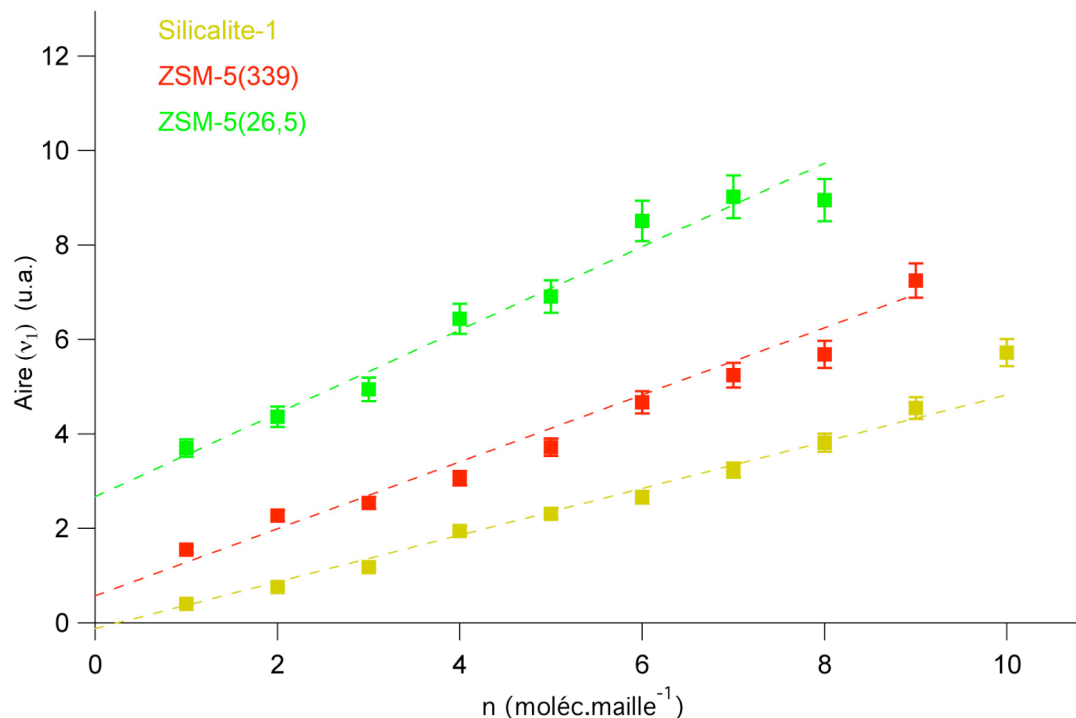


Figure 8.36 : Evolution de l'aire de la bande ν_1 (ν_{CH}) du trichloroéthylène en fonction du remplissage dans le cas des zéolithes ZSM-5 de rapport Si/Al 26,5 et 339 et sur la silicalite-1.

8.4.2 Evolution de la bande ν_2 (ν_{CC})

L'évolution de l'allure de la bande ν_2 du trichloroéthylène adsorbé sur les diverses zéolithes de topologie MFI est présentée sur les figures 8.17 et 8.37. Le fait de changer d'adsorbant ne modifie pas l'allure générale de cette bande. Il en est de même quant à la variation de la position de cette bande avec la charge (Figure 8.38). Par rapport à la bande ν_2 du gaz, la bande de la phase adsorbée est déplacé vers des valeurs plus petites du nombre d'onde, comprises entre -4 et -6 cm^{-1} . Tout comme pour le mode ν_1 , l'aire des bandes est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées (Figure 8.39).

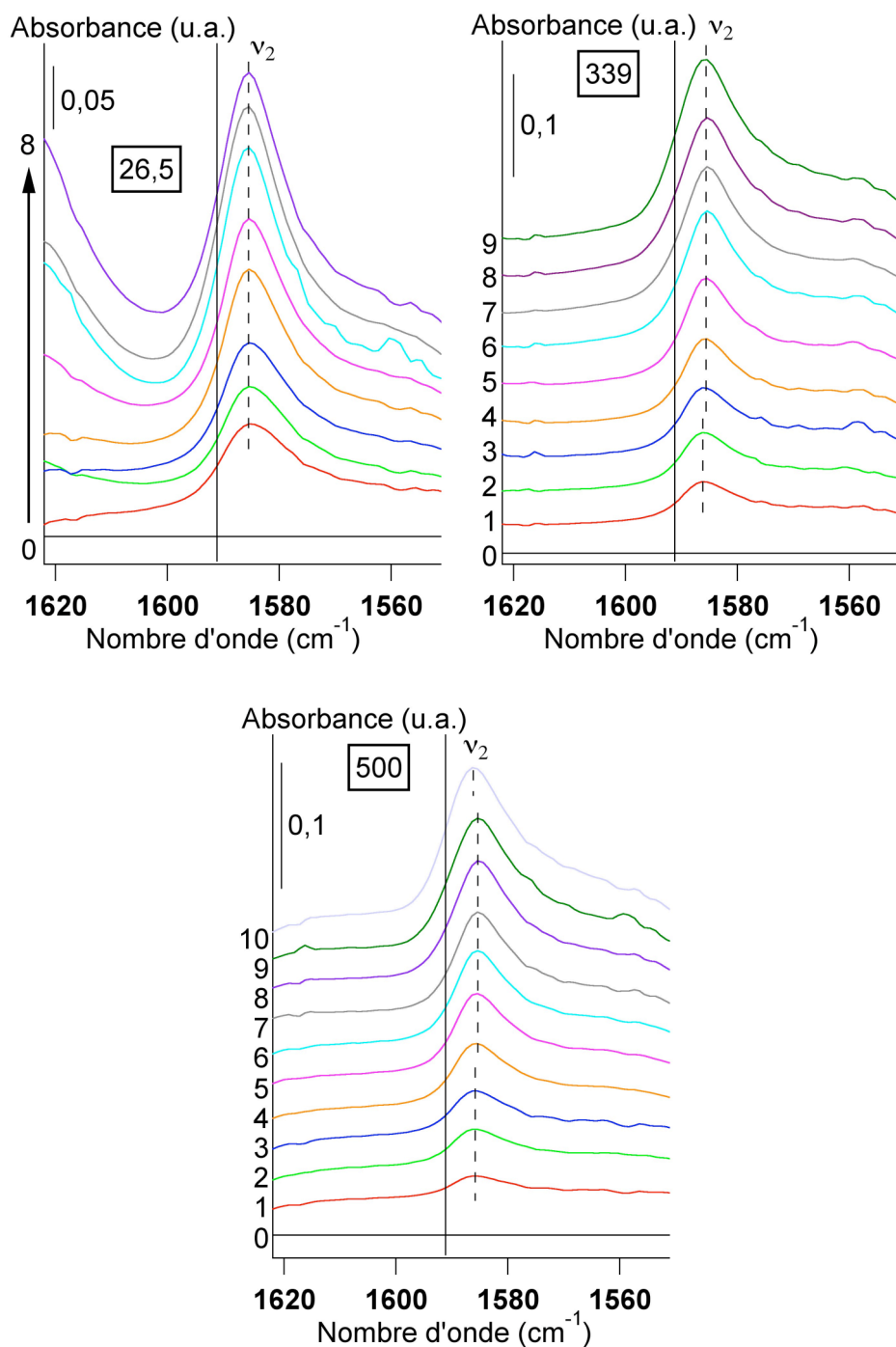


Figure 8.37 : Evolution de la bande ν_2 (ν_{CC}) du trichloroéthylène adsorbé sur les zéolithes ZSM-5(26,5), ZSM-5(339) et ZSM-5(500) en fonction du remplissage à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe (— : position de la phase gazeuse, -- : position de la phase adsorbée).

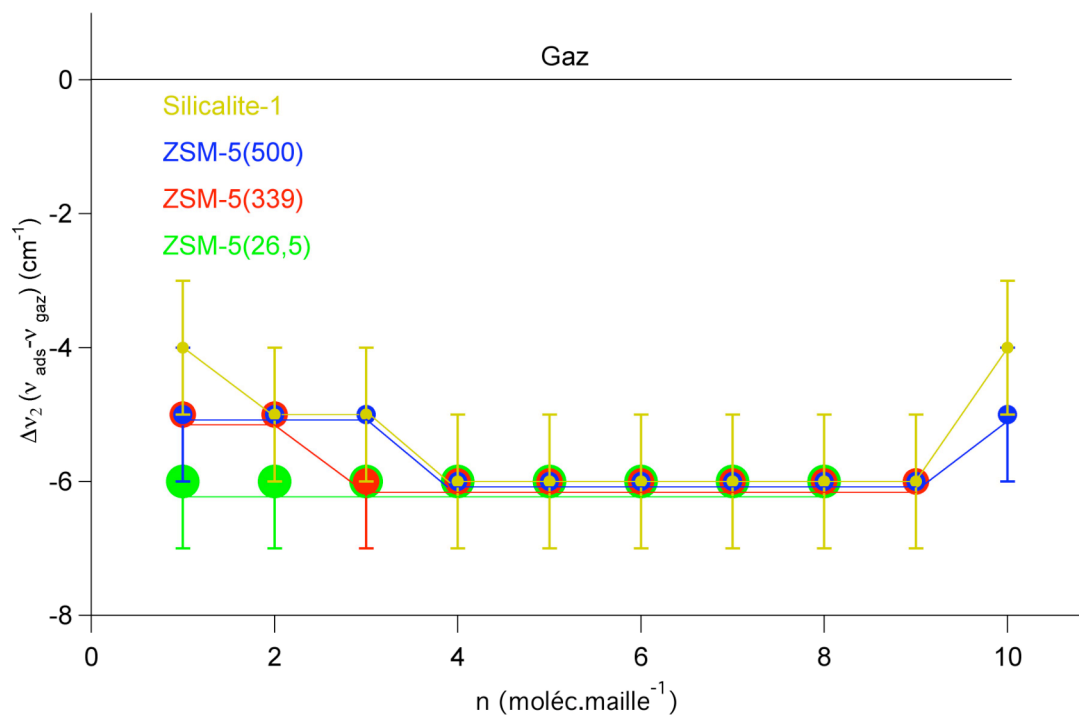


Figure 8.38 : Evolution de la position de la bande $\nu_2 (\nu_{CC})$ en fonction du remplissage dans le cas des zéolithes ZSM-5(26,5), ZSM-5(339) et sur la silicalite-1.

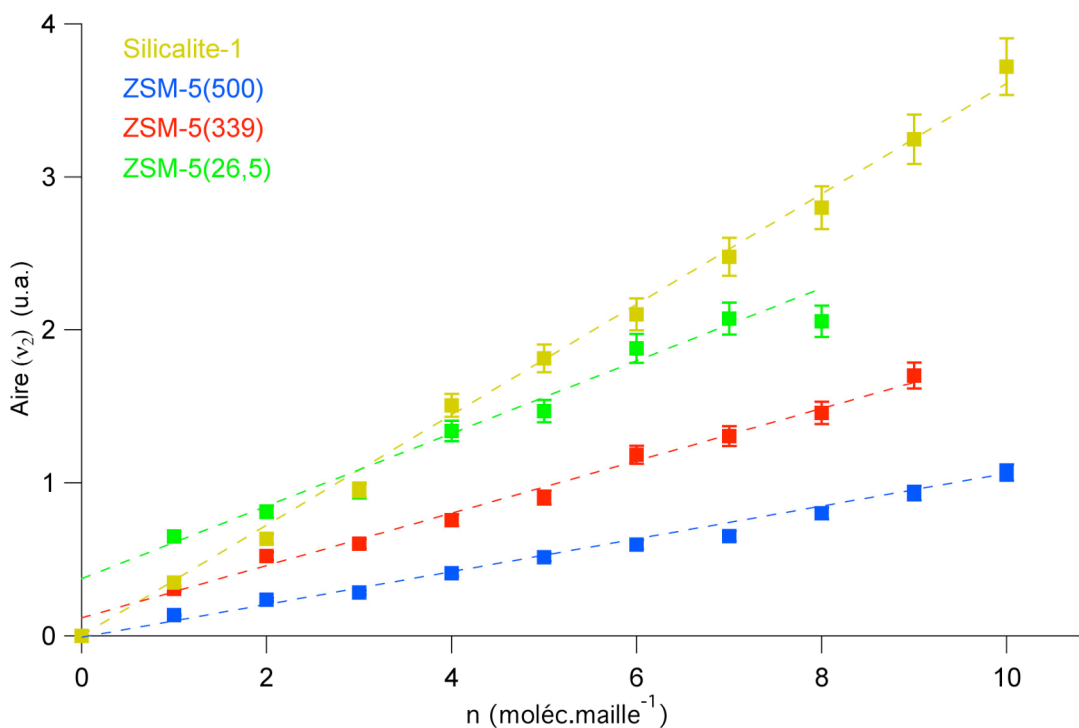


Figure 8.39 : Evolution de l'aire de la bande $\nu_2 (\nu_{CC})$ en fonction du remplissage dans le cas des zéolithes ZSM-5(26,5), ZSM-5(339), ZSM-5(500) et sur la silicalite-1.

8.4.3 Evolution de la bande ν_4 (ν_{CCl})

La bande ν_4 (ν_{CCl}) du trichloroéthylène adsorbé sur les différentes zéolithes est représentée sur les figures 8.17 et 8.40. Elle se présente sous la forme d'une bande simple tout au long du processus d'adsorption.

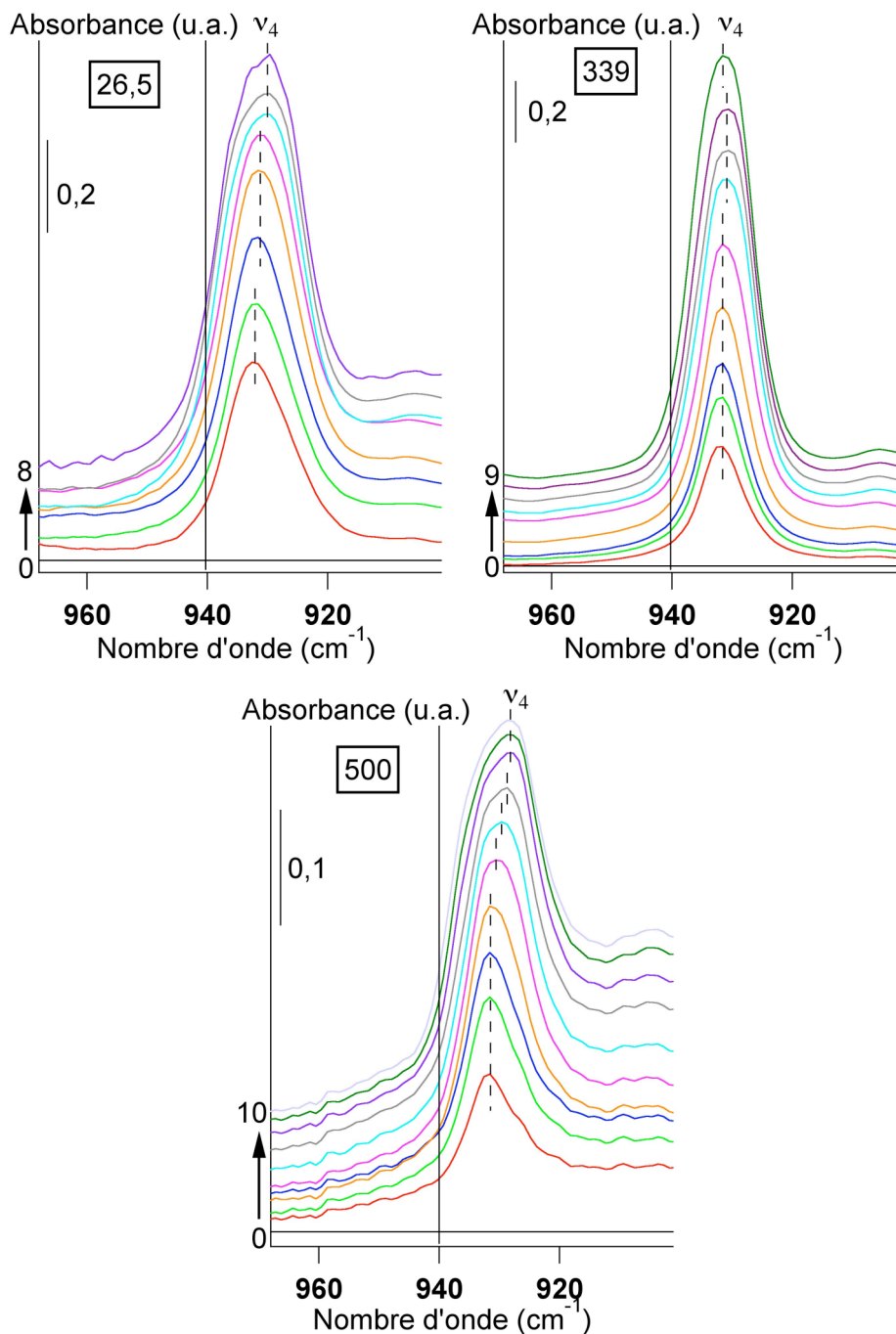


Figure 8.40 : Evolution de la bande ν_4 (ν_{CCl}) du trichloroéthylène adsorbé sur les zéolithes ZSM-5(26,5), ZSM-5(339) et ZSM-5(500) en fonction du remplissage à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe. Le passage d'une courbe à l'autre se fait par un incrément d'une

moléc.maille⁻¹ (— : position des bandes de la phase gazeuse, -- : position des bandes de la phase adsorbée).

Néanmoins, la bande ν_4 présente une largeur à mi-hauteur plus grande dans le cas où l'adsorbant est la zéolithe ZSM-5(26,5). Les courbes de variation du déplacement de cette bande en fonction du remplissage présentent en revanche la même allure (Figure 8.41). Dès l'adsorption de la première molécule, la bande ν_4 (ν_{CCl}) subit un déplacement de l'ordre de 8 cm⁻¹ vers les plus petites valeurs du nombre d'onde et ceci jusqu'à un remplissage de l'ordre de 4 moléc.maille⁻¹. Il s'ensuit ensuite un déplacement plus ou moins marqué vers les bas nombres d'onde pouvant aller jusqu'à 12 cm⁻¹. Aucune évolution systématique de ce déplacement n'est observée en fonction du rapport Si/Al.

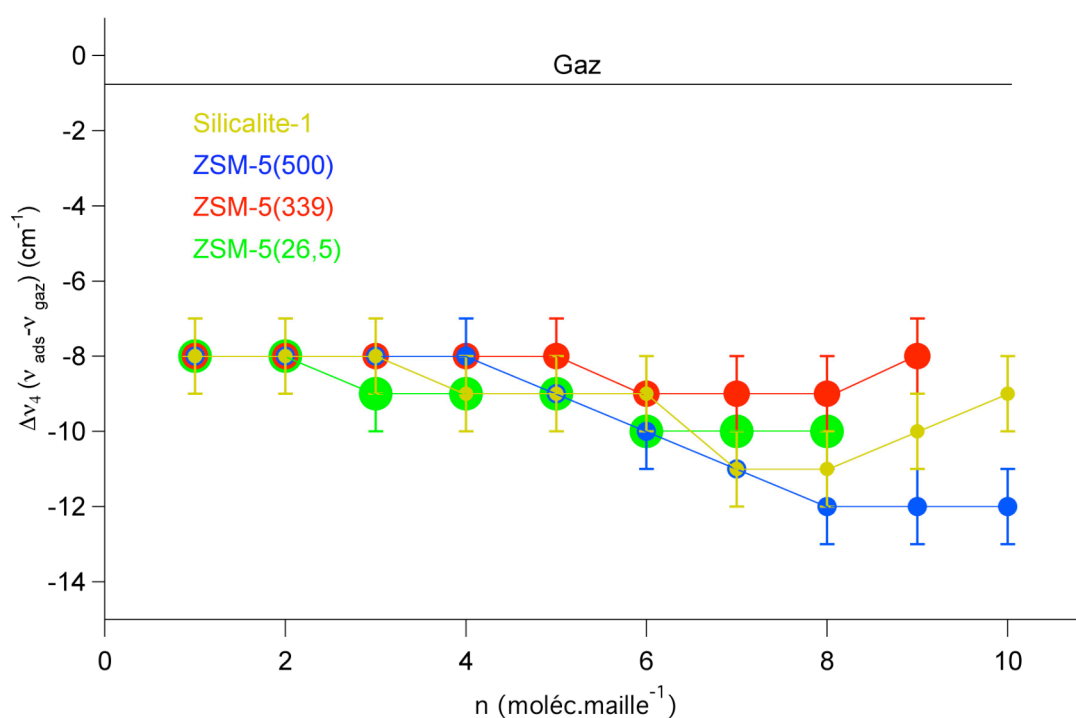


Figure 8.41 : Evolution de la position de la bande ν_4 (ν_{CCl}) du trichloroéthylène en fonction du remplissage dans le cas des zéolithes ZSM-5(26,5), ZSM-5(339), ZSM-5(500) et sur la silicalite-1.

L'évolution de l'aire de la bande ν_4 (ν_{CCl}) de la phase adsorbée est proportionnelle au remplissage pour toutes les zéolithes étudiées comme le montre la figure 8.42.

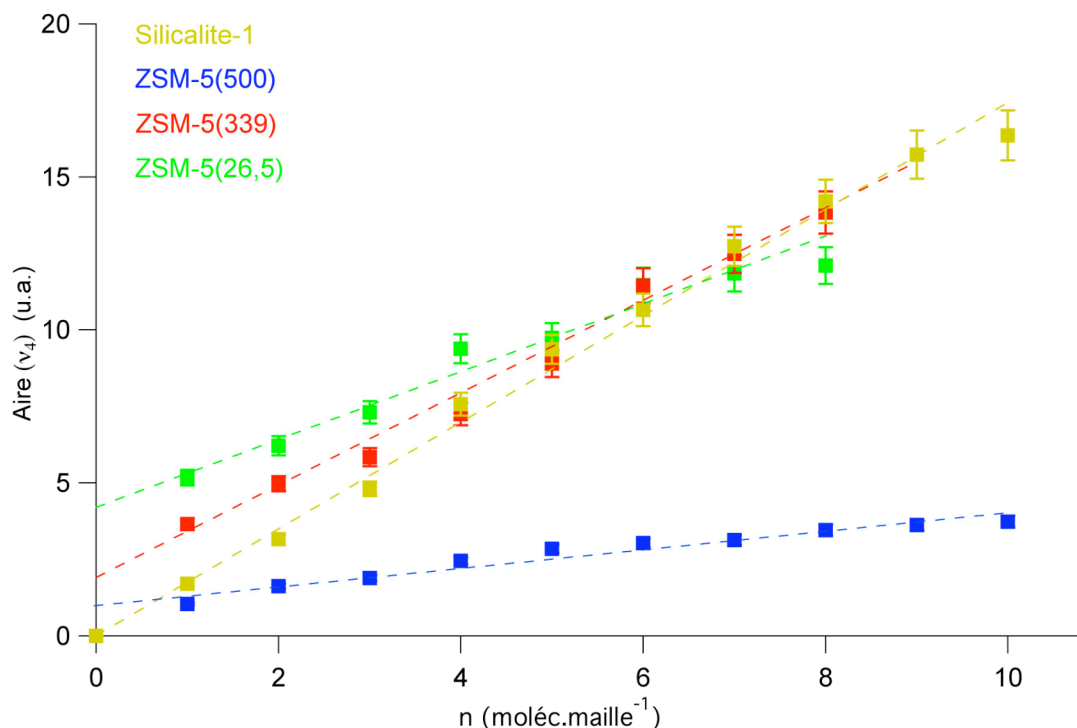


Figure 8.42 : Evolution de l'aire de la bande ν_4 (ν_{CCl}) en fonction du remplissage dans le cas des zéolithes ZSM-5(26,5), ZSM-5(339), ZSM-5(500) et sur la silicalite-1.

8.4.4 Evolution de la bande ν_5 (ν_{CCl})

La bande ν_5 du trichloroéthylène adsorbé sur les différentes zéolithes est représentée sur les figures 8.17 et 8.43. Elle présente la même allure quel que soit le rapport Si/Al de la zéolithe, et ceci dans un large domaine de remplissage des micropores. En revanche, les courbes de variation de la position de la bande ν_5 manifestent un comportement distinct au-delà de 3 moléc.maille⁻¹ selon que la zéolithe soit totalement silicique ou présente un rapport Si/Al égal à 26,5 (Figure 8.44). En effet, après avoir subi un déplacement de l'ordre de -7 cm^{-1} au cours de l'adsorption des trois premières molécules, cette bande continue à se déplacer de façon plus ou moins continue (de -1 à -3 cm^{-1}) vers les bas nombres d'onde dans le cas des zéolithes les plus siliciques. En revanche, cette bande subit un déplacement vers les hauts nombres d'onde dans le cas de l'adsorption sur la zéolithe ZSM-5(26,5) ($+2 \text{ cm}^{-1}$). Ce comportement indique une forte interaction entre les cations compensateurs de charges et l'atome de chlore situé en cis par rapport à l'atome d'hydrogène. En ce qui concerne l'aire de la phase de adsorbée, elle est encore une fois proportionnelle au remplissage (Figure 8.45).

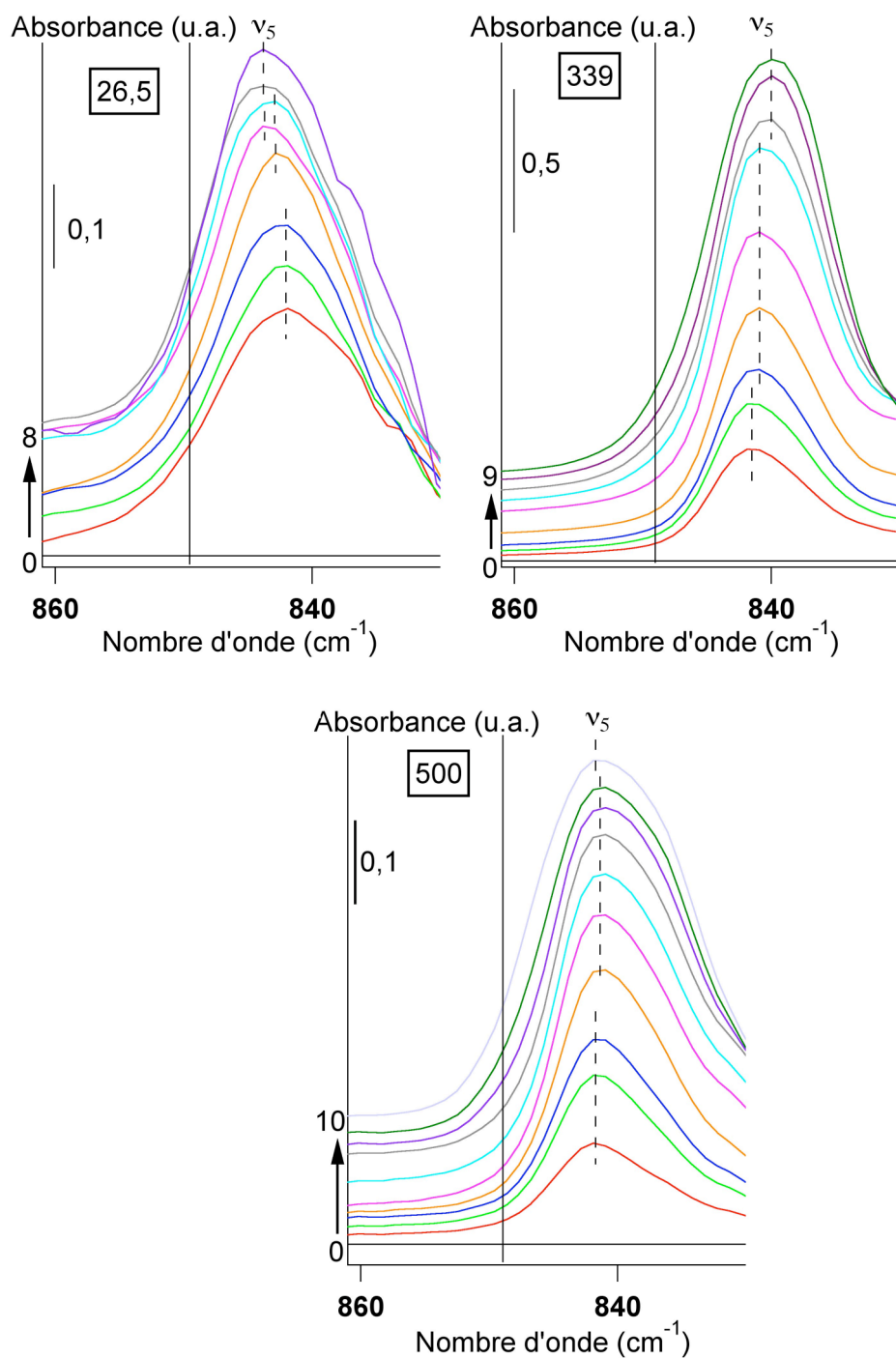


Figure 8.43 : Evolution de la bande ν_5 (ν_{CCl}) du trichloroéthylène adsorbé sur les zéolithes ZSM-5(26,5), ZSM-5(339) et ZSM-5(500) en fonction du remplissage à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe. Le passage d'une courbe à l'autre se fait par un incrément d'une moléc.maille⁻¹ (— : position de la phase gazeuse, -- : position de la phase adsorbée).

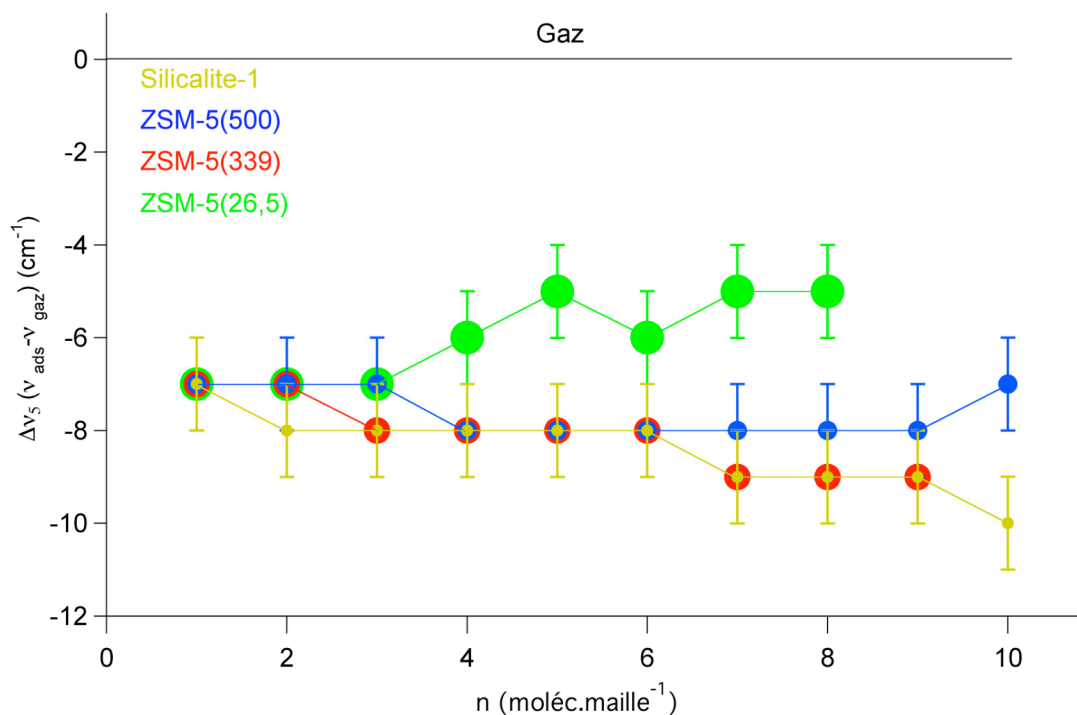


Figure 8.44 : Evolution de la position de la bande ν_5 (ν_{CCl}) du trichloroéthylène en fonction du remplissage dans le cas des zéolithes ZSM-5(26,5), ZSM-5(339), ZSM-5(500) et sur la silicalite-1.

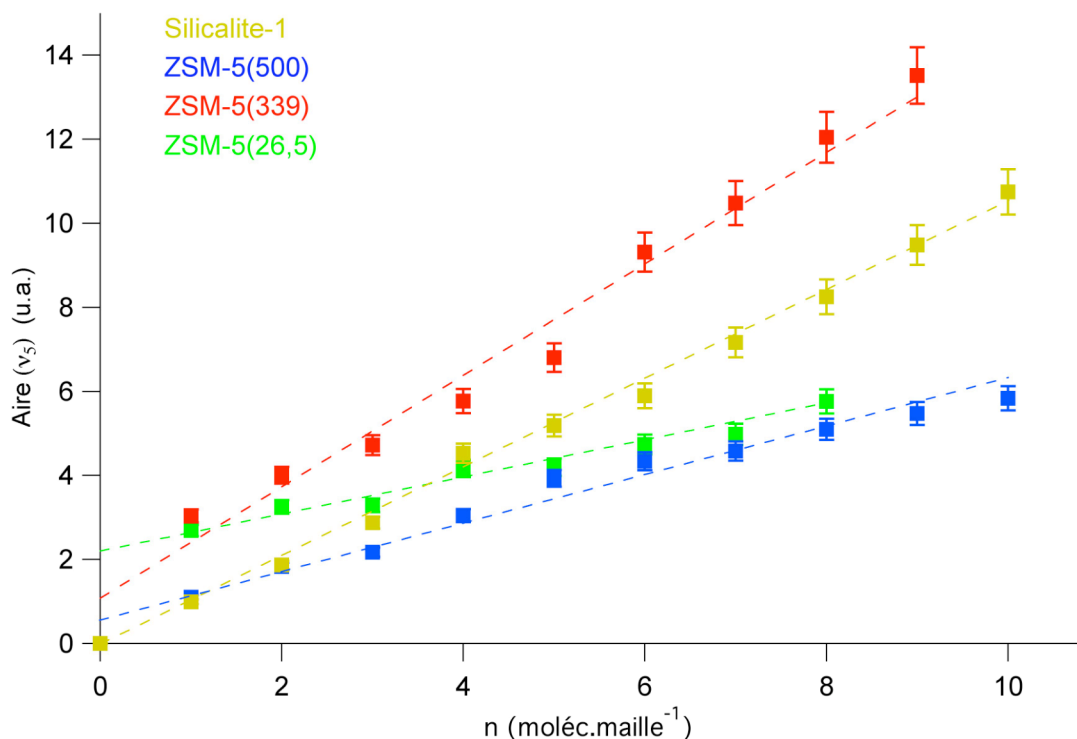


Figure 8.45 : Evolution de l'aire de la bande ν_5 (ν_{CCl}) du trichloroéthylène en fonction du remplissage dans le cas des zéolithes ZSM-5(26,5), ZSM-5(339), ZSM-5(500) et sur la silicalite-1.

8.4.5 Evolution du spectre des zéolithes

Les figures 8.18 et 8.46 présentent les bandes de combinaison pour les zéolithes ZSM-5(26,5), ZSM-5(339), ZSM-5(500) et pour la silicalite-1.

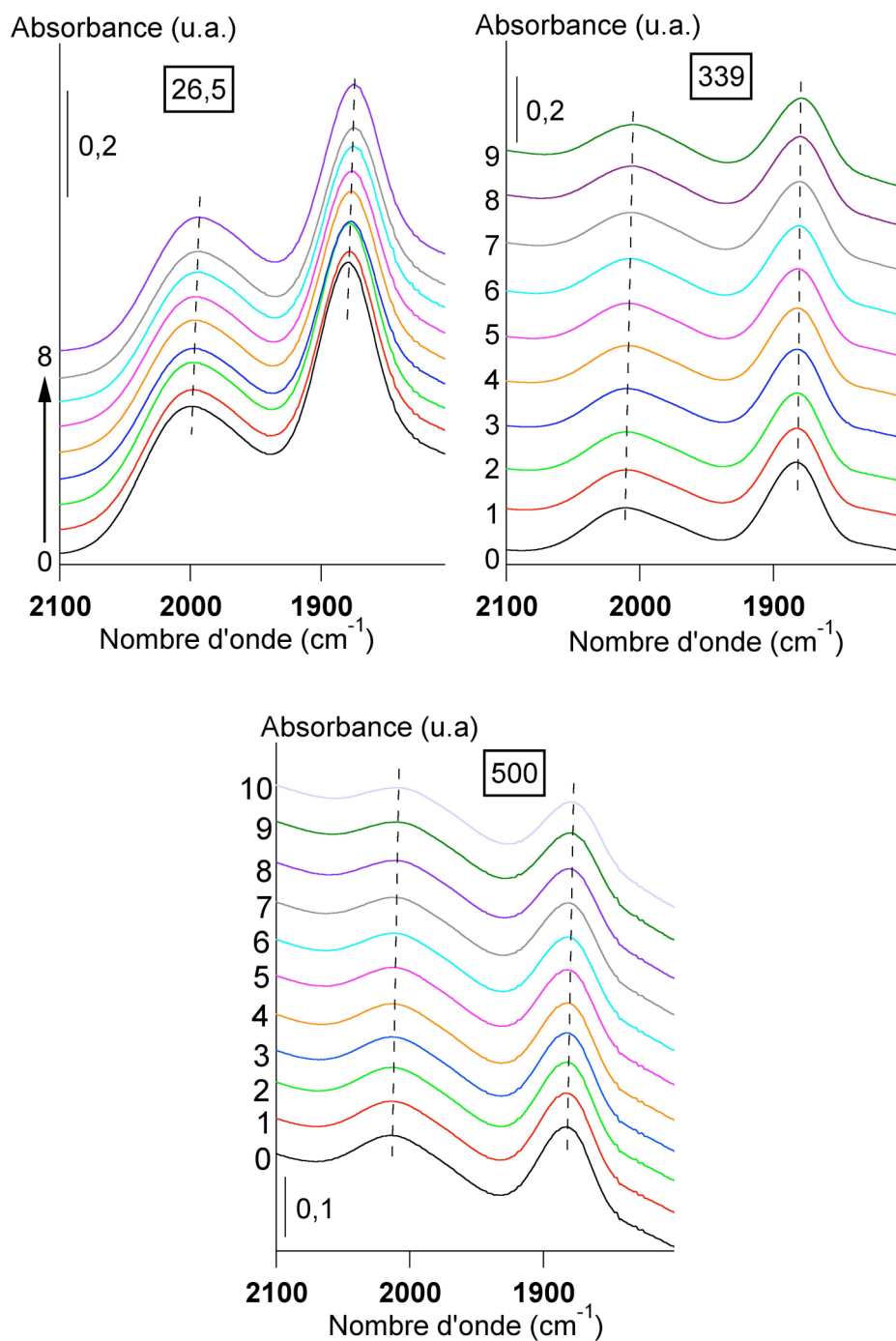


Figure 8.46 : Evolution des bandes dites de combinaison des zéolithes ZSM-5(26,5), ZSM-5(339) et ZSM-5(500) lors de l'adsorption du trichloroéthylène à 298 K. Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.

L'allure de ces bandes n'est pas modifiée avec la charge. Les bandes subissent néanmoins un déplacement continu en fonction de la charge. Les déplacements les plus importants sont observés pour la zéolithe ZSM-5(339) au remplissage de 9 moléc.maille⁻¹, ils sont de l'ordre de -6 cm⁻¹ pour la bande située, sous vide, à 2011 cm⁻¹. Les modifications spectroscopiques subies par la zéolithe avec la charge, dans le domaine des bas nombres d'onde, en fonction de la nature de la zéolithe sont représentées sur les figures 8.21 et 8.47, 8.48 et 8.49.a. Les spectres des zéolithes ZSM-5(339) et ZSM-5(500) présentent une allure comparable à celle de la silicalite-1. Ils mettent en évidence trois domaines de remplissage distincts à l'interface desquels le matériau subit des modifications. Dans le premier domaine, compris entre 0 et 4 moléc.maille⁻¹, les spectres présentent la même allure. L'adsorption de la cinquième molécule induit une modification du spectre de la zéolithe qui se manifeste par l'apparition ou la disparition de bandes. L'adsorption de molécules supplémentaires n'altère pas l'allure générale des spectres, même si les bandes de vibration subissent des déplacements de quelques cm⁻¹ vers les bas nombres d'onde à mesure qu'augmente la charge. A remplissage élevé (> 7 moléc.maille⁻¹) une bande supplémentaire située aux environs de 630 cm⁻¹ apparaît. Le cas de la zéolithe ZSM-5(26,5) se démarque des autres zéolithes dans la mesure où les spectres évoluent peu avec la charge dans le domaine de nombre d'onde compris entre 605 et 760 cm⁻¹. Le domaine 600-580 cm⁻¹ n'a pu être exploité par suite de l'absorption totale du faisceau infrarouge par la zéolithe. Cependant, il est à noter que le spectre de la ZSM-5(26,5) sous vide peut être rapproché en terme d'allure aux spectres des autres zéolithes aux remplissages supérieurs à 4 moléc.maille⁻¹. L'évolution des bandes de vibration des groupements hydroxyles de la zéolithe ZSM-5(26,5) est présentée sur la figure 8.49.b. A remplissage nul, le spectre présente trois bandes situées à 3714, 3677 et 3611 cm⁻¹ qui sont respectivement attribuées aux vibrations de groupements silanols isolés et/ou terminaux, de groupements Al-OH et de groupements silanols pontés. Les modifications les plus marquées concernent, d'une part, la bande située à 3714 cm⁻¹, représentative des groupements hydroxyles isolés et/ou terminaux, qui voit son intensité diminuer avec la charge, et, d'autre part l'apparition au cours du remplissage d'une bande située à 3420 cm⁻¹. L'évolution de ces deux bandes, laisse supposer de fortes interactions entre la molécule de trichloroéthylène et les silanols isolés. De même, la molécule de trichloroéthylène interagit également avec les groupements Al-OH puisque cette bande se déplace continûment avec la charge, atteignant un déplacement maximum de - 23 cm⁻¹ au remplissage de 8 moléc.maille⁻¹. En revanche, la bande située à 3611 cm⁻¹ ne subit quasiment aucune modification au cours de l'adsorption du trichloroéthylène.

Chapitre 8 : Etude par spectroscopie infrarouge de l'interaction de diverses molécules sur une série de zéolithes de topologie MFI

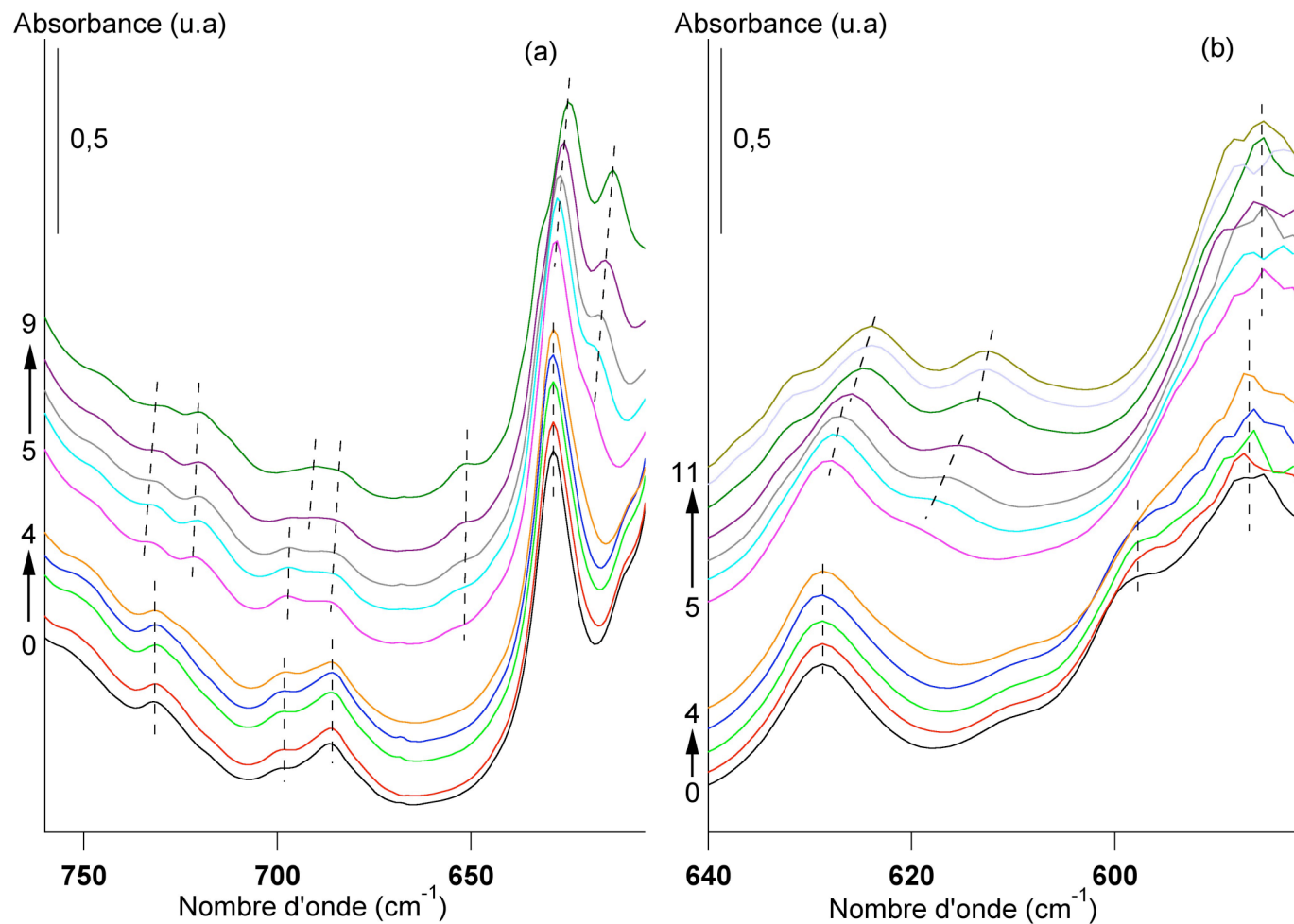


Figure 8.47 : Evolution de la forme et de la position des bandes de vibration de la zéolithe dans les domaines de nombre d'onde (a) 605-760 cm^{-1} et (b) 580-640 cm^{-1} au cours de l'adsorption du trichloroéthylène sur la zéolithe ZSM-5(339). Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe. Le passage d'une courbe à l'autre se fait par un incrément d'une moléc.maille⁻¹.

Chapitre 8 : Etude par spectroscopie infrarouge de l'interaction de diverses molécules sur une série de zéolithes de topologie MFI

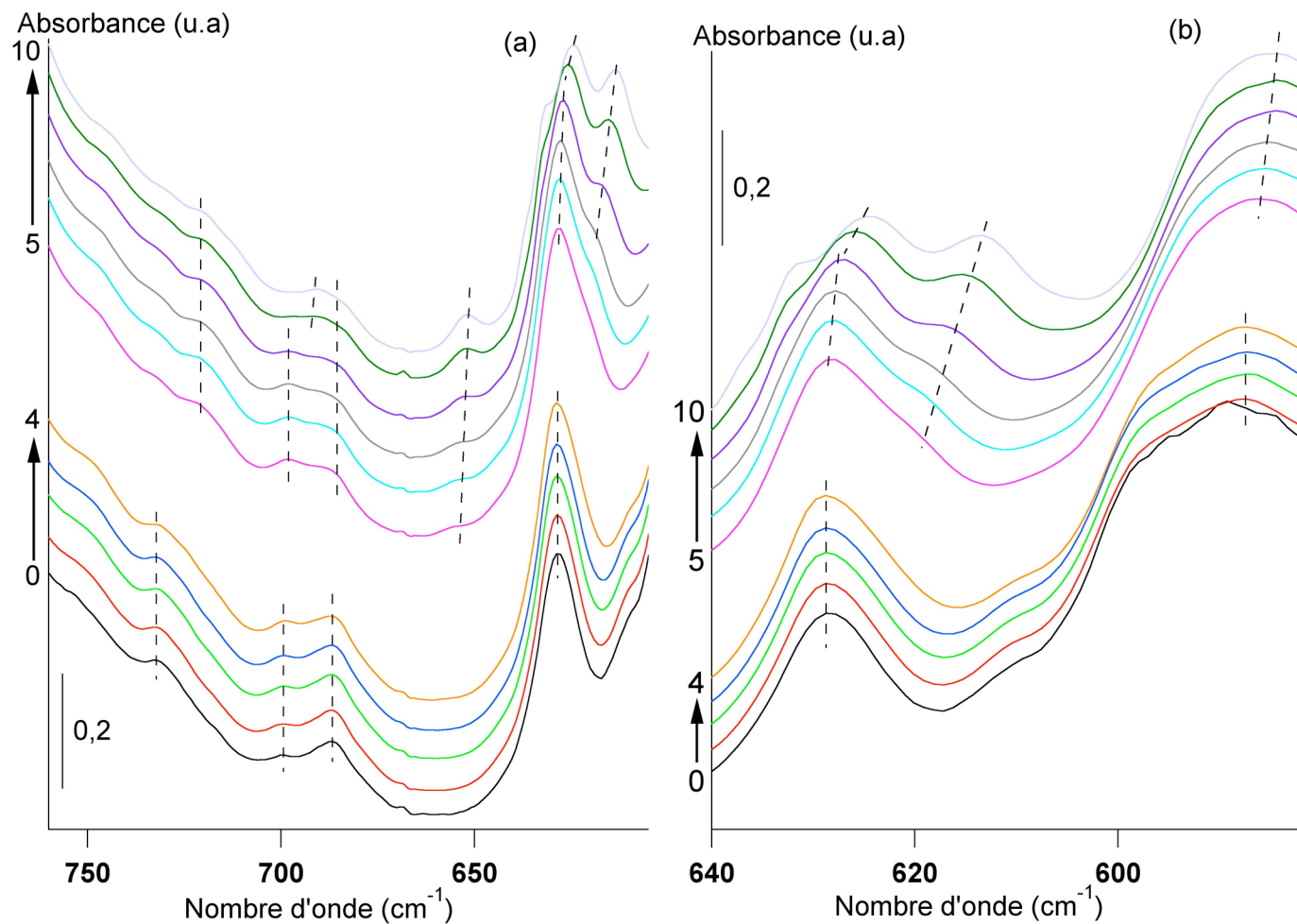


Figure 8.48 : Evolution de la forme et de la position des bandes de vibration de la zéolithe dans les domaines de nombre d'onde (a) 605-760 cm^{-1} et (b) 580-640 cm^{-1} lors de l'adsorption du trichloroéthylène sur la zéolithe ZSM-5(500). Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe. Le passage d'une courbe à l'autre se fait par un incrément d'une moléc.maille⁻¹.

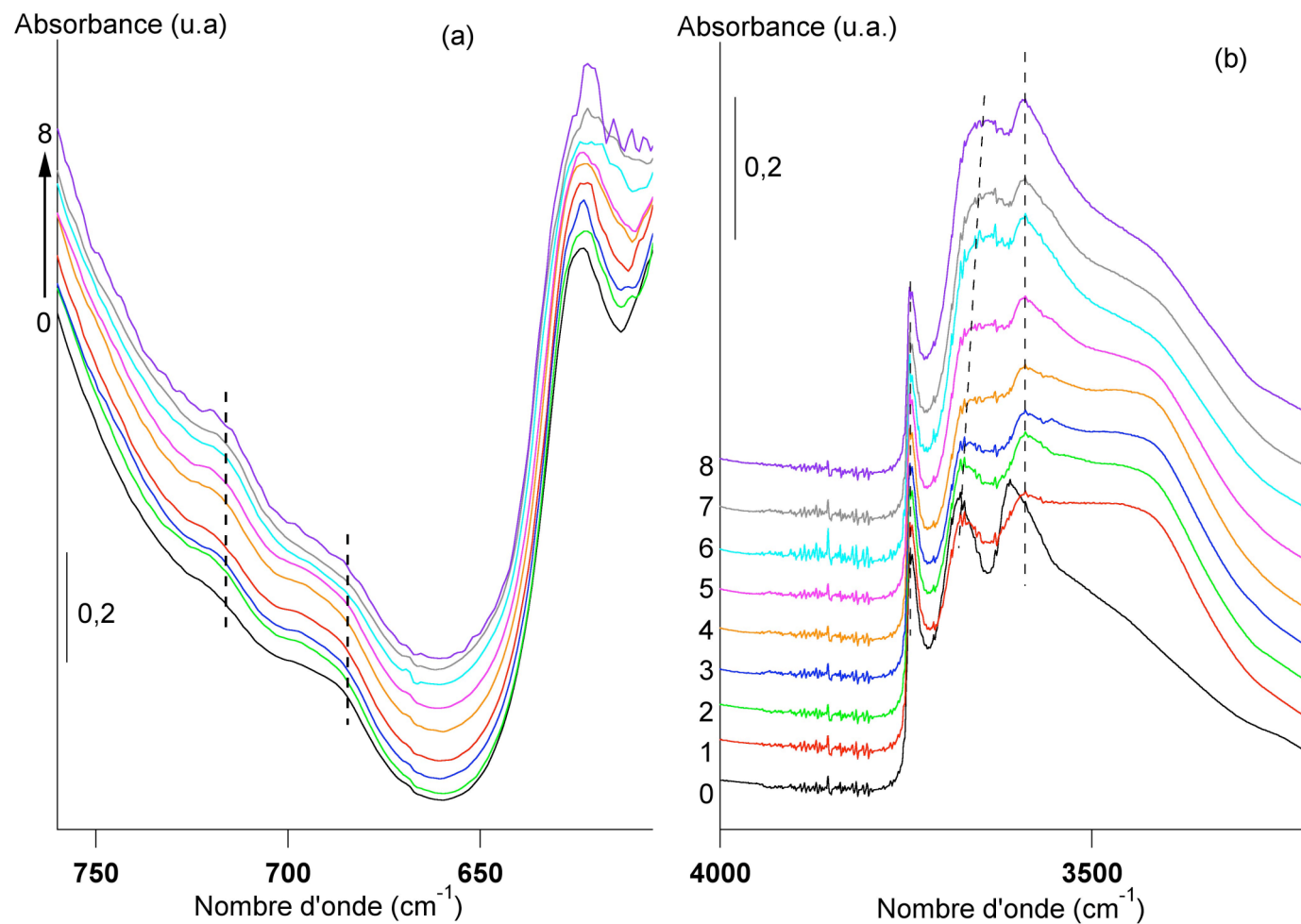


Figure 8.49 : Evolution de la forme et de la position (a) des bandes de vibration de la zéolithe dans le domaine 605-760 cm⁻¹ et (b) des groupements hydroxyyles lors de l'adsorption du trichloroéthylène sur la zéolithe ZSM-5(26,5). Les chiffres reportés sur les échelles d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe. Le passage d'une courbe à l'autre se fait par un incrément d'une moléc.maille⁻¹.

8.5 Bandes additionnelles induites par le couple adsorbant/adsorbat

Un des résultats majeurs qui avait été obtenu au cours des thèses de doctorat de Bernardet [2] et de Maure [1] concernait l'apparition d'une bande située à 1715 cm^{-1} lors de l'adsorption de l'éthylène, du trichloroéthylène, du tétrachloroéthylène, du p-xylène et du dichlorométhane sur la zéolithe ZSM-5(500). Dans le cas du trichloroéthylène, cette bande se présentait sous la forme d'une bande multiple dont l'aire était proportionnelle au remplissage. Cette bande a de nouveau été observée lors de l'adsorption du trichloroéthylène sur cette même zéolithe (Figure 8.50). Cependant, dans ce travail, elle apparaît sous la forme d'une bande simple et son aire n'est pas proportionnelle au remplissage. En effet, l'aire reste constante de 1 à 6 moléc.maille⁻¹ et de 7 à 9 moléc.maille⁻¹. Ainsi, il ne semble pas possible de corrélérer l'évolution de cette bande avec le mécanisme de remplissage de la zéolithe comme cela avait été proposé par Bernardet [2]. L'analyse des spectres des autres couples adsorbant/adsorbat considérés ne révèle aucune autre bande émergente. Ce dernier résultat laisse supposer que cette bande est caractéristique de l'adsorption d'une sonde sur la zéolithe ZSM-5(500).

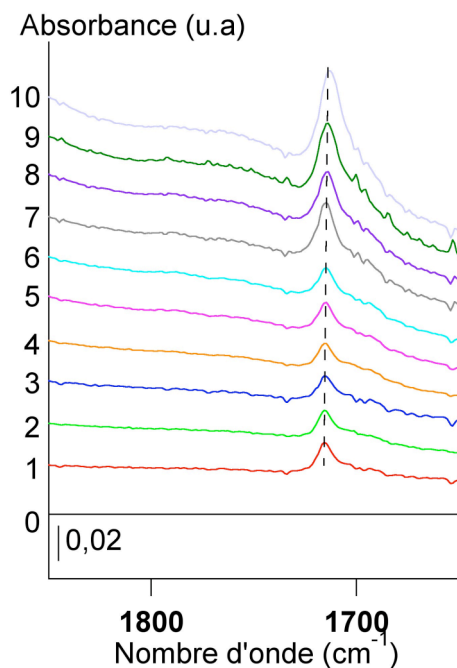


Figure 8.50 : Evolution d'une bande émergente lors de l'adsorption du trichloroéthylène sur une zéolithe ZSM-5(500). Les chiffres reportés sur l'échelle d'absorbance représentent le nombre de molécules adsorbées par maille de zéolithe.

1. S. Maure, "Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de solvants halogénés gazeux sur des zéolithes de type ZSM-5. Cas du tétrachloroéthène et du trichloroéthène.", Université de Bourgogne (2000).
2. V. Bernardet, "Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI", Université de Bourgogne (2005).
3. A. Decrette, "Etude par simulation numérique de la dynamique moléculaire de l'adsorption de l'éthylène et du n-butane dans la silicalite-1. Modélisation des spectres d'absorption infrarouge et de la cinétique d'adsorption", Université de Bourgogne (2004).
4. N. Zvereva-Loëte, A. Ballandras, G. Weber, M. Rotger, V. Boudon, et J.-M. Simon, "Experimental IR study and ab initio modelling of ethylene adsorption in a MFI-type host zeolite", *Mol. Phys.* **107**, 2081-2093 (2009).
5. D. Dumont et D. Bougeard, "Molecular-dynamical calculations of the vibrational spectra of hydrocarbons adsorbed in silicalite", *Spectrochim. Acta A* **51**, 1671-1682 (1995).
6. V. Francois, "Caractérisation physico-chimique des solides poreux modèles de type zéolithe MFI et silice mésoporeuse MCM-41. Approche thermodynamique et structurale du processus d'adsorption vis-à-vis des chlorures éthyléniques", Université de Bourgogne (2001).
7. O. Bertrand, G. Weber, S. Maure, V. Bernardet, J. P. Bellat, et C. Paulin, "Spectroscopic signatures of VOC physisorption on microporous solids. Application for trichloroethylene and tetrachloroethylene adsorption on MFI zeolites", *J. Phys. Chem. B* **109**, 13312-13321 (2005).
8. B. F. Mentzen et F. Lefebvre, "Evolution of host/guest interactions during adsorption of tetrachlorethylene (TCET) by silicalite (MFI): A study by X-ray powder diffraction, NMR and molecular mechanics", *Mater. Res. Bull.* **37**, 957-970 (2002).
9. B. Mentzen et F. Lefebvre, "Structural study of the silicalite (MFI)/tetrachlorethylene (TCET) host-guest system by X-ray powder diffraction and Si-29 NMR. Locations of the TCET molecules at low and high pore-fillings", *CR. Acad. Sci. II C* **3**, 843-847 (2000).
10. N. Floquet, J. P. Coulomb, G. Weber, O. Bertrand, et J. P. Bellat, "Structural signatures of type IV isotherm steps: Sorption of trichloroethene, tetrachloroethene, and benzene in silicalite-I", *J. Phys. Chem. B* **107**, 685-693 (2003).
11. B. F. Mentzen et P. Gelin, "The silicalite/p-xylene system: Part I -- Flexibility of the MFI framework and sorption mechanism observed during p-xylene pore-filling by X-ray powder diffraction at room temperature", *Mater. Res. Bull.* **30**, 373-380 (1995).

Synthèse finale

Ce mémoire traite de l'apport expérimental de la spectroscopie infrarouge à la compréhension des processus d'adsorption mis en jeu au cours de l'interaction d'un gaz pur avec un matériau nanoporeux. Le travail concerne plus particulièrement une étude fondamentale de l'adsorption de l'éthylène, du trichloroéthylène, du tétrachloroéthylène, de l'hexafluorure de soufre et du p-xylène sur des zéolithes MFI, en particulier la silicalite-1.

Le premier objectif de ce travail de thèse était tout d'abord la mise au point d'une nouvelle cellule optique et de l'ensemble du dispositif expérimental qui lui est rattaché, puis, de la méthode d'analyse, afin d'acquérir des données d'absorption infrarouges fiables tout en améliorant les performances du prototype réalisé dans les années antérieures. Rappelons ici que le cahier des charges était le suivant :

- minimiser la longueur du trajet optique dans la cellule afin de suivre le processus d'adsorption dans un domaine de remplissage de la zéolithe le plus large possible, en particulier dans le domaine des remplissages élevés,
- assurer une meilleure étanchéité du dispositif expérimental afin de pouvoir explorer le domaine des basses pressions, donc des bas remplissages de la zéolithe,
- s'affranchir au mieux dans la conception du dispositif de l'utilisation de tous matériaux susceptibles de générer sous vide une tension de vapeur, et, par conséquent, de devenir une source de pollution pour l'adsorbant, qui lui-même présente une affinité d'adsorption forte pour les composés organiques volatiles,
- positionner le porte-échantillon de façon fiable et reproductible afin d'analyser toujours la même quantité de matière,
- optimiser la qualité des spectres.

Ce cahier des charges a été honoré (i) en réduisant de manière significative le trajet optique du faisceau infrarouge dans la cellule, qui passe de 16 à 1 cm, (ii) en remplaçant l'ensemble des joints viton par des joints métalliques, (iii) en disposant des joints en indium aux niveaux des fenêtres en KBr et enfin (iv) en utilisant une nouvelle canne de transfert.

Les performances de cette cellule ont ensuite été testées vis-à-vis de l'adsorption de l'éthylène, du trichloroéthylène, du tétrachloroéthylène, de l'hexafluorure de soufre et du p-xylène sur la silicalite-1. Ces espèces adsorbables ont été choisies, entre autres, pour la diversité de leur taille et de leur symétrie, deux critères qui apparaissaient comme déterminants dans le processus d'adsorption au regard des travaux antérieurs réalisés depuis

une quinzaine d'années au Laboratoire [1-3]. Le fait d'étudier à nouveau dans ce travail l'interaction de l'éthylène et de deux de ses dérivés chlorés sur une zéolithe MFI, présentait l'intérêt de pouvoir comparer les signatures spectroscopiques obtenues avec le prototype et avec la nouvelle cellule et d'explorer des domaines de remplissages plus étendus.

L'objectif était de savoir s'il existait des signatures spécifiques de la phase adsorbée et/ou de la zéolithe pour chacun des couples adsorbant/adsorbat considérés. L'adsorption du trichloroéthylène a par la suite été étudiée sur une série de zéolithe de topologie MFI afin de savoir dans quelle(s) mesure(s) la valeur de rapport Si/Al pouvait modifier les réponses spectroscopiques. Au préalable, des études par thermogravimétrie ont été effectuées afin de déterminer pour chaque pression d'équilibre imposée dans l'enceinte réactionnelle la quantité de matière adsorbée équivalente. Conformément à ce qui a été observé avec d'autres zéolithes MFI de grand rapport Si/Al, les isothermes d'adsorption/désorption de l'éthylène et du trichloroéthylène sur la silicalite-1 sont de type I et réversibles. Il en est de même quant à l'allure des isothermes d'adsorption du tétrachloroéthylène et du p-xylène qui présentent une sous-marche à basse pression avec une boucle d'hystérésis à branches étroites, plus ou moins parallèle. Dans le cas de l'adsorption de l'hexafluorure de soufre, molécule de structure rigide et de symétrie élevée qui présente un diamètre de l'ordre de grandeur de l'ouverture des pores, l'isotherme est de type I. Ce résultat montre, contrairement à l'hypothèse suggérée dans les travaux de Bernardet [1], que la symétrie et le diamètre de la molécule par rapport à l'ouverture des pores ne sont pas des critères déterminants pour expliquer l'origine de la sous-marche à 4 moléc.maille⁻¹. Les isothermes d'adsorption montrent que les quantités maximales de matière adsorbée par la silicalite-1 sont de l'ordre de 12 moléc.maille⁻¹ pour l'éthylène, 11 moléc.maille⁻¹ pour l'hexafluorure de soufre, 10 moléc.maille⁻¹ pour le trichloroéthylène et 8 moléc.maille⁻¹ pour le tétrachloroéthylène et le p-xylène. Dans le cas de l'adsorption de l'éthylène sur la silicalite-1, la courbe de variation d'enthalpie isostérique ne manifeste aucune discontinuité au cours du remplissage des micropores, ce qui témoigne d'une adsorption homogène du point de vue énergétique, avec des interactions négligeables entre les molécules adsorbées. Un tel résultat n'est pas surprenant dans la mesure où l'éthylène est une sonde non polaire et de diamètre inférieur à l'ouverture des pores.

L'un des apports majeurs de ce travail est de pouvoir suivre, pour la première fois, semble-t-il, par spectroscopie infrarouge, l'évolution des bandes de structure de la zéolithe au cours du processus d'adsorption, et par suite, de pouvoir corréler certaines modifications à des changements de structure et/ou de symétrie de l'adsorbant mis en évidence, par ailleurs, par d'autres techniques. Ainsi dans le cas de l'adsorption de l'éthylène, molécule non polaire de diamètre inférieur à l'ouverture des canaux de la silicalite-1, les bandes de structure de la zéolithe localisées dans le domaine de nombre d'onde compris entre 580 et 760 cm⁻¹,

conservent la même allure tout au long du processus d'adsorption. L'accumulation des molécules dans les micropores induit uniquement un déplacement continu de ces bandes avec la charge, déplacement qui n'excède pas 6 cm^{-1} au remplissage maximum de la zéolithe. Un comportement différent est observé dans le cas de l'adsorption de l'hexafluorure de soufre, molécule non polaire de taille équivalente à l'ouverture des pores. Il se manifeste, d'une part, par une modification continue de l'intensité relative des bandes de vibration au cours du remplissage, et, d'autre part, par un déplacement plus marqué que dans le cas de l'adsorption de l'éthylène, les bandes de vibration pouvant être décalée de 10 cm^{-1} . Un troisième type de comportement est observé dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène, molécule polaire de diamètre équivalent à l'ouverture des pores. L'accumulation des molécules dans la microporosité du matériau n'induit au début du remplissage aucune modification de l'allure du spectre. En revanche, il se produit tout d'abord une modification très marquée, par « saut », du spectre entre 4 et 5 moléc.maille⁻¹ puis une autre, moins marquée, entre 7 et 8 moléc.maille⁻¹. Il est important de souligner que cette signature a été observée non seulement dans le cas de la silicalite-1 mais également dans le cas des zéolithes ZSM-5(339) et ZSM-5(500). Un quatrième type de comportement est observé dans les cas du tétrachloroéthylène et du p-xylène, molécules non polaires de diamètre équivalent à l'ouverture des pores, donnant une isotherme à sous-marche lors de leur adsorption sur la silicalite-1. En effet, dans ces cas-là, le spectre de la zéolithe subit deux modifications successives marquées, par saut, la première entre 2 et 3 moléc.maille⁻¹ et la seconde entre 6 et 7, voire 8 moléc.maille⁻¹ dans le cas du p-xylène.

De telles modifications des bandes de vibration de la zéolithe laissent supposer que l'adsorbant subit des modifications au cours du processus d'adsorption. Ces modifications peuvent résulter des changements de structure de la zéolithe qui sont susceptibles de se produire à des remplissages donnés au cours du processus d'adsorption. C'est ce qui a été observé en particulier dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène dans une zéolithe MFI où des changements de structure successifs de type MONO/ORTHO puis ORTHO/PARA ont été mis en évidence entre autres par des techniques de diffraction des rayons X [4-6] et des neutrons [7] et récemment par des simulations de type Monte Carlo [8]. Pour certains auteurs ces transitions sont localisées aux remplissages de 2 et 4 moléc.maille⁻¹ et pour d'autres aux remplissages de 4 et environ 7 moléc.maille⁻¹. Par référence à ces travaux le domaine d'existence de la première transition de type MONO/ORTHO peut-être défini entre 2 et 4 moléc.maille⁻¹ et la seconde de type ORTHO/PARA entre 4 et 7 moléc.maille⁻¹. C'est dans ces domaines qu'ont été observées les modifications spectrales les plus marquées de la zéolithe. Par conséquent, corréler ces modifications structurales dans le cas du tétrachloroéthylène à des changements de structure de l'adsorbant apparaît comme une

hypothèse cohérente, hypothèse qui peut-être généralisée au cas des autres molécules sondes étudiées.

De la même manière, dans les cas du p-xylène et du trichloroéthylène les spectres infrarouges font apparaître des modifications à des remplissages voisins de ceux mis en évidence par d'autres techniques expérimentales [7, 9].

Sur la base de ces considérations, dans le cas de l'adsorption de l'éthylène, l'absence de modification du spectre de la zéolithe tout au long du processus, laisse suggérer que l'accumulation des molécules n'induit pas de changement de structure de l'adsorbant. En revanche dans le cas de l'hexafluorure de soufre, les modifications de l'intensité relative des spectres de la zéolithe laissent supposer qu'un changement de structure est possible.

L'analyse minutieuse des bandes de structure de la zéolithe dans le domaine $675-705\text{ cm}^{-1}$ a mis en évidence le fait que l'intensité relative de ces bandes, les unes par rapport aux autres, pourrait également être caractéristique de la structure dans laquelle se situe la zéolithe (Figure 9.1 et 9.2). Trois comportements distincts ont été observés :

- à remplissage nul, pour les zéolithes ZSM-5(339), ZSM-5(500) et pour la silicalite-1, deux bandes sont présentes dans ce domaine. La bande située aux environs de 700 cm^{-1} est d'intensité plus faible que sa voisine (Figures 9.1 et 9.2). A ce remplissage, ces zéolithes sont de structure monoclinique.
- la première modification par «saut» dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène, du tétrachloroéthylène et du p-xylène sur la silicalite-1 s'accompagne d'une modification de l'intensité relative de ces bandes (Figures 9.1). Dans ce cas-ci, la bande située à 700 cm^{-1} , environ, est d'intensité légèrement supérieure à celle de sa voisine. En comparaison avec les résultats obtenus avec d'autres techniques expérimentales, la zéolithe présente à ces remplissages une structure ORTHO. De plus, l'allure de ces spectres est globalement la même que celle de la zéolithe ZSM-5(26,5) à remplissage nul (Figure 9.2), zéolithe qui dans ces conditions possède une structure ORTHO,
- pour les hauts remplissages dans le cas du p-xylène et du tétrachloroéthylène, lorsque la silicalite-1 est dans une structure PARA, le spectre présente trois composantes, celle située au milieu étant de plus grande intensité.

Au regard de ces remarques, il apparaît à nouveau probable que la silicalite-1 subisse un changement de structure de type MONO/ORTHO lors de l'adsorption de l'hexafluorure de soufre.

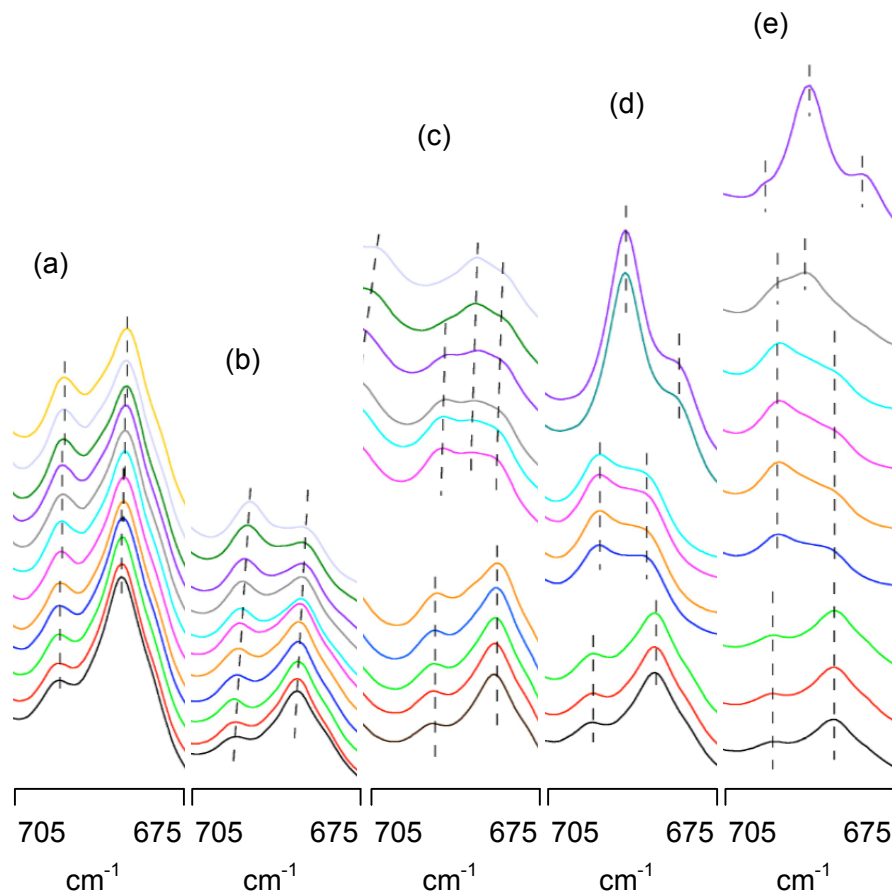


Figure 9.1 : Evolution du spectre des bandes de structure de la zéolithe dans le domaine $675\text{-}705\text{ cm}^{-1}$, au cours de l'adsorption (a) de l'éthylène, (b) de l'hexafluorure de soufre, (c) du trichloroéthylène, (d) du tétrachloroéthylène et (e) du p-xylène sur la silicalite-1 à 298 K.

Le passage d'une courbe à l'autre, de bas en haut, se fait par un incrément d'une moléc.maille^{-1} en partant de la zéolithe sous vide.

Un autre point fort de ce travail concerne la caractérisation de la phase adsorbée tout au long du processus d'adsorption. D'une façon générale, le confinement des molécules dans la microporosité de la zéolithe induit essentiellement une modification de la position des bandes de vibration du fluide adsorbé sans en affecter pour autant leur allure. Ce déplacement, comparativement aux bandes de vibration de la phase gazeuse est toutefois limité au plus à 17 cm^{-1} , ce qui est caractéristique des phénomènes de physisorption pure. Cet effet de déplacement se fait ressentir dès l'adsorption de la première molécule. Au-delà de ce remplissage, les bandes analysées peuvent continuer à se déplacer de quelques cm^{-1} vers les bas ou les hauts nombres d'onde sans qu'il y ait une systématique. Ainsi, dans le cas de l'adsorption de l'éthylène, molécule non polaire de diamètre inférieur à l'ouverture des canaux de la zéolithe, trois bandes fondamentales, ν_9 (ν_{CH}), ν_{11} (ν_{CH}) et ν_{12} (ν_{HCH}), ont pu être suivies tout au long du processus d'adsorption. L'accumulation des

molécules dans la microporosité induit un déplacement des bandes de vibration vers des valeurs plus petites du nombre d'onde, et ceci, indépendamment du nombre de molécules adsorbées. Ce déplacement vers le « rouge » est de 13 cm^{-1} pour la bande ν_9 (ν_{CH}), 12 cm^{-1} pour la bande ν_{11} (ν_{CH}) et 7 cm^{-1} pour la bande ν_{12} (ν_{HCH}). Il convient de remarquer, par ailleurs, que la bande ν_{12} (ν_{HCH}) de l'éthylène subit un dédoublement dès l'adsorption des premières molécules, qui perdure tout au long du processus d'adsorption. Ce dédoublement mis en évidence par simulation de la dynamique moléculaire [10] a été attribué à un effet coopératif des molécules d'éthylène qui ne présentent pas, à la différence des molécules de trichloroéthylène et de tétrachloroéthylène, de sites préférentiels d'adsorption.

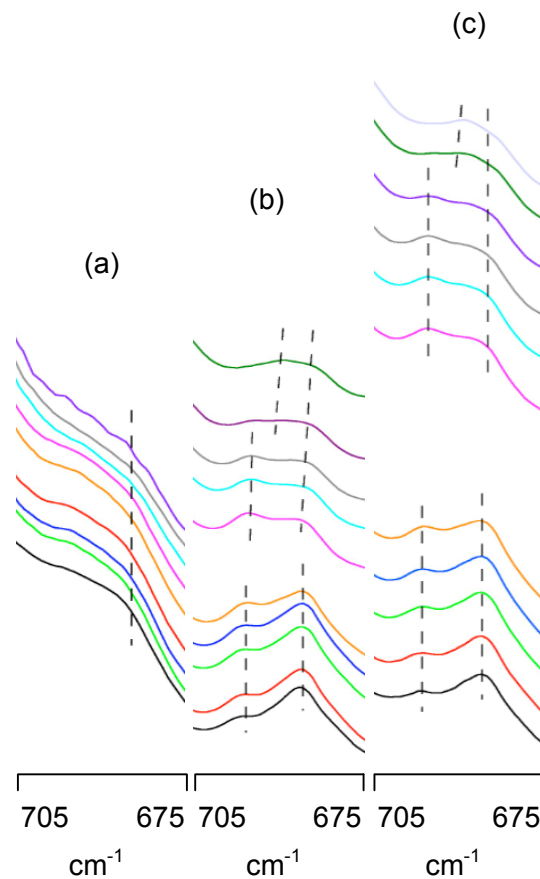


Figure 9.2 : Evolution du spectre des bandes de structure de la zéolithe dans le domaine $675\text{-}705 \text{ cm}^{-1}$, au cours de l'adsorption du trichloroéthylène sur la zéolithe (a) ZSM-5(26,5), (b) ZSM-5(339) et (c) ZSM-5(500), à 298 K. Le passage d'une courbe à l'autre, de bas en haut, se fait par un incrément d'une moléc.maille⁻¹ en partant de la zéolithe sous vide.

Par ailleurs, des calculs *ab initio* [11] ont permis de montrer que l'adsorption de l'éthylène induisait un déplacement des bandes de vibration de la phase adsorbée dû aux interactions de type Van der Waals entre la molécule et la zéolithe. L'ordre de grandeur et le sens de ce déplacement (vers le bleu ou le rouge) dépend de la méthode de calcul et du modèle de

zéolithe choisi. Une autre approche effectuée par un formalisme tensoriel appliqué à l'effet Stark a permis de simuler le déplacement de la bande ν_{12} . La valeur du champ nécessaire à ce déplacement a été estimée à $9,1 \text{ GV.m}^{-1}$, valeur cohérente avec celles observées dans la littérature.

Dans le cas de l'adsorption de l'hexafluorure de soufre, molécule non polaire et de même taille que l'ouverture des pores, seule une bande fondamentale ν_4 et deux bandes de combinaison $\nu_2+\nu_3$, et $\nu_1+\nu_3$ ont été suivies au cours du processus d'adsorption. L'adsorption des molécules induit, là encore, un déplacement des bandes de vibration vers des valeurs plus petites du nombre d'onde, et ceci dès l'adsorption de la plus petite quantité de matière. Comme dans le cas de l'éthylène, ce déplacement est constant quel que soit le nombre de molécules adsorbées ; il est de -17 cm^{-1} pour les bandes de combinaison $\nu_1+\nu_3$ et $\nu_2+\nu_3$. En ce qui concerne la bande ν_4 , les déplacements sont petits puisqu'il ne dépassent pas 1 cm^{-1} .

Dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène, molécule polaire de même taille que l'ouverture des pores, quatre bandes fondamentales, ν_1 (ν_{CH}), ν_2 (ν_{CC}), ν_4 (ν_{CCl}) et ν_5 (ν_{CCl}) ont été analysées au cours du processus d'adsorption. La présence des molécules dans les pores induit aussi un déplacement des bandes de vibration, mais, à la différence de ce qui a été observé avec les molécules d'éthylène et d'hexafluorure de soufre, ce déplacement n'est pas indépendant de la charge. Il atteint une valeur maximale de -6 cm^{-1} pour la bande ν_2 (ν_{CC}), -11 cm^{-1} pour la bande ν_4 (ν_{CCl}) et -10 cm^{-1} pour la bande ν_5 (ν_{CCl}). Le cas de la bande ν_1 (ν_{CH}) est sensiblement différent dans la mesure où la bande subit un dédoublement entre 4 et 6 moléc.maille⁻¹. En deçà de ce domaine, cette bande est positionnée à une valeur constante du nombre d'onde inférieure de 2 cm^{-1} à celle de la bande ν_1 du gaz. Au-delà de 6 moléc.maille⁻¹, cette bande se déplace de 3 cm^{-1} vers les bas nombres d'onde à mesure qu'augmente la charge, la bande étant localisée, initialement à une valeur du nombre d'onde supérieure de 5 cm^{-1} à celle de la phase gazeuse. Il est important de souligner, également, que les bandes ν_2 (ν_{CC}), ν_4 (ν_{CCl}) et ν_5 (ν_{CCl}) du trichloroéthylène adsorbé sont localisées à forte charge à des valeurs du nombre d'onde très proches de celles du trichloroéthylène à l'état liquide.

La fait de substituer la silicalite-1 par une autre zéolithe MFI telles que la ZSM-5(500) ou ZSM-5(339) ne modifie que très légèrement l'évolution de la position et de l'allure des bandes de la phase adsorbée. En revanche, dans le cas où la zéolithe est de type ZSM-5(26,5), l'évolution de la position de la bande ν_5 (ν_{CCl}) en fonction du remplissage se démarque de celle observée avec les autres zéolithes dans la mesure où l'accumulation des molécules dans la microporosité induit au-delà de 3 moléc.maille⁻¹ un déplacement de cette bande vers les hauts nombres d'onde contrairement à ce qui est observé avec les autres zéolithes. Ce comportement indique une forte interaction de l'atome de chlore situé en cis de l'atome d'hydrogène avec les cations compensateurs de charges.

En ce qui concerne la molécule de tétrachloroéthylène, molécule non polaire de la taille de l'ouverture des pores, deux bandes fondamentales ν_9 (ν_{CCl}) et ν_{11} (ν_{CCl}) ont été suivies au cours du processus d'adsorption. Au fur et à mesure du remplissage, la bande ν_{11} (ν_{CCl}) se déplace vers des valeurs de plus en plus petites du nombre d'onde : la variation de position maximale est seulement de 2 cm^{-1} . L'évolution de la bande ν_9 (ν_{CCl}) est légèrement différente. Elle subit tout d'abord un déplacement progressif vers le rouge de 2 cm^{-1} jusqu'à des remplissages de l'ordre de 4 à 6 moléc.maillage⁻¹ avant de recouvrir quasiment sa position initiale à forte charge de la zéolithe. Un point remarquable qui mérite d'être souligné ici, concerne l'évolution de l'aire de ces bandes en fonction de la charge. En effet, contrairement à ce qui a été observé dans le cas de l'adsorption des molécules comme l'éthylène, le trichloroéthylène ou l'hexafluorure de soufre, l'aire de ces bandes n'est proportionnelle à la quantité de matière adsorbée, que dans un domaine de remplissage restreint, inférieur à 2 moléc.maillage⁻¹. Ensuite, de 3 à 6 moléc.maillage⁻¹, l'aire de la bande est constante. Ainsi, tout se passe comme si le spectromètre ne comptabilisait pas les molécules supplémentaires adsorbées. Le même comportement a également été observée pour l'aire des bandes ν_{CH} et ν_{CC} du p-xylène. Ce comportement singulier avait déjà été signalé antérieurement dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène, du tétraméthyléthylène et du p-xylène sur d'autres zéolithes MFI siliciques. Pour rendre compte de cette particularité Bertrand *et al.* [12] avait suggéré la formation de dimères dans ce domaine de remplissage.

Ainsi, à la vue de ces derniers résultats, il apparaît que les modifications de l'aire de la phase adsorbée et les modifications des spectres de la zéolithe ont lieu aux mêmes remplissages dans le cas de l'adsorption du tétrachloroéthylène et du p-xylène, ce qui tend à montrer que, dans ces cas précis, les évolutions de l'adsorbant et de l'adsorbat ne peuvent être dissociées. Dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène, l'absence de modification significative de la phase adsorbée semble indiquer que les changements de structure ne modifie en rien le comportement de la molécule dans la zéolithe.

Une autre question qui a été posée en préambule à ce mémoire, était de savoir si la mise en évidence, dans le cadre de la thèse de V. Bernardet [1], d'une bande émergente à 1715 cm^{-1} quelle que soit la molécule sonde adsorbée sur la zéolithe ZSM-5(500) était une signature reproductible et caractéristique de cette zéolithe. Dans le cadre de ce travail, cette bande a effectivement été observée mais uniquement dans le cas de l'interaction du trichloroéthylène avec la zéolithe ZSM-5(500). En revanche dans ce travail cette bande n'est pas apparue comme une bande multiple mais comme une bande simple qui plus est n'évoluait pas de façon systématique avec la charge. En conséquence l'hypothèse fort séduisante de la considérer comme représentative du processus d'adsorption devient caduque. Cependant,

cette bande émergente est bien une caractéristique de la zéolithe ZSM-5(500). En effet, l'ensemble des spectres obtenus dans le cas de l'adsorption de l'éthylène, du trichloroéthylène, du tétrachloroéthylène et de l'hexafluorure de soufre sur la silicalite-1 et dans le cas de l'adsorption du trichloroéthylène sur des zéolithes ZSM-5(26,5) et ZSM-5(339) ne font pas apparaître d'autres bandes que celles relatives à la phase adsorbée et à l'adsorbant.

Au terme de ce mémoire, il convient de mentionner les objectifs atteints et les questions restées en suspens.

Tout d'abord, le nouveau dispositif expérimental a permis, d'une part, de reproduire la grande majorité des résultats obtenus avec le prototype tout en améliorant la qualité et la quantité des données spectrales enregistrées, et, d'autre part, d'acquérir de nouvelles données d'absorption. L'amélioration de la cellule a permis de mettre en avant de nouveaux résultats qui suscitent de nouvelles questions, parmi lesquelles :

- peut-on affirmer avec certitude que les modifications spectrales observées dans le cas de l'adsorption du p-xylène et du tétrachloroéthylène sont liées aux changements de structure de la zéolithe ?
- ces modifications spectrales sont-elles les mêmes pour toutes les molécules qui interagissent avec une zéolithe MFI en donnant une isotherme à sous-marche(s) ?
- les paliers observés dans l'évolution de l'aire de la phase adsorbée sont-ils liés à la formation de dimères, trimères, ... ?

Pour répondre à ces questions, de nouvelles recherches devront être mises en place.

Tout d'abord, un apport par la modélisation permettrait de valider ou d'infirmer les différentes hypothèses avancées afin d'expliquer les modifications spectrales, d'une part, de la charpente zéolithique, et, d'autre part, de la phase adsorbée.

Il serait également intéressant d'étudier d'autres molécules sondes donnant une isotherme à sous-marche lors de l'adsorption sur la silicalite-1, telles que le n-hexane, le n-heptane ou le toluène afin de savoir si leur réponse spectroscopique est comparable à celle du p-xylène et du tétrachloroéthylène. Une autre molécule de choix pourrait être le benzène car son isotherme d'adsorption sur la silicalite-1 présente deux sous-marches.

Il serait par ailleurs nécessaire d'effectuer des études par diffraction des rayons X pour vérifier les hypothèses émises dans le cas de l'adsorption de l'éthylène et de l'hexafluorure de soufre afin de pouvoir corrélérer ces résultats aux hypothèses formulées à partir de l'analyse des spectres infrarouges dans le domaine de la charpente zéolithique.

Enfin, un dernier point qui n'a malheureusement pas pu être abordé dans ce travail concerne la coadsorption des gaz. Il serait intéressant de savoir si par la technique de spectroscopie

infrarouge il est possible de remonter à la sélectivité d'adsorption à partir de l'analyse des aires des bandes de la phase adsorbée.

Bien que la technique de spectroscopie infrarouge apparaisse comme simple d'un premier abord, la mise en place d'un dispositif expérimental permettant le suivi du phénomène de physisorption sur les zéolithes n'a pas été chose aisée. Malgré cela, les résultats exposés dans ce travail sont fiables et reproductibles. Cependant, à cause de la complexité des systèmes étudiés, l'exploitation de ces résultats se révèle difficile sans le support d'autres techniques expérimentales ou de la simulation.

1. V. Bernardet, "Influence de la symétrie et de la taille de la molécule adsorbée sur le processus d'adsorption des composés éthyléniques sur une zéolithe de topologie MFI", Université de Bourgogne (2005).
2. S. Maure, "Analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de solvants halogénés gazeux sur des zéolithes de type ZSM-5. Cas du tétrachloroéthène et du trichloroéthène.", Université de Bourgogne (2000).
3. F. Bouvier, "Isothermes à sous-marches. Cas de l'adsorption du trichloroéthène et du tétrachloroéthène sur une zéolithe de topologie MFI à 25°C", Université de Bourgogne (1998).
4. V. François, "Caractérisation physico-chimique des solides poreux modèles de type zéolithe MFI et silice mésoporeuse MCM-41. Approche thermodynamique et structurale du processus d'adsorption vis-à-vis des chlorures éthyléniques", Université de Bourgogne (2001).
5. B. F. Mentzen et F. Lefebvre, "Structural study of the silicalite (MFI)/tetrachlorethylene (TCET) host-guest system by X-ray powder diffraction and Si-29 NMR. Locations of the TCET molecules at low and high pore-fillings", *CR. Acad. Sci. II C* **3**, 843-847 (2000).
6. B. F. Mentzen et F. Lefebvre, "Evolution of host/guest interactions during adsorption of tetrachlorethylene (TCET) by silicalite (MFI): A study by X-ray powder diffraction, NMR and molecular mechanics", *Mater. Res. Bull.* **37**, 957-970 (2002).
7. N. Floquet, J. P. Coulomb, G. Weber, O. Bertrand, et J. P. Bellat, "Structural signatures of type IV isotherm steps: Sorption of trichloroethene, tetrachloroethene, and benzene in silicalite-I", *J. Phys. Chem. B* **107**, 685-693 (2003).
8. M. Jeffroy, A. H. Fuchs, et A. Boutin, "Structural changes in nanoporous solids due to fluid adsorption: Thermodynamic analysis and Monte Carlo simulations", *Chem. Commun.* 3275-3277 (2008).
9. B. F. Mentzen et P. Gelin, "The silicalite/p-xylene system: Part I -- Flexibility of the MFI framework and sorption mechanism observed during p-xylene pore-filling by X-ray powder diffraction at room temperature", *Mater. Res. Bull.* **30**, 373-380 (1995).
10. A. Decrette, "Etude par simulation numérique de la dynamique moléculaire de l'adsorption de l'éthylène et du n-butane dans la silicalite-1. Modélisation des spectres d'absorption infrarouge et de la cinétique d'adsorption", Université de Bourgogne (2004).
11. N. Zvereva-Loëte, A. Ballandras, G. Weber, M. Rotger, V. Boudon, et J.-M. Simon, "Experimental IR study and ab initio modelling of ethylene adsorption in a MFI-type host zeolite", *Mol. Phys.* **107**, 2081-2093 (2009).
12. O. Bertrand, G. Weber, S. Maure, V. Bernardet, J. P. Bellat, et C. Paulin, "Spectroscopic Signatures of VOC Physisorption on Microporous Solids. Application for Trichloroethylene and Tetrachloroethylene Adsorption on MFI Zeolites", *J. Phys. Chem. B* **109**, 13312-13321 (2005).

Publications et communications

Publications

Thermal Effects of Water Intrusion in Hydrophobic Nanoporous Materials. T. Karbowskiak, C. Paulin, A. Ballandras, G. Weber and J.-P. Bellat, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 9898–9899 (2009).

Experimental IR Study and Ab Initio Modelling of Ethylene Adsorption in a MFI Zeolite-Type Host Zeolite. N. Zvereva-Loëte, A. Ballandras, G. Weber, M. Rotger, V. Boudon and J.-M. Simon, *Mol. Phys.*, 107, 2081-2093 (2009).

New insights in the formation of silanol defect in silicalite-1 by water intrusion under high pressure, T. Karbowskiak, M.-A. Saada, S. Rigolet, A. Ballandras, G. Weber, I. Bezverkhyy, M. Soulard, J. Patarin and J.-P. Bellat, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 11454-11466 (2010).

Communications

Dans des congrès internationaux

N. ZVEREVA-LOETE, A. BALLANDRAS, G. WEBER, M. ROTGER, V. BOUDON, Effect of the zeolite framework on spectroscopic properties of ethylene: FTIR measurements and quantum chemical calculations, HRMS, 20th Colloquium, Dijon, September 3-7, 2007 (affiche).

A. Ballandras, N. Zvereva-Loëte, M. Rotger, G. Weber, J.-P. Bellat, Infrared spectroscopic measurements and ab initio calculations of physisorption of ethylene in silicalite-1, 4th International FEZA Conference, Paris, France, September 2-6, 2008. (affiche).

N. ZVEREVA-LOETE, A. BALLANDRAS, G. WEBER, M. ROTGER, V. BOUDON, Infrared spectroscopy of molecules trapped in zeolites, 20th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic, September 2-6, 2008 (affiche).

N. ZVEREVA-LOETE, A. BALLANDRAS, G. WEBER, M. ROTGER, V. BOUDON, J.-M. SIMON, Experimental IR study and Ab Initio modelling of ethylene adsorption in a MFI-type host zeolite, The 21st Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy International Conference, Castellammare di Stabia, Italy, August 31-September 4, 2009. (affiche).

A. BALLANDRAS, G. WEBER, M. ROTGER, J.-P. BELLAT, Infrared spectroscopy study of the adsorption of ethylene or trichloroethylene on silicalite-1 at 298 K, The 21st Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy International Conference, Castellammare di Stabia, Italy, August 31-September 4, 2009. (affiche).

T. KARBOWIAK, C. PAULIN, A. BALLANDRAS, G. WEBER, J.-P. BELLAT, High Pressure Calorimetry of water intrusion in silicalite-1, 10th International Conference on

Fundamentals of Adsorption (FOA-10), Hyogo, Japan, May 23-28, 2010 (communication orale).

A. BALLANDRAS, G. WEBER, M. ROTGER, J.-P. BELLAT, In situ FFIR spectroscopy study of ethylene or trichloroethylene on silicalite-1 at 298 K, 10th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA-10), Hyogo, Japan, May 23-28, 2010 (communication orale).

M. SANZHAROV, V. BOUDON, M. LOETE, N. ZVEREVA-LOETE, A. BALLANDRAS, G. WEBER, Stark spectrum simulation of X₂Y₄ asymmetric molecules: application to ethylene in a MFI-type host zeolite, 65th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University, Columbus, USA, June 21-25, 2010 (communication orale).

Dans des congrès nationaux

A. BALLANDRAS, G. WEBER, M. ROTGER, J.-P. BELLAT, N. ZVEREVA-LOETE, V. BOUDON, Étude par spectroscopie infrarouge in situ de l'adsorption du trichloroéthylène sur des zéolithes de topologie MFI, Colloque de la division de Physique Atomique, Moléculaire et Optique de la Société Française de Physique, Journées de Spectroscopie Moléculaire, Lille-Villeneuve d'Ascq, 7-10 juillet 2008 (communication orale).

A. BALLANDRAS, G. WEBER, M. ROTGER, J.-P. BELLAT, Etude par spectroscopie infrarouge in situ de l'adsorption de l'éthylène et du trichloroéthylène sur des zéolithes de topologie MFI, 25ème Réunion du Groupe Français des Zéolithes (GFZ), Port-Bail, 1-3 avril 2009 (affiche).

A. BALLANDRAS, G. WEBER, M. ROTGER, J.-P. BELLAT, Etude par spectroscopie infrarouge in situ de l'adsorption de l'éthylène et du trichloroéthylène sur la silicalite-1 à 298 K, Dixièmes Journées des Ecoles Doctorales Louis Pasteur et Carnot, Dijon, 14-15 mai 2009 (communication orale).

A. BALLANDRAS, G. WEBER, M. ROTGER, J.-P. BELLAT, Etude par spectroscopie infrarouge in situ de l'interaction de C₂H₄, C₂HCl₃ et SF₆ sur la silicate 1 à 298 K, Colloque de la division de Physique Atomique, Moléculaire et Optique de la Société Française de Physique, Journées de Spectroscopie Moléculaire, Orsay, 29 juin-2 juillet 2010 (affiche).

Dans des manifestations locales

A. BALLANDRAS, Etude par spectroscopie infrarouge in situ de l'adsorption du trichloroéthylène sur des zéolithes de topologie MFI, IXème Journées des Ecoles Doctorales Carnot et Pasteur, Besançon, 15-16 mai 2008 (affiche).

A. BALLANDRAS, Etude par spectroscopie infrarouge in situ de l'adsorption de l'éthylène et du trichloroéthylène sur des zéolithes de topologie MFI, Xème Journées des Ecoles Doctorales Carnot et Pasteur, Dijon, 14-15 Mai 2009. (affiche)

A. BALLANDRAS, Etude par spectroscopie infrarouge in situ des phénomènes d'adsorption d'un fluide sur une zéolithe hydrophobe de type MFI à 298 K, XIème Journées des Ecoles Doctorales Carnot et Pasteur, Besançon, 6-7 mai 2010 (communication orale - Prix SCF-Bourgogne Franche-Comté-SHIMADZU).