



HAL
open science

Mécanismes de formation et mise en forme de cristaux zéolithiques

Lama Itani

► **To cite this version:**

Lama Itani. Mécanismes de formation et mise en forme de cristaux zéolithiques. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010. Français. NNT : 2010MULH4253 . tel-00576519

HAL Id: tel-00576519

<https://theses.hal.science/tel-00576519>

Submitted on 14 Mar 2011

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

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

UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE

THÈSE

présentée par

Lama ITANI

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE
DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE

Sujet :

MÉCANISMES DE FORMATION ET MISE EN FORME
DE CRISTAUX ZÉOLITHIQUES

Soutenance le 9 novembre 2010 devant la Commission d'Examen :

Dr. Pascale Massiani
Pr. Javier Pérez-Ramirez
Dr. Cuong Pham-Huu
Pr. Zélimir Gabelica
Dr. Valentin Valtchev
Dr. Joël Patarin
Dr. Gérard Baudin

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Président
Directeur
Membre
Membre

*À mes parents,
À mon frère et ma sœur,
À Momo...*

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC) de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) en collaboration avec la Délégation Générale de l'Armement (DGA). Je tiens donc à remercier Dr. Joël Patarin, directeur de recherche au CNRS, de m'avoir accueillie dans son laboratoire et la DGA d'avoir financé cette thèse.

Je remercie le Dr. Pascale Massiani, directeur de recherche au CNRS au Laboratoire de Réactivité de Surface à Paris ainsi que le Pr. Javier Pérez-Ramirez de l'Institut Chemical and Bioengineering de Zürich pour avoir accepté d'examiner ce travail. Mes remerciements vont également au Dr. Cuong Pham-Huu, Directeur de Recherche au CNRS du Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) à Strasbourg, au Pr. Zelimir Gabelica de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse (ENSCMu) et au Dr. Gérard Baudin de la Délégation Générale de l'Armement pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

J'exprime mon immense gratitude au Dr. Valentin Valtchev, directeur de recherche au CNRS, qui a encadré mon travail. Valentin, je te remercie pour le grand savoir que tu m'as transmis, pour ta disponibilité permanente même si des kilomètres nous séparaient, pour les nombreuses discussions scientifiques, pour ta patience, pour la liberté que tu m'as laissée et j'apprécie infiniment tes grandes qualités humaines. Je remercie également Svetlana et toi pour m'avoir souvent chaleureusement accueillie dans votre petite famille.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Dr. Joël Patarin qui a co-encadré une partie de ce travail. Je le remercie tout particulièrement pour son écoute et sa disponibilité, malgré son emploi de temps chargé, pour les fructueuses discussions scientifiques et pour ses conseils qui étaient indispensables pour ma formation en tant que chercheur.

Je remercie également tous ceux qui m'ont apporté leur aide et ont contribué à la réalisation de ce travail. Je pense en particulier à J. Baron et J.M. Le Meins pour la diffraction de rayons X, L. Josien pour la microscopie électronique à balayage et pour sa grande disponibilité pour toute autre demande, surtout en informatique, M. Soulard pour les analyses thermiques et la manométrie d'adsorption d'azote, C. Marichal et S. Rigolet pour les analyses par résonance magnétique nucléaire ainsi qu'à L. Vidal pour la microscopie électronique en transmission.

Tous mes remerciements reviennent à L. Delmotte pour le grand intérêt qu'il a porté à ce travail et pour sa précieuse aide à mettre en œuvre les analyses RMN de l'isotope ^{129}Xe . Je le remercie également pour sa grande disponibilité et toutes les discussions scientifiques pertinentes.

J'ai aussi beaucoup apprécié l'aide du Dr. K.N. Bozhilov du « Central Facility for Advanced Microscopy and Microanalysis » aux Etats-Unis, notamment concernant les analyses par microscopie électronique en transmission haute résolution et les analyses EDX.

Toute ma reconnaissance va à L. Michelin, non seulement pour son grand investissement et sa grande disponibilité au cours de cette thèse mais aussi pour son écoute et son soutien permanents. J'aurai toujours une pensée à toi, Laure, à chaque fois que je ferai des analyses par absorption atomique.

Merci à J. Pêche et R. Meyer pour leur aide et leur disponibilité au cours des quatre années pendant lesquelles je les ai côtoyés.

J'aurai toujours des souvenirs de moments joyeux et conviviaux que j'ai vécus avec Gerardo, Eng-Poh, Jean-Christophe, Michael, Laurent, Antoinette, Ka-Lun, Yvan, Claire, Mathias, Raphaël, Joachim, Julie, Taissire, Louwanda, Djilali, Alexandra, Natacha, Lydie, Jean, Mariam, Khouloud, Nabila et Jérémie.

Je ne saurai comment remercier M. Jaber et A. Darwiche pour leur aide, leur écoute, leur soutien et leur disponibilité dans les moments les plus difficiles.

Merci à mes parents, mon frère et ma sœur pour leur soutien permanent et leur encouragement constant.

Enfin, j'aurai toujours une pensée particulière pour la personne qui a partagé mes joies et mes déceptions, qui m'a toujours soutenue et qui a su m'aider en toute circonstance ; j'aurai une pensée particulière à M. Hage.

J'en oublie probablement et je leur demande de ne pas m'en tenir rigueur.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE ET OBJECTIFS	15
------------------------------------	----

Chapitre I : BIBLIOGRAPHIE	18
----------------------------	----

I-1. Les zéolithes	20
---------------------------	-----------

I-1.1. Bref historique et structure	20
I-1.2. Propriétés et applications	21
I-1.3. Synthèse	23
I-1.3.1. Synthèse par voie hydrothermale	23
I-1.3.2. Synthèse par la méthode « Dry Gel Conversion (DGC) »	27
I-1.3.3. Synthèse de nanocristaux de zéolithes	28
I-1.4. Mécanismes de formation des zéolithes	34
I-1.4.1. Nucléation en solution	35
I-1.4.1.1. Nucléation homogène	35
I-1.4.1.2. Nucléation hétérogène	36
I-1.4.1.3. Nucléation secondaire	37
I-1.4.2. Nucléation à partir du gel	38
I-1.4.2.1. Nucléation par transformation « solide-solide du gel »	38
I-1.4.2.2. Nucléation autocatalytique	41
I-1.4.2.3. Effet de la structure du gel sur le mécanisme de formation des zéolithes	41

I-2. Synthèse de massifs zéolithiques	47
--	-----------

I-2.1. Larges cristaux de zéolithes	48
I-2.1.1. Synthèse de larges cristaux de zéolithes	48
I-2.2. Films zéolithiques	50
I-2.2.1. Synthèse de films zéolithiques	54
I-2.3. Objets zéolithiques	55
I-2.3.1. Matériaux composites zéolithe - matrice poreuse	55
I-2.3.2. Objets purement zéolithiques	56
I-2.3.3. Objets zéolithiques préparés en présence d'un liant	57
I-2.3.4. Effet de la présence du liant sur les performances des objets zéolithiques	58

I-3. Types de zéolithes étudiées	60
---	-----------

Chapitre II : PROCÉDES EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

65

II-1. Protocoles de synthèse -----66

II-1.1. Synthèse de zéolithe A -----66

II-1.2. Synthèse de zéolithe L (nano- et microcristaux) -----67

II-1.3. Synthèse de nanocristaux de zéolithe bêta -----67

II-1.4. Synthèse de nanocristaux de silicalite-1 -----68

II-1.5. Préparation de pastilles zéolithiques de 32 mm de diamètre et 2 mm
d'épaisseur -----68

II-1.5.1. Pastilles de zéolithe bêta -----68

II-1.5.2. Pastilles de silicalite-1 -----69

II-1.6. Traitement de croissance secondaire -----69

II-1.6.1. Traitement hydrothermal -----70

*II-1.6.1.1. Traitement hydrothermal après consolidation des pastilles avec une
solution d'alcoxyde de silicium -- -----71*

II-1.6.2. Traitement en phase vapeur (Dry Gel Conversion, DGC) -----71

II-2. Techniques de caractérisation -----72

II-2.1. Diffraction de rayons X (DRX) -----72

II-2.2. Microscopie électronique -----73

II-2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) -----73

II-2.2.2. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) ----73

II-2.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) -----74

II-2.4. Analyse texturale des solides -----74

II-2.4.1. Adsorption et désorption d'azote -----74

*II-2.4.1.1. Détermination de la distribution en taille des pores par la méthode
DFT (Density Functional Theory) -----76*

II-2.4.2. Porosimétrie de mercure -----77

II-2.5. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG et ATD)
-----78

II-2.6. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du solide (RMN du solide) --
-----78

II-2.6.1. RMN de l'isotope ^{27}Al -----78

II-2.6.1.1. RMN de l'isotope ^{27}Al avec rotation à l'angle magique (RMN MAS) -----79

II-2.6.1.2. RMN 3QMAS (corrélation multi-quanta) de l'isotope ^{27}Al -----79

II-2.6.2. RMN MAS de l'isotope ^{23}Na -----80

II-2.6.3. RMN de l'isotope ^{129}Xe -----80

II-2.6.4. RMN de l'isotope ^{129}Xe hyperpolarisé -----	82
II-2.7. Spectroscopie infrarouge (IR) et Raman -----	84
II-2.8. Analyse élémentaire par fluorescence de rayons X -----	85
II-2.9. Analyse des eaux mères par absorption atomique -----	85

Chapitre III : ETUDE DES ETAPES PRECEDANT LA NUCLEATION DE
LA « ZEOLITHE A » A PARTIR D'UN GEL ALUMINO-SILICIQUE RICHE
EN SODIUM 86

III-1. Résumé -----87

**III-2. Publication: "Investigation of the Physicochemical Changes Preceding
Zeolite A Nucleation in a Sodium-Rich Aluminosilicate Gel"--JACS 10127-10139**

III-3. Supporting Information -----JACS 1-3

Chapitre IV : PARAMETRES CONTROLANT LA TAILLE DES
CRISTALUX DE ZEOLITHES L 90

IV-1. Résumé -----91

IV-2. Publication: "Factors Controlling Zeolite L Crystal Size" (acceptée à "Chemistry - A European Journal")

Chapitre V : PREPARATION ET CARACTERISATION DE PASTILLES DE ZEOLITHE BETA-LIANT A POROSITE INTERPARTICULAIRE CONTROLEE 93

V-1. Synthèse de nanocristaux de zéolithe bêta	94
V-2. Caractérisation des nanocristaux de zéolithe bêta	94
V-3. Optimisation de la méthode de préparation des pastilles de zéolithe bêta	97
V-4. Effet de la calcination des pastilles avant l'étape de croissance secondaire sur la réduction de leur porosité interparticulaire	98
V-5. Croissance secondaire et post-calcination	101
V-6. Caractérisation des pastilles de zéolithe bêta-liant avant et après l'étape de croissance secondaire	104
V-6.1. Diffraction de rayons X	105
V-6.2. Microscopie électronique à balayage	106
V-6.3. Adsorption d'azote	107
V-6.4. Porosimétrie de mercure	109
V-7. Etude de l'évolution du liant après l'étape de croissance secondaire et la calcination des pastilles de zéolithe bêta-liant	110
V-7.1. Diffraction de rayons X	111
V-7.2. RMN MAS et RMN 3QMAS de l'isotope ²⁷ Al	112
V-7.3. Analyse élémentaire par fluorescence X	116
V-8. Caractérisation des pastilles de zéolithe bêta-liant après un second traitement de croissance secondaire	118
V-9. Etude de l'évolution du liant après le deuxième traitement de croissance secondaire	123

Chapitre VI : EFFET DE LA PRESENCE DU LIANT SUR LES PROPRIETES DES CRISTAUX ET DES PASTILLES DE SILICALITE-1

126

VI-1. Préparation de pastilles de silicalite-1/liant -----127

VI-2. Etude de l'évolution du liant après le traitement de croissance secondaire et la calcination des pastilles de silicalite-1/liant -----128

VI-2.1. Diffraction de rayons X -----128

VI-2.2. RMN MAS et RMN 3QMAS de l'isotope ²⁷Al -----129

VI-2.3. Analyse par fluorescence de rayons X -----133

VI-2.4. Vérification de la présence de sites d'échange cationique après incorporation d'une partie de de l'aluminium du liant dans la charpente minérale de la silicalite-1 ----
-----133

Chapitre VII : PREPARATION DE PASTILLES DE SILICALITE-1 SANS LIANT A POROSITE INTERPARTICULAIRE CONTROLEE	137
VI-1. Synthèse de nanocristaux de silicalite-1	138
VI-2. Caractérisation des nanocristaux de silicalite-1	138
VII-3. Détermination de la durée de synthèse nécessaire pour la cristallisation de silicalite-1 en phase vapeur à 160 °C	142
VII-4. Caractérisation des pastilles de silicalite-1 sans liant après traitement de croissance secondaire en phase vapeur	144
VII-5. Optimisation des conditions d'imprégnation et de synthèse en phase vapeur	149
VII-6. Caractérisation des pastilles de silicalite-1 sans liant consolidées avec une solution d'alcoxyde de silicium après croissance secondaire par traitement hydrothermal dans une solution précurseur de nanocristaux de silicalite-1	150
VII-7. Evaluation de l'effet d'un second traitement de croissance secondaire sur des pastilles de silicalite-1 sans liant consolidées avec une solution d'alcoxyde de silicium	155

CONCLUSION ET PERSPECTIVES	159
Conclusions -----	160
Perspectives -----	162
ANNEXES	164
ANNEXE-1. Caractéristiques et fournisseurs des réactifs utilisés -----	165
ANNEXE-2. Distances interréticulaires et intensités relatives en diffraction de rayons X des phases cristallines étudiées au cours de cette thèse -----	167
ANNEXE-3. Quelques calculs théoriques -----	178
ANNEXE-4. Résultats de la RMN MAS de l'isotope ²⁹Si -----	181
ANNEXE-5. Deuxième méthode de synthèse de nanocristaux de silicalite-1 -----	184
REFERENCES	185

INTRODUCTION GENERALE ET OBJECTIFS

Les zéolithes sont des solides microporeux cristallisés appartenant au groupe des tectosilicates. La présence de systèmes de canaux et de cavités de dimensions moléculaires, et de cations de compensation des charges négatives induites par l'aluminium de la charpente, confère aux zéolithes des propriétés remarquables conduisant à de nombreuses applications, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de l'échange cationique.

Les applications dédiées aux zéolithes dépendent fortement de leur composition, de leur type structural (taille et forme des pores) et de diverses autres propriétés spécifiques (hydrophobie, nature des cations de compensation...). De ce fait, depuis la première synthèse zéolithique, la recherche de nouvelles structures a toujours été extrêmement souhaitée afin d'élargir le domaine des applications des zéolithes sur le plan industriel. En particulier, un grand nombre d'applications des zéolithes dépende de la taille des cristaux. Ainsi, les cristaux de grandes dimensions sont désirés pour les déterminations structurales, pour les études fondamentales sur la croissance cristalline, ou pour mieux comprendre et décrire la chimie des molécules hôtes « host-guest chemistry ».... D'autre part, la synthèse de nanocristaux est nécessaire pour la préparation de films et membranes zéolithiques largement utilisées en séparation, microélectronique, thermoélectricité et conductivité ionique.

Dans les deux cas (la synthèse de nouveaux types structuraux et le contrôle de la taille des cristaux) une bonne maîtrise de la synthèse zéolithique et surtout une compréhension approfondie des mécanismes de formation (nucléation et croissance) de ces matériaux en milieu hydrothermale sont indispensables. Cette dernière approche n'est cependant pas facile vu la complexité des systèmes réactionnels et le nombre de réactions mises en jeu. Même si de nombreux travaux ont permis de dégager un mécanisme très général décrivant la genèse de ces matériaux, toute information aidant à la compréhension des processus de nucléation et de croissance des zéolithes reste précieuse.

Dans ce cadre, le premier objectif de cette thèse est l'étude de l'effet de la microstructure (texture, densité...) et de la composition chimique du gel (partie solide du système réactionnel) sur la vitesse de nucléation et sur la taille des cristaux générés en milieu hydrothermal.

Dans le cadre d'une collaboration industrielle, le deuxième objectif de ce travail consiste en la préparation de massifs zéolithiques de taille centimétrique de types structuraux *BEA et MFI, avec un parfait contrôle de la porosité interparticulaire de ces massifs. En effet, les massifs (pastilles) préparés ne devaient présenter que la porosité intrinsèque de la zéolithe, sans aucune porosité interparticulaire, dans le but d'étudier le comportement de ces pastilles sous ondes de chocs, et ce, pour des études de modélisation. A cette fin, une méthode en deux étapes, comportant un assemblage de nanocristaux de zéolithe préformés (en

présence ou en absence d'un liant) puis un traitement de croissance secondaire* pour l'élimination de la porosité interparticulaire, a été mise en œuvre. Plusieurs traitements de croissance secondaire furent évalués selon le type de zéolithe étudié et une attention particulière fut accordée à l'étude de l'évolution du liant, au cours des étapes de préparation des massifs et de son effet sur les propriétés finales de ceux-ci.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à la présentation de quelques éléments bibliographiques sur les zéolithes, leurs mécanismes de formation ainsi que sur les différentes méthodes de préparation de massifs zéolithiques.

Les protocoles de synthèse et les techniques de caractérisation seront présentés dans le deuxième chapitre.

La partie « résultats expérimentaux et discussion » comportera deux volets :

Dans une première partie nous allons nous intéresser à l'étude des différentes étapes précédant la nucléation de la zéolithe A (type structural LTA) à partir d'un gel aluminosilicique riche en sodium, afin de déterminer l'influence des propriétés physiques et chimiques de ce gel sur l'étape de la nucléation. Par une étude comparative de deux systèmes précurseurs de la zéolithe L (type structural LTL) ayant des compositions molaires différentes, nous allons également étudier l'effet de la porosité et la chimie du gel sur la taille des cristaux formés. Ces deux études seront présentées respectivement dans les chapitres III et IV de ce manuscrit sous forme de publications scientifiques commentées.

Le deuxième volet est dédié à la préparation de massifs zéolithiques de taille centimétrique et à porosité interparticulaire contrôlée. Dans le cinquième chapitre nous décrivons les études effectuées sur des pastilles de zéolithe beta et nous évaluons l'efficacité d'une croissance secondaire par traitement hydrothermal sur la réduction, voire l'élimination de la porosité interparticulaire de ces pastilles. Nous étudierons ensuite l'évolution du liant et son effet sur les propriétés des composites zéolithe-liant obtenus. Dans le chapitre VI cette étude sera extrapolée sur des pastilles de silicalite-1/liant.

Comme nous le verrons ultérieurement, l'utilisation d'un liant de type alumine n'étant pas possible pour les pastilles de silicalite-1, nous discuterons dans le chapitre VII l'éventualité d'appliquer deux autres méthodes de croissance secondaire (la croissance secondaire en phase vapeur et le traitement hydrothermal suite à une consolidation des pastilles avec une solution d'alcoxyde de silicium) pour la préparation de pastilles de silicalite-1 sans liant à porosité interparticulaire réduite.

La dernière partie sera consacrée aux conclusions et aux perspectives de ce travail.

* Le terme « croissance secondaire » sera utilisé dans ce manuscrit mais, comme nous le verrons ultérieurement, le terme « génération ou synthèse secondaire » est plus approprié.

Chapitre I
BIBLIOGRAPHIE

Les matériaux poreux peuvent être de différentes natures ; ceux d'origine minérale sont d'un grand intérêt dans l'industrie. Selon la taille de leurs pores et d'après la nomenclature IUPAC¹ (International Union of Pure and Applied Chemistry), on distingue :

- les solides microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm ;
- les solides mésoporeux dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm ;
- les solides macroporeux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

Les différentes familles de matériaux poreux ainsi que des exemples de chacune de ces familles, en fonction de leur distribution en taille de pores, sont représentées sur la Figure I-1².

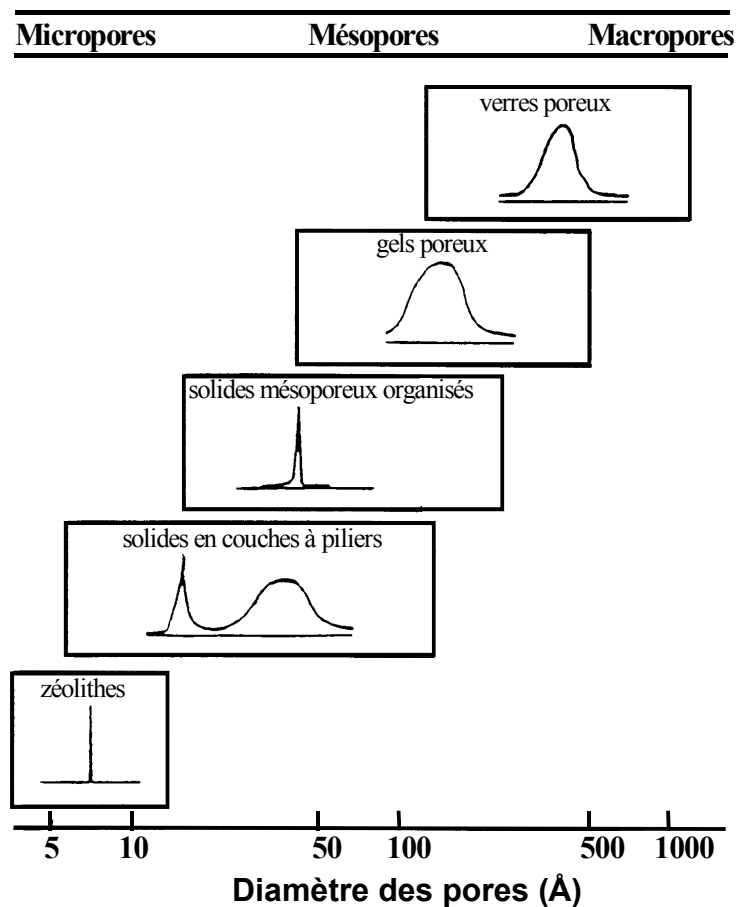


Figure I-1: Classification des matériaux poreux selon la taille de leurs pores. Des exemples sur chaque famille y figurent également (adaptée de la référence 2).

Dans le cadre de cette thèse, parmi les différentes familles de matériaux poreux décrites précédemment, nous sommes particulièrement intéressés aux zéolithes (solides microporeux). Comme déjà mentionné dans l'introduction générale, notre travail comporte deux axes principaux, à savoir :

- l'étude des différents changements physico-chimiques ayant lieu au sein du gel et

précédant la nucléation des zéolithes. Cette étude a comme objectif une meilleure compréhension du mécanisme de formation des zéolithes ainsi que,

- la préparation de massifs zéolithiques de taille centimétrique à porosité interparticulaire réduite ou, au meilleur des cas, éliminée.

L'étude bibliographique de cette thèse sera donc également divisée en deux parties :

- la première, comportant des généralités sur les zéolithes, leur synthèse et les différents mécanismes de formation proposés dans la littérature. Une attention particulière sera accordée au rôle du gel dans l'étape de nucléation des zéolithes ;

- la deuxième, où seront revues et discutées les différentes méthodes de préparation d'objets zéolithiques (grands cristaux, films et composites). Nous évoquerons également dans cette partie les principaux avantages et inconvénients de l'utilisation d'un liant, très fréquente dans la préparation des massifs zéolithiques.

A la fin de ce chapitre, une brève description des différents types de zéolithes utilisées au cours de ce travail sera présentée.

I-1. Les zéolithes

I-1.1. Bref historique et structure

Les zéolithes sont des minéraux poreux cristallins. Ce sont généralement des aluminosilicates que l'on trouve dans les bassins sédimentaires et dans des régions volcaniques. Elles furent découvertes pour la première fois par le minéralogiste suédois Cronstedt³. Observant que, chauffée, la stilbite (une roche ou pierre) semblait bouillir, il proposa alors l'appellation « zéolithe » qui provient du grec « zéo : bouillir » et « lithos : pierre ». Depuis, des dizaines de zéolithes naturelles ont été découvertes.

Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates. Leur structure cristalline tridimensionnelle résulte de l'agencement de tétraèdres TO_4 (« T » étant un atome à coordinence tétraédrique représentant généralement les éléments Si et Al) deux tétraèdres adjacents partageant un même atome d'oxygène. Le rapport Si/Al des zéolithes peut varier de 1 jusqu'à l'infini. Dans les matériaux purement siliciques (Si/Al = ∞), le silicium étant tétravalent, la charpente minérale est neutre. La substitution partielle du silicium par l'aluminium (trivalent) crée une charge négative au sein de la charpente minérale qui implique également la présence de cations occlus dans les cavités de celle-ci. Typiquement, les cations de compensation sont des métaux alcalins (e.g. Na^+ , K^+ ...) ou alcalino-terreux (e.g. Ca^{2+} , Ba^{2+} ...) auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolithes synthétiques, des cations ammonium (NH_4^+), alkyl- ou aryl-ammonium (R_4N^+)... .

Il convient de noter également que le terme « zéolithe » n'est pas restreint aux aluminosilicates mais désigne également tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substituée par d'autres éléments tels que des éléments trivalents ($T = \text{Al}, \text{Ga}^4, \text{B}^5, \text{Fe}^6 \dots$), tétravalents ($T = \text{Ge}^7, \text{Ti}^8 \dots$) La synthèse de ces matériaux est maintenant bien maîtrisée et l'introduction dans le milieu réactionnel d'entités moléculaires du type cations ammonium quaternaire, amines,... , servant d'empreintes autour desquelles se construit l'édifice minéral, a permis l'élaboration de nombreux matériaux microporeux apparentés aux zéolithes comme les aluminophosphates ou les gallophosphates.

Il existe, jusqu'à présent, 194 types structuraux⁹ dont le nom est désigné, selon la « commission structure » de l'IZA (International Zeolite Association), par un code de trois lettres capitales¹⁰.

I-1.2. Propriétés et applications

La structure poreuse particulière des zéolithes avec des pores et des canaux de taille à l'échelle moléculaire, est à l'origine de leurs propriétés (tamis moléculaires, grande surface spécifique...). De plus, la plupart de ces matériaux possèdent une stabilité thermique et mécanique intéressante compatible avec des applications industrielles dans divers domaines. Les zéolithes sont donc utilisées dans de nombreuses applications classées essentiellement en trois groupes (voir Figure I-2¹¹) :

1- L'échange de cations : dans le cas des aluminosilicates, les cations de compensation des charges négatives induites par la présence de l'aluminium dans la charpente zéolithique, peuvent être échangés par d'autres cations. La capacité d'échange d'une zéolithe peut être définie comme étant la quantité de cations que celle-ci peut retenir par gramme de zéolithe. Plus la zéolithe est riche en aluminium, plus sa capacité d'échange est grande. Les zéolithes sont alors largement utilisées comme échangeurs de cations dans plusieurs applications telles que :

- la détergence en tant qu'adoucisseurs d'eau (remplacement, dans les solutions aqueuses, des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par des ions Na^+ de la zéolithe)¹² . Les zéolithes remplacent aussi avantageusement les polyphosphates qui étaient utilisés dans les lessives et qui s'avéraient néfastes pour l'environnement,
- le traitement d'effluents radioactifs par rétention du césium (Cs^+) ou du strontium (Sr^{2+})¹³....,
- l'élimination des ions NH_4^+ dans les eaux usées¹³

2- L'adsorption sélective et la séparation de molécules : grâce aux similitudes d'affinité chimique, de taille et/ou de forme, entre les molécules et les pores des différentes zéolithes, l'utilisation de ces dernières dans l'adsorption et la séparation sélective reste la plus

importante. De cette application des zéolithes provient leur nom fréquent de « tamis moléculaires ». La première utilisation des zéolithes comme adsorbants dans le séchage et la purification des gaz réfrigérants et des gaz naturels remonte à 1955¹⁴. Ultérieurement, plusieurs exemples ont été rapportés, comme par exemple, l'utilisation de la zéolithe A pour le piégeage d'humidité dans les doubles vitrages... .

L'adsorption fait intervenir des interactions dipolaires entre la zéolithe et des molécules ayant une taille adéquate pour entrer dans les pores et rester dans les cavités. Cette sélectivité de forme et/ou de taille et ces interactions font que les zéolithes sont utilisées lors des processus de séparation, comme par exemple, la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air¹⁵, l'élimination de H₂O, CO₂ et SO₂ des gisements de gaz naturel de basse qualité, la séparation des gaz nobles, etc.

Ces applications dépendent largement de la forme et de la taille des pores, de la nature du cation de compensation ainsi que du caractère hydrophobe/hydrophile de la charpente minérale. Ce dernier peut être modifié par changement du rapport Si/Al ; une augmentation de ce rapport permet d'augmenter l'hydrophobie de la zéolithe, conduisant à une sélectivité plus importante pour les molécules organiques. A l'inverse, les zéolithes hydrophiles (ayant des rapports Si/Al faibles, donc des charpentes de charge négative élevée, et, par ailleurs, des cavités contenant de cations) facilitent l'adsorption des molécules d'eau.

3- La catalyse hétérogène : cette application utilise deux propriétés des zéolithes :

- les propriétés chimiques qui peuvent être modulées en jouant sur la quantité et la nature de l'élément de substitution du silicium. Ainsi, le remplacement d'une partie du silicium par du bore conduit à des matériaux (borosilicates) qui, dans leur forme protonée (après l'échange des cations de compensation par des protons), présentent une acidité plus faible par rapport à leurs équivalents aluminosilicates. De même, la substitution partielle du silicium par du titane ou du vanadium confère aux zéolithes des propriétés d'oxydo-réduction particulièrement recherchées en chimie fine.

- la présence de canaux et cavités, qui sont à l'origine d'une certaine sélectivité de forme de la zéolithe. Cette sélectivité résulte de l'adéquation entre la taille et la forme des pores de la zéolithe et la taille et la forme des espèces chimiques participant à la réaction (réactifs, produits intermédiaires, produits finaux).

Les propriétés acides des zéolithes sont essentiellement utilisées en pétrochimie. A titre d'exemple, la zéolithe Y (de type structural FAU) est très employée dans le craquage d'hydrocarbures¹⁶. Dans ce type de réaction, l'ajout de la zéolithe ZSM-5 (de type structural MFI) permet l'obtention de carburant avec un indice d'octane plus élevé¹¹. De même, cette zéolithe, mais aussi la mordenite (MOR) interviennent dans les procédés d'alkylation et d'isomérisation^{16,17}.... Il reste à noter que, malgré une meilleure sélectivité par rapport à d'autres catalyseurs, les zéolithes présentent certaines limites. En effet, des réactions

catalytiques peuvent avoir lieu à la surface externe et à l'intérieur des pores des zéolithes. Ces réactions conduisent, par conséquent, à la diminution de leur sélectivité ainsi qu'à l'obstruction des pores interdisant l'accès des réactifs à la microporosité à la formation des produits intermédiaires ou la sortie des produits finaux¹⁸.

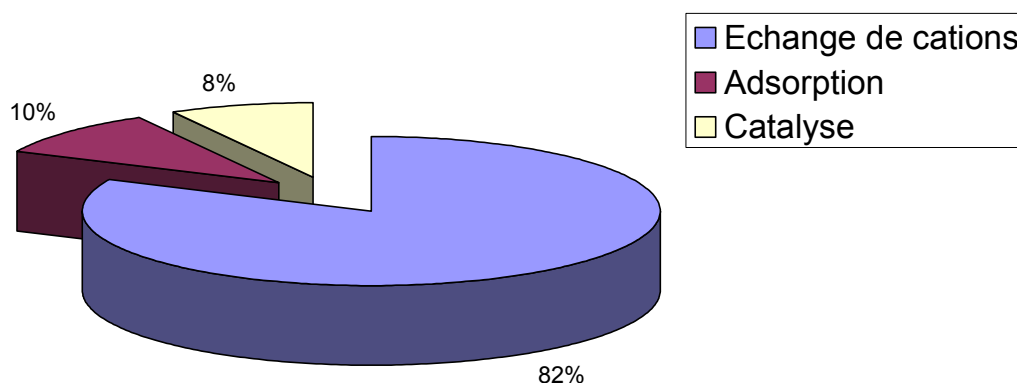


Figure I-2 : Estimation de la consommation annuelle des zéolithes dans leurs principales applications (adaptée de la référence 11).

Depuis les premières synthèses des zéolithes, l'élaboration des nouvelles structures et le contrôle des propriétés des cristaux zéolithiques ont fait l'objet de nombreuses études dans le but de les exploiter dans de nouvelles applications. Par conséquent, à côté des applications traditionnelles précédemment mentionnées, les zéolithes ont un potentiel dans beaucoup d'autres applications telles que la thermoélectricité^{19,20}, la supraconductivité^{21,22}, et en tant que molécules hôtes (e.g. alignement de sondes moléculaires)^{23,24}.

I-1.3. Synthèse

Au cours de ce travail, plusieurs méthodes de synthèse de zéolithe sont utilisées, notamment les synthèses par voie hydrothermale et en phase gazeuse.

I-1.3.1. Synthèse par voie hydrothermale

Les zéolithes naturelles sont très rarement pures. Elles sont donc exclues de nombreuses applications industrielles où la pureté est essentielle et sont remplacées par des zéolithes synthétiques.

Les zéolithes sont généralement synthétisées par voie hydrothermale. La première synthèse hydrothermale (de la lévynite) a été réalisée en 1862 par Sainte Claire Deville²⁵. Dans les années 1940, Barrer²⁶ reproduisit la synthèse d'une grande partie des zéolithes naturelles, à haute température et pression (200 °C et 100 bars). Ce n'est qu'en 1953 que Milton²⁷,

travaillant à la « **Linde** Division of Union Carbide Corporation » breveta la synthèse de la première phase zéolithique sans équivalent naturel : la zéolithe A de type structural LTA, qu'il nomma « **Linde** type A ». La synthèse de cette zéolithe a été effectuée à faible température (100 °C). Ensuite, une avancée spectaculaire fut réalisée par Barrer et Denny²⁸ lorsqu'ils introduisirent dans le milieu de synthèse des bases organiques azotés comme les amines ou les cations ammonium quaternaire... . Ces derniers agissent comme de véritables empreintes (agents structurants) autour desquelles se construit l'édifice minéral. Cela a eu pour conséquence, d'une part, l'obtention de zéolithes existantes ayant des rapports Si/Al plus élevés (e.g. la zéolithe beta $6 < \text{Si/Al} < \infty$)²⁹, et, d'autre part, la découverte de nouvelles structures zéolithiques. Par la suite, de nombreux autres solides microporeux purement siliciques furent découverts ; le premier étant « la silicalite-1 », isostructurale de la zéolithe ZSM-5 de type structural MFI, obtenue par Flanigen et al.³⁰.

A l'époque, les synthèses hydrothermales étaient exclusivement réalisées en milieu fortement basique (en présence d'ions OH⁻ comme agents minéralisants). En 1978, Flanigen et al.³¹ rapportèrent la première synthèse en milieu fluoré (remplacement des ions OH⁻ par des ions F⁻). Cette voie fut, par la suite, développée par Guth et al.³² ; elle conduit à des solutions moins saturées en espèces siliciques dont le pH est compris entre 7 et 9. Elle permet également de mettre en œuvre des structurants plus originaux mais sensibles aux pH élevés.

En résumé, les zéolithes sont synthétisées par voie hydrothermale à une température inférieure à 250 °C (dans le cas général) et une pression autogène inférieure à 20 bar, pendant une durée allant de quelques heures à quelques jours. Le mélange réactionnel appelé « hydrogel » ou plus communément « gel », doit contenir :

- les réactifs, sources des éléments T (Si, Al...) formant la charpente zéolithique,
- un agent structurant qui peut être un cation alcalin ou alcalino-terreux entouré de sa sphère d'hydratation (e.g. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, ...) ou également un cation ou une molécule organique (e.g. cations alkyl- ou aryl-ammonium, amines, alcools...),
- un agent minéralisant (ions OH⁻ ou F⁻),
- un solvant (le plus souvent l'eau).

Une illustration représentative de la synthèse de zéolithe est donnée sur la Figure I-3³³.

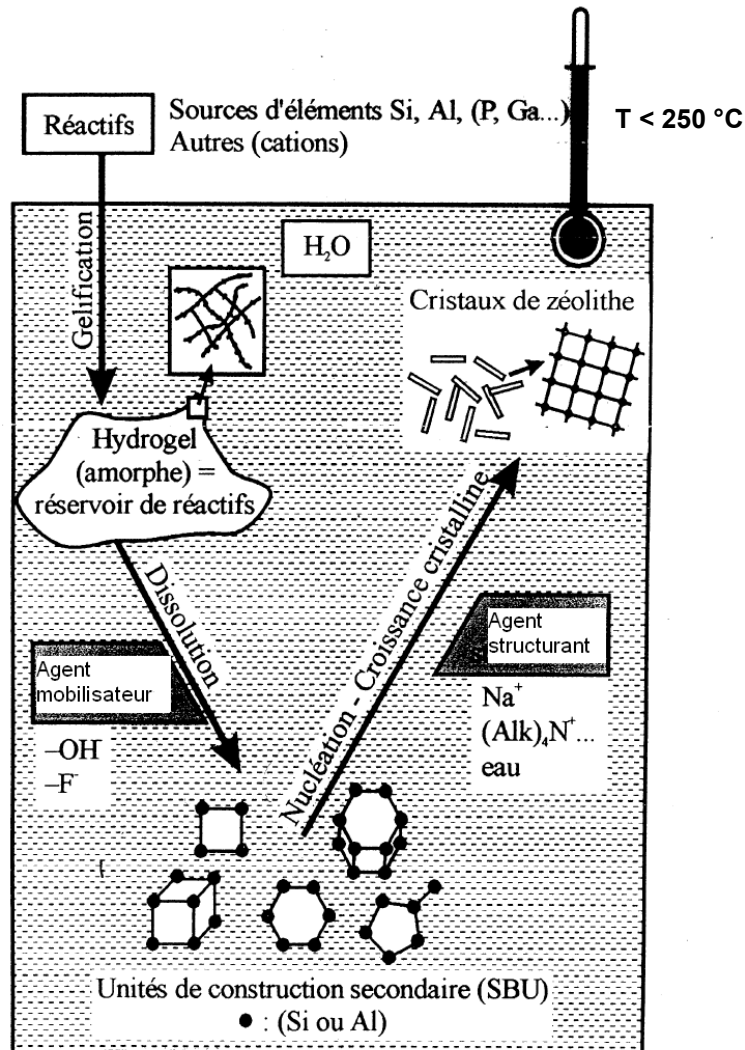


Figure I-3 : Schéma mettant en évidence les différents constituants du milieu réactionnel et les différentes étapes ayant lieu lors d'une synthèse zéolithique[†] (adapté de la référence 33).

- **Rôle de l'agent minéralisant**

D'une manière générale, le rôle de l'agent minéralisant est de solubiliser les espèces alumino-siliciques. En milieu hydroxyde, les éléments Si et Al se trouvent sous forme d'anions silicates et aluminosilicates^{34,35}. Les ions OH⁻ augmentent la solubilité des espèces siliciques en ionisant les groupes silanols (équation 1) et en rompant les liaisons siloxanes (équation 2) :



[†] Les unités de construction secondaires (SBU « Secondary Building Units ») sont des polymères siliciques ou alumino-siliciques introduits depuis plusieurs années comme étant des espèces intervenant dans l'élaboration de la charpente zéolithique. Cependant cette hypothèse n'est pas générale en raison de l'absence de détection en solution de nombreux SBU.



Ces anions sont généralement en équilibre avec des anions plus complexes (oligomères) avec des cycles à 4, 5, 6 et 8 tétraèdres de Si. Par contre, l'aluminium reste sous forme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ monomérique, la fonction Al-OH étant très difficilement ionisée.

Lorsque les réactifs sont mélangés, un processus de polymérisation conduit à la formation d'un réseau d'espèces alumino-siliciques. Sous l'action des ions OH^- et des cations (organiques ou alcalins), et surtout lorsque la concentration des ions OH^- augmente, l'habilité des silicates à se condenser diminue (le rapport SiO^-/SiOH augmente) tandis que celle des aluminates reste constante. Par conséquent, des zéolithes riches en aluminium se forment à pH élevé alors qu'à faible pH la formation de zéolithes riches en silicium est favorisée. De plus, quand la concentration en ions OH^- est très élevée, des défauts de type $(\equiv \text{SiO}^- \text{M}^+)$ peuvent être présents dans la charpente.

En milieu fluorure, l'aluminium et le silicium se trouvent sous forme de complexes fluorés. La stabilité de ces complexes augmente selon l'ordre suivant : $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Si}^{4+}$ ^{36,37}. Il en ressort que, l'élément formant le complexe fluoré le moins stable est préférentiellement incorporé dans la charpente zéolithique. La synthèse en milieu fluorure présente les particularités suivantes :

- la formation de zéolithes riches en silicium,
- possibilité d'incorporation d'éléments peu ou pas stables ou peu solubles à pH élevé,
- l'utilisation de plusieurs structurants organiques moins stables en milieu fortement basique,
- des cinétiques de nucléation et de cristallisation plus lentes ; la sursaturation de la solution est atteinte plus rapidement en milieu OH^- ,
- la formation de cristaux avec moins de défauts (e.g. absence de défauts de type $\equiv \text{SiO}^- \text{M}^+$).

- **Rôle de l'agent structurant**

Les agents structurants interviennent comme de véritables empreintes moléculaires autour desquelles vient cristalliser ou polycondenser la matière minérale (voir Figure I-4³⁸). Ils prédéfinissent la taille et la forme des pores zéolithiques en imposant une préorganisation des espèces minérales autour de ces structurants et/ou une orientation de la cristallisation par adaptation à la forme et la symétrie de ces derniers. Après synthèse, les agents structurants se retrouvent occlus dans la porosité qui se libère après leur extraction ou leur élimination par calcination (pour les agents structurants de nature organique). Les cations alcalins ou alcalino-terreux restent par ailleurs dans les pores de la charpente zéolithique et agissent, la plupart du temps, comme cations de compensation de la charge négative de la charpente minérale.

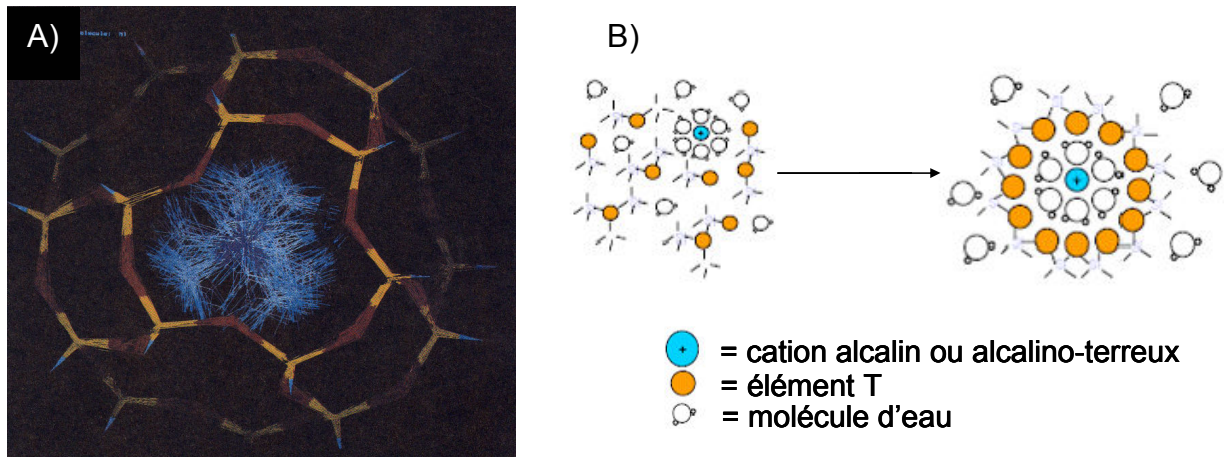


Figure I-4 : Organisation des espèces alumino-siliciques autour des agents structurants. A) image montrant la disposition du cation TMA⁺ (tétraméthylammonium) dans la cage sodalite (les parties en rouge représentent les atomes d'oxygène et en orange les éléments T), B) Schéma représentatif de l'organisation des tétraèdres TO₄ autour du cation entouré de sa sphère d'hydratation (adaptée de la référence 38).

I-1.3.2. Synthèse par la méthode « Dry Gel Conversion (DGC) »

La méthode « Dry Gel Conversion » est une méthode de traitement hydrothermal où le mélange de précurseurs zéolithiques est séché et ensuite soumis à la pression de vapeur d'un liquide. Lorsque cette pression atteint la pression de saturation, elle se condense sur les précurseurs séchés et permet leur cristallisation. Dans ce but, les précurseurs solides amorphes sont placés au centre d'un autoclave, au fond duquel se trouve une phase liquide qui n'est pas en contact avec les précurseurs. On peut distinguer entre la méthode « Vapor Phase Transport » où le liquide est une solution aqueuse d'un structurant organique volatil (e.g. une amine) et la méthode « Steam Assisted Conversion » où le liquide au fond de l'autoclave est de l'eau distillée. Dans ce cas, le structurant organique (non volatil) est introduit directement avec les précurseurs solides. Des synthèses par la méthode DGC ont été également réalisées en absence de tout liquide dans le milieu de synthèse. La synthèse est, dans ce cas, effectuée sous pression de vapeur de l'eau présente initialement dans le mélange de précurseurs zéolithiques.

La méthode « DGC » a été rapportée pour la première fois en 1990 par Xu et al.³⁹ pour la synthèse de la zéolithe ZSM-5. Elle a été ensuite validée par Matsukata et al.^{40,41} et Kim et al.⁴² pour la synthèse de zéolithes de différents types structuraux (ANA, CHA, FER, GIS, MFI, MOR). Les travaux les plus importants dans ce domaine sont résumés dans les revues de Matsukata et al.⁴³ et Sameen et al.⁴⁴.

Les principaux avantages du procédé « Dry Gel Conversion » par rapport au traitement hydrothermal conventionnel sont les suivants :

- Il permet un taux de conversion en zéolithe plus important. Sous certaines conditions, il est possible de convertir l'intégralité des précurseurs en zéolithes en conservant le même rapport Si/Al initial. En revanche, lorsque la synthèse est effectuée dans une solution, une partie du silicium, par exemple, reste dissoute et n'est pas incorporée dans la structure cristalline.
- Il permet l'obtention de structures zéolithiques difficilement accessibles par voie hydrothermale classique comme par exemple la zéolithe beta purement silicique⁴⁵.
- Il est souvent utilisé dans la préparation d'objets zéolithiques ou dans la zéolithisation de supports par cristallisation in-situ (voir paragraphe I-2.3.).

I-1.3.3. Synthèse de nanocristaux de zéolithes

La synthèse de cristaux de zéolithe de taille nanométrique (inférieure à 1 μm) a fait l'objet de nombreuses études[‡]. Cet intérêt particulier pour la synthèse de nanocristaux se justifie par leur utilisation dans la préparation de films⁴⁶, de membranes⁴⁷ et d'objets zéolithiques⁴⁸. Ces préparations ont permis l'élargissement des domaines d'applications des zéolithes (e.g. utilisation des zéolithes dans le domaine médical^{49,50}, ou dans l'optoélectronique⁵¹...). D'autre part, les systèmes réactionnels précurseurs des nanocristaux se sont avérés très prometteurs pour les études fondamentales des mécanismes de formation des zéolithes^{52,53,54,55}. Contrairement aux systèmes conventionnels précurseurs de zéolithes (hydrogels), où une très grande diversité d'espèces alumino-siliciques est présente, les solutions claires précurseurs de nanocristaux sont plus homogènes et contiennent un nombre limité de particules amorphes⁵⁶.

La synthèse d'une zéolithe est réalisée dans un système fermé où la sursaturation conduit à une nucléation instantanée. Dans ces conditions, le contrôle de la nucléation permet le contrôle de la taille des cristaux. En d'autres termes, le réservoir de nutriments étant limité, la croissance des cristaux s'arrête lorsque le réservoir est consommé. La relation nucléation-croissance est représentée sur la Figure I-5⁵⁶. Cette figure montre clairement que la taille des cristaux diminue lorsque le nombre de nucléis formés dans le système réactionnel augmente. Il en ressort que la formation de nanocristaux nécessite des conditions de synthèse qui i) favorisent la nucléation au détriment de la croissance cristalline (synthèse à partir de solutions claires) ii) ou qui inhibent la croissance (synthèse en milieu confiné).

- ***Synthèse de nanocristaux à partir de solutions claires***

La plupart des synthèses de nanocristaux de zéolithe ont été réalisées à partir de solutions

[‡] Il convient de noter que lorsqu'on parle de nanocristaux de zéolithes, il s'agit, dans la majorité des cas, d'agrégats de cristaux de zéolithes dont la taille est nanométrique.

claires. Afin d'obtenir de telles solutions, de grandes quantités d'hydroxyde d'alkylammonium et d'eau sont nécessaires^{57,58}. De plus, de faibles températures de synthèse sont utilisées, celles-ci étant généralement défavorables à la croissance cristalline dont l'énergie d'activation est relativement élevée^{59,60}. Ainsi, la synthèse de différents types de zéolithe (LTA⁶¹, FAU⁶², *BEA⁶³, MFI⁶⁴...) à partir de solutions contenant de grandes quantités d'hydroxyde d'alkylammonium (tétraméthylammonium (TMA⁺)⁶⁵, tétraéthylammonium (TEA⁺)⁶³, tétrapropylammonium (TPA⁺)⁶⁴) a été rapportée à des températures allant de 22⁶⁶ à 170⁶⁷ °C.

Il convient également de noter que plusieurs groupes sont parvenus à synthétiser des nanocristaux à partir de systèmes sans structurant organique ; méthode plus économique et plus écologique. Des cristaux de zéolithe NaX (type structural FAU) de taille comprise entre 20 et 100 nm ont été préparés en absence de tout structurant organique à 60 °C⁶⁸. De même Zabala Ruiz et al.⁶⁹ ont décrit la synthèse de cristaux de zéolithe L (de type structural LTL) de taille allant de 30 à 6000 nm en optimisant la composition du système (SiO₂/Al₂O₃/K₂O) et en variant la durée et la température de synthèse, tout cela en absence de structurant organique.

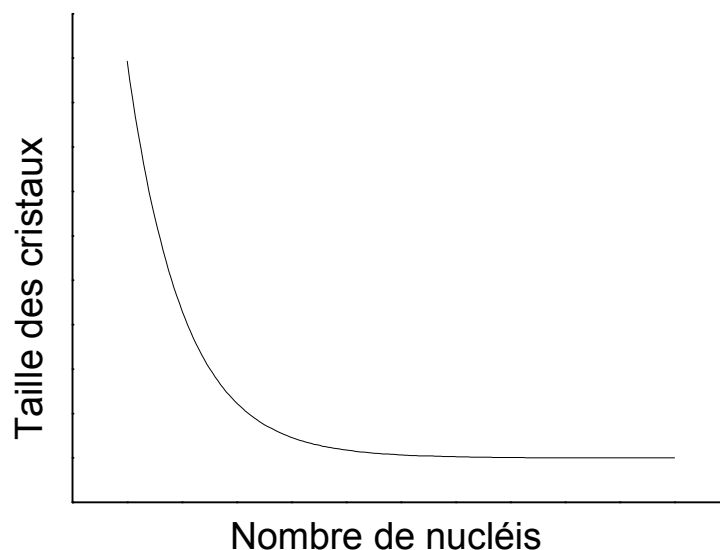


Figure I-5 : Courbe montrant la relation entre le nombre de nucléis formés et la taille des cristaux finaux obtenus dans un système fermé (milieu réactionnel) de synthèse zéolithique (adaptée de la référence 56).

- **Synthèse en milieu confiné**

La synthèse d'une zéolithe en milieu confiné permet de limiter la taille des cristaux à l'espace disponible dans une matrice poreuse qui sera éliminée à la fin de la synthèse. Cette méthode a été rapportée pour la première fois par Madsen et Jacobsen⁷⁰ dans le but de synthétiser la zéolithe ZSM-5. Elle consiste à imprégner la matrice avec les réactifs

nécessaires à la formation d'une zéolithe. La matrice imprégnée est ensuite soumise à un traitement hydrothermal. Après synthèse, celle-ci est éliminée, par exemple, par calcination dans le cas d'une matrice carbonée. Un schéma représentatif de cette méthode est présenté sur la Figure I-6⁵⁶. Plusieurs matrices ont été utilisées telles que des billes de noir de carbone⁷¹, des répliques carbonées d'une silice colloïdale⁷², des tensioactifs⁷³... . Quelle que soit la nature de la matrice utilisée, elle doit être inerte et suffisamment stable sous les conditions de synthèse employées.

Notons que, dans tous les cas mentionnés précédemment, une calcination était nécessaire pour l'élimination de la matrice. Cette dernière causait souvent l'agrégation des nanocristaux conduisant à la formation d'agrégats zéolithiques mésoporeux. L'utilisation d'un polymère thermoréversible (liquide à température ambiante et solide à la température de synthèse) par Wang et al.⁷⁴ a permis de surmonter cet inconvénient et fut un progrès remarquable dans ce domaine.

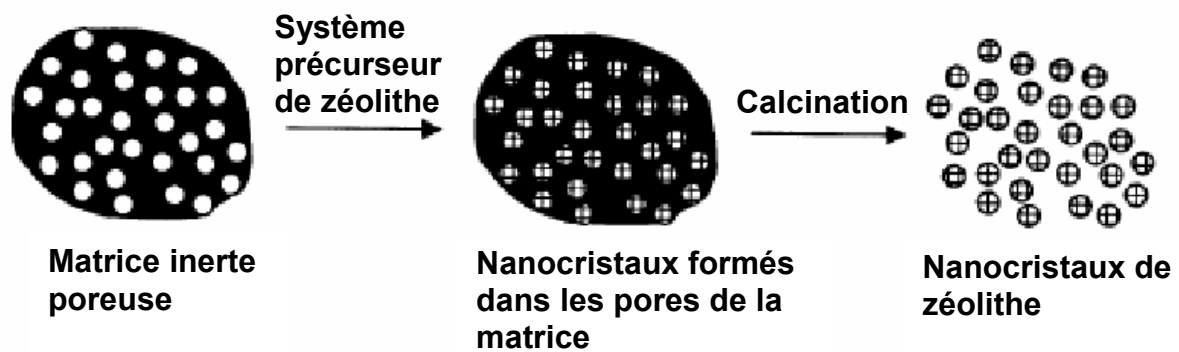


Figure I-6 : Schéma représentatif de la synthèse de nanocristaux de zéolithes en milieu confiné (adapté de la référence 56).

Il reste finalement à noter que la fonctionnalisation de la surface des particules amorphes précurseurs d'une zéolithe permet également de limiter la croissance cristalline. Par exemple, dans une étude de Vuong et Do⁷⁵, la surface des particules a été fonctionnalisée par des groupements silanes. Le chauffage est ensuite effectué dans un solvant organique (butanol/toluène). Les particules fonctionnalisées devenues hydrophobes, sont bien dispersées dans la solution et transformées par traitement thermique en zéolithes (silicalite-1 et faujasite) dont la taille des cristaux est de 20 à 30 nm.

Différents exemples de synthèse de nanocristaux de zéolithes, selon les différentes méthodes de synthèse précédemment décrites, sont résumés dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Exemples de synthèse de nanocristaux de zéolithes selon différentes méthodes.

Type structural	Composition molaire du système réactionnel	Température (°C)	Taille des cristaux (nm)	Méthode de synthèse	Référence
FAU	5,5Na ₂ O : 1Al ₂ O ₃ : 4SiO ₂ : 190H ₂ O	60	20-100	Gel sans structurant organique	68
FAU	2,46(TMA) ₂ O : 0,04Na ₂ O : 1Al ₂ O ₃ : 3,4SiO ₂ : 370H ₂ O	100	100	Solution claire avec structurant organique	76
FAU	0,15Na ₂ O : 5,5(TMA) ₂ O : 2,3Al ₂ O ₃ : 10SiO ₂ : 570H ₂ O	100	40-80	Solution claire avec structurant organique	55
FAU	1Al ₂ O ₃ : 4,35SiO ₂ : 1,4-3,13(TMA) ₂ O(2OH) : 0-2,4(TMA) ₂ O(2Br) : 0,048Na ₂ O : 249H ₂ O	100	32-120	Solution claire avec structurant organique	62
FAU	0,07Na : 2,4TMAOH : 1Al : 2Si : 132H ₂ O : 3i-PrOH : 8EtOH	90	20-31	Solution claire avec structurant organique	77
FAU	4,3Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : 10SiO ₂ : 200H ₂ O	100	27-45	Synthèse en milieu confiné	78
LTA	2-2,3(TMA) ₂ O : 0,2-0,5Na ₂ O : 1Al ₂ O ₃ : 3,4SiO ₂ : 370H ₂ O	100	230-240	Solution claire avec structurant organique	76
LTA	6,1-15,8SiO ₂ : 1Al ₂ O ₃ : 17Na ₂ O : 0,9-6,5(TMA) ₂ O : 389H ₂ O : 3i-PrO ₂	80	50-100	Solution claire avec structurant organique	79
LTA	0,3Na ₂ O : 11,25SiO ₂ : 1,8Al ₂ O ₃ : 13,4(TMA) ₂ O : 700H ₂ O	22	40-80	Solution claire avec structurant organique	66
LTA	0,22Na ₂ O : 5SiO ₂ : 1Al ₂ O ₃ : 8(TMA) ₂ O : 400H ₂ O	63	130	Solution claire avec structurant organique	80
LTA	3,59(TMA) ₂ O : 0,1Na ₂ O : 0,5Al ₂ O ₃ : 1SiO ₂ : 170H ₂ O	60	150	Solution claire avec structurant organique	81
LTA	3-8Na ₂ O : 0,4-0,55Al ₂ O ₃ : 1SiO ₂ : 80-150H ₂ O	25	100-500	Gel sans structurant organique	82
SOD	14(TMA) ₂ O : 0,85Na ₂ O : 1Al ₂ O ₃ : 40SiO ₂ : 805H ₂ O	100	37	Solution claire avec structurant organique	65
ZSM-2 (FAU + EMT)	1,52(TMA) ₂ O : 0,53Li ₂ O : 0-0,08Na ₂ O : 3,4SiO ₂ : 315H ₂ O	100	49-108	Solution claire avec structurant organique	83
GIS	1Al ₂ O ₃ : 4,17 SiO ₂ : 2,39(TMA) ₂ O : 253H ₂ O	100	30-50	Solution claire avec structurant organique	84
OFF	10SiO ₂ : 1,0Al ₂ O ₃ : 110-220H ₂ O : 0,12Na ₂ O : 0,5K ₂ O : 3-4,5(TMA) ₂ O	100	30-250	Gel avec structurant organique	85
MOR	6Na ₂ O : 2Al ₂ O ₃ : 30SiO ₂ : 780H ₂ O + germes	150	63	Gel sans structurant organique	86

LTL	10-12,5K ₂ O : 1Al ₂ O ₃ : 16-40SiO ₂ : 250-450H ₂ O	140-190	30-70	Solution claire sans structurant organique	87
LTL	10K ₂ O : 1Al ₂ O ₃ : 20SiO ₂ : 400H ₂ O	175	50-60	Solution claire sans structurant organique	88
LTL	0,005BaO : 0,25 K ₂ O : 0,08Al ₂ O ₃ : 1SiO ₂ : 15H ₂ O	170	140	Gel sans structurant organique	89
*BEA	0,48Na ₂ O : 9TEAOH : 0,25Al ₂ O ₃ : 25SiO ₂ : 295H ₂ O	100	60	Solution claire avec structurant organique	63
*BEA	0,35Na ₂ O : 4,5(TEA) ₂ O : 0-0,5Al ₂ O ₃ : 25SiO ₂ : 295H ₂ O	100	30-50	Solution claire avec structurant organique	90
*BEA	8-30TEAOH : 50SiO ₂ : 1Al ₂ O ₃ : 500-1300H ₂ O	140	30-500	Gel avec structurant organique	91,92
MFI	12Na ₂ O : 100SiO ₂ : 2Al ₂ O ₃ : 2500H ₂ O	180	15	Gel sans structurant organique	93
MFI	1SiO ₂ : 4EtOH : 0,25TPAOH : 18-78H ₂ O	175	<50	Solution claire avec structurant organique	94
MFI	1SiO ₂ : 0,025Al ₂ O ₃ : 0,215TPAOH : 9,5H ₂ O : 0,133Na ₂ O : 22CH ₃ OH	230	40-55	Gel avec structurant organique	95
MFI	1Al ₂ O ₃ : 100SiO ₂ : 10Na ₂ O : 18n-BTA : 4700H ₂ O	170	27-39	Synthèse en milieu confiné	96
MFI	9TPAOH : 0,16NaOH : 25SiO ₂ : 495H ₂ O : 100EtOH	60	20-26	Gel avec structurant organique	77
MFI	1NaAlO ₂ : 56TPAOH : 14NaOH : 7714H ₂ O	170	Nanofibres	Synthèse en milieu confiné	97
MFI	3-13TPAOH : 25SiO ₂ : 480H ₂ O : 100EtOH	95	>100	Solution claire avec structurant organique	64
MEL	SiO ₂ : 0,3TBAOH : 4EtOH : 18H ₂ O	100	90	Solution claire avec structurant organique	98
AFI	1(TEA) ₂ O : 1Al ₂ O ₃ : 1,32P ₂ O ₅ : 110H ₂ O	90, 110, 160 (sous irradiations micro-ondes)	80-600	Gel avec structurant organique	99
AEL	1Al ₂ O ₃ : 3,16P ₂ O ₅ : 3,16(TEA) ₂ O : 186H ₂ O	100, 150, 170	120-240	Solution avec structurant organique	67
LTA	Non précisée	Non précisée	30-40	Inhibition de la croissance par ajout de polyéthylène glycol et un surfactant non ionique	100

MFI	0-0,5Al ₂ O ₃ : 9TPA ₂ O : 0,15Na ₂ O : 50SiO ₂ : 390H ₂ O : 200EtOH	180	≥8	Synthèse en milieu confiné	70
MFI, *BEA, FAU, LTA	0-0,5Al ₂ O ₃ : 9TPA ₂ O : 0,15Na ₂ O : 50SiO ₂ : 390H ₂ O 1,6Al ₂ O ₃ : 15,7TEA ₂ O : 2,3Na ₂ O : 50SiO ₂ : 510H ₂ O 1Al ₂ O ₃ : 8Na ₂ O : 4,5SiO ₂ : 180H ₂ O 1Al ₂ O ₃ : 4Na ₂ O : 10SiO ₂ : 162H ₂ O	180 140 110 180	20-75 7-30 22-60 25-37	Synthèses en milieu confiné	71
MFI	0,5Al ₂ O ₃ : 9TPA ₂ O : 0,15Na ₂ O : 50SiO ₂ : 390H ₂ O	180	13-90	Synthèse en milieu confiné	72
MFI	0,25TPAOH : 1TEOS : 80H ₂ O	150	<30	Synthèse en milieu confiné	73
*BEA	Non précisée	140	20	Synthèse en milieu confiné	101
LTA FAU	5,85Na ₂ O : 2,7SiO ₂ : 1Al ₂ O ₃ : 182H ₂ O 6,04Na ₂ O : 2,8SiO ₂ : 1Al ₂ O ₃ : 114,64H ₂ O	80	20-180 10-100	Synthèses en milieu confiné (sans calcination)	74
MFI FAU	2,5TPAOH : 10SiO ₂ : 250H ₂ O 0,07Na ₂ O : 2,4(TMA) ₂ O : Al ₂ O ₃ : 4SiO ₂ : 264H ₂ O	150 180	21 27	Synthèses après fonctionnalisation des particules précurseurs des zéolithes par des groupements silanes	75
--	Revue sur la synthèse, les mécanismes de cristallisation et les applications des nanozéolithes	--	<200	--	102

* TMA = tétraméthylammonium

* i-PrOH = isopropanol

* EtOH = éthanol

* TEA = tétraéthylammonium

* TPA = tétrapropylammonium

* n-BTA = n-butylamine

* TBA = tétrabutylammonium

* TEOS = tétraéthylorthosilicate

I-1.4. Mécanismes de formation des zéolithes

Depuis les premières synthèses, une attention particulière fut accordée à la compréhension du mécanisme de formation des zéolithes. D'une manière générale, la cristallisation d'une zéolithe s'effectue en deux étapes : la nucléation et la croissance. La source des nutriments dans le milieu réactionnel étant la même, ces deux étapes entrent en compétition à un moment donné de la synthèse et sont rarement distinguées.

- **La nucléation**

La nucléation est un phénomène thermodynamique basé sur un réarrangement du gel et une sursaturation de la solution menant à la genèse des premières mailles cristallographiques du cristal dans le milieu¹⁰³. Tout au long de la thèse, nous allons appeler ces premières mailles cristallines : « nucléis ».

- **La croissance**

La croissance est le processus durant lequel les cristaux croissent, adoptent leur morphologie propre et atteignent leur taille finale.

Le mécanisme de croissance peut être défini comme étant le résultat des réactions des espèces alumino-siliciques présents dans la solution avec la surface d'un cristal. Afin de mieux comprendre les phénomènes se déroulant à la surface d'un cristal, Kossel et Stranski ont proposé un modèle où la surface de celui-ci comporte trois types de sites de croissance : les sites de type F (« Flat » : plat), les sites de type S (« Step » : marche) et les sites de type K (« Kink » : cran) (Figure I-7)¹⁰⁴. Ces trois sites ont des énergies interfaciales différentes et leur formation et disparition dépendent de la sursaturation du milieu. De façon générale, la face d'un cristal ayant la vitesse de croissance la plus faible prédominera alors que celle ayant la vitesse de croissance la plus importante sera moins représentée (parfois absente) à la surface du cristal en fin de synthèse.

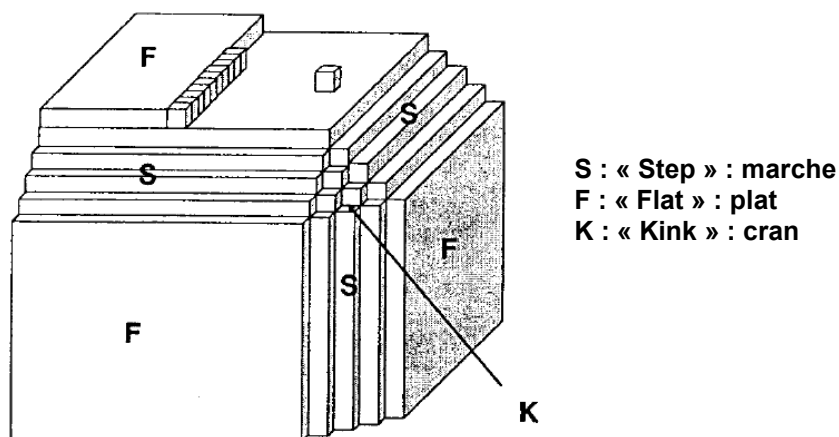


Figure I-7 : Modèle de Kossel et Stranski montrant les différents sites de croissance pouvant exister à la surface d'un cristal (adapté de la référence 104).

Si le mécanisme de croissance des zéolithes a été bien étudié et mis en évidence par plusieurs auteurs (surtout en utilisant la microscopie à force atomique (AFM « Atomic Force Microscopy »)^{105,106,107,108}, le mécanisme de nucléation reste loin d'être bien défini et universel. Des ambiguïtés sur le lieu de formation des premiers nucléis (la nucléation a-t-elle lieu dans la phase liquide, dans la phase solide ou à l'interface solide-liquide ?) existent jusqu'à présent. Ainsi plusieurs mécanismes de nucléation ont été proposés :

I-1.4.1. Nucléation en solution

I-1.4.1.1. Nucléation homogène

De nombreuses études ont montré que la nucléation des zéolithes a lieu en solution selon un mécanisme appelé nucléation homogène. Ce mécanisme diffère de celui de formation des cristaux ioniques par sursaturation en raison de la présence de particules amorphes (alumino-siliciques) dans le système précurseur de zéolithes. De ce fait, par définition, ce mécanisme consiste d'abord en une dissolution partielle de ces particules sous l'action du minéralisant (ions OH⁻ ou F⁻) en monomères ou dimères. Ensuite, ces derniers se condensent pour former des structures plus complexes appelées unités de construction secondaires (cycles à quatre atomes T, cycles à 6 atomes T...) (voir Figure I-8) qui s'organisent autour de l'agent structurant et forment les premiers nucléis de la structure zéolithique. La Figure I-9¹⁰⁹ présente un exemple illustrant les différentes étapes de ce mécanisme.

Même si plusieurs études se sont basées sur le mécanisme de nucléation homogène pour comprendre la formation des zéolithes, il convient de noter que ces études ne fournissent pas d'évidences précisant le lieu de nucléation. En d'autres termes, la détection de quelques unités de construction secondaires dans la solution n'est pas une évidence parfaitement crédible pour conclure que la nucléation a eu lieu dans la solution. Il est également possible que ces unités soient formées par une certaine organisation dans le gel puis libérées dans la solution. De plus, la présence de toutes ces unités de construction dans la solution n'a pas encore été rapportée.

Enfin, Bronic et al.¹¹⁰ ont montré, en se basant sur plusieurs exemples de synthèse issus de la littérature, que la nucléation homogène a besoin de millions et millions d'années pour avoir lieu « the time needed for the apparition of the first nucleus in 1 dm³ of the system is much longer than the age of universe ». Ceci est expliqué par le fait que la sursaturation nécessaire à la nucléation homogène est plus élevée que la sursaturation typique pour la synthèse de la plupart des zéolithes.

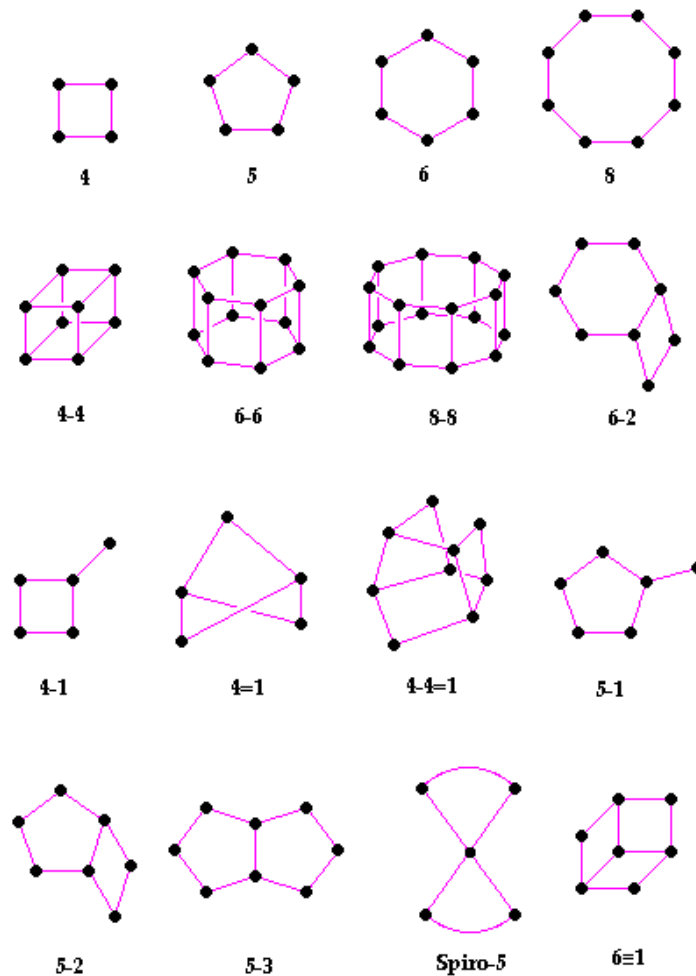


Figure I-8 : Principales unités de construction secondaires ; ●—● représente les liaisons T-O-T (T = Si, Al, ...).

I-1.4.1.2. Nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène est généralement définie comme étant la formation de nucléis à partir d'impuretés présentes dans la solution¹¹¹. Ce mécanisme a été proposé dans de nombreuses études pour expliquer la formation des zéolithes A¹¹², X¹¹⁵, P¹¹⁵... . Subotić et al.¹¹³ l'ont également utilisé pour expliquer le mécanisme de transformation de la zéolithe A en HydroxySodalite (HS). Cette étude constitue probablement la seule évidence sur la formation des noyaux de l'HS.

Il se peut, quel que soit le mécanisme de nucléation proposé pour la formation d'une certaine zéolithe, qu'une partie des nucléis se forme à partir des impuretés présentes dans la solution. Le nombre de ces nucléis reste cependant plus faible que celui formé selon d'autres mécanismes. Ainsi, une combinaison du mécanisme hétérogène avec d'autres mécanismes, surtout le mécanisme de nucléation auto-catalytique (voir paragraphe I-1.4.2.2.), a été considérée dans plusieurs études^{114,115}.

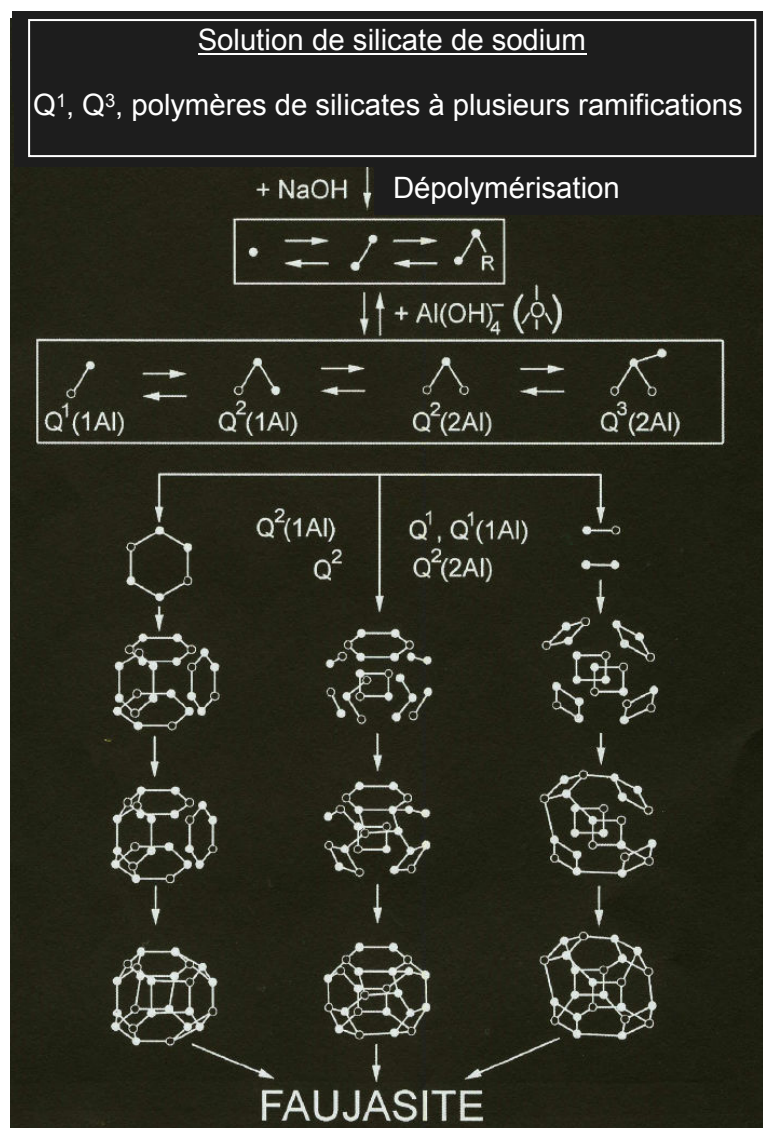


Figure I-9 : Mécanisme de formation de la zéolite Y proposé par Thangaray et al.¹⁰⁹ (illustration du principe de mécanisme de nucléation homogène en solution) (adapté de la référence 109).

I-1.4.1.3. Nucléation secondaire

Cette nucléation a généralement lieu lors de la présence initiale de matériaux cristallins dans le milieu réactionnel. Il s'agit d'une formation de nucléis à la surface d'un cristal présent dans la solution¹¹⁶ (e.g. présence de germes). Elle est également observée lorsque, en raison d'une forte agitation, des parties des cristaux déjà formés dans la solution se détachent et constituent des centres de nucléation pour de nouveaux cristaux¹¹⁷. Plusieurs exemples d'études portant sur la nucléation secondaire sont également présentés dans le Tableau I-2. Il semble logique de noter que ce mécanisme de nucléation ne peut pas être général ; il exige que certaines conditions de synthèse telles que la présence de germes dans le milieu réactionnel ou l'agitation de ce dernier pendant la cristallisation soient respectées. Or, ce

n'est pas le cas de toutes les synthèses zéolithiques.

I-1.4.2. Nucléation à partir du gel

Dans ce cas, un réarrangement et une réorganisation du gel conduit à la formation de nucléis qui croissent également dans le gel (mécanisme de formation par transformation « solide-solide » du gel) ou dans la solution (mécanisme de formation autocatalytique). Bien que, comme nous le verrons ultérieurement, le mécanisme par transformation « solide-solide » du gel a été critiqué, des études supportant l'un ou l'autre mécanisme seront rapportées ci-dessous.

I-1.4.2.1. Nucléation par transformation « solide-solide » du gel

La nucléation à partir du gel a été suggérée après la mise en évidence, dans le gel, de particules ordonnées quasi-cristallines ou partiellement cristallisées dont la structure ressemble à celle de la zéolithe synthétisée. Ces particules (formées de quelques mailles cristallines seulement) semblent complètement amorphes selon la diffraction de rayons X (DRX) et leur détection nécessite généralement l'utilisation de techniques de caractérisation à très faible limite de détection et relativement plus sophistiquées que les techniques habituelles de caractérisation des zéolithes.

La présence de telles particules dans le gel fut détectée pour la première fois en 1971 par diffraction électronique¹¹⁸. Plus tard, via la même technique, d'autres auteurs ont également détecté ces particules dans le gel^{119,120}. Utilisant la microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR), Thomas et Bursill¹²¹ ont montré la présence de structures ordonnées dans le gel, amorphe selon la DRX. De même, Mintova et al.⁶⁶ ont fourni l'évidence la plus concrète sur la nucléation de la zéolithe A à partir des particules du gel. L'utilisation d'autres techniques de caractérisation telles que la RMN du solide, les analyses thermogravimétriques, la spectroscopie IR, la microscopie à force atomique (AFM)... était extrêmement fructueuse pour la caractérisation du gel amorphe et, éventuellement, la détection de particules ordonnées dans ce dernier (voir exemples dans le Tableau I-2).

Basés sur la théorie de la transformation du gel, plusieurs auteurs^{122,123,124} ont proposé des mécanismes de formation pour différents types de zéolithes. Ainsi, Valtchev et Bozhilov¹²² ont suggéré que la formation de la FAU-X comprend quatre étapes :

- 1- formation d'un gel amorphe ayant une structure très hétérogène et contenant quelques nucléis,
- 2- évolution de la composition chimique du gel avec réarrangement structural et développement des nucléis,
- 3- transformation spontanée du gel et formation d'agrégats de cristaux nanométriques (10-20 nm) autour de centres de nucléation,

4- croissance cristalline. Ce mécanisme est illustré sur la Figure I-10¹²².

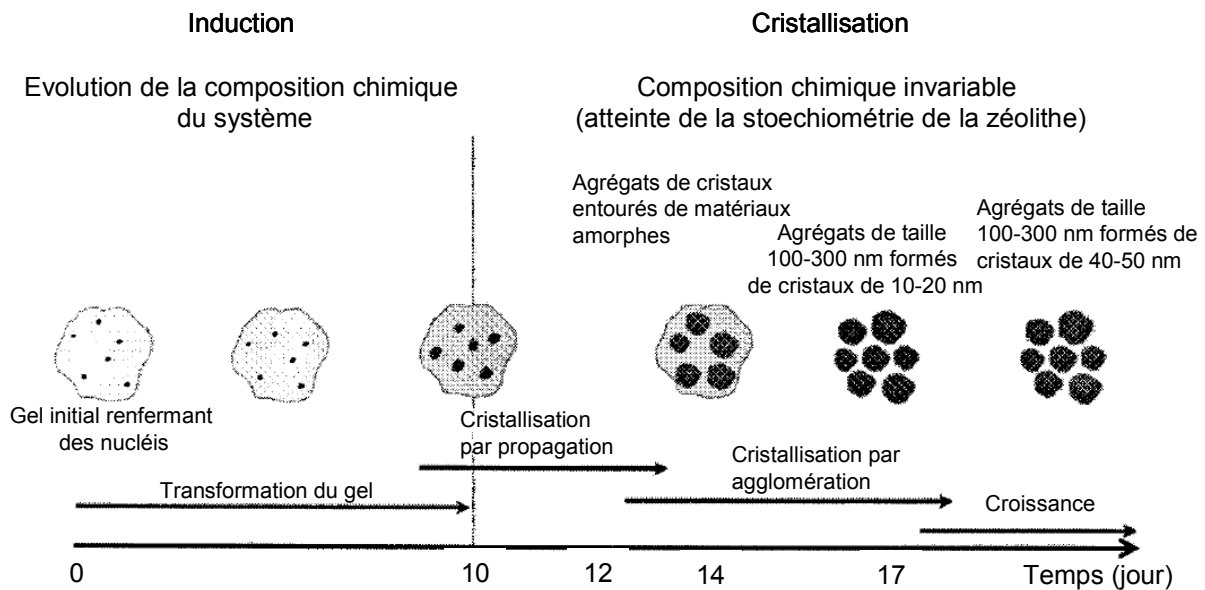


Figure I-10 : Mécanisme de formation de la zéolithe X proposé par Valtchev et Bozhilov¹²² et basant sur la transformation du gel (adapté de la référence 122).

L'analyse des résultats de caractérisation du gel par plusieurs techniques (RMN (résonance magnétique nucléaire) de ²⁹Si et ²⁷Al, SAXS (Small Angle X-Ray Scattering), DRX, MEB (microscopie électronique à balayage)...) a permis à Smaïhi et al.¹²³ de conclure que la première étape de formation de la zéolithe A consiste en une réorganisation du gel. Cette réorganisation est révélée par la variation des angles des liaisons Si-O-Al et par la formation d'agrégats de particules de même volume. La cristallisation a lieu ensuite par propagation des espèces alumino-siliciques dans le gel tandis que la croissance des cristaux se fait dans la solution.

Des études aussi remarquables que les précédentes portant sur la formation des zéolithes de type structural MFI (ZSM-5 et silicalite-1) sont rapportées^{125,126,58,127,128,129}. Il ressort de toutes ces études que la nucléation des zéolithes de type MFI dans le gel peut être résumée ainsi : les molécules d'eau de la sphère d'hydratation hydrophobe du structurant organique (cations TPA⁺) sont partiellement ou totalement substituées par des espèces siliciques ou alumino-siliciques pour former des composites organiques-inorganiques appelés tétrapodes (voir Figure I-11⁵⁸). Ensuite, ces tétrapodes polymérisent pour former des unités de construction primaires de 3 nm de taille. L'agrégation de ces unités primaires crée des particules de 5-10 nm de taille. Lorsque la taille de ces agrégats dépasse une certaine valeur critique (>10nm), ils se transforment en nucléés par réarrangement et condensation. Ce mécanisme est illustré sur la Figure I-12¹²⁹.

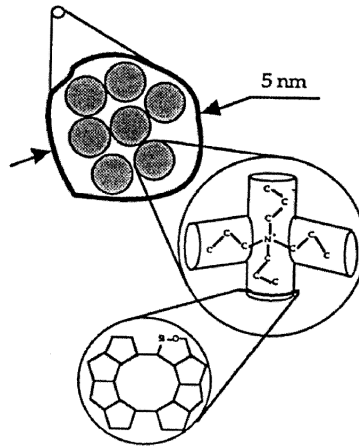


Figure I-11: Schéma illustrant les tétrapodes qui sont des composites formés d'un structurant organique entouré par des espèces siliciques ou aluminosiliciques mis en évidence dans le gel de formation des zéolithes de type structural MFI (adapté de la référence 58).

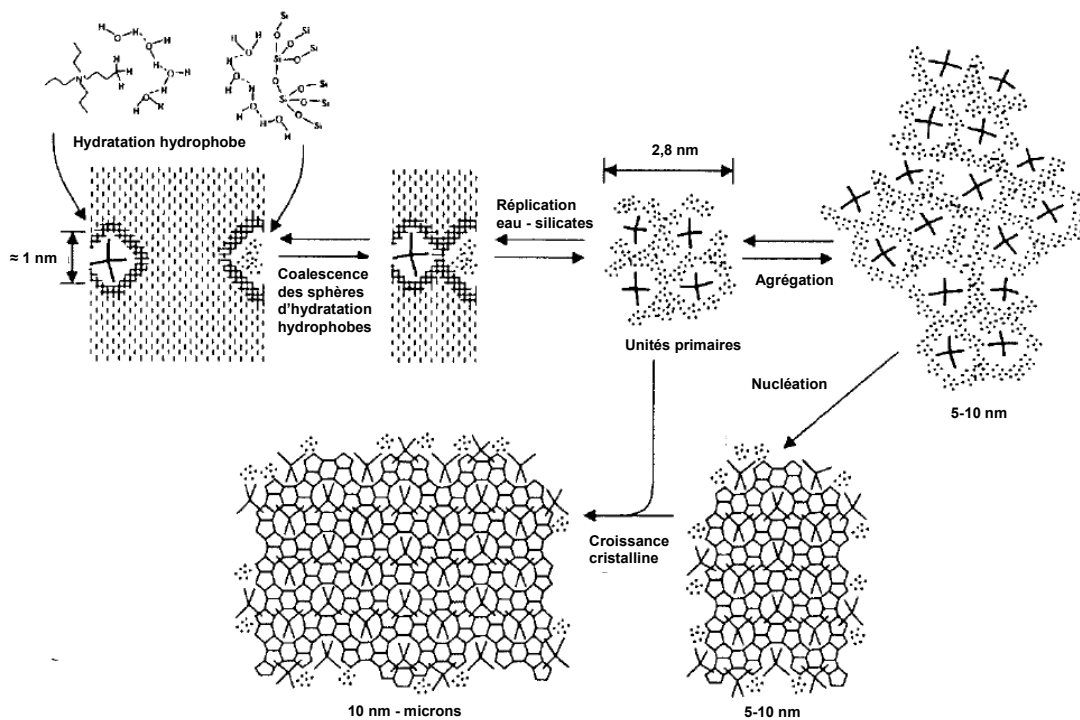


Figure I-12 : Mécanisme de formation général proposé par plusieurs auteurs pour expliquer la formation des zéolithes de type structural MFI (adaptée de la référence 129).

Notons que, dans tous les précédents exemples sur la nucléation dans le gel, la réorganisation du gel, la propagation des espèces aluminosiliciques et des nucléis, le

transfert des nutriments et la croissance des cristaux sont sensés avoir lieu dans le gel. Ceci semble un peu délicat en raison de la forte densité du gel. De plus, il est quasiment impossible d'obtenir un gel parfaitement exempt de solution ou d'eau. Par suite, la nucléation par transformation du gel semble peu crédible. Les mécanismes où les nucléis se forment dans le gel mais le transport des nutriments et des nucléis est réalisé via la solution qui entoure les particules du gel, ou bien les mécanismes où les nucléis sont formés dans le gel (ou plutôt à l'interface solide-liquide) puis libérés dans la solution pour croître (mécanisme autocatalytique, voir le paragraphe suivant) sont plus pertinents.

I-1.4.2.2. Nucléation autocatalytique

On parle de la nucléation autocatalytique lorsque, pendant le temps d'induction[§], des particules quasi-cristallines ou des nucléis se forment dans le gel ou à l'interface solide-liquide du système réactionnel et que ces nucléis ne croissent et ne se transforment en cristaux qu'après leur libération dans la solution. Ce mécanisme a été rapporté dans plusieurs études^{130,131,132} (voir d'autres exemples dans le Tableau I-2).

Plusieurs études portant sur les mécanismes de nucléation des zéolithes sont citées dans le Tableau I-2.

I-1.4.2.3. Effet de la structure du gel sur le mécanisme de formation des zéolithes

Si dans le cas de la nucléation en solution le gel joue un rôle très secondaire en tant que réservoir de nutriments, ce dernier est le principal acteur de la nucléation à partir du gel (ou à l'interface solide-liquide). Nous pouvons donc supposer que les caractéristiques du gel ont un effet crucial sur la nucléation et la formation des zéolithes. Effectivement, l'étude des caractéristiques du gel (composition chimique et propriétés texturales) fut l'objet de nombreux travaux^{130,133,134,135,136,137}. Par exemple, Nikolakis et al.¹³³ ont montré (par simulation) que la microstructure du gel précurseur d'une zéolithe renferme des pores de différentes tailles. Ces pores (surtout les pores dont la taille est de l'ordre de celle des nucléis) influencent la vitesse de nucléation en conférant une interface plus ou moins importante entre le gel et la solution ; cette interface facilite les échanges des nutriments et le transport des noyaux entre la solution et le gel. De même, Morsli et al.¹³⁴ ont démontré la présence de mésopores dans le gel précurseur de la mordenite par un séchage supercritique au CO₂ « supercritical CO₂ drying ». Cette méthode possède la particularité d'éviter la rétraction des pores en raison de la pression capillaire existant lors du séchage

[§] Le temps d'induction est défini comme étant le temps de synthèse qui précède la détection des premiers cristaux de zéolithes.

habituel. De plus, en utilisant la microscopie électronique en transmission, M. Tsapatsis et al.¹³⁷ ont montré la présence d'une relation étroite entre la microstructure du gel et la morphologie des nanocristaux de zéolithe L obtenus en fin de synthèse.

En dépit de tous ces progrès dans l'étude du gel précurseur des zéolithes et de ces propriétés, des caractérisations plus complètes et un suivi de toutes les étapes de la pré-nucléation à la croissance restent d'une importance considérable et peuvent apporter de précieuses informations pour une meilleure compréhension de la formation des zéolithes ; d'où notre intérêt à étudier l'effet des propriétés morphologiques et texturales du gel ainsi que sa composition chimique sur la nucléation et la taille des cristaux synthétisés.

Tableau I-2 : Exemples d'études sur les mécanismes de formation des zéolithes et principaux résultats obtenus.

Système étudié	Technique (s) de caractérisation	Lieu de la nucléation	Principaux résultats et/ou mécanisme de formation proposé	Référence
Solution alcaline alumino-silicique	RMN du ²⁹ Si et ²⁷ Al	Non précisé	- la formation des espèces alumino-siliciques a lieu dans la solution et résulte de la réaction des aluminates avec des anions monomériques et des trimères cycliques de silicium.	138
Hydrogel précurseur de la zéolithe P	DRX, MEB, EDX, FX	Dans la solution (hétérogène) et dans le gel (auto-catalytique)	- nucléation hétérogène rapide simultanée à une formation de particules quasi-cristallines dans le gel - expulsion de ces particules pour croître dans la solution selon un mécanisme autocatalytique	139
Hydrogel précurseur de la zéolithe A	RMN du ²⁹ Si et ²⁷ Al	Dans le gel	- présence de particules organisées à faible ordre local dans le gel initial - détection d'unités de construction Si(OAl) ₄ et Al(OSi) ₄ dans le gel - mécanisme de formation par transformation et réorganisation du gel	140
Solution claire précurseur de la zéolithe Y	RMN du ²⁹ Si et ²⁷ Al	Dans la solution	- la formation de la zéolithe Y consiste en 3 étapes : 1- dépolymérisation de la source de silicium en monomères et dimères, 2- incorporation de l'aluminium sur ces monomères et dimères pour former des espèces de type Q ¹ (1Al), Q ² (1Al), Q ² (2Al), Q ³ (2Al), 3- condensation des espèces alumino-siliciques en tetra- et hexamères cycliques et formation des cages sodalites, unité de construction principale de la zéolithe Y (de type structural FAU)**	109
Solution claire précurseur de la silicalite-1	Simulation (modélisation)	Dans la solution (homogène)	- rôle des événements ayant lieu pendant le temps d'induction ^{††} sur la cristallisation des zéolithes - effet de plusieurs paramètres (e.g. forme de l'autoclave, volume du milieu réactionnel...) sur la vitesse de nucléation - déduction : impossibilité de comprendre le mécanisme de nucléation par simple analyse de la courbe de cristallisation ^{‡‡}	141
Système	DRX, MEB	A l'interface solide-	Le mécanisme proposé comporte :	142

** Ce mécanisme est illustré sur la Figure I-9.

†† Le temps d'induction est défini comme étant le temps de synthèse qui précède la détection des premiers cristaux de zéolithes.

‡‡ La courbe de cristallisation (pourcentage de cristallisation en fonction du temps de synthèse) ne prend pas en compte les événements ayant lieu pendant le temps d'induction et est généralement indépendante de certaines conditions de synthèse telles que le volume du milieu réactionnel, la forme de l'autoclave...

précurseur de la zéolithe TON		liquide	1- la formation d'un gel (appelé gel mère) par coalescence des particules de silices et renfermant la majorité des espèces aluminiques et sodiques 2 - la dissolution partielle de ce gel et la précipitation d'autres particules de gel (appelées secondaires) moins riches en aluminium et sodium 3 - l'incorporation progressive du structurant organique dans le gel dit secondaire 4 - nucléation hétérogène à la surface du gel secondaire en contact avec la solution et le gel mère du système	143
Solution alumino-silicique contenant du TMA	RMN du ^{29}Si et ^{27}Al	Non précisé	- présence de doubles cycles à quatre atomes de silicium (D4R) et de doubles cycles à quatre atomes de silicium avec une ramification Si-O-Al (D4R(1Al)) dans la solution - formation des espèces alumino-siliciques par réaction de l'aluminium avec les anions silicates à faible masse atomique et par incorporation de l'aluminium sur les doubles cycles à quatre déjà mentionnés.	144
Hydrogel précurseur de la zéolithe A	In situ-Energy Dispersive X-Ray Diffraction (EDXRD)	Dans la solution	- le mécanisme de formation proposé repose sur : 1- la dissolution du gel sous l'action des ions OH^- 2- la condensation et le réarrangement des espèces alumino-siliciques autour du structurant - étude de l'effet de deutération ^{§§} sur la vitesse de nucléation - l'augmentation de la concentration de sodium dans la solution augmente la sursaturation et par suite la vitesse de nucléation - déduction : la nucléation a lieu en solution	145
Hydrogel précurseur de l'offretite	DRX, MEB	Dans la solution	- le mécanisme proposé comprend : 1- la dissolution de la source de silicium sous l'action du NaOH 2- nucléation dans la solution contenant du TPA^+ 3- la formation de particules de silicates ayant une structure semblable à celle de la ZSM-5 4- la dissolution partielle de ces particules et incorporation simultanée de l'aluminium pour former des cristaux de ZSM-5	146
Hydrogel précurseur de la ZSM-5	DRX, MEB, adsorption d'azote, ATG	Dans la solution	- étude sur la fiabilité des nucléations homogène et autocatalytique pour expliquer la nucléation et la formation des zéolithes	147
Non précisé	Modélisation	Non précisé		

^{§§} Remplacement des ions H^+ par des ions D^+

Non précisé	Simulation	Non précisé	- la courbe de cristallisation seule ne permet pas d'établir un mécanisme de nucléation ; tous les paramètres de synthèse doivent être considérés - modification de la nucléation autocatalytique : hypothèse sur la présence de nucléés dans le gel (à l'interface solide-liquide) - la nucléation a lieu à l'interface solide-liquide en raison d'une sursaturation locale plus importante	148
Hydrogel précurseur de la silicalite-1	DRX, absorption atomique, ATG, MEB	A l'interface solide-liquide		149
Hydrogel précurseur de la ZSM-5	DRX, MEB	Dans la solution et le gel	- un meilleur accord entre les résultats expérimentaux et théoriques correspond à la proposition d'une nucléation double, hétérogène et autocatalytique - le mécanisme proposé comprend : 1- une formation de nucléés dans la solution (présence d'impuretés) 2- formation de nucléés (particules quasi-cristallines) dans le gel 3- dissolution du gel et expulsion des nucléés dans la solution 4- croissance des nucléés dans la solution	114
Hydrogel précurseur de la zéolithe A	DRX, MEB	Dans la solution (en présence de germes)	- étude de l'effet du cation alcalin (substitution partielle ou totale de Na ⁺ par K ⁺) et de la présence de germes sur la nucléation et la vitesse de cristallisation	150
Solution claire précurseur de la zéolithe A	DRX, MEB, QELSS ^{***}	Dans la solution (en présence de germes)	- nucléation secondaire à la surface des germes - des particules aluminosiliciques n'ayant pas réagit, présentes à la surface des germes et provenant du système de synthèse de ces germes constituent les centres de nucléation secondaire	151
Solution claire précurseur de la silicalite-1	DRX	Solution (en présence de germes) Dans le gel	- nucléation secondaire à la surface des germes grâce à la présence de particules microcristalline selon un processus appelé « initial breeding ^{†††} »	152
Gel précurseur de la zéolithe Y	RMN du ²³ Na, ²⁷ Al, ²⁹ Si		- similarité entre les environnements des éléments Al, Na et Si dans le gel initial et dans la zéolithe Y obtenue en fin de synthèse - déduction : présence dans le gel amorphe de particules dont la structure est similaire à celle de la zéolithe Y	153
Gel précurseur de	ATG et ATD	Dans le gel	- sur les courbes ATG/ATD du gel initial, présence d'un pic exothermique	154

*** quasi-electric light scattering spectroscopy

††† initial breeding : c'est un processus durant lequel des cristaux se forment à la surface de germes ajoutés à une solution précurseur de ces cristaux. Cette formation a lieu grâce à la présence de particules amorphes microscopiques formées à la surface des germes lors de leur séchage.

la ZSM-5			vers 450 °C attribué au départ du structurant (cations TPA ⁺) des canaux de la structure MFI - déduction : présence de nucléis (ou quasi-cristaux) de ZSM-5 dans le gel amorphe	
Gel précurseur de la faujasite	Spectroscopie IR	Dans le gel	- présence de faibles bandes, caractéristiques de la structure de la faujasite, à 560, 680 et 760 cm ⁻¹ du spectre du gel amorphe mûri pendant 115 h	155
Gel précurseur de la zéolithe A	Spectroscopie IR	Dans le gel	- présence sur le spectre du gel amorphe d'une bande à 570 cm ⁻¹ attribuée aux cycles à quatre tétraèdres caractéristiques de la structure de la zéolithe A	120, 156
Gel précurseur de la zéolithe A	AFM	Dans le gel	- présence de particules pyramidales dans le gel après seulement 30 minutes de traitement hydrothermal - assimilation de ces particules à des nucléis de la zéolithe A	120
Solution claire précurseur de la silicalite-1	RMN du ²⁹ Si, SAXS, DLS, XRS, AFM, TEM	Dans la solution	- présence dans la solution de nanoparticules ayant une structure similaire à celle de la silicalite-1 ave des Q ⁴ (Si(OSi) ₄) - l'assemblage de ces nanoparticules conduit à la formation d'agrégats qui deviennent les centres de nucléation de la zéolithe	157,158
Gel précurseur de la zéolithe ZSM-5	EDX, Absorption atomique, ATG-ATD, RMN...	A l'interface solide-liquide	Mécanisme autocatalytique	159

I-2. Synthèse de massifs zéolithiques

D'une manière générale, la synthèse d'une zéolithe conduit à la formation de poudres de cristaux zéolithiques de taille micrométrique (1-3 μm). Or, l'utilisation des zéolithes dans des applications industrielles ciblées nécessite le plus souvent une mise en forme et en taille de ces poudres (e.g. extrudés, granules, pastilles...). Par exemple, en catalyse, il est primordial de transformer la poudre en pastilles zéolithiques pouvant supporter la température et la pression élevées dans le réacteur. Un autre inconvénient des poudres zéolithiques concerne leur maniement peu aisé, qui occasionne des pertes de masse conséquentes durant la mise en œuvre du procédé ou la régénération des matériaux après utilisation. Pour cela, un grand intérêt fut accordé depuis plusieurs années à la préparation de massifs zéolithiques. Généralement, comme massifs zéolithiques peuvent être considérés les assemblages polycristallins de cristaux (micro- ou nanométriques) préformés ou les monocristaux géants. Dans le cas des assemblages on peut distinguer les couches zéolithiques (films et membranes) et les objets zéolithiques ayant une forme bien déterminée et une taille macroscopique.

D'autre part, il est important de noter que dans le cas d'une mise en forme des zéolithes par assemblage de cristaux préformés, une mésoporosité intercrystalline est créée. Cette porosité additionnelle à la microporosité caractéristique de la zéolithe est plus ou moins désirée selon l'application à laquelle sont dédiés les objets préparés. Ainsi, dans le domaine de la catalyse, la présence d'une telle mésoporosité est essentielle pour faciliter la diffusion des réactifs et l'atteinte des micropores, d'où la préparation d'objets zéolithiques avec une matrice poreuse (voir paragraphe I-2.3.1.) ou des solides ayant des systèmes micro- méso- et macroporeux interconnectés^{160,161,162,163} (l'étude de tels systèmes ne fera pas l'objet de notre travail). Au contraire, dans des applications de séparation sélective à travers les micropores d'une zéolithe, la présence d'une porosité parasite pourrait altérer les résultats. C'est également le cas des applications des objets zéolithiques préparés pour cette thèse. En effet, les pastilles de zéolithes préparées au sein de cette thèse seront utilisées dans des applications qui ne seront pas précisées parce qu'elles sont reliées au domaine militaire. Ces applications exigent que les pastilles ne présentent aucune porosité parasite. Par conséquent, la préparation des pastilles par assemblage de nanocristaux préformés, est suivie d'une réduction, voire élimination, de la porosité interparticulaire via un traitement de croissance secondaire. Particulièrement, l'utilisation de cristaux nanométriques présentent plusieurs avantages par rapport aux cristaux micrométriques: i) les nanocristaux possèdent généralement une distribution en taille très étroite ce qui génère des mésopores interparticulaires de taille plus ou moins homogène facilitant ainsi le contrôle de ceux-ci, ii) leur taille nanométrique permet l'utilisation de liant de taille moléculaire (comme l'alumine et

la silice), iii) la possibilité de les garder en suspensions colloïdales facilite leur mélange avec un liant.

La préparation de pastilles de zéolithes étant l'un des objectifs de notre travail, dans cette partie du chapitre seront rapportées les différentes méthodes de préparation de massifs zéolithiques (larges cristaux, films et objets zéolithiques).

I-2.1. Larges cristaux de zéolithes

La synthèse de larges cristaux zéolithiques est d'un grand intérêt pour de nombreuses applications telles que leur utilisation comme matrices hôtes pour des sondes moléculaires¹⁶⁴, des ions et des clusters. Ils sont largement utilisés pour des études fondamentales¹⁶⁵ (déterminations structurales, étude de la croissance cristalline,...) et dans de nombreuses autres domaines comme l'optique, la microélectronique etc.

I-2.1.1. Synthèse de larges cristaux de zéolithes

Différentes méthodes ont été mises en œuvre dans le but de synthétiser de larges cristaux de zéolithes dont :

- **La synthèse en milieu fluorure**

Cette méthode a été mise en œuvre par Flanigen¹⁶⁶ puis développée par Guth et al.³². Elle a permis la préparation de cristaux de zéolithes de différents types structuraux tels que MFI, FER, MTT, MTN et TON avec des dimensions supérieures à 420 μm ¹⁶⁷.

Comme mentionné au début de ce chapitre (paragraphe I-1.3.), nous rappelons que l'addition des ions fluorures dans le milieu réactionnel conduit à la formation de complexes de silicium dans la solution. Ces espèces sont hydrolysées beaucoup moins rapidement que celles formées en présence des ions OH^- . De ce fait, la croissance est favorisée au détriment de la nucléation permettant la formation de larges cristaux¹⁶⁸. Les plus larges cristaux obtenus via cette méthode (cristaux de ferrierite de 500 μm de taille) furent synthétisés par Kuperman et al.¹⁶⁹ en utilisant le trishydrofluorure de triéthylamine ($\text{Et}_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$) comme source de fluore.

- **La synthèse par addition d'agents complexants d'aluminium ou de silicium appelés également supprimeurs de nucléation**

L'utilisation de triéthanolamine (TEA) a été rapportée pour la première fois par Charnell¹⁷⁰ dans le but d'obtenir de large cristaux de zéolithes A et X. Scott et al.¹⁷¹ et Morris et al.¹⁷² ont montré par RMN du ^{27}Al que la TEA (et d'autres alcanolamines tertiaires) complexent l'aluminium conduisant à un lent apport de nutriments aluminiques aux cristaux. Là aussi, la

croissance est favorisée par rapport à la nucléation d'où l'appellation de ces complexants « supprimeurs de nucléation ». Partant du même principe, des complexants de silicium furent utilisés comme le pyrocatechol¹⁷³, le benzen-1,2-diol¹⁷⁴..., dans ces cas, les tailles maximales des cristaux étaient respectivement de 70 µm (type SOD) et 165 µm (type MFI). Il faut noter que dans les deux études précédentes, les auteurs ont montré que l'ajout excessif de supprimeurs conduisait à des cristaux de plus faible taille. Ceci fut expliqué par une nucléation secondaire se produisant en raison d'une très lente étape de croissance.

- **« Bulk material dissolution »**

Il a été démontré que le choix des sources de silicium et d'aluminium peut influencer la taille des cristaux. Des sources très réactives permettent d'atteindre une rapide sursaturation favorisant la nucléation et la synthèse de petits cristaux et vice versa¹⁷⁵. Ainsi, des cristaux de mordenite de 250 µm de taille furent synthétisés en utilisant comme source de silicium l'acide silicique traité à 850 °C et donc rendu très peu réactif avec une faible surface spécifique¹⁷⁶.

Plus récemment, en 1999, Shimizu et Hamada^{177,178} ont rapporté l'utilisation de sources de silicates et d'aluminosilicates à très faibles surfaces spécifiques (comme le quartz, des tubes de céramiques...) pour la production de cristaux géants de dimensions supérieures à 1 mm. Via cette méthode, et en utilisant des lames de quartz comme source de silicium, Kida et al.¹⁷⁹ ont synthétisé les plus larges cristaux de silicalite-1 jusqu'à présent (1,8 mm).

- **Synthèse à hautes températures et pressions**

Typiquement les synthèses zéolithiques sont réalisées à des températures inférieures à 200 °C et le plus souvent à des températures proches de 100 °C.

L'adoption de températures (par suite de pressions) très élevées augmente la vitesse de croissance par rapport à celle de la nucléation conduisant à la formation de cristaux moins nombreux mais plus grands¹⁸⁰. Dans les années 1950 Barrer¹⁸¹ fut le premier à synthétiser de grands cristaux (> 0,5 mm) de types ANA et SOD à des températures supérieures à 300 °C. Ultérieurement, d'autres auteurs ont rapporté la synthèse de cristaux centimétriques à 550 °C¹⁸². Bye et White¹⁸³ ont utilisé un gradient de température entre 450 et 474 °C pour préparer de cristaux de sodalite de taille supérieure à 1,5 cm. Notons que ce sont les plus grands cristaux obtenus dans ce domaine.

- **Synthèse en milieu non aqueux (solvothermale)**

Le remplacement de l'eau par un solvant organique plus visqueux (propanol, éthylèneglycol,...) permet de réduire les mouvements de convection dans la solution. Il en

résulte l'élimination de la nucléation secondaire favorisant ainsi la formation de larges cristaux. Des cristaux de taille comprise entre 100 µm et quelques mm ont été obtenus par cette méthode¹⁶⁹.

- **Synthèse par diffusion à travers un gel à faible température**

C'est une des méthodes les plus simples mais les moins utilisées de nos jours. Elle a été rapportée pour la première fois en 1967 par Ciric¹⁸⁴. Elle consiste en la diffusion d'un ou de plusieurs réactifs à travers un gel préformé, ou en le mélange de tous les réactifs avant la formation du gel. Par exemple, Ciric¹⁸⁴ a obtenu un mélange de grands cristaux de types LTA, FAU et KFI par diffusion simultanée de solutions d'aluminate de sodium et de silicate de sodium à travers un gel préformé à partir de « Carbopol 934 » et d'hydroxyde de sodium. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que le nombre de centres de nucléation est extrêmement réduit dans le gel ce qui permet la croissance de larges cristaux presque dépourvus de défauts.

D'autres exemples de synthèse de larges cristaux via les différentes méthodes décrites précédemment sont donnés dans le Tableau I-3.

I-2.2. Films zéolithiques

La structure microporeuse uniforme, la stabilité thermique élevée, la résistance mécanique et l'inertie envers la plupart des environnements chimiques sont les principales particularités des films et membranes zéolithiques. Pour distinguer entre film et membrane zéolithique, Thomas Bein¹⁸⁵ a proposé de définir le film comme étant le résultat de l'intercroissance d'une phase zéolithique dense et continue sur un support. Les membranes sont, par ailleurs, des films formés sur des supports poreux généralement assurant la séparation entre deux milieux et donc performants pour des séparations chimiques. Grâce aux propriétés précédemment citées, les films et membranes zéolithiques sont demandés pour de nombreuses applications. Les films zéolithiques sont très utilisés en catalyse¹⁸⁶, dans des applications exigeant des matériaux à faibles constantes diélectriques¹⁸⁷ (e.g. l'informatique, l'électronique...) Alors que, les principales applications des membranes sont la séparation¹⁸⁸, la pervaporation¹⁸⁹ et l'osmose inverse¹⁹⁰.

Tableau I-3 : Exemples de synthèse de larges cristaux de zéolithe selon différentes méthodes.

Type structural	Composition du système réactionnel	Méthode de synthèse	Conditions de synthèse	Taille des cristaux	Référence
MFI / MTN	1SiO ₂ : 1NH ₄ F : 0,5 structurant ^{###} : 50H ₂ O	En milieu fluorure	150-190 °C/ 7-21 jours	100-400 µm	191
MFI	2,27SiO ₂ : 1H ₃ BO ₃ : 0,28TPABr : 0,51NH ₄ F : 7H ₂ O ^{\$\$\$}	En milieu fluorure	200 °C/ 14-20 jours	50-150 µm	192
MFI	10SiO ₂ : (0,1-0,3)Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O : (3-24)MF : 1,25TPABr : 300H ₂ O (M = NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cs ⁺)	En milieu fluorure	170 °C/ < 7 jours	130 µm	193
LTA ^{****}	0,84SiO ₂ : 1,94Na ₂ O.Al ₂ O ₃ : 194H ₂ O (+ additif) ^{####}	En présence de supprimeurs de nucléation	95 °C/ 12-1680 h	9-45 µm	194
OFF	K ₂ O : Al ₂ O ₃ : (25-27)SiO ₂ : (200-300)H ₂ O : xC ₆ H ₆ O ₂ (+additif = pyrocatechol)	En présence de supprimeurs de nucléation	140 °C/ 7 jours	10-30 µm	195
MOR ^{###}	(0,1-0,6)Na ₂ O : (0,002-0,02)Al ₂ O ₃ : 1SiO ₂ : (40- 80)H ₂ O (+ additif = butanol)	En présence de supprimeurs de nucléation	160 °C/ non précisé	< 42µm	196
MOR	4,32Na ₂ O : 1Al ₂ O ₃ : 19SiO ₂ : 293,6H ₂ O	« Bulk material dissolution »	175 °C/	30-175 µm	197

^{###} Le structurant est un mélange de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane et de 2-hydroxyéthyl(triméthyl)azanium (pour la silicalite-1) et du tétraméthylammonium (pour la ZSM-39).

^{\$\$\$} Le bore a été partiellement substitué par l'aluminium à différents degrés de substitution.

^{****} Présence d'impuretés dans certaines conditions.

^{####} Les additifs utilisés sont : TEA (triéthylamine), TPA (tripropylamine), BEP (2-butyl-2-éthylpropane-1,3-diol), DIPSO (3-[bis(2-hydroxyéthyl)amino]-2-hydroxypropane-1-sulfonic acid) et BIS (N-[(prop-2-enolamino)méthyl]prop-2-enamide).

^{####} Présence éventuelle de phase amorphe ou d'autres phases cristallines selon la composition du milieu réactionnel.

		(utilisation de silica gel comme source de Si)	non précisé	
MFI	(0-13)HF : 7TPAOH : 900H ₂ O : lames de silice monocristalline	« Bulk material dissolution » (utilisation de lames de silice)	180 °C/ 20 jours	1-2 mm 198
SOD ^{§§§§}	3SiO ₂ : 3Al : 2NaCl : 9NaOH : 61H ₂ O	1) A hautes température et pression 2) A hautes température et pression en présence de germes	1) 650 °C/ 2,5 - 47,5 h 2) 650 °C/ 2,5 - 9 h	1) < 200 µm 2) 1 -2,5 mm 199
FER	1,5SiO ₂ : 2HF/py ^{*****} : 4ap ^{*****} : 8H ₂ O : 16py ^{*****}	Solvothermale	175 °C/ 1-9 jours	120-580 µm 200
LTA	Non précisée	Par diffusion à travers un gel à faible température	Non précisées	55 µm 201
FER	1,5SiO ₂ : 8-8,4H ₂ O : 1,4-2HF : 0,6n-C ₃ H ₉ N : 16py ^{*****}	Solvothermale	160-180 °C/ 5-45 jours	< 100 µm 202
LTL	3,5Na ₂ O : 1Al ₂ O ₃ : 2,1SiO ₂ : 100H ₂ O	Synthèse hydrothermale continue par addition de germes cristallins ^{††††}	90-100 °C/ 7-9 jours	50 µm 203
*BEA	Non précisée	« Bulk material dissolution »	150 °C/	400µm x 200 204

§§§§ Quand la durée de synthèse a dépassé 10 h de la nepheline a co-cristallisé.

***** py = pyridine, ap = 1-amino-n-propane.

†††† Cette méthode n'a pas été mentionnée dans le texte. Elle consiste à alimenter continuellement le milieu réactionnel durant la synthèse hydrothermale par des germes de zéolithe.

		(utilisation de lames de silice) en présence de germes	30 jours	$\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}^{***}$	
MTN	Gel: 0-2HF : 1SiO ₂ : 6,67H ₂ O Solution : structurant organique ^{†††} ou eau	Synthèse en phase vapeur	220 °C/ 12 jours	< 350 μm	205

^{***} Ce sont les plus larges cristaux de zéolithe beta synthétisés jusqu'à présent.

^{†††} Les structurants organiques utilisés sont : Morpholine, Pyrrolidine, 1-propylamine.

I-2.2.1. Synthèse de films zéolithiques

Plusieurs méthodes ont été développées pour la préparation de films zéolithiques. Dans la plupart des cas, celles-ci peuvent être résumées en trois étapes :

- un prétraitement des supports
- un développement d'une méthodologie de synthèse
- une élimination des défauts éventuellement formés²⁰⁶.

Le prétraitement du support consiste en l'amélioration de la compatibilité entre le film et le matériau zéolithique dans le but d'améliorer la performance des films préparés (comme par exemple éviter les craquelures). Le traitement du support le plus utilisé consiste en l'accrochage des germes de zéolithes à la surface du support par interactions électrostatiques²⁰⁷, « dip-coating »²⁰⁸...

Les principales méthodes de synthèse appliquées pour la préparation des films zéolithiques sont décrites ci-dessous :

- **La synthèse in situ**

La préparation de films zéolithiques par traitement hydrothermal reste la méthode la plus utilisée. Elle consiste à plonger le support (traité ou non) dans le milieu réactionnel précurseur de la zéolithe et effectuer un traitement hydrothermal²⁰⁹. Le principal problème rencontré lors de la synthèse de films zéolithiques par cette méthode concerne le contrôle de l'épaisseur et de l'orientation des cristaux. Les synthèses en milieu dilué, où la nucléation est faible, permettent d'obtenir des films présentant une orientation préférentielle dans le cas où les nucléis zéolithiques présentent une direction de croissance privilégiée. En revanche, l'épaisseur reste un paramètre difficile à contrôler, en raison du grand nombre de paramètres de synthèse susceptibles de l'influencer (composition du gel, température et durée de synthèse).

- **La synthèse en phase vapeur**

Cette méthode consiste à déposer un gel sec réactif sur un support, puis à le soumettre à un courant de vapeur à haute température. Contrairement à la synthèse en phase liquide, cette méthode permet facilement le contrôle de l'épaisseur des films formés, puisque celle-ci dépend de la quantité du gel sec déposé à la surface du support. Toutefois, il est impossible de contrôler l'orientation des cristaux zéolithiques et des nombreuses craquelures peuvent apparaître, notamment dans le cas de gels présentant une importante viscosité.

- **Autres méthodes**

D'une manière générale, les méthodes permettant le dépôt de germes sur un support donné

(traitement du support) peuvent également s'appliquer à la synthèse du film proprement dit par dépôt direct de cristaux préformés. On retrouve dans la littérature la description de films synthétisés par « dip-coating »²¹⁰, « spin-coating »²¹¹, électrophorèse²¹², dépôt laser²¹³, par la méthode « layer by layer » ou encore par la méthode Langmuir-Blodgett²¹⁴.

I-2.3. Objets zéolithiques

En dépit du grand intérêt pour les grands cristaux et des films de zéolithes, des limitations restent à considérer. En effet, à part leur taille limitée entre quelques dizaines de microns et 1,5 cm (comme vu dans le paragraphe I-2.1.1.), il est quasiment impossible de contrôler la forme de grands cristaux qui est généralement prédéfinie par la nature de la zéolithe synthétisée. De plus, l'épaisseur de films zéolithiques n'excède typiquement pas quelques centaines de microns et au cas où cela est réalisé par la méthode de dépôt « layer by layer », l'épaisseur du film est rarement homogène car celui-ci comporte le plus souvent des défauts et des craquelures. Par conséquent, la préparation d'objets zéolithiques ayant des formes bien précises et des tailles centimétriques, voulues pour des applications bien ciblées, s'avère le moyen le plus adéquat pour remédier aux limitations précédemment évoquées. Ces objets peuvent être des matériaux composites (zéolithe - matrice poreuse), des objets entièrement zéolithiques ou des composites de type (zéolithe - liant). Un des objectifs de notre thèse étant la préparation d'objets zéolithiques centimétriques sans porosité parasite (mésoporosité interparticulaire, porosité provenant d'une matrice ou d'un support), les cas des objets centimétriques purement zéolithiques et des composés zéolithe-liant seront étudiés en détail dans les paragraphes I-2.3.2. et I-2.3.3. Par contre, une brève description est donnée sur les composites (zéolithe - matrice poreuse) dans le paragraphe I-2.3.1.

I-2.3.1. Matériaux composites zéolithe - matrice poreuse

Les matériaux composites (zéolithe - matrice poreuse) sont essentiellement utilisés en catalyse (dans la plupart des procédés de raffinage et de pétrochimie) et en adsorption. L'intérêt de la matrice poreuse est multiple. La présence de matrice non zéolithique permet la mise en forme des zéolithes et l'obtention d'extrudés, des pastilles... avec une meilleure tenue mécanique. De plus, l'introduction de pores plus grands que les micropores de la zéolithe (ceux de la matrice), améliore considérablement la diffusion des réactifs ou des produits à travers le composite²¹⁵.

Dans une préparation standard de ces composites, les cristaux de zéolithes sont synthétisés puis mis en forme avec la matrice. A cette fin, les cristaux de zéolithes sont mélangés avec les précurseurs de la matrice, qui sont en général des gels d'alumine ou de silice. Ensuite,

ce mélange est mis en forme par des techniques comme par exemple le séchage par atomisation, la granulation, le pastillage ou l'extrusion. La forme et la taille de ces composites sont adaptées à l'application pour laquelle ils sont préparés. Dans le cas où la matrice est un support poreux, celle-ci est imprégnée par le mélange précurseur de la zéolithe. Dans ce cas, le composite acquiert la forme du support. Après la mise en forme (ou imprégnation dans le cas des supports poreux), les composites sont zéolithisés à haute température, soit par traitement hydrothermal, soit par Dry Gel Conversion (voir paragraphe I-1.3.2. et Tableau I-4.)²¹⁶.

I-2.3.2. Objets purement zéolithiques

Des objets centimétriques purement zéolithiques peuvent être préparés selon différentes méthodes dont les plus importantes sont décrites ci-dessous.

- **la synthèse pseudomorphique par transformation**

Dans ce cas, des réactifs amorphes et mis en forme sont cristallisés par traitement hydrothermal afin d'obtenir des matériaux zéolithiques de même morphologie. Selon la nature et la composition des réactifs on peut distinguer deux procédures.

Une première possibilité est de mettre en forme un mélange de précurseurs zéolithiques. Après la mise en forme, le mélange est soumis à un traitement par « Dry Gel Conversion » ; des matériaux zéolithiques présentant une bonne tenue mécanique sont alors obtenus. Shimizu et al.²¹⁷ ont décrit la préparation de pastille de silicalite-1 et de silicalite-2, de 13 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur, à partir respectivement d'un mélange kanemite-TPA et kanemite-TBA. Après la mise en forme par compression mécanique de ces mélanges (initialement en poudre), les pastilles obtenues ont été chauffées dans une ampoule en verre à 330 °C pendant 27 h. Ces auteurs ont également montré que la présence d'eau adsorbée dans la pastille initiale était essentielle pour la zéolithisation de celle-ci. En fait, comme ils n'ajoutent pas d'eau dans l'ampoule, le traitement de « Dry Gel Conversion » est réalisé sous la pression de vapeur d'eau déjà présente dans la pastille initiale.

Une deuxième possibilité consiste à prendre, comme source d'éléments de charpente d'une zéolithe, les réactifs amorphes qui sont déjà mis en forme (billes, extrudés, grains, plaques...). Ces réactifs sont alors imprégnés avec un structurant organique, un agent minéralisant et éventuellement des sources d'autres éléments de la charpente minérale. Ensuite, ils sont soumis à un traitement hydrothermal, le plus souvent par « Dry Gel Conversion » qui permet une bonne conservation de la morphologie initiale. Une pastille de ZSM-35 de 15 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur a été préparée via cette méthode par Fan et al.²¹⁸. A cette fin, les auteurs ont utilisé une pastille de quartz fritté comme source de

silicium et d'aluminium. Cette dernière a été traitée par la méthode « Dry Gel Conversion » dans un autoclave contenant 30 mL de solution aqueuse d'un structurant organique. Notons que 75 % en masse de la pastille initiale a été transformée en zéolithe.

- **« gel-casting » method**

La méthode « gel-casting » est généralement utilisée pour la préparation d'objets à base de céramique de différentes formes et tailles. H. Wang et al.²¹⁹ ont extrapolé cette méthode pour la préparation d'un cylindre centimétrique de silicalite-1. A cette fin, une suspension colloïdale de silicalite-1 est mélangée avec un monomère organique (l'acrylamide), un initiateur (le persulfate d'ammonium) et un agent de réticulation (N,N'-méthylènebisacrylamide). Un gel visqueux est alors obtenu. Celui-ci est transféré dans un moule et chauffé à 50 °C ce qui permet la polymérisation des monomères et la solidification du gel. Le cylindre obtenu est enfin calciné pour éliminer la matière organique (polymère et structurant). A notre connaissance, c'est le seul travail décrivant cette méthode.

- **Utilisation d'un macro-structurant de forme**

Cette méthode consiste à former la zéolithe à l'intérieur d'une matrice qui peut être éliminée par calcination. Des objets en zéolithe de taille et de forme identique à celui de l'espace interne de la matrice sont alors formés. Tosheva et al. a utilisé une résine échangeuse d'anions pour former des sphères nanométriques de silicalite-1²²⁰, de zéolithe beta²²¹ et d'AlPO₄-5²²². La procédure de synthèse est illustrée sur la Figure I-13²²⁰.

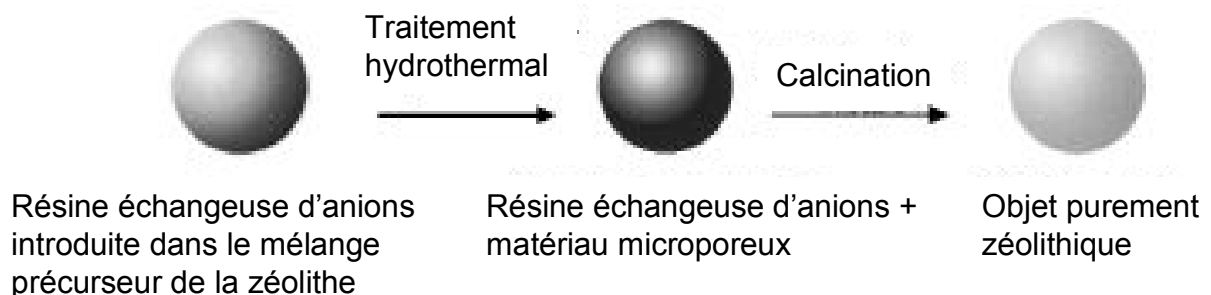


Figure I-13 : Illustration de la méthode de préparation de sphères de silicalite-1 dans les pores d'une résine échangeuse d'anions (adaptée de la référence 220).

I-2.3.3. Objets zéolithiques préparés en présence d'un liant

En dépit des remarquables progrès réalisés pour la préparation d'objets zéolithiques auto-assemblés (sans liant), la préparation de massifs zéolithiques, de taille et forme déterminées, s'est effectuée la plupart du temps, en présence d'un liant. Le but de l'ajout du

liant est de conférer à ces massifs une résistance mécanique et thermique spécialement recommandée pour leur utilisation dans des réacteurs catalytiques à très hautes températures et pressions. Les liants les plus utilisés sont l'alumine, la silice, ou des argiles (comme la montmorillonite, la kaolinite...) ²²³...

Dans une préparation standard, la zéolithe et le liant sont mélangés sous forme de poudre (à sec ou dans l'eau) puis mis en forme (essentiellement en pastilles ou extrudés). On traite ensuite le mélange à haute température (calcination) afin de renforcer les liaisons entre la zéolithe et le liant. Un grand nombre de composites zéolithe - argiles fut préparé à des fins catalytiques. Ainsi, des pastilles de Pd-ZSM-5/montmorillonite et Pd-ZSM-5/bentonite ont été préparées par Dorado et al. ²²⁴ et utilisées en tant que catalyseurs pour l'hydroisomérisation du n-butane. Des composites Pt-beta/bentonite, Pt-mordenite/bentonite et Pt-zéolithe Y/bentonite ont été également utilisés pour la catalyse de l'hydroisomérisation du n-octane par Lucas et al. ²²⁵. Ces auteurs ont également testé l'efficacité de la zéolithe en catalyse en présence et absence du liant.

D'autres exemples sur la préparation d'objets zéolithiques (avec ou sans liant) sont résumés dans le Tableau I-4.

Au cours de ce travail, du fait que nous soyons limités par la taille et la forme des massifs zéolithiques (pastille de 32 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur) et ayant comme but l'élimination de la porosité interparticulaire, les pastilles préparées devront posséder une stabilité thermique et mécanique assez importante pour résister aux traitements post-synthèse. Par conséquent, la mise en forme des zéolithes aura lieu majoritairement en présence d'un liant. La méthode retenue comporte deux étapes et consiste en un assemblage et une mise en forme de nanocristaux de zéolithes préformés. Nous rappelons que le choix de cette méthode repose principalement sur les exigences suivantes :

- distribution en taille de cristaux homogène et étroite (car il s'agit de nanocristaux)
- formation de solutions colloïdales facilitant le mélange avec le liant (suspension aqueuse d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$)
- porosité et forme des pastilles bien contrôlées

Après la mise en forme, les pastilles seront soumises à un traitement de croissance secondaire ayant comme objectif l'élimination de leur porosité interparticulaire.

I-2.3.4. Effet de la présence du liant sur les performances des objets zéolithiques

Comme mentionné précédemment, la mise en forme des zéolithes en extrudés, pastilles... est généralement réalisée en présence d'un liant. Ces liants doivent posséder une importante résistance thermique et surtout une bonne inertie chimique. En dépit de ces

conditions, plusieurs études ont montré que la présence du liant a un effet remarquable sur les propriétés et les performances des composites finaux zéolithe - liant^{223,224,226,227}. A titre d'exemple, l'utilisation d'argiles comme liants pour la préparation de catalyseurs acides à base de zéolithes influence les propriétés acides de ces derniers et, par extension, leurs performances catalytiques. En effet, la présence d'argiles (alumino-siliciques) dans les catalyseurs conduit à une diminution du nombre de sites acides forts et une légère augmentation du nombre des sites acides faibles de ceux-ci. Cela est dû au fait que, pendant la calcination qui suit d'habitude l'étape d'échange ionique avec l'acide chlorhydrique (pour obtenir la forme protonée de la zéolithe), un échange partiel des ions H⁺ (donc sites acides forts) avec les cations présents dans l'espace interfoliaire des argiles (e.g. Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺...) se produise. De plus, considérant que ces cations présents au sein des argiles sont des sites acides faibles, le dit échange conduit à une augmentation du nombre des sites acides faibles du catalyseur. Certains auteurs ont également suggéré que, dans certains cas, le liant ou une partie de l'aluminium qui migre de l'espace interfoliaire des argiles, peuvent bloquer partiellement les ouvertures des micropores diminuant ainsi l'efficacité du catalyseur (en termes de diffusion et d'accessibilité aux sites acides)^{225,228,229,230}. De même, l'effet du liant sur la formation de coke dans les micropores de la zéolithe a été discuté^{231,232,233}. Fougé et al.²³³ ont alors montré que le liant permet la rétention du coke éventuellement formé au cours de la catalyse. Cela améliore la stabilité de la mordenite.

Si l'utilisation des argiles comme liants conduit majoritairement à une moindre performance catalytique des zéolithes, utiliser l'alumine comme liant produit un effet inverse. Ainsi, l'activité catalytique de la zéolithe ZSM-5 fut améliorée par la présence du liant suite à une migration d'une partie de l'aluminium du liant vers la charpente zéolithique, ce fait conduisant à la formation de nouveaux sites acides forts²⁴⁰. Dans une autre étude, les mêmes auteurs ont confirmé, par RMN du ²⁷Al et par spectroscopie IR, la possibilité de ré-alumination de la zéolithe ZSM-5 sous l'action des vapeurs d'halogénures d'aluminium²³⁴. De même, Kubicek et al.²³⁵ ont observé, après mélange des cristaux de zéolithe beta dans une matrice aluminosilicique amorphe, une incorporation d'une partie de l'aluminium de cette matrice dans la charpente minérale de la zéolithe beta. Il en résulte une meilleure performance catalytique des composites (zéolithe beta/matrice) envers le craquage du n-hexane.

En résumé, toutes les études citées ci-dessus montrent que, lors de la préparation d'objets zéolithiques, une attention particulière doit être accordée au choix du liant. Une étude de son évolution et de son influence sur les propriétés de ces objets, après les différents traitements auxquels ils sont soumis, est aussi intéressante. Dans ce manuscrit, l'évolution du liant au cours de la préparation des pastilles de zéolithes beta et silicalite-1 sera étudiée dans les chapitres V et VI.

I-3. Types de zéolithes étudiées

Des généralités sur les structures, les principales caractéristiques et les applications des différents types zéolithiques étudiés dans cette thèse sont présentées dans le Tableau I-5.

Tableau I-4 : Préparation d'objets zéolithiques centimétriques avec ou sans liant

Forme et taille de l'objet	Zéolithe préparée	Mode opératoire de la préparation	Référence
Monolithe en forme de disque de 8 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur	Ti-silicalite-1 (TS-1)	Transformation par « Dry Gel Conversion » des précurseurs de la zéolithe (sources de Si et de Ti, TPAOH*, eau) préalablement pastillés sous pression mécanique.	236
Catalyseurs en forme de disques de 13 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur	Silicalite-1 et silicalite-2	Transformation par « Dry Gel Conversion » des précurseurs de la zéolithe (kanemite et TPAOH ou TBAOH*) préalablement pastillés sous pression mécanique.	217, 237
Sphères de 100 nm de diamètre	Silicalite-1	Synthèse par traitement hydrothermal en présence d'un macro-structurant de forme (résine échangeuse d'anions de type styrène-divinyl benzène macroporeuse).	238, 220
Pastilles (de taille non précisée)	Zéolithe beta	Transformation par « Steam Assisted Conversion » d'un gel précurseur de zéolithe beta pastillé et contenant le TEOH* comme structurant non volatil.	45
Sphères de 100 nm de diamètre	Zéolithe beta	Synthèse par traitement hydrothermal en présence d'un macro-structurant de forme (résine échangeuse d'anions de type styrène-divinyl benzène macroporeuse).	239
Catalyseurs en pastilles (taille non précisée)	Zéolithes ZSM-5 et mordenite	Calcination sous flux d'air à 550 °C d'un mélange de cristaux de zéolithe (en poudre) et de montmorillonite (argile) comme liant.	227
Catalyseurs en forme d'extrudés	Zéolithe ZSM-5	Calcination sous flux d'air à 538 °C d'un mélange de cristaux de ZSM-5 (en poudre) avec l'alumine α monohydratée comme liant.	240
Sphères micrométriques	Zéolithe ZSM-5	Transformation, par traitement hydrothermal, des grains de silice amorphe et poreuse (utilisée comme source de Si) après leur	241

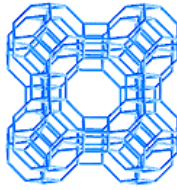
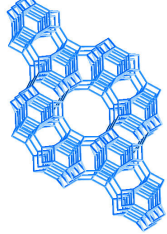
			impregnation avec une solution aqueuse de NaOH-Na ₂ Al ₂ O ₄ -TPABr.	
Assemblage de nanocristaux en grains de 40-60 μm	Zéolithe beta		Transformation par la méthode « Steam Assisted Conversion » de grains de silice amorphe après leur imprégnation avec une solution contenant d'hydroxyde de tétraéthylammonium et d'isopropoxyde d'aluminium	242

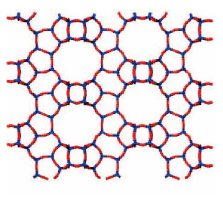
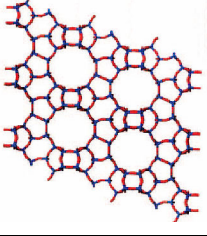
* TPAOH = hydroxyde de tétrapropylammonium

* TBAOH = hydroxyde de tétrabutylammonium

* TEAOH = hydroxyde de tétraéthylammonium

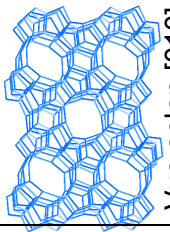
Tableau I-5 : Généralités sur les zéolithes utilisées dans ce travail.

Zéolithe / type structural	Formule générale	Si/Al	Structure	Symétrie	Paramètres de maille / groupe d'espace	Densité de charpente	Ouvertures des pores	Principales applications
Zéolithe A / LTA	Na ₁₂ [Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈]	1		Cubique	a= 11,919 Å, α= 90° / Pm-3m	12,9 T / 1000 Å ³	4,1 x 4,1 Å (8 TO ₄)	- Echange ionique (e.g. détergence...) ¹³ - Adsorption (e.g. double vitrage...) ¹³
Zéolithe L / LTL	K ₆ Na ₃ [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂]	2 - 3		hexagonale	a= 18,126 Å, c= 7,567 Å, γ= 120° / P6mmm	16,3 T / 1000 Å ³	7,1 x 7,1 Å (12 TO ₄)	Catalyse ^{243,244} (e.g. déshydrogénation de l'hexane, aromatisation d'alcane...), - Optoélectronique ²⁴⁵

Zéolithe beta/ *BEA	####R _n [Al _n Si _{64-n} O ₁₂₈]	6 - ∞	Polymorphe A  Vue selon [010] Polymorphe B  Vue selon [110]	Téragonale	a= 12,661 Å, c = 24,606 Å, α = 90° / P4 ₁ 22 et P4 ₃ 22 (2 énantiomorphes)	15,1 T / 1000 Å ³	6,6 x 7,7 Å (12 TO ₄) <100> et 5,6 x 5,6 Å [001]	(incorporation de molécules hôtes)... - Catalyse (e.g. réactions de Friedel- Crafts...) ^{246, 247, 248} , - Adsorption désulfuration des gazols) ²⁴⁹
Silicalite-1 / MFI	[Si ₆₆ O ₁₉₂]	∞		Ortorhombi- que (non calcinée)/	a= 20,05 Å, b= 19,95 Å, c= 13,38 Å, α= 90° / Pnma	17,9 T / 1000 Å ³	5,1 x 5,5 Å (10 TO ₄) [100] et 5,3	- Catalyse ¹³ - Séparation (membrane de silicalite-1) ²⁵⁰ ...

R = Na ou TEA (tétraéthylammonium)

En général, la zéolithe beta consiste en la coexistence de deux polymorphes A et B structurellement très proches. Un troisième polymorphe – C – existe également et correspond à la zéolithe de type structural BEC. Il s'agit d'un système quadratique de groupe d'espace P4₂/mmc et de paramètres de maille a = 12,769 Å, c = 12,977 Å.

				Monoclinique (calcinée)	 <p>Vue selon [010]</p>	<p>a = 20,07 Å, b = 19,89 Å, c = 13,38 Å, $\beta = 90,68^\circ / P2_1/n$</p>			x 5,6 Å [010]	

Chapitre II
PROCEDES EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES DE
CARACTERISATION

Ce chapitre est consacré, en première partie, à la description des différents protocoles de synthèse et des procédés de préparation suivis au cours de cette thèse. En deuxième partie, les différentes techniques de caractérisation utilisées sont brièvement décrites. Les différentes sources de réactifs, leurs compositions et leurs fournisseurs sont donnés dans l'annexe 1.

II-1. Protocoles de synthèse

II-1.1. Synthèse de la zéolithe A

Les sources de silicium (silicate de sodium Na_2SiO_3) et d'aluminium (aluminat de sodium NaAlO_2) sont dissoutes, séparément, dans des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium (NaOH). Les deux solutions sont mélangées et agitées vigoureusement. Le mélange obtenu (suspension laiteuse) de composition molaire : $6 \text{ Na}_2\text{O} : 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ SiO}_2 : 150 \text{ H}_2\text{O}$ est mûri à température ambiante pendant 1 h puis transféré dans une bouteille en polypropylène. Des traitements hydrothermaux à 90°C pendant 30 (NaA-30), 60 (NaA-60), 90 (Na-90), 120 (NaA-120), 150 (NaA-150), 180 (NaA-180), 210 (NaA-210), 240 (NaA-240) et 300 (NaA-300) minutes sont réalisés. Le produit solide de chaque synthèse est séparé de la partie liquide par filtration sous vide. Il est ensuite lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante. L'échantillon (NaA-0) représente le produit solide du système réactionnel initial (avant tout traitement hydrothermal). Il est obtenu par centrifugation à 25000 tours / minute du mélange réactionnel directement après mûrissement.

Pour les analyses d'adsorption d'azote, un échange des ions sodium par des ions calcium était nécessaire. En fait, la présence des cations Na^+ dans les micropores de la zéolithe A empêche l'entrée et l'adsorption des molécules d'azote. Le remplacement de ces cations par des cations Ca^{2+} rend ces micropores accessibles. Pour cela, les produits solides obtenus après différents temps de synthèse sont mélangés à une solution de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M avec un rapport massique produit : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 1 : 50$. Pour faciliter l'échange, le mélange est chauffé à 60°C . Cette procédure est répétée quatre fois pour que tout le sodium soit échangé. Après le dernier échange, le mélange est filtré et le produit est lavé à l'eau distillée.

Dans le but de comparer la structure du gel de la zéolithe A avec celle d'autres zéolithes moins riches en cations alcalins, une série de gels précurseurs des zéolithes P (de type structural GIS), L (type structural LTL) et ZSM-5 (de type structural MFI) a été préparée avec respectivement les compositions molaires suivantes :

zéolithe P : $0,9 \text{ Na}_2\text{O} : 0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ SiO}_2 : 80 \text{ H}_2\text{O}$;

zéolithe L : $0,25 \text{ K}_2\text{O} : 0,08 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ SiO}_2 : 10\text{H}_2\text{O}$;

zéolithe ZSM-5 : 0,3 Na₂O : 0,035 Al₂O₃ : 1 SiO₂ : 67 H₂O.

Les synthèses des zéolithes P, L et ZSM-5 ont été réalisées à 100, 170 et 150 °C respectivement. Les produits solides de ces synthèses sont récupérés comme décrit précédemment.

II-1.2. Synthèse de la zéolithe L (nano- et microcristaux)

Deux types de gels précurseurs de nano- (Gel A) et microcristaux (Gel B) de zéolithe L ayant les compositions molaires suivantes :

- Gel A : 0,5 K₂O : 0,05 Al₂O₃ : 1 SiO₂ : 20 H₂O ;
- Gel B : 0,3 K₂O : 0,1 Al₂O₃ : 1 SiO₂ : 16 H₂O ont été préparés.

Pour la préparation du Gel A, la source de silicium (Ludox HS-30) est ajoutée à une solution contenant de l'aluminium métallique (en poudre) dissout dans une solution d'hydroxyde de potassium (KOH).

Pour la préparation du Gel B, l'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃) est complètement dissout dans une solution d'hydroxyde de potassium. Ensuite, la source de silicium (Aerodisp W 1226) y est ajoutée.

Après agitation pendant quelques minutes à température ambiante, les deux gels A et B sont transférés dans des autoclaves et chauffés respectivement à 170 et 160 °C. Afin d'étudier les changements ayant lieu au sein de ces gels à chaque étape de la synthèse (temps d'induction, nucléation et croissance), des synthèses à différentes durées sont réalisées. Après synthèse, les produits solides sont récupérés par centrifugation puis lavés à l'eau distillée. Dans ce manuscrit, les nomenclatures n-LTL-x et μ-LTL-x seront utilisées pour désigner respectivement les produits du Gel A (précurseur de nanocristaux de zéolithe L) et B (précurseur de microcristaux de zéolithe L); "x" étant la durée de synthèse en heure.

II-1.3. Synthèse de nanocristaux de zéolithe beta

Les nanocristaux de zéolithe beta sont préparés à partir d'une solution claire de composition molaire : 0,3 Na₂O : 9 TEAOH : 0,25 Al₂O₃ : 25 SiO₂ : 260 H₂O, selon le protocole décrit par Mintova et al.²⁵¹ Les sources de silicium (Ludox HS-40) et d'aluminium (aluminat de sodium, NaAlO₂) sont mélangées séparément avec de l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH) à 50 °C pendant 2 h, temps nécessaire pour la dissolution complète des réactifs. Ces deux solutions sont ensuite mélangées. Le mélange obtenu (solution claire) est mûri pendant 2 h à 50 °C puis transféré dans un flacon en polypropylène et chauffé à 100 °C pendant 7 jours.

Le produit de synthèse est récupéré par centrifugation à 25000 tours / min pendant 30 minutes. Le produit obtenu après centrifugation est lavé 4 fois (redispersion dans l'eau

distillée dans un bain à ultrasons), chaque lavage étant suivi par une centrifugation. Les nanocristaux de zéolithe beta sont dispersés dans l'eau (4 h dans un bain à ultrasons) et conservés sous forme de suspensions colloïdales dont le pH est ajusté à 9 en ajoutant quelques gouttes de NH_4OH (0,1 M). Notons qu'avant la dispersion dans l'eau, une petite partie des nanocristaux est séchée toute une nuit à 60 °C puis broyée sous forme de poudre de façon à permettre leur caractérisation avant leur utilisation dans la préparation des pastilles.

II-1.4. Synthèse de nanocristaux de silicalite-1

Les nanocristaux de silicalite-1 sont préparés à partir d'une solution claire de composition molaire : 1 TEOS : 0,35 TPAOH : 20 H_2O selon le mode opératoire décrit par Valtchev et Mintova²⁵². Les réactifs (tétraéthylorthosilicate TEOS, hydroxyde tétrapropylammonium TPAOH et eau distillée) sont mélangés et le mélange (solution claire) est mûri sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Le mélange est ensuite transféré dans un flacon en polypropylène et chauffé à 100 °C pendant 24 h.

Le produit de synthèse est récupéré par centrifugation à 25000 tours / min pendant 30 minutes suivi d'un lavage à l'eau distillée (répété 4 fois). Les nanocristaux de silicalite-1 sont dispersés dans l'eau et conservés sous forme de suspensions colloïdales. Comme pour les nanocristaux de zéolithe beta, avant dispersion dans l'eau, une partie des nanocristaux de silicalite-1 est séchée pour permettre leur caractérisation.

II-1.5. Préparation de pastilles zéolithiques de 32 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur

II-1.5.1. Pastilles de zéolithe beta

Les nanocristaux de zéolithe beta en suspension sont mélangés à une solution d'hydroxyde d'aluminium (liant à 13 mg / mL) afin que le rapport massique liant / (zéolithe beta + liant) soit égal à 0,4. Après agitation pendant 4 h, le mélange est évaporé à 70 °C pendant 48 h. L'analyse par diffraction de rayons X révèle que le liant se transforme en oxyhydroxyde d'aluminium (AlOOH).

Le résidu solide nanozéolithe-liant est broyé sous forme de poudre très fine. Environ 2 g de poudre (zéolithe beta- AlOOH) sont alors transférés dans une pastilleuse de 32 mm de diamètre interne et soumis à une pression de 9 tonnes pendant 15 minutes. Le mode opératoire est schématisé sur la Figure II-14. Notons que, lorsque la poudre était trop sèche 450 mg d'eau distillée ont été ajoutés aux 2 g de composite nanozéolithe-liant, avant transfert dans la pastilleuse. L'optimisation de cette méthode de préparation (quantité de liant, pression, temps de presse...) est discutée dans le paragraphe V-3 du chapitre V.

Les pastilles de zéolithe beta-liant sont ensuite calcinées avant l'étape de croissance secondaire pour éliminer le structurant organique (cations TEA^+). La calcination est réalisée sous air selon le programme de calcination suivant :

- montée en température jusqu'à 500 °C pendant 10 heures,
- palier à 500 °C pendant 9 heures.

Comme les pastilles ont également été calcinées après l'étape de croissance secondaire, leur calcination ne semble pas primordiale. Or, nous avons montré (voir paragraphe V-4 du chapitre V) que la calcination des pastilles avant croissance secondaire pourrait améliorer la diffusion de la solution de croissance et, par la suite, pourrait augmenter le bouchage des espaces inter-particulaires.

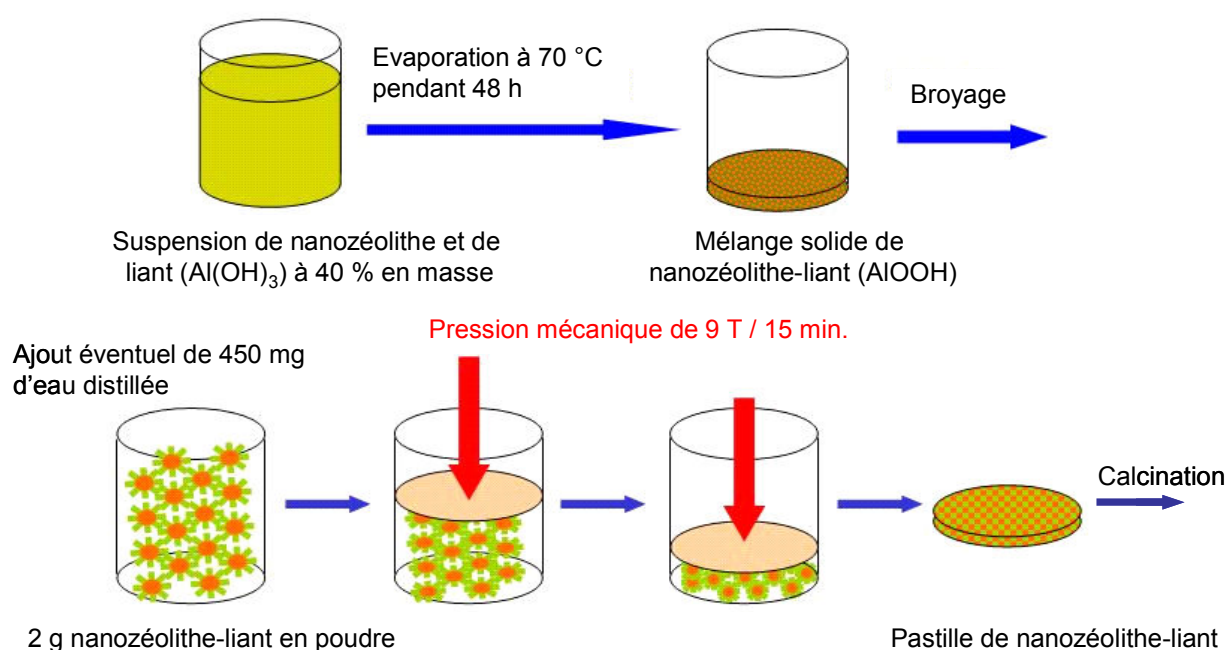


Figure II-14. Illustration de la méthode de préparation des pastilles de zéolithe beta-liant avant croissance secondaire.

II-1.5.2. Pastilles de silicalite-1

Les pastilles de silicalite-1 sont préparées selon le mode opératoire décrit précédemment. Il reste à noter que, pour le traitement de croissance secondaire en phase vapeur (Dry Gel Conversion, DGC), les pastilles de silicalite-1 ont été également préparées de la même façon mais sans ajout de liant. 2 g de nanocristaux de silicalite-1 préalablement calcinés ***** à 500 °C pendant 4 h sous flux d'azote puis 4 h sous flux d'air, sont directement mis en forme en pastilles par pression mécanique.

***** Le choix du programme de calcination est justifié dans le paragraphe VII-2 du chapitre VII.

II-1.6. Traitement de croissance secondaire

II-1.6.1. Traitement hydrothermal

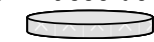
Les pastilles (de zéolithe beta ou de silicalite-1) calcinées et contenant 40 % en masse de liant, sont déposées sur des portes-échantillons en polytétrafluoroéthylène PTFE (téflon) de diamètre légèrement supérieur à celui de la pastille et comportant des orifices permettant la circulation de la solution de croissance secondaire. L'ensemble (porte-échantillon - pastille) est ensuite immergé pour l'étape de croissance secondaire, dans un flacon en polypropylène contenant la solution de croissance de zéolithe beta (ou de silicalite-1) avec le structurant organique. Cette solution possède la même composition que celle utilisée pour la synthèse des nanocristaux de zéolithe beta (ou de silicalite-1). Le traitement de croissance secondaire est réalisée dans une étuve à 100 °C pendant 2 jours pour les pastilles de zéolithe beta et pendant 20 h pour les pastilles de silicalite-1⁺⁺⁺⁺⁺. Après ce traitement, les pastilles sont lavées à l'eau distillée puis séchées à température ambiante pendant une nuit. Les pastilles de zéolithe beta sont ensuite calcinées selon le programme de calcination suivant :

- 1- montée en température jusqu'à 500 °C pendant 8 h,
- 2- palier à 500 °C pendant 4 h,
- 3- palier à 500 °C pendant 2 h.

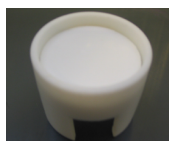
Les deux premières étapes sont réalisées sous flux d'azote alors que la dernière est effectuée sous flux d'air dont le débit est fixé à 0,3 mL / s. Notons que la calcination sous flux d'azote puis sous flux d'air a permis d'éviter la fissuration des pastilles (voir paragraphe V-5 du chapitre V). Par ailleurs, les pastilles de silicalite-1 ont été calcinées selon le profil thermique utilisé pour la calcination des nanocristaux (voir ci-avant, paragraphe II-1.5.2.). La méthode de croissance secondaire par traitement hydrothermal est illustrée sur la Figure II-15.

⁺⁺⁺⁺⁺ Ces durées de synthèse sont suffisantes pour l'obtention de phases pures de zéolithe beta et silicalite-1. En effet, l'analyse par DRX des solides formés dans chacune des solutions de croissance secondaire révèle une pureté et une bonne cristallisation de ces derniers.

Pastille de zéolithe bêta ou silicalite-1
à 40 % en masse de liant



Support en téflon (PTFE)



Pastille, sur le support, plongée dans la solution de croissance secondaire ayant la même composition que celle utilisée pour la synthèse des nanocristaux de zéolithe bêta ou silicalite-1



Chauffage à 100 °C pendant 2 jours pour les pastilles de zéolithe beta et 20 h pour celles de silicalite-1

Figure II-15 : Croissance secondaire par traitement hydrothermal.

II-1.6.1.1. Traitement hydrothermal après consolidation des pastilles avec une solution d'alcoxyde de silicium^{#####}

Il convient de noter que, pour s'affranchir de la présence du liant de type alumine, des pastilles de silicalite-1 ont été préparées en absence de liant. Avant l'étape de croissance secondaire par traitement hydrothermal, ces pastilles ont été consolidées par imprégnation avec une solution dont la composition ne sera pas précisée dans ce manuscrit pour des raisons de confidentialité. Après imprégnation, les pastilles ont été séchées à la température ambiante pendant 48 h puis calcinées à 500 °C sous flux d'azote pendant 4 h puis sous flux d'air pendant 4 h. Après calcination, ces pastilles ont été soumises à un traitement hydrothermal identique à celui décrit précédemment pour les pastilles de silicalite-1 à 40 % en masse de liant.

II-1.6.2. Traitement en phase vapeur (Dry Gel Conversion, DGC)

Les pastilles de silicalite-1 (ne contenant pas de liant) sont alternativement imprégnées pendant deux jours par la solution de synthèse des nanocristaux de silicalite-1 (ajout goutte à goutte) et séchées dans une étuve à 90 °C. Les pastilles sont ensuite posées sur les supports en téflon et transférées dans un autoclave contenant au fond 15 mL d'eau distillée, le niveau d'eau ne touchant pas la pastille. Le traitement secondaire est réalisé à 160 °C. Plusieurs durées de synthèse (2, 3 et 4 jours) ont été étudiées pour déterminer celle qui est la plus convenable à la cristallisation de silicalite-1 en phase vapeur. Les résultats obtenus sont discutés dans le chapitre VII.

Ce traitement fait partie d'un savoir faire propre au laboratoire qui fera bientôt l'objet d'un brevet. Il restera dès lors confidentiel. Tout au long de ce rapport nous allons utiliser le terme « consolidation avec une solution d'alcoxyde de silicium » pour désigner ce traitement.

II-2. Techniques de caractérisation

II-2.1. Diffraction de rayons X (DRX)

Un cristal idéal est caractérisé par un ordre à longue distance et peut être décrit comme une répétition tridimensionnelle infinie d'un motif atomique donné, appelé maille élémentaire. Il peut être également décrit par un assemblage de plans d'atomes. Ces plans d'atomes ou plans cristallins sont regroupés en familles de plans et représentés par trois nombres entiers notés (h,k,l) , appelés indices de Miller. Tous les plans d'une même famille sont parallèles et espacés d'une distance constante appelée distance interréticulaire (notée d). Pour une famille de plans (h,k,l) soumise à un faisceau de rayons X incident, chaque atome de cette famille va diffuser une onde (dite diffractée). La distance interréticulaire associée à une famille de plans est corrélée à l'angle de diffraction θ par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

où, « λ » est la longueur d'onde du rayon X, « n » l'ordre de diffraction et « d » la distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant. Chaque phase cristallisée a une signature particulière en diffraction des rayons X, puisque chaque famille de plans va conduire à un pic de diffraction pour une valeur donnée de l'angle 2θ .

Dans le cadre de ce travail, pour identifier les phases cristallines dans les produits de synthèse, des diffractogrammes de poudre ont été enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre X'pert Pro (PANalytical) à fentes fixes en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) selon un montage $\theta - 2\theta$ en mode Bragg Brentano. Les échantillons (produits de synthèse ou pastilles) sont finement broyés et pressés sous forme de pastilles dans un porte-échantillon en acier inoxydable. Ils sont étudiés dans un domaine angulaire 2θ variant de 3 à 50° ou de 3 à 70° (enregistrement du diffractogramme du liant) avec un pas de $0,1^\circ\text{s}^{-1}$. Notons que pour l'analyse en DRX, le liant $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ initialement en solution, est évaporé à 70°C . Le solide résiduel après évaporation est broyé finement et analysé par DRX avant et après calcination à 500°C . L'identification des phases cristallisées a été effectuée par comparaison du diffractogramme expérimental de l'échantillon avec des diffractogrammes des bases de données de l'ICDD (International Centre of Diffraction Data). Les distances interréticulaires et les intensités relatives des pics de diffraction des différentes cartes ICDD des phases étudiées dans le cadre de cette thèse sont répertoriées à titre indicatif dans l'annexe 2. Les taux de cristallisation^{§§§§§§} relatifs des échantillons de zéolithes A et L à

^{§§§§§§} Le taux de cristallisation indique la proportion de phase cristalline dans un échantillon. Un taux de cristallisation inférieur à 100 % indique la présence de matériaux amorphes dans l'échantillon.

différents temps de synthèse sont déterminés à partir des diffractogrammes de rayons X en calculant les rapports moyens des intensités des pics les plus intenses dans la région 2θ de 10 à 30 ° par rapport à un échantillon de référence (considéré 100 % cristallisé). Les échantillons NaA-300, N-LTL-48 et μ -LTL-72 sont utilisés comme références pour les échantillons de zéolithe A, de nanocristaux et de microcristaux de zéolithe L, respectivement.

II-2.2. Microscopie électronique

II-2.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface d'un échantillon sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaie la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Pour les analyses en MEB, les échantillons en poudre ou en pastilles sont déposés sur des supports en aluminium recouverts d'adhésif double face en carbone. Les différents supports sont ensuite métallisés sous vide et recouverts d'une fine couche d'or (10 à 20 nm) par pulvérisation cathodique. L'appareil utilisé est un microscope PHILIPS XL 30 FEG muni d'un canon à effet de champ. Le vide de la chambre d'analyse est d'environ 2.10^{-5} bar et la tension d'accélération est comprise entre 5 et 7 kV.

II-2.2.2. Microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR)

La microscopie électronique en transmission, est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et à utiliser un système de lentilles pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique.

Les produits de synthèse des zéolithes A et L obtenus à différents temps de traitement hydrothermal sont analysés par MET afin d'étudier les structures des gels correspondants. Les analyses ont été réalisées à température ambiante sur un appareil FEI-Philips CM300 muni d'une cathode LaB_6 et d'un spectromètre de dispersion d'énergie (EDS Energy-Dispersive Spectrometer). Les analyses sont réalisées à une tension d'accélération de 300 kV. Les échantillons (en poudre) sont dispersés dans l'eau distillée, par ultrasonication. Une goutte de la suspension obtenue est déposée sur une grille de cuivre revêtue par une couche de carbone.

Pour les analyses en dispersion d'énergie de rayons X, le microscope « CM300 TEM » était

équipé d'un système EDS (Energy Dispersive Spectrometer ; EDAX Genesis) avec un détecteur Si(Li). Les analyses ont été effectuées à une tension d'accélération de 200 kV avec un faisceau électronique de diamètre 200 nm (non focalisé) et 20 nm (focalisé). Pour la quantification des éléments par EDS la méthode de correction « parameterless method »²⁵³ a été appliquée après avoir déterminé le facteur « k » en utilisant le feldspath de potassium comme échantillon standard.

II-2.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La distribution en taille et la taille moyenne des particules de zéolithes beta et silicalite-1 sous forme de suspensions colloïdales dans l'eau ainsi que celles des sources de silicium (Ludox HS-30 et Aerodisp W 1226) ont été déterminées par diffusion dynamique de la lumière. Cette méthode repose sur le fait que dans une solution, les particules sont en mouvement perpétuel dit « mouvement Brownien »^{*****}. Ce mouvement dépend de la taille et de la masse des particules en suspension ainsi que de la viscosité et de l'indice de réfraction du solvant dans lequel la mesure est effectuée. Pour ces mesures, l'appareil utilisé est un « Zetasizer nano » de « MALVERN Instruments » avec une source Laser de type He-Ne de longueur d'onde 633 nm. L'appareil fonctionne en rétrodiffusion à l'angle 173°. Les analyses sont réalisées dans l'eau ayant un indice de réfraction de 1,33 et une viscosité de 1 cP (centipoise = 10⁻³ Pa.s).

II-2.4. Analyses texturales des solides

II-2.4.1. Adsorption et désorption d'azote

Avant les analyses par adsorption d'azote, les échantillons (en poudre ou en pastille)⁺⁺⁺⁺⁺ sont calcinés. Ensuite, ils sont dégazés sous vide à 90 °C pendant 1h puis à 300 °C pendant 15 h afin d'éliminer toutes les espèces adsorbées (notamment la vapeur d'eau). Après dégazage, on procède à l'enregistrement de l'isotherme d'adsorption qui donne accès à la courbe $V = f(P/P_0)$, avec V correspondant au volume d'azote adsorbé par gramme de produit dans les conditions standards de température et de pression (STP), P_0 étant la pression de vapeur saturante et P la pression d'équilibre à chaque remplissage. Le tracé de l'isotherme d'adsorption consiste à mesurer les volumes d'azote (gaz) adsorbés pour différentes valeurs croissantes de P/P_0 jusqu'à la saturation ($P/P_0 = 1$). L'isotherme de désorption est ensuite

^{*****} Le mouvement Brownien est défini comme étant le mouvement dû aux collisions entre les particules en solution d'un part et avec les molécules du liquide (solvant) qui les entourent, d'autre part.

⁺⁺⁺⁺⁺ Pour les pastilles avant et après croissance secondaire, l'analyse est réalisée sur un morceau de pastille d'environ 0,1 g.

obtenu en déterminant les quantités qui restent adsorbées sur le solide pour des valeurs décroissantes de P/P_0 .

Ces analyses sont réalisées sur un appareil Micromeritics de type ASAP 2420 à des pressions relatives P/P_0 comprises entre 10^{-7} et 1.

La détermination de la surface spécifique^{#####} s'effectue en utilisant la méthode dite BET (méthode de Brunauer, Emmet et Teller)²⁵⁴. Celle-ci est généralement applicable pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35, domaine de pression correspondant à la formation d'une monocouche d'azote et de couches supplémentaires. Cependant, dans le cas de solides microporeux, le domaine de pression doit être réduit à des valeurs de P/P_0 comprises entre $\sim 0,005$ et $\sim 0,1$.

Il s'agit tout d'abord de calculer la valeur de V_{mono} à partir de l'équation (1) :

$$\frac{P/P_0}{V_{\text{ads}}(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C} + \frac{C-1}{V_{\text{mono}} \cdot C} \times \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

où, V_{ads} est le volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre P (cm^3g^{-1} STP),

V_{mono} est le volume de la monocouche d'azote adsorbée sur le solide (cm^3g^{-1} STP),

P_0 est la pression de saturation de la vapeur d'azote,

C est une constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'azote E_L . De fortes interactions adsorbant-adsorbat sont caractérisées par une grande valeur de la constante C .

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2)$$

où, R est la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$,

T est la température en $^\circ\text{K}$.

Une fois la valeur de V_{mono} calculée, la surface spécifique du matériau (S_{BET})^{#####}, est obtenue à partir de l'équation (3):

La surface spécifique d'un matériau est l'étendue de la surface interne (les parois des pores) et externe, accessible à un adsorbat et rapportée à un gramme de solide. Elle est donc exprimée en m^2g^{-1} de solide.

Pour les zéolithes la notion de monocouche n'est pas concevable, en raison de la présence de micropores (diamètre $< 2 \text{ nm}$) conduisant à une interaction forte entre les molécules adsorbées et le solide. Pourtant, compte tenu de certaines restrictions de domaine P/P_0 , l'équation BET est vérifiée ; il s'agit alors de surface spécifique équivalente. C'est une surface qui serait recouverte d'une monocouche de même capacité que le volume microporeux. Pour des raisons de simplifications, le terme « surface spécifique », seulement, sera utilisé dans ce manuscrit.

$$S_{\text{BET}} = n \cdot N \cdot \sigma = \frac{V_{\text{mono}} \cdot N \cdot \sigma}{V_m} = 4,35 \times V_{\text{mono}} \quad (3)$$

où, n est le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche et égal à V_{mono}/V_m (V_m = volume molaire du gaz dans les conditions STP = 22,4 Lmol⁻¹).

N est le nombre d'Avogadro (6,023.10²³ mol⁻¹)

σ est la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée (16,2 Å²)²⁵⁵.

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume d'azote adsorbé dans les pores à l'état liquide, à la pression relative $P/P_0 = 1$. Il peut être exprimé par l'équation suivante :

$$V_{\text{poreux}} = \frac{\rho_{\text{gaz}} V}{\rho_{\text{liquide}}} = 1,547 \cdot 10^{-3} V \quad (4)$$

où, V_{poreux} est le volume poreux total (cm³g⁻¹ STP).

ρ_{gaz} désigne la masse volumique de l'azote à l'état gazeux.

ρ_{liquide} désigne la masse volumique de l'azote à l'état liquide.

V est le volume d'azote gazeux adsorbé dans les pores du matériau à $P/P_0=1$ (cm³g⁻¹ STP).

Le volume microporeux est estimé par la méthode t-plot²⁵⁶ basée sur la relation suivante :

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{micro}} + S_{\text{ext}} \times t \quad (5)$$

où, V_{ads} est le volume d'azote adsorbé à la pression relative P/P_0 (cm³g⁻¹ STP)

S_{ext} est la surface spécifique non relative aux micropores (surface externe)

t est l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée sur le matériel à la pression relative P/P_0 . « t » peut être déterminée à l'aide de l'équation de Harkins-Jura :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log P / P_0}} \quad (6).$$

Le volume microporeux est alors estimé en traçant la courbe $V_{\text{ads}}=f(t)$ dans le domaine de P/P_0 relative au remplissage des méso- et macropores.

II-2.4.1.1. Détermination de la distribution en taille des pores par la méthode DFT (Density Functional Theory):

Un matériau poreux peut être caractérisé par la distribution en taille de ses pores. Dans ce cas, on suppose que les pores de chaque taille contribuent indépendamment à l'isotherme d'adsorption en une proportion relative à la surface totale de l'échantillon. Cette contribution est exprimée par les fonctions de Kernel. Les valeurs numériques des fonctions de Kernel en forme d'isothermes théoriques pour des pores individuels d'un système adsorbant-adsorbé donné, sont estimées par la méthode DFT où les paramètres moléculaires caractérisant les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont considérés. La résolution des fonctions de Kernel et

la description de la distribution des tailles de pores d'un échantillon consistent en la comparaison de l'isotherme expérimental aux isothermes théoriques (modèles) présents dans la base des données du logiciel. La distribution en taille des pores obtenue représente alors les contributions volumétriques des pores de chaque taille dont l'isotherme théorique s'adapte le mieux avec les résultats expérimentaux. Le modèle utilisé dans notre étude sur la zéolithe A est le modèle « Density Functional Theory with Density Independent Weights », considérant que les pores ont une forme globulaire et que leur taille varie entre 4 et 4000 Å.

II-2.4.2. Porosimétrie au mercure

L'adsorption d'azote fournit des informations sur les micropores et les petits mésopores. Alors, pour déterminer la grande mésoporosité et la macroporosité interparticulaires des pastilles (de zéolithes beta et silicalite-1), des analyses par porosimétrie au mercure étaient nécessaires. Cette technique est basée sur le fait que le mercure ne mouille pas ni ne dissout la surface des solides. L'angle de contact, avec pratiquement tous les solides, étant supérieur à 90°, il est nécessaire d'exercer une pression pour faire pénétrer le mercure dans les pores. La relation de Washburn²⁵⁷ permet de relier cette pression au rayon effectif des pores. Pour un pore cylindrique, cette équation est donnée par :

$$\Delta p = \frac{-f\sigma \cos \theta}{r_p} \quad (7)$$

avec, r_p le rayon équivalent des pores,

σ la tension superficielle du mercure (0,485 N · m⁻¹ à 298 K),

θ l'angle de contact liquide/solide (120° < θ < 150° selon le solide étudié),

f le facteur de correction géométrique dépendant de la forme des pores (e.g. pour des pores de forme cylindrique $f = 2$).

Selon cette équation, les pores les plus grands sont remplis en premier, puis progressivement les petits.

Pour les analyses de nos produits, un porosimètre « POROSIMETER 2000 » de Carlo Erba Instruments a été utilisé en travaillant à une pression maximale de 2000 bar, une tension de surface de mercure égale à 0,485 N.m⁻¹ et un angle de contact égal à 141,3°.

Une cellule contenant le produit à analyser et munie d'un tube capillaire est totalement remplie de mercure liquide. Une pression variable entre 1 et 2000 bar est appliquée. Ceci permet le remplissage des pores (grands mésopores et macropores) par le mercure et la détermination du volume de mercure adsorbé et de la distribution de taille des pores présents dans chaque échantillon. Comme pour l'adsorption d'azote, les analyses de porosimétrie au mercure sont effectuées sur des morceaux de pastilles pesant environ 0,2 g.

II-2.5. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG et ATD)

La thermogravimétrie consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon au cours d'une montée en température. Cette technique renseigne, par exemple, sur les teneurs en eau et en matière organique éventuellement contenues dans l'échantillon.

L'analyse thermique différentielle permet de déterminer si les transformations physiques ou les réactions chimiques susceptibles de se produire lors de la montée en température sont endo- ou exothermiques.

Les quantités de matière organique restant après calcination des pastilles de zéolithe beta ont été déterminées par ATG. Les mesures thermogravimétriques des échantillons ont été effectuées sur un thermo-analyseur SETARAM-LABSYS entre 25 et 800 °C sous air reconstitué (mélange O₂/ N₂), à partir d'une masse d'échantillon de l'ordre de 40 mg et avec une vitesse de montée en température de 5 °C / min. Les teneurs en eau et en matière organique des pastilles broyées ont été ainsi déterminées. Les courbes d'analyse thermique différentielle sont enregistrées simultanément sur le même appareil.

II-2.6. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du solide (RMN du solide)

II-2.6.1. RMN de l'isotope ²⁷Al

L'étude de l'évolution du liant a nécessité l'obtention d'informations sur la coordination de l'aluminium dans le liant et dans les pastilles de zéolithe beta et de silicalite-1 avant et après croissance secondaire ainsi que sur le rapport Al(VI) / Al(IV) dans chaque cas. Pour cela, une étude par RMN du ²⁷Al a été réalisée.

La RMN du solide est basée sur l'étude du comportement des spins nucléaires des atomes ayant un moment nucléaire non nul. Lorsque ces atomes sont placés dans un champ magnétique (B₀), les spins nucléaires se répartissent sur 2 I + 1 niveaux d'énergie suivant la répartition de Boltzmann, avec un faible excès dans le niveau inférieur ; « I » est le nombre de spin de l'élément étudié. De ce déséquilibre de populations résulte une aimantation macroscopique M₀ alignée selon l'axe du champ B₀. L'application d'une onde de type radiofréquence fait basculer M₀ sur un plan perpendiculaire à B₀. L'évolution de la composante transversale de l'aimantation lors du retour à l'état d'équilibre est ensuite détectée et se caractérise par le signal de précession libre ou FID (Free Induction Decay). La transformée de Fourier du FID fournit le spectre RMN. La RMN est une technique sensible à l'ordre local. Ainsi, la mesure du déplacement chimique permet de caractériser l'environnement immédiat d'un noyau donné.

Du fait de l'anisotropie de déplacement chimique et de l'existence d'interactions di- ou quadripolaires (noyaux possédant un spin supérieur à 1/2), les signaux obtenus sont relativement larges comparativement à ceux observés en phase liquide. Afin d'éviter cet élargissement, diverses méthodes spécifiques aux solides existent²⁵⁸. Celles utilisées dans le cadre de ce travail, à savoir la rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) et la corrélation multi-quanta avec rotation à l'angle magique (MQMAS) sont brièvement décrites ci-dessous.

II-2.6.1.1. RMN de l'isotope ²⁷Al avec rotation à l'angle magique (RMN MAS)

Cette méthode a été développée afin de minimiser l'anisotropie de déplacement chimique ainsi que les couplages dipolaires et quadripolaires. Elle consiste à faire tourner le rotor contenant l'échantillon sur lui-même autour d'un axe faisant un angle de 54°44' (angle magique) avec le champ magnétique appliqué B_0 . Lorsque la vitesse de rotation et les différentes interactions sont du même ordre de grandeur, le spectre obtenu présente des bandes de rotation situées à des déplacements chimiques multiples entiers de la vitesse de rotation. Les spectres RMN MAS-²⁷Al ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER de type DSX400. Le Tableau II-1 décrit les principales caractéristiques du noyau ²⁷Al ainsi que les différentes conditions d'enregistrement des spectres RMN MAS-²⁷Al.

II-2.6.1.2. RMN 3QMAS (corrélation multi-quanta) de l'isotope ²⁷Al

La rotation à l'angle magique réduit les élargissements des raies dus au caractère anisotrope des interactions au 1^{er} ordre, sans éliminer l'interaction quadripolaire au 2nd ordre. La méthode MQMAS proposée par Frydman et al.^{259,260} permet de s'affranchir des interactions au 2nd ordre. Elle consiste à exciter les cohérences multi-quanta en appliquant un champ radio fréquence très puissant. Une première impulsion P_1 permet des transitions des spins entre des niveaux énergétiques non consécutifs (transition triple quanta -3/2 -- 3/2). La magnétisation générée par la première impulsion évolue pendant un temps t_1 . Cette magnétisation est ensuite transférée vers la transition centrale (-1/2 -- 1/2) grâce à une deuxième impulsion radiofréquence P_2 puis observée durant un temps t_2 . L'enregistrement du spectre RMN s'effectue généralement pendant ce temps t_2 .

Les spectres multi-quanta peuvent être décrits, selon une première approximation, comme des spectres obtenus dans un champ magnétique virtuel p fois plus puissant que le champ magnétique du spectromètre. La séparation des pics selon leur déplacement chimique est donc p fois plus grande dans les dimensions du MQMAS que dans la dimension conventionnelle du MAS.

De plus, afin d'améliorer les résultats de MQMAS et de diminuer la dispersion du signal, Amoureux et al.²⁶¹ ont ajouté le principe du filtre en z (z-filter). L'ajout d'une troisième

impulsion à la séquence rend parfaitement symétrique l'évolution des cohérences $\pm p$. Après la seconde impulsion, la magnétisation est alors transférée le long du champs statique (0Q) au lieu d'acquérir directement le signal en (-1Q) (c.à.d. pendant t_2) (voir Figure II-16). La durée de chaque impulsion doit être optimisée pour chaque échantillon.

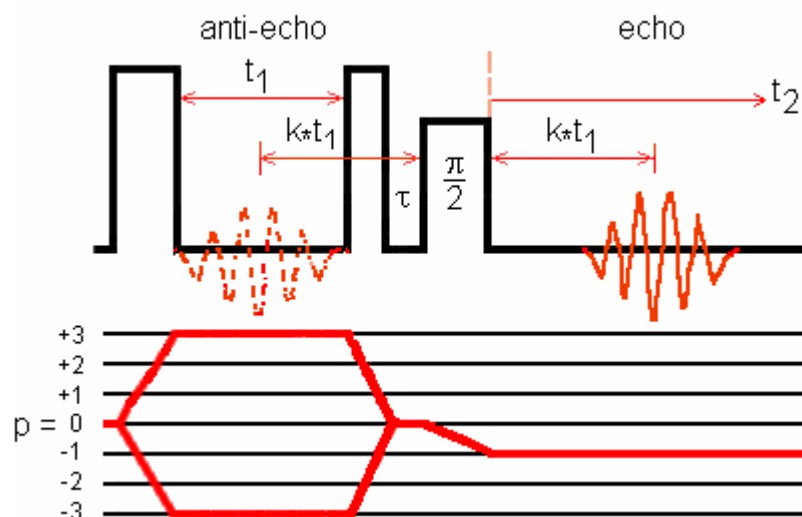


Figure II-16 : Séquence d'impulsion MQMAS-z filter et chemin de transfert des cohérences.

Au cours de notre travail, les spectres RMN 3QMAS-²⁷Al ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker DX400. Les conditions des analyses sont résumées dans le Tableau II-1. Les spectres RMN 3QMAS ont été décomposés en tranches (chaque tranche correspond à un site d'aluminium). Ces tranches ont été déconvoluées par le logiciel DMfit²⁶² afin de quantifier l'aluminium des différents sites.

II-2.6.2. RMN MAS de l'isotope ²³Na

Des pastilles de silicalite-1/liant ont été analysées par RMN MAS de l'isotope ²³Na après un échange cationique avec une solution de NaCl. Les spectres RMN ont été également enregistrés sur un spectromètre Bruker DX400 selon les conditions d'enregistrement résumées dans le Tableau II-1.

II-2.6.3. RMN de l'isotope ¹²⁹Xe

Depuis plusieurs années, la RMN du ¹²⁹Xe est utilisée comme technique de caractérisation des matériaux poreux, rapportant des informations sur la taille et la distribution des pores de ceux-ci. Dans le cadre de ce travail, cette technique était utile pour la caractérisation des gels de la zéolithe L et l'obtention d'informations complémentaires sur leurs propriétés texturales. L'atome de Xe possédant un diamètre atomique de 4,35 Å est capable de

pénétrer dans les pores par déformation de son nuage électronique. Des interactions peuvent alors se produire entre le xénon et les parois des micro- et mésopores. La RMN du xénon permet d'étudier ces interactions du fait d'une liaison étroite entre celles-ci et le déplacement chimique²⁶³ :

$$\delta = \delta_0 + \delta_S + \delta_{Xe-Xe} \cdot \rho_{Xe} \quad (8)$$

où, δ est le déplacement chimique expérimental à une pression donnée de Xe (ppm)

δ_0 est la contribution au déplacement chimique du xénon gazeux non adsorbé dans les pores (ppm),

δ_S est la contribution au déplacement chimique due aux interactions entre les atomes de Xe adsorbés et les parois des pores (micro- ou mésopores) (ppm),

δ_{Xe-Xe} est la contribution au déplacement chimique due aux interactions Xe-Xe (ppm)

et ρ_{Xe} est la densité du xénon gazeux adsorbé dans les pores ; celle-ci est proportionnelle à la pression du Xe (P_{Xe}).

De l'équation (8), il est alors possible de déterminer la taille des pores du matériau poreux étudié. En extrapolant la droite $\delta = f(P_{Xe})$ à $P_{Xe} = 0$, la contribution du déplacement chimique due aux interactions Xe-Xe est annulée. Et comme à température ambiante $\delta_0 = 0$ ppm, on aura $\delta = \delta_S$. Connaissant la valeur de δ_S , il est ensuite possible de déterminer la taille des micropores de la zéolithe à partir de l'équation (9) :

$$\delta_S = 243 \times \frac{0.2054}{0.2054 + \bar{l}} \quad (9)$$

où, \bar{l} est le chemin moyen parcouru par les atomes de Xe dans les cavités et canaux de la zéolithe (nm) :

- pour un pore (ou cavité) assimilé à une sphère de diamètre D_s , $\bar{l} = (D_s - 0,44) / 2$ et

- pour des canaux assimilés à des cylindres de diamètre D_c , $\bar{l} = (D_c - 0,44)^{263,264,265}$.

Il convient de noter que cette méthode de calcul est le plus correctement appliquée dans le cas des zéolithes à système de pores et canaux monodimensionnel où les cavités et les canaux peuvent être respectivement assimilés à des sphères et cylindres (cas de la zéolithe L étudiée au cours de ce travail).

De plus, il a été démontré que l'équation (9) ne permet pas le calcul des diamètres des larges pores (mésopores ou macropores) présents dans les matériaux mésoporeux ou les gels amorphes. Une autre relation est alors proposée pour ce genre de calcul^{266,267,268} :

$$\delta = \frac{115}{1 + \frac{D}{131}} \quad (10)$$

où, D est le diamètre moyen des pores (de forme quelconque) (nm).

Avant les analyses par RMN- ^{129}Xe , les poudres sont compactées en pastilles via une pression mécanique de 10 tonnes pendant 15 minutes. Les pastilles obtenues sont cassées et tamisées pour obtenir de petits morceaux de tailles similaires (20-40 mesh). Ceci permet de réduire la porosité entre les particules. Ensuite, les échantillons sont dégazés sous vide à 300 °C pendant 15 h dans des tubes RMN (allant directement dans la sonde). Le remplissage des échantillons par le Xe gazeux a été effectué sur un appareil Micromeritics ASAP2010 dans des conditions similaires à celles de l'adsorption d'azote mais en précisant la pression de Xe gazeux à introduire. Des analyses par RMN à pressions (P_{Xe}) variables entre 100 et 700 mmHg ont été réalisées pour chaque échantillon. Les spectres RMN de Xe ont été enregistrés à température ambiante sous des conditions statiques sur un spectromètre Bruker DSX300. Les principales caractéristiques du noyau ^{129}Xe et les conditions d'enregistrement des spectres RMN du ^{129}Xe sont présentées dans le Tableau II-1.

II-2.6.4. RMN de l'isotope ^{129}Xe hyperpolarisé

Le principe de la RMN du ^{129}Xe hyperpolarisé et la méthode de préparation des échantillons sont similaires à ceux de la RMN du ^{129}Xe non polarisé. Cependant, la polarisation préalable du xénon avant son introduction dans l'échantillon à analyser confère à cette technique une meilleure sensibilité, grâce à des plus fortes interactions entre les atomes de xénon polarisé et les parois des pores, et un temps de relaxation plus court. De plus, la quantité de xénon introduit (flux continu d'un mélange gazeux : 1% Xe, 1% N_2 et 98% He) étant très faible, les interactions Xe-Xe sont presque nulles à température ambiante.

La polarisation du xénon est effectuée, selon la méthode rapportée dans la référence ²⁶⁹ et illustrée sur la Figure II-4, dans un « Optical Pumping (OP) device » contenant du rubidium gazeux polarisé par un faisceau Laser de longueur d'onde égale à 794,7 nm. Un flux continu d'un mélange gazeux 1% Xe, 1% N_2 et 98% He est purifié dans l'oxygène puis transféré dans la cellule OP à une pression de 2 bar. Cette cellule est placée dans un champ magnétique supraconducteur de 350 G. A l'intérieur de cette cellule, un échange de spin résultant des collisions entre des atomes de Xe et des atomes de Rb gazeux, conduit à la polarisation du xénon. A la sortie de la cellule OP, le mélange gazeux est expansé à la pression atmosphérique et son débit est ajusté à 200 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Il est ensuite conduit dans la cellule RMN où est placé l'échantillon à analyser. Les conditions des analyses par RMN du ^{129}Xe hyperpolarisé sont rapportées dans le Tableau II-1.

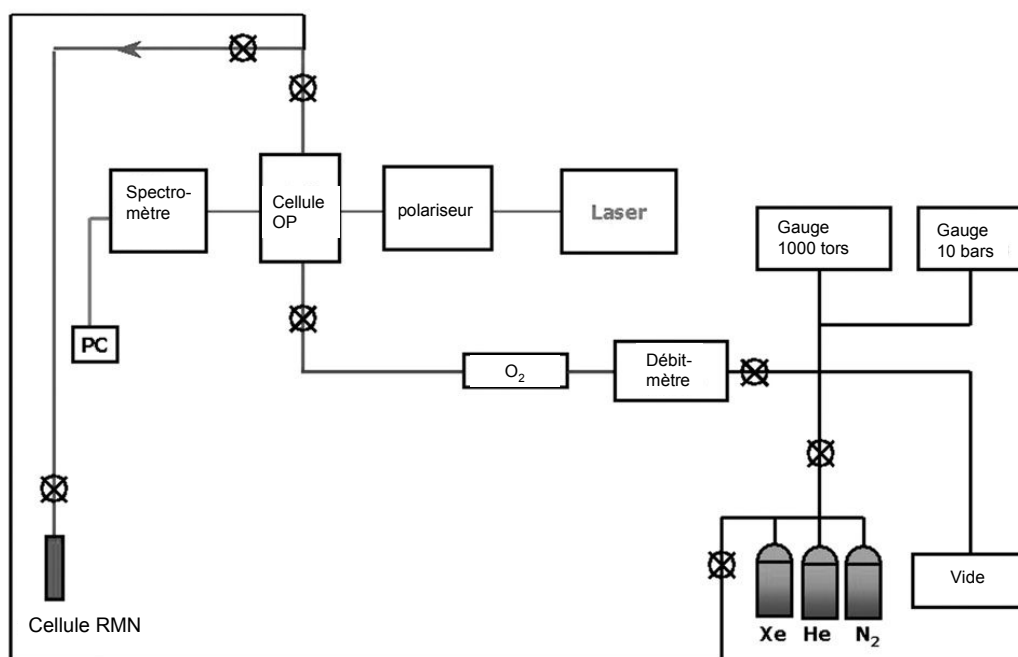


Figure II-17 : Système utilisé pour la polarisation du xénon et les analyses par RMN du ^{129}Xe hyperpolarisé (adaptée de la référence 269).

Tableau II-1 : Caractéristiques des noyaux (^{27}Al et ^{129}Xe) et conditions générales d'enregistrement des spectres RMN.

Technique RMN	RMN-MAS	RMN-MAS	RMN-3QMAS	RMN-statique	RMN-statique
Noyau	^{27}Al	^{23}Na	^{27}Al	^{129}Xe	^{129}Xe hyperpolarisé
Spin	5/2	3/2	5/2	1/2	1/2
Abondance naturelle (%)	100	100	100	26,44	26,44
Référence	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	NaCl saturé	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Xe (gaz)	Xe (gaz)
Spectromètre Bruker	DSX400	DSX400	DSX400	DSX300	AMX300
Champ magnétique (T)	9,4	9,4	9,4	7	7
Fréquence (MHz)	104,2	105,8	--	110	110
Radio fréquence (MHz)	--	--	112,5	--	--
Durée d'impulsion (μs)	0,6	0,88	4,5 (1 ^{ère})	5	3
Durée de la 2 ^{ème} impulsion (μs)	--	--	1,5	--	--
Durée de la 3 ^{ème} impulsion (μs)	--	--	15	--	--
Angle d'impulsion	$\pi/12$	$\pi/8$	$\pi/12$	$\pi/2$	$\pi/2$

Temps de recyclage (s)	1	1	1	2	2
Vitesse de rotation (kHz)	15	20	15	0	0

II-2.7. Spectroscopie infrarouge (IR) et Raman

Deux techniques de spectroscopie ont été employées pour caractériser les gels de zéolithes A et L préparés à différents temps de synthèse au cours de ce travail : la spectroscopie IR à Transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie RAMAN.

La spectroscopie IR est l'étude du spectre d'absorption (ou de transmission) d'un échantillon dans le domaine de l'infrarouge. L'échantillon est traversé par un faisceau de lumière IR ($10 < \lambda < 14000 \text{ cm}^{-1}$). Si la fréquence du rayonnement est telle que l'énergie véhiculée par l'onde correspond à une différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels, des photons de la fréquence correspondante seront absorbés par l'échantillon qui passera à un état excité. Dans le domaine de l'IR, les énergies apportées à l'échantillon correspondent aux énergies vibrationnelles et rotationnelles. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. Des spectres en absorbance ou en transmittance sont alors obtenus. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Au lieu d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de lumière infrarouge varie (monochromateur), la lumière infrarouge passe au travers un interféromètre. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme. Après que le signal ait subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle.

La spectroscopie Raman repose sur un principe similaire à celui de la spectroscopie IR. Elle permet de caractériser certains modes de vibration moléculaire suivant des règles de sélection différentes de celles de la spectroscopie infrarouge. Ainsi, l'absorption du rayonnement infrarouge ne peut se produire que si le mouvement de vibration du mode considéré induit une variation du moment dipolaire électrique de la molécule, alors que la diffusion Raman est observée lorsque le mouvement de vibration étudié entraîne une variation de la polarisabilité moléculaire.

Pour les analyses par spectroscopie IR, les échantillons initialement en poudre, sont mélangés avec du bromure de potassium (KBr) avec un rapport poudre : KBr = 1 : 100 puis transformés en pastilles. Les analyses de ces pastilles sont réalisées sur un spectromètre Bruker IFS66 dans la région $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

Les mesures RAMAN sont réalisées sur un microscope Jobin Yvon Labram 300 sous un faisceau laser de 532 nm et 7mW de puissance. La durée d'enregistrement des spectres et

le nombre d'accumulations étaient respectivement de 60 et 5 secondes. La stabilité des échantillons exposés au laser pendant 60 s a été vérifiée par comparaison avec des spectres obtenus à plus courtes durées d'acquisition.

II-2.8. Analyse élémentaire par fluorescence de rayons X

Les teneurs en Si, Al et Na dans les échantillons solides (poudre et pastilles) ont été déterminées par fluorescence X. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon à analyser avec des rayons X. L'élément excité par l'énergie des rayons X réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X en revenant à son état fondamental ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis est caractéristique de chaque élément dont est composé l'échantillon.

Les analyses sont effectuées sur un appareil de type PHILIPS MAGIX. Les échantillons sont préparés en compactant environ 200 mg de produit (échantillons en poudre) à l'aide d'une presse HERZOG et l'analyse élémentaire est réalisée sur les pastilles ainsi obtenues. Dans le cas des pastilles, les analyses sont réalisées directement sur ces dernières.

II-2.9. Analyses des eaux mères par absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état E_0 peut absorber des photons d'énergie $h\nu$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser. A cette fin, un spectromètre Varian AA240FS a été utilisé, les conditions de mesures pour les différents éléments analysés sont résumées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2. Conditions de mesures des éléments analysés par absorption atomique.

Elément	Longueur d'onde (nm)	Intensité de la lampe (mA)	Nature du mélange gazeux de la flamme réductrice
Na	589	5	Air/acétylène
K	766,5	5	Air/acétylène
Si	251,6	10	Acétylène/protoxyde d'azote
Al	309,3	10	Acétylène/protoxyde d'azote

Chapitre III

**ETUDE DES ETAPES PRECEDANT LA NUCLEATION
DE LA « ZEOLITHE A » A PARTIR D'UN GEL
ALUMINO-SILICIQUE RICHE EN SODIUM**

III-1. Résumé

D'une manière générale, la formation des zéolithes est censée obéir aux lois classiques de formation de cristaux ioniques à partir de solutions sursaturées. Or, la présence de gel (phase solide) et de particules siliciques ou alumino-siliciques amorphes et plus ou moins solubles dans le milieu réactionnel rend le processus de la formation des zéolithes extrêmement complexe. Par conséquent, la détermination d'un mécanisme universel pour expliquer la nucléation et la cristallisation des zéolithes est loin d'être possible et les études sur les mécanismes de nucléation et de croissance des zéolithes restent d'actualité.

Dans ce chapitre, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude des événements précédant la nucléation de la zéolithe A à partir d'un gel alumino-silicique riche en hydroxyde de sodium. Dans ce but, il était très important de suivre les différents changements chimiques, morphologiques et texturaux du gel et de préciser le rôle que joue chaque composant du système réactionnel sur l'étape de nucléation.

Compte tenu de la complexité de cette tâche, l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation, telles que la microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR), la RMN du ^{129}Xe hyperpolarisé, l'adsorption d'azote, la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS)... combinées aux techniques classiques de caractérisation des solides comme la DRX, la MEB, la spectroscopie IR... était nécessaire. Les résultats de cette étude seront présentés sous forme d'une publication scientifique (voir ci-après) dont un petit résumé sera donné ci-dessous.

Afin d'étudier les différentes étapes contrôlant la formation de la zéolithe A, un gel précurseur ayant la composition molaire suivante : $6 \text{ Na}_2\text{O} : 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ SiO}_2 : 150 \text{ H}_2\text{O}$ a été préparé. Plusieurs prélèvements de ce gel ont été effectués et soumis à un traitement hydrothermal à 90°C pendant des durées de synthèse différentes (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 et 300 minutes). Après synthèse, la partie solide de chaque échantillon a été séparée de la partie liquide par filtration puis lavée abondamment à l'eau distillée et soumise aux différentes caractérisations.

Les résultats de DRX, MEB et spectroscopie IR n'ont montré la présence de matériaux cristallisés qu'à partir de 120 min de traitement hydrothermal. Cependant, les analyses par RMN du ^{129}Xe hyperpolarisé ont révélé la présence de micropores attribués à des matériaux zéolithiques après seulement 60 min de synthèse. Dans le même échantillon, des particules cristallines ont été également détectées par METHR. Ces résultats reflètent la différence entre les limites de détection de chaque technique et soulignent la grande sensibilité de la RMN du ^{129}Xe hyperpolarisé à détecter des matériaux cristallins à très faibles concentrations

(de l'ordre de 1 % en masse) dans le gel. Entre 120 et 180 min, la majorité du gel est transformée en zéolithe A et à 300 min, le produit est totalement cristallisé.

Du point de vue propriétés morphologiques et texturales du gel, les analyses par METHR, ont montré que le gel était formé de petites particules renfermant de nombreuses cavités (mésopores) dont le nombre et la taille augmentaient avec la durée de synthèse. La présence de telle mésoporosité a été confirmée par adsorption d'azote et RMN du ^{129}Xe hyperpolarisé.

Afin d'expliquer la formation de ces mésopores, il était important de suivre simultanément les variations de la composition chimique du système réactionnel.

Les analyses chimiques élémentaires par FX et les analyses par absorption atomique effectuées respectivement sur les solides et les eaux mères à différents temps de synthèse ont révélé un échange important de nutriments entre la phase solide et la phase liquide du système pendant la période de 0 à 90 minutes ; période durant laquelle la composition chimique du gel a atteint la stoechiométrie de la zéolithe A. Nous avons déduit de ces résultats et du fait de la présence de particules cristallines à partir de 60 minutes de synthèse que des changements radicaux dans la composition chimique et la structure du gel se sont opérés entre 0 et 90 minutes de synthèse. Ces changements pourraient être à la base de la formation des nucléis de zéolithe A.

L'ensemble des résultats expérimentaux montre que la concentration en hydroxyde de sodium dans le gel initial détermine la taille des particules du gel. En effet, pendant la polymérisation initiale des espèces alumino-siliciques, la concentration en hydroxyde de sodium augmente dans la solution. Ceci restreint la polymérisation de ces espèces et conduit à la formation de petites particules de gel emprisonnant de nombreux mésopores riches en solution. Le rôle de ces mésopores pourrait se résumer en :

- une augmentation de l'interface solide-liquide du système de synthèse ;
- une facilité d'échange de nutriments entre la partie liquide et la partie solide du système ;
- un transport plus rapide des nucléis vers la solution.

Par conséquent, une vitesse de nucléation et de cristallisation relativement importante est observée pour le gel précurseur de la zéolithe A et riche en hydroxyde de sodium.

Afin de valider les hypothèses ci-dessus proposées, l'aspect et la texture de différents gels moins riches en métal alcalin ont été examinés par METHR. La taille des particules du gel étaient de plus en plus grande et la texture des gels de moins en moins poreuse quand la concentration en métal alcalin diminuait. De plus, les vitesses de nucléation et de cristallisation de ces gels étaient plus faibles que celle du système faisant l'objet de cette étude.

En conclusion, cette étude révèle le rôle important que joue la composition du gel (notamment sa concentration en hydroxyde de sodium) sur sa microstructure et par conséquent sur la vitesse de nucléation des zéolithes. Elle met également en évidence la grande sensibilité de la RMN du ^{129}Xe hyperpolarisé à détecter des matériaux cristallins à très faibles concentrations dans le gel.

Chapitre IV
PARAMETRES CONTROLANT LA TAILLE DES
CRISTAUX DE ZEOLITHE L

IV-1. Résumé

Dans le chapitre précédent nous avons montré qu'il existe une étroite relation entre la structure et la composition du gel et le processus de nucléation de la zéolithe A.

Une étude similaire a été réalisée sur des systèmes précurseurs de la zéolithe L afin de confirmer la relation existante entre l'aspect, la texture et la composition du gel d'une part et la vitesse de nucléation d'autre part. L'effet de la composition du gel sur la taille des cristaux finaux a également été étudié.

Dans ce cadre, deux gels (gels A et B) conduisant à la formation de zéolithe L avec des tailles nano- et micrométriques, respectivement, ont été préparés. Ces gels ne différaient que par la source de silicium utilisée et par leur composition :

Gel A : 0,5 K₂O : 0,05 Al₂O₃ : 1 SiO₂ : 20 H₂O ; source de silicium : Ludox HS-30 ;

Gel B : 0,3 K₂O : 0,09 Al₂O₃ : 1 SiO₂ : 16 H₂O ; source de silicium : Aerodisp W 1226.

La synthèse des deux systèmes (A et B) a été réalisée respectivement à 170 et 160 °C et les différents changements des caractéristiques texturales et chimiques s'effectuant au sein des gels ont été suivis par les techniques de DRX, MEB, spectroscopie RAMAN, adsorption d'azote, RMN du ¹²⁹Xe, METHR, EDX et d'absorption atomique.

Les résultats de cette étude soulignent particulièrement le rôle que joue la composition du gel sur sa structuration et l'influence de cette structure sur la vitesse de nucléation et sur la taille des cristaux.

En effet, juste après le mélange des réactifs, le gel A (précurseur des nanocristaux de zéolithe L) était formé de petites particules de morphologie similaire à celle des particules de la source de silicium utilisée (Ludox HS-30) possédant une surface spécifique très élevée (240 m²g⁻¹). Selon les analyses de fluorescence X et d'EDS, ces particules étaient très riches en silicium alors que la partie liquide séparée du gel par centrifugation à haute vitesse de rotation était riche en potassium et aluminium. Au cours du traitement hydrothermal, le potassium et l'aluminium pénètrent dans le gel. Celui-ci atteint la stœchiométrie de la zéolithe L après 1 heure de traitement hydrothermal. Simultanément, des changements structuraux au sein du gel ont été mis en évidence par spectroscopie Raman.

D'autre part, le gel B initial (précurseur de microcristaux de zéolithe L) était formé de grosses particules de surface spécifique (40 m²g⁻¹) remarquablement plus petite que celle du gel A. Les rapports Si/Al et Si/K étaient très différents des rapports de la zéolithe L finale. De plus, il a fallu huit fois plus de temps (que dans le cas du gel A) pour que le gel B atteigne la stœchiométrie de la zéolithe L. Ces observations peuvent être expliquées comme suit :

Dans le gel A, la polymérisation des espèces aluminosiliciques est faible. De petites particules presque purement siliciques avec une grande surface spécifiques sont formées.

Au cours du traitement hydrothermal, en raison d'une grande interface solide-liquide et d'un gradient de concentration (en aluminium et potassium) important à l'interface solide-liquide du système, un échange rapide s'opère entre ces deux phases résultant en une incorporation d'aluminium et de potassium dans le gel. Cela conduit à une vitesse de nucléation très rapide (1 h) et une taille de cristaux de l'ordre de quelques nanomètres.

En revanche, lors du mélange des réactifs du gel B une polymérisation rapide des espèces aluminosiliciques induit la formation de grandes particules de gel avec une faible surface spécifique. Une telle surface spécifique, avec un plus faible gradient de concentration en aluminium et potassium à l'interface solide-liquide, diminue considérablement la vitesse de diffusion des nutriments dans le gel et prolonge ainsi le temps d'induction. Une plus faible vitesse de nucléation et une taille micrométrique de cristaux en sont les conséquences.

Pour conclure, il convient de retenir que le mécanisme et la vitesse de nucléation varient largement d'un système à l'autre. Les caractéristiques du gel initial avant la synthèse hydrothermale déterminent en grande partie le mécanisme et la vitesse de formation d'une zéolithe. Ces caractéristiques sont fortement influencées par la nature de la source de silicium et la composition chimique du gel (surtout sa concentration en hydroxyde de métal alcalin). Il est donc essentiel de bien étudier et connaître les propriétés du gel initial afin de mieux contrôler la vitesse de formation des zéolithes et la taille des cristaux produits.

Chapitre V :

PREPARATION ET CARACTERISATION DE PASTILLES DE ZEOLITHE BETA-LIANT A POROSITE INTERPARTICULAIRE CONTROLEE

Suite aux études sur la nucléation des zéolithes et le développement de bonnes connaissances sur la synthèse de cristaux nano- et micrométriques, un des principaux objectifs de ce travail consiste en la préparation de pastilles de zéolithe beta de 32 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, avec une porosité interparticulaire réduite, voire nulle. A cette fin, des pastilles ont été préparées par assemblage de nanocristaux de zéolithe beta mélangés à un liant ($\text{Al}(\text{OH})_3$), comme décrit dans le chapitre II (paragraphe II-1.5.1.). Les pastilles obtenues ont été ensuite calcinées puis soumises à un traitement de croissance secondaire permettant de réduire la porosité interparticulaire, puis à une post-calcination, afin d'éliminer le structurant organique (cations tétraéthylammonium, TEA^+).

V-1. Synthèse de nanocristaux de zéolithe beta

La première étape de la préparation des pastilles impliquait la synthèse de nanocristaux de zéolithe beta. Ceux-ci ont été synthétisés selon le mode opératoire décrit dans le chapitre II (paragraphe II-1.3.) à partir d'une solution claire ayant la composition molaire suivante : 0,3 Na_2O : 9 TEAOH : 0,25 Al_2O_3 : 25 SiO_2 : 260 H_2O .

Avant leur utilisation dans la préparation des pastilles, les nanocristaux de zéolithe beta ont été caractérisés par DRX, MEB, DLS et adsorption d'azote afin de vérifier leur cristallinité, de déterminer leur taille moyenne et d'étudier leurs propriétés texturales. Les résultats de ces caractérisations sont présentés ci-dessous.

V-2. Caractérisation des nanocristaux de zéolithe beta

Le diffractogramme de rayons X des nanocristaux de zéolithe beta (Figure V-18) montre la présence des réflexions caractéristiques de la zéolithe beta²⁷⁰ avec un pic large dans la région 6,5-8,5° 2 θ dû à l'intercroissance des deux phases, polymorphes A et B, typiques pour la zéolithe beta²⁷¹. A partir de la forme symétrique de cette bande, et en comparant notre diffractogramme aux diffractogrammes simulés rapportés dans la référence ²⁷² (voir Figure V-19), nous déduisons que les deux polymorphes A et B sont présents dans un rapport 1:1 (notre diffractogramme ressemble au diffractogramme vert de la Figure V-19). D'autre part, aucun pic parasite n'a été détecté. Il en résulte que les nanocristaux initialement utilisés pour la préparation des pastilles ne contiennent pas d'impuretés et sont bien cristallisés.

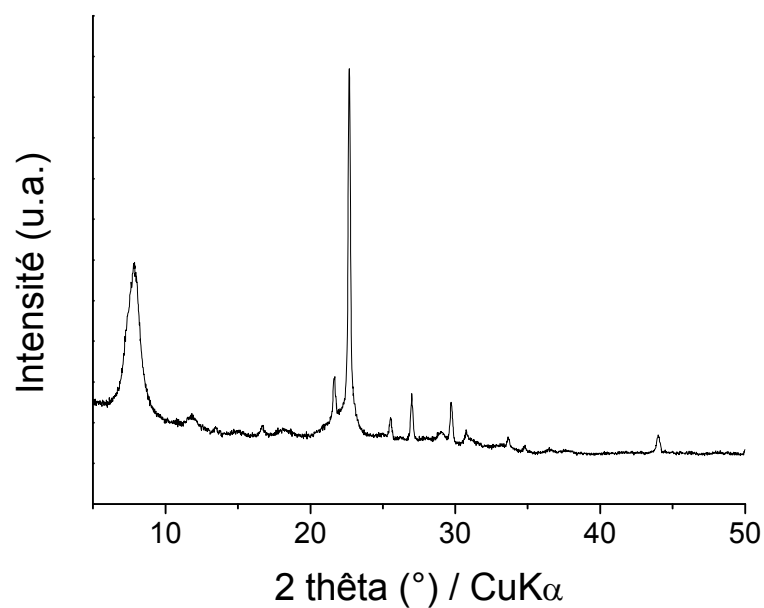


Figure V-18 : Diffractogramme de rayons X des nanocristaux de zéolithe beta (non calcinés) utilisés pour la préparation des pastilles.

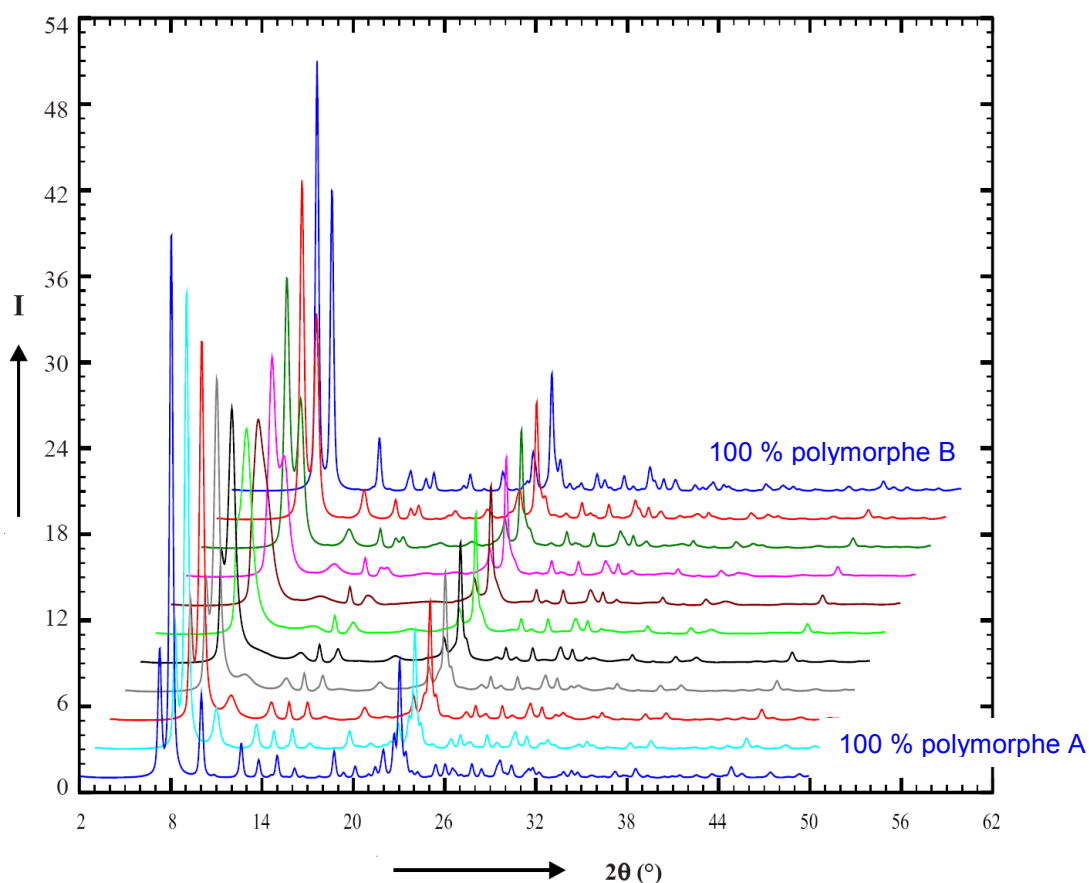


Figure V-19 : Simulation des diffractogrammes de rayons X de la zéolithe beta avec différent taux d'intercroissance entre les formes, polymorphes A et B. La différence entre chaque diffractogramme correspond à 10 % de variation (adaptée de la référence 272).

La photo MEB de ces nanocristaux (Figure V-20) montre qu'ils forment des agrégats de cristaux ayant une morphologie sphérique. La taille de ces agrégats (la moyenne sur une dizaine de mesures) est de l'ordre de 100 nm.

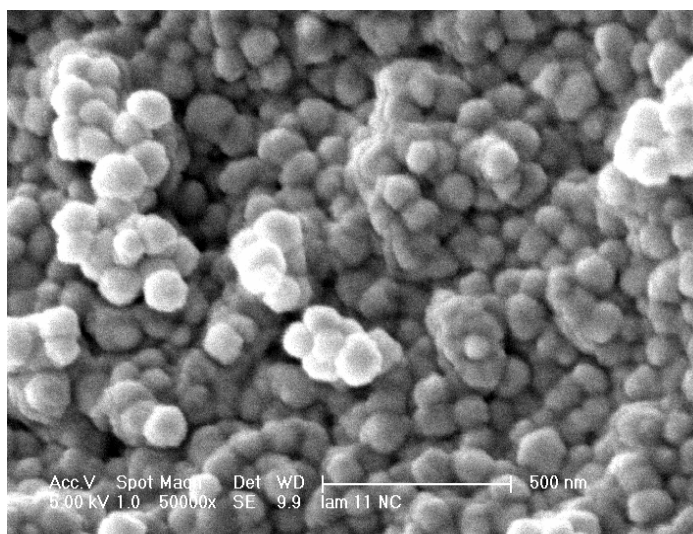


Figure V-20 : Cliché MEB des nanocristaux de zéolithe beta utilisés pour la préparation des pastilles.

La taille moyenne des nanocristaux dispersés dans l'eau distillée et leur distribution en taille ont été également déterminées par diffusion dynamique de la lumière (voir Figure V-21). La distribution en taille de ces nanocristaux est monomodale et relativement étroite avec une taille moyenne de 100 nm ce qui est en accord avec la taille obtenue par microscopie électronique à balayage.

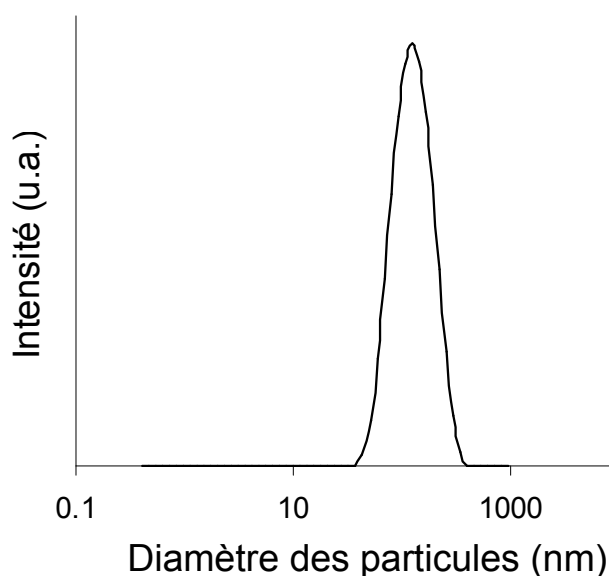


Figure V-21 : Distribution en taille des nanocristaux de zéolithe beta (suspension dans l'eau), obtenue par diffusion dynamique de la lumière.

Les propriétés texturales des nanocristaux calcinés sous air à 500 °C pendant 9 h ont été évaluées par adsorption d'azote. L'isotherme d'adsorption d'azote (Figure V-22) est de type (I + IV) caractéristique des solides micro- et mésoporeux. Les valeurs de la surface spécifique^{*****} (650 m²g⁻¹), de la surface microporeuse (480 m²g⁻¹) et du volume microporeux (0,22 cm³g⁻¹) sont très proches de celles rapportées généralement dans la littérature pour des nanocristaux purs de zéolithe beta^{273,274,275,276}. Ceci confirme la pureté et la bonne cristallinité des nanocristaux utilisés pour la préparation des pastilles de zéolithe beta, résultats en accord avec ceux de la diffraction de rayons X. L'hystérèse observée à des pressions relatives élevées indique la présence de mésopores dont le volume relatif est de 0,5 cm³g⁻¹. Ces mésopores sont des pores inter-cristallins formés en raison de l'agrégation des nanocristaux.

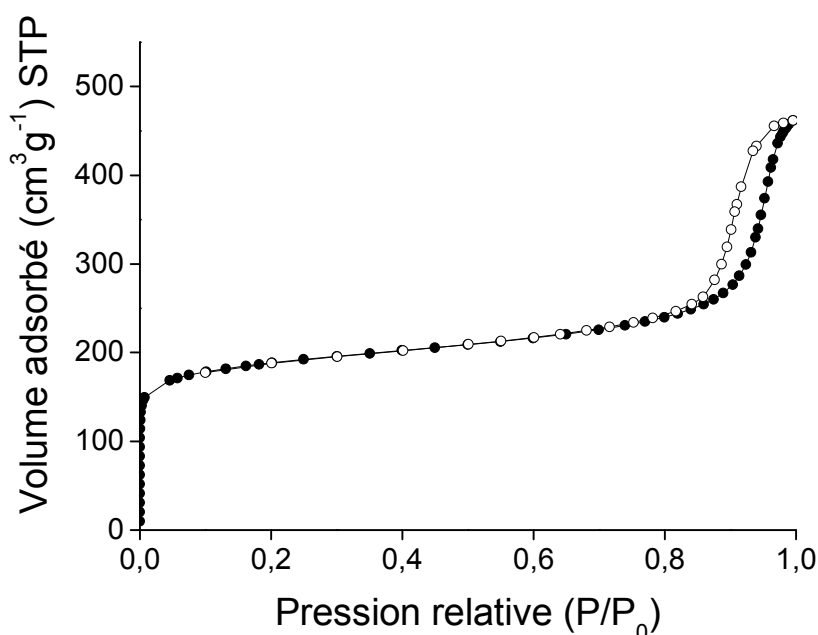


Figure V-22 : Isotherme d'adsorption d'azote des nanocristaux utilisés pour la préparation des pastilles de zéolithe beta (● adsorption, ○ désorption).

V-3. Optimisation de la méthode de préparation des pastilles de zéolithe beta

Pour la préparation des pastilles de zéolithe beta selon la méthode décrite dans le chapitre II, plusieurs paramètres ont été préalablement testés, notamment la pression mécanique, la durée de presse et la quantité de liant ajoutée.

Des pressions mécaniques variant entre 5 et 10 tonnes ont été appliquées pour la mise en

***** Comme mentionné dans le chapitre II, nous allons employer simplement le terme « surface spécifique » pour désigner la surface spécifique équivalente des zéolithes caractérisées.

forme du mélange nanocristaux-liant. Il en est ressorti que pour une durée de presse de 30 minutes, lorsque la pression était inférieure à 9 tonnes la poudre ne se compactait pas. En revanche, à une pression supérieure à 9 tonnes, les pastilles se cassaient en plusieurs morceaux. Une pression de 9 tonnes semblait correcte pour l'obtention de pastilles compactes et non craquées. Une durée de presse de 15 minutes a été trouvée convenable. En effet, à une pression de 9 tonnes, une durée de presse inférieure à 15 minutes n'était pas suffisante pour compacter la poudre et une durée supérieure à 15 minutes causait parfois des craquelures périphériques des pastilles.

Un traitement hydrothermal secondaire étant envisagé pour la réduction de la porosité interparticulaire des pastilles, l'utilisation d'un liant était nécessaire pour conférer une bonne stabilité à ces dernières. La quantité de liant à ajouter a été alors étudiée. Les pastilles contenant 10 et 20 % de liant montraient une faible stabilité et se désintégraient dans la solution de croissance secondaire. Celles contenant 30 et 40 % de liant possédaient une meilleure stabilité vis-à-vis du traitement secondaire. Par contre, la stabilité mécanique des pastilles à 40 % de liant après un tel traitement étant meilleure ; un rapport liant : zéolithe de 40 : 60 a donc été utilisé au cours de ce travail. En résumé, pour la préparation de pastilles de zéolithe beta possédant une bonne stabilité mécanique et thermique, une pression mécanique de 9 tonnes pendant 15 minutes et un pourcentage massique de 40 % de liant se sont avérés être les conditions optimales.

V-4. Effet de la calcination des pastilles avant l'étape de croissance secondaire sur la réduction de leur porosité interparticulaire

Après l'étape de croissance secondaire, les pastilles de zéolithe beta sont calcinées afin d'éliminer le structurant organique. Toutefois, la calcination des pastilles avant le traitement de croissance secondaire semblerait faciliter le contrôle de la porosité interparticulaire. Pour vérifier cette hypothèse, deux pastilles de zéolithe beta-liant (à 40 % en masse de liant) ont été préparées puis soumises au traitement hydrothermal secondaire, l'une étant non calcinée avant le traitement secondaire (PB1) et l'autre calcinée (PB2).

Les diffractogrammes de rayons X de ces pastilles après traitement secondaire (Figure V-23) sont tout à fait identiques et ne présentent que des pics caractéristiques de la zéolithe beta. Par conséquent, l'étape de pré-calcination n'a aucun effet sur la cristallinité des pastilles.

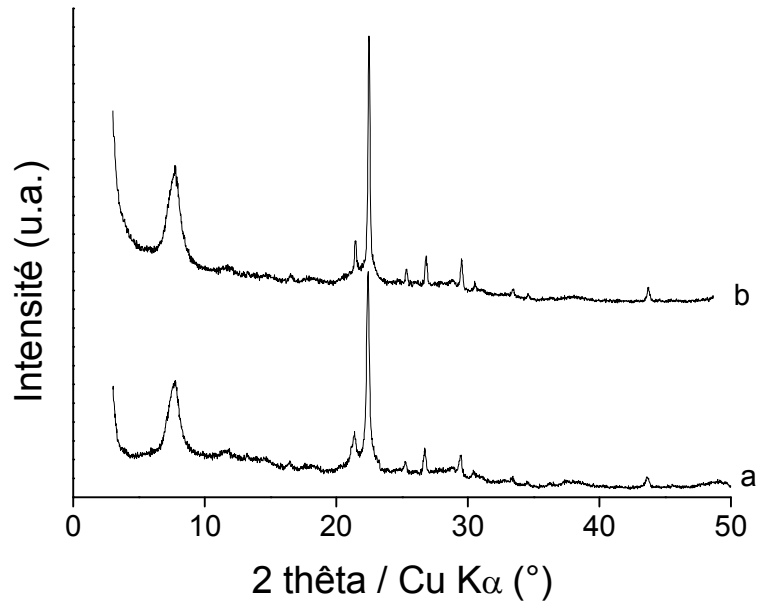


Figure V-23 : Diffractogrammes de rayons X des pastilles de zéolithe beta-liant après traitement de croissance secondaire ; a) PB1 non calcinée, b) PB2 calcinée avant l'étape de croissance secondaire.

Afin d'étudier l'effet de la pré-calcination sur la réduction de la porosité interparticulaire via le traitement secondaire, les deux pastilles sont caractérisées par adsorption d'azote avant et après croissance secondaire. Les isothermes d'adsorption d'azote et les valeurs de surface spécifique, surface externe et volume mésoporeux sont présentées respectivement sur les Figures V-24 et V-25 et dans le Tableau V-6.

Les résultats d'adsorption d'azote indiquent que pour les deux pastilles PB1 et PB2 le traitement hydrothermal secondaire a permis la réduction de la mésoporosité interparticulaire. Ainsi, sur les isothermes d'adsorption, la hauteur des hystérèses indicatives de la présence de mésopores a considérablement diminuée après le traitement de croissance secondaire. La mésoporosité interparticulaire a été diminuée de 70 % pour la pastille PB2 alors que cette diminution n'est que de 40 % pour la pastille PB1 (voir Tableau V-6).

En conclusion, la calcination permet d'améliorer l'efficacité du traitement secondaire pour réduire la porosité interparticulaire des pastilles. Ceci peut être expliqué par le fait que la calcination pourrait conduire au rétrécissement du volume du liant alumine. Il en résulterait un certain espace interparticulaire facilitant la diffusion de la solution de croissance secondaire au sein des pastilles. Une diminution plus importante de la porosité interparticulaire en serait la conséquence. De ce fait, toutes les pastilles de zéolithe beta étudiées au cours de ce travail seront préalablement calcinées sous air selon le programme suivant :

- montée à 500 °C pendant 10 h,

- palier à 500 °C pendant 9 h.

De plus, une autre raison pour laquelle une pré-calcination s'avère importante est le renforcement des liaisons entre le liant et les nanocristaux de zéolithe.

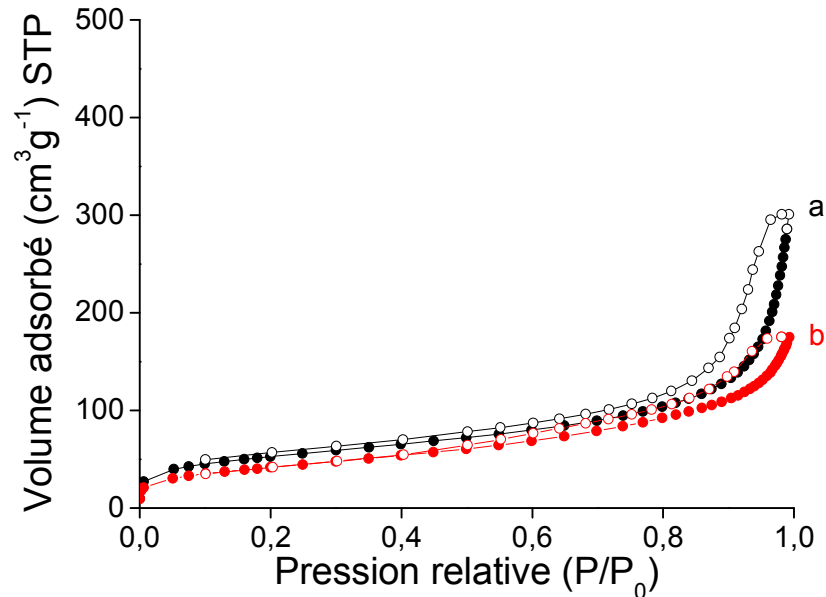


Figure V-24 : Isothermes d'adsorption d'azote de la pastille PB1 non calcinée avant l'étape de croissance secondaire : a) avant et b) après le traitement de croissance secondaire (● adsorption, ○ désorption).

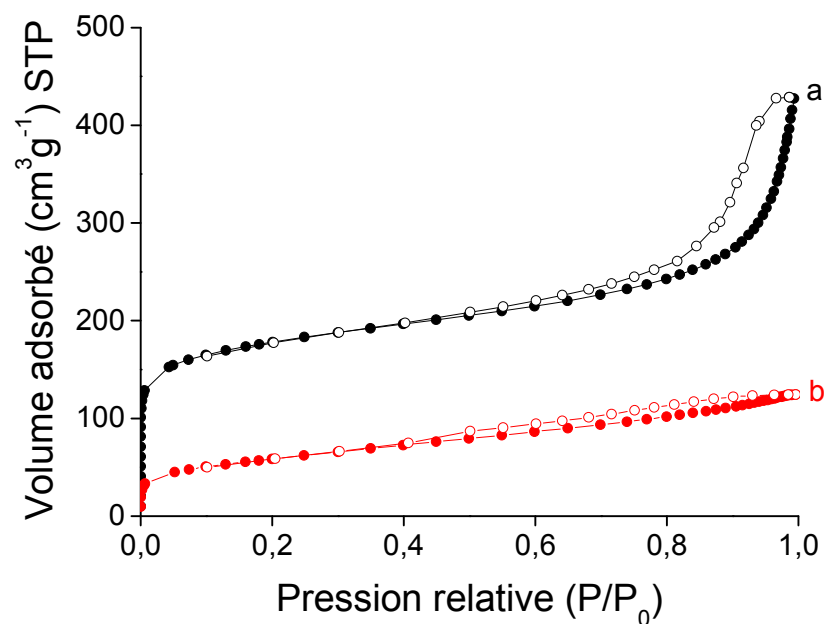


Figure V-25 : Isothermes d'adsorption d'azote de la pastille PB2 calcinée avant l'étape de croissance secondaire : a) avant et b) après le traitement de croissance secondaire (● adsorption, ○ désorption).

Tableau V-6 : Surfaces spécifiques, surfaces externes et volumes mésoporeux des pastilles PB1 et PB2 avant et après traitement de croissance secondaire.

Echantillon*	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Surface externe (m ² g ⁻¹)	Volume mésoporeux (cm ³ g ⁻¹)
PB1 avant croissance secondaire	180	165	0,50
PB1 après croissance secondaire	150	150	0,30
PB2 avant croissance secondaire	540	280	0,50
PB2 après croissance secondaire	200	90	0,15

* Les pastilles ne sont pas calcinées après l'étape de croissance secondaire, le but étant seulement la comparaison du volume mésoporeux.

V-5. Croissance secondaire et post-calcination

Après la pré-calcination, les pastilles de zéolithe beta renfermant 40 % en masse de liant ont été soumises à un traitement hydrothermal dans une solution de composition similaire à celle utilisée pour la synthèse des nanocristaux de zéolithe beta et contenant du TEOH comme structurant organique (voir chapitre II paragraphe II-1.5.1.). Ce traitement est réalisé à 100 °C pendant deux jours ; une telle durée a conduit à des nanocristaux de zéolithe beta pure et bien cristallisée (expérience menée parallèlement). Après traitement de croissance secondaire, ces pastilles sont de nouveau calcinées afin d'éliminer les cations TEA⁺ provenant de ce traitement. Lors de cette calcination, un problème de fissuration des pastilles est observé. En fait, quelle que soit la durée de calcination sous air, les pastilles présentaient de fissures profondes après calcination. En effet, lors de l'étape de croissance secondaire, de nouveaux cristaux de zéolithe beta se forment dans les espaces interparticulaires de la pastille. Ceci altère la stabilité de cette dernière de sorte que l'élimination du structurant organique par calcination sous air (phénomène exothermique) provoque sa fissuration. Afin de minimiser les chocs thermiques produits par la décomposition du structurant organique et d'éviter la fissuration des pastilles, une calcination sous flux d'azote puis sous flux d'air a été choisie. Pour cela, plusieurs pastilles de zéolithe beta-liant ont été calcinées après croissance secondaire d'abord sous flux d'azote pendant 8 h de montée en température, suivi d'un palier de 4 h à 500 °C, puis sous flux d'air à 500 °C pendant une durée variable comprise entre 0 et 4 h. Le profil thermique de calcination utilisé est présenté sur la Figure V-26.

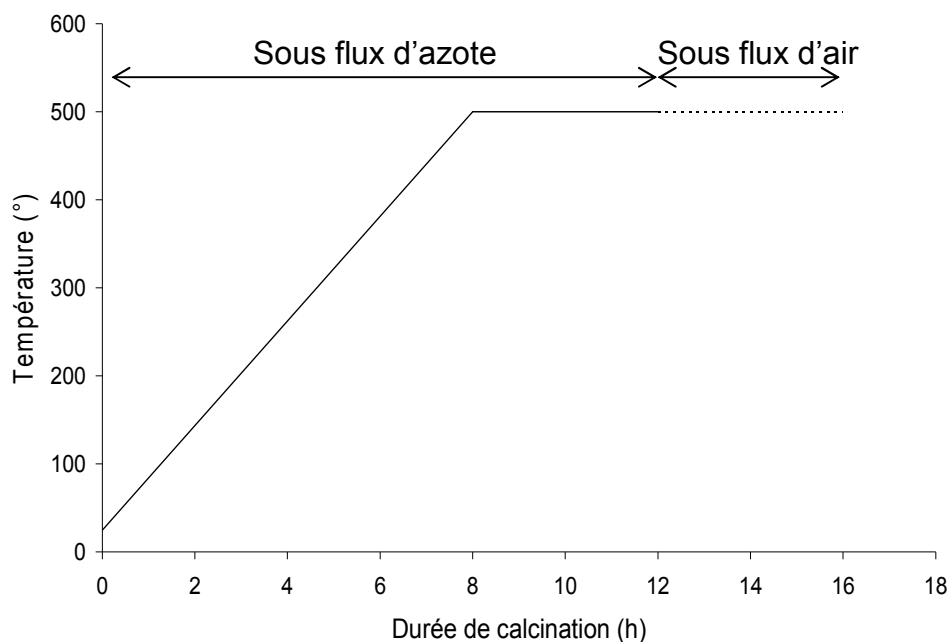


Figure V-26 : Profil thermique utilisé pour la calcination des pastilles de zéolithe beta-liant après traitement secondaire ; la durée de calcination sous air variant de 0 à 4h.

Après calcination et observation au microscope optique (présence ou non de fissurations), les pastilles ont été complètement broyées puis analysées par thermogravimétrie afin de quantifier la matière organique restante. Les résultats des analyses thermogravimétriques (ATG, ATD) ainsi que la variation de la quantité de matière organique présente dans les pastilles en fonction de la durée de calcination sous flux d'air sont présentés sur la Figure V-27 et la Figure V-28, respectivement. Ces résultats montrent que la calcination uniquement sous flux d'azote permet de réduire la quantité de matière organique présente dans les pastilles après calcination de 13 % (pastille non calcinée Figure V-27 A) à seulement 0,8 % (Figure V-27 B). La pastille ainsi obtenue est de couleur noire et non fissurée. Après calcination sous flux d'azote, une calcination pendant 1 h sous flux d'air permet de réduire la quantité de matière organique à 0,2 % sans entraîner la fissuration de la pastille. La pastille dans ce cas est de couleur marron foncé. Après 2 h de calcination sous air, le contenu en matière organique de la pastille atteint 0,1 % et celle-ci est de couleur brune et non fissurée. Au-delà de 2 h de calcination sous air, les pastilles ne renferment plus de matière organique mais sont fissurées. Ces analyses permettent de montrer que même si les pastilles ne sont pas parfaitement blanches après calcination, elles ne renferment que de très faibles quantités de matière organique après le traitement thermique sous azote puis sous air. De plus, il en ressort qu'un très faible pourcentage de matière organique (0,2 ou 0,1 %) stabilise la pastille et empêche sa fissuration. Par conséquent, le programme de calcination retenu est choisi pour que la pastille renferme un minimum de matière organique sans qu'elle ne soit fissurée. Pour cela, nous avons réalisé la calcination selon le programme indiqué sur la

Figure V-26, en fixant la durée de calcination sous flux d'air à 2 h.

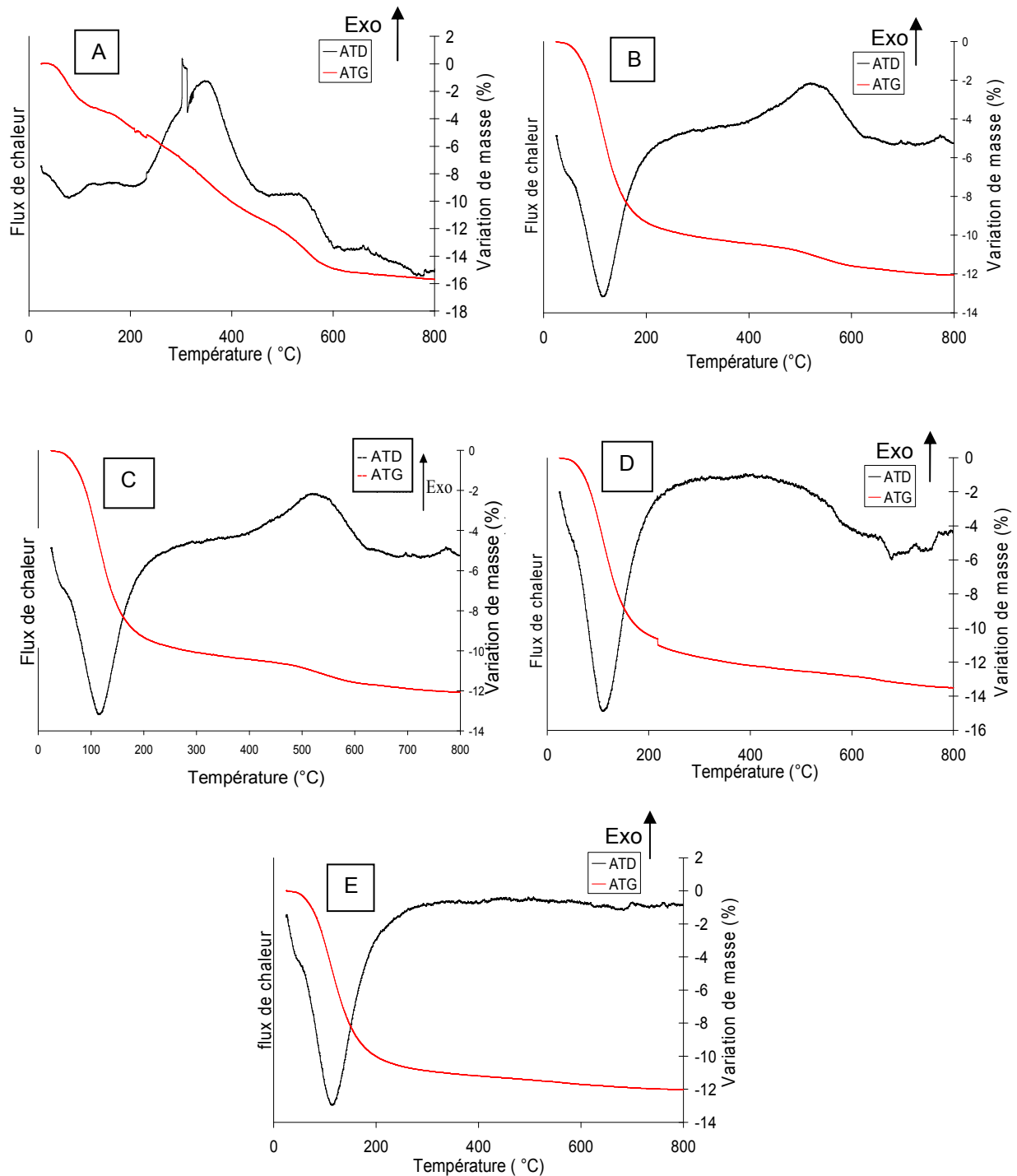


Figure V-27 : Résultats des analyses thermogravimétriques ATG et ATD (sous air reconstitué) des pastilles de zéolithe beta-liant obtenues après traitement de croissance secondaire : non calcinée (A) et calcinées pendant 4 h sous flux d'azote et 0 h (B), 1 h (C), 2h (D) et 3h (E) sous flux d'air à 500 °C.

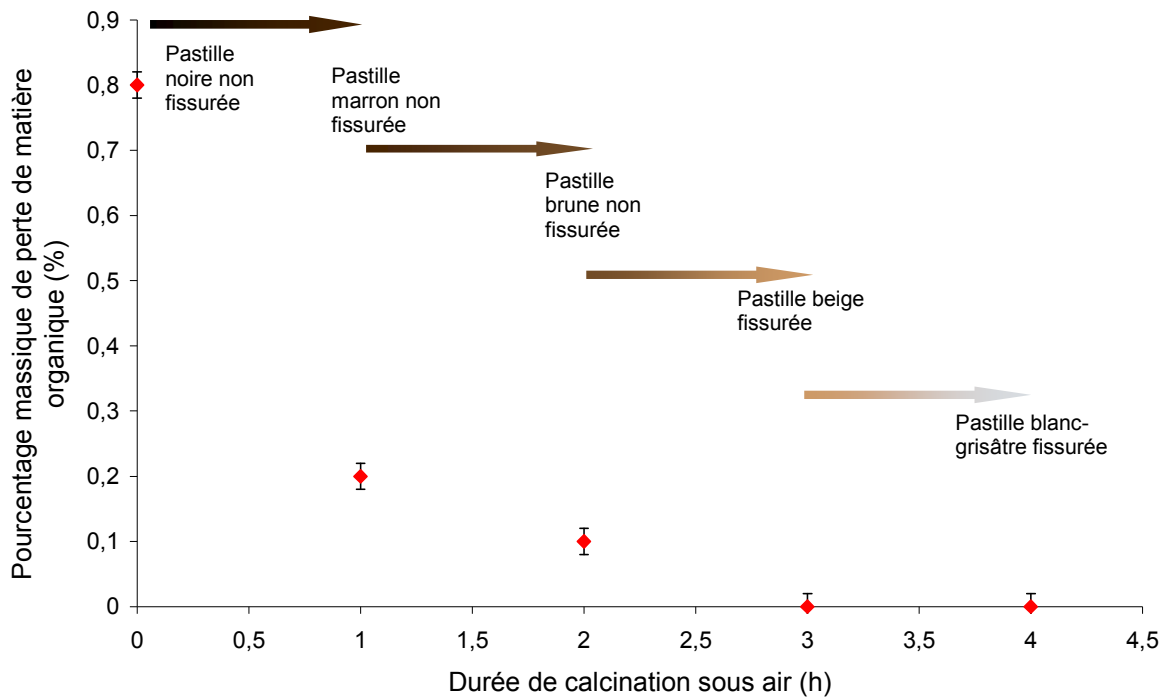


Figure V-28 : Variation de la quantité de matière organique présente dans les pastilles de zéolithe beta-liant après traitement de croissance secondaire en fonction de la durée de calcination sous air. Des précisions sur l'état et la couleur des pastilles sont également données.

V-6. Caractérisation des pastilles de zéolithe beta-liant avant et après l'étape de croissance secondaire

Après l'étape de croissance secondaire et la calcination (sous flux d'azote puis sous flux d'air), les pastilles de zéolithe beta-liant préparées n'étaient pas fissurées et conservaient la même forme et morphologie que celles des pastilles avant croissance secondaire. Toutefois, elles n'étaient pas tout à fait blanches (voir Figure V-29). Comme expliqué préalablement, la couleur brune de ces pastilles est due à la persistance d'une très faible quantité de résidus carbonés.

Plusieurs pastilles de zéolithe beta-liant ont été caractérisées avant et après l'étape de croissance secondaire par DRX, MEB, adsorption d'azote et porosimétrie au mercure afin de déterminer leur degré de cristallisation et leurs propriétés texturales. Notons que les résultats obtenus pour les différentes pastilles analysées étaient très similaires confirmant une bonne reproductibilité de la méthode. Les résultats d'une seule pastille seront présentés ci-dessous. Il convient de rappeler que pour les analyses de DRX, une partie de la pastille est broyée alors que pour les analyses par adsorption d'azote, MEB et porosimétrie au mercure, un morceau non broyé est utilisé.

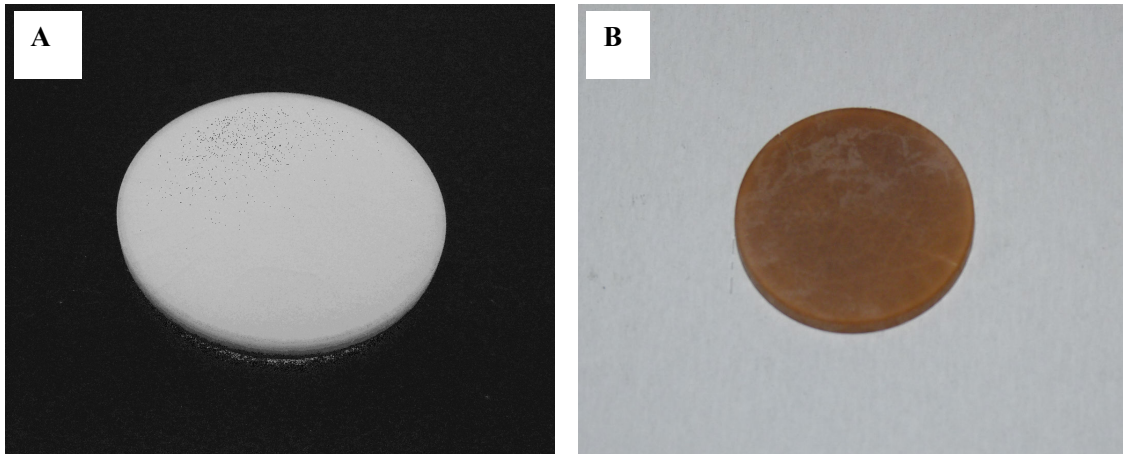


Figure V-29 : Photographies des pastilles de zéolithe beta-liant avant (A) et après (B) traitement de croissance secondaire.

V-6.1. Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des pastilles de zéolithe beta-liant avant et après le traitement de croissance secondaire (Figure V-30 a et b) sont similaires et présentent toutes les réflexions caractéristiques de la zéolithe beta sans aucun pic parasite. Cela montre que le traitement de croissance secondaire permet la synthèse de zéolithe beta pure sans autre phase cristalline. Cependant, les pics obtenus pour les pastilles sont plus larges que ceux des nanocristaux. Cet élargissement pourrait être dû à une légère diminution de l'état de cristallinité des nanocristaux suite à la pression mécanique, mais surtout au traitement de calcination. Par ailleurs, une légère augmentation des intensités des pics du diffractogramme de la pastille après traitement de croissance secondaire (Figure V-30 b) est observée par rapport au diffractogramme de la pastille avant traitement (Figure V-30 a). Ceci est probablement dû à une augmentation du pourcentage massique de la phase zéolithique dans la pastille après le traitement de croissance secondaire.

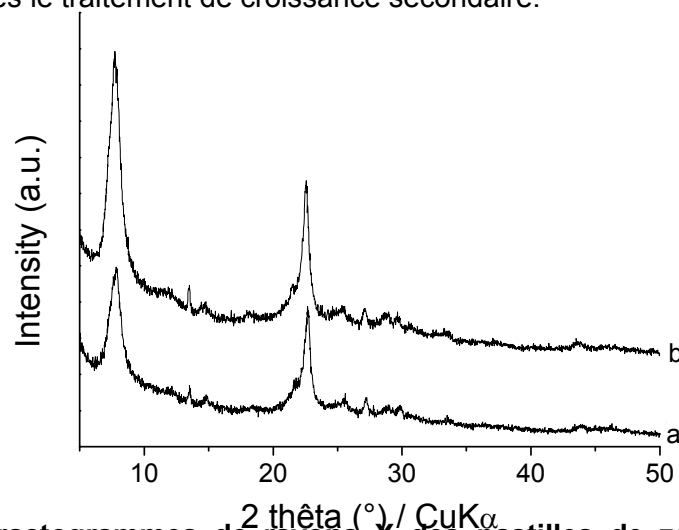


Figure V-30 : Diffractogrammes de rayons X des pastilles de zéolithe beta-liant a) avant et b) après traitement de croissance secondaire.

V-6.2. Microscopie électronique à balayage

Les photos MEB des pastilles de zéolithe beta-liant (Figure V-31) montrent que les pastilles avant et après croissance secondaire sont formées d'agrégats de nanocristaux de zéolithe beta. Les photos en surface (Figure V-31 B) et en coupe transversale (Figure V-31 D) de la pastille après croissance secondaire montrent également une réduction de la porosité interparticulaire des pastilles. Cela est en accord avec le fait que le traitement de croissance secondaire a lieu simultanément à la surface et entre les particules des pastilles ce qui réduit les espaces interparticulaires superficiels et internes. Cependant, les photos MEB de la pastille après croissance secondaire surtout celle de la coupe transversale révèlent encore la présence d'une certaine mésoporosité. Ceci est également confirmé par les analyses d'adsorption d'azote qui montrent la persistance d'une certaine (mais faible) mésoporosité au sein des pastilles après croissance secondaire. Cette mésoporosité pourrait avoir deux origines : 1) un remplissage incomplet des mésopores par la solution de croissance secondaire, 2) une porosité parasite apparaissant lors de la préparation des échantillons de MEB où la pastille est cassée en morceaux.

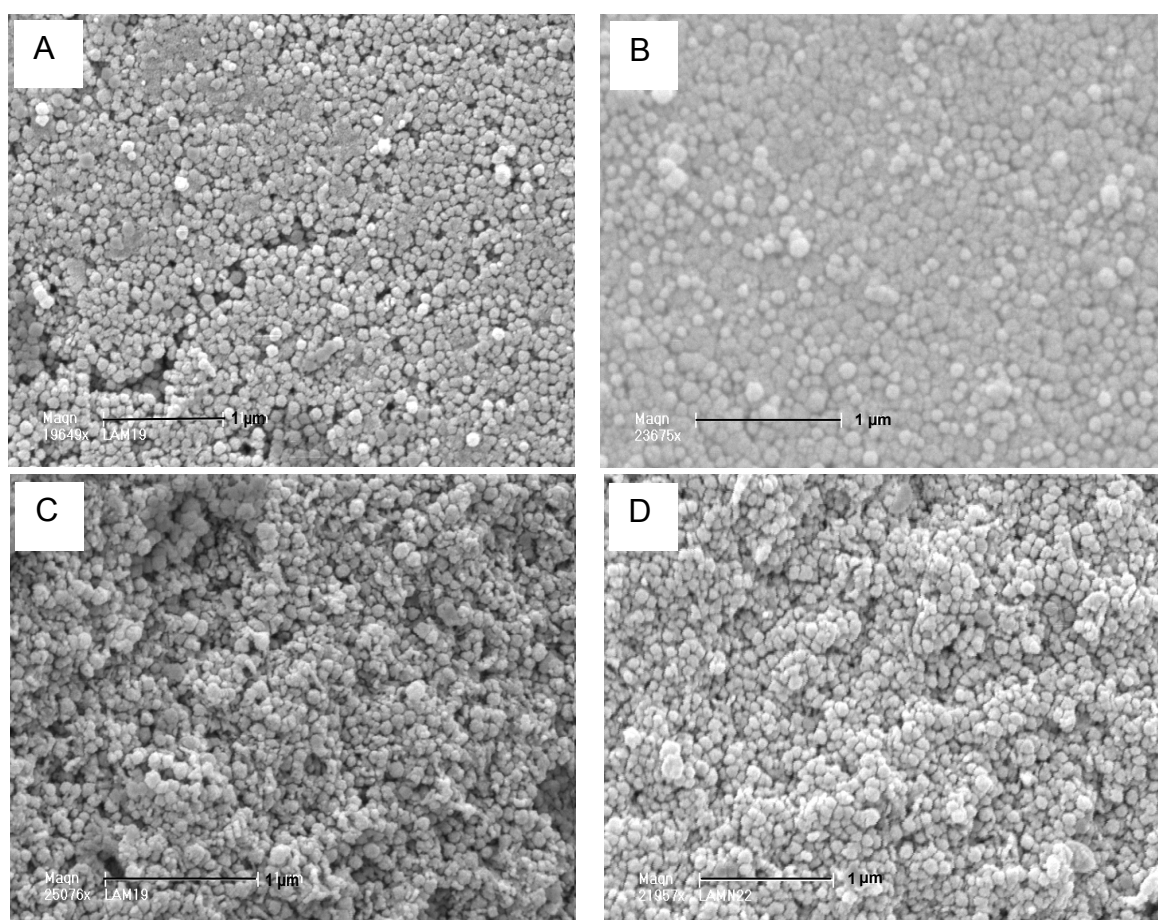


Figure V-31 : Photos MEB des pastilles de zéolithe beta-liant calcinées vues en surface : avant (A) et après (B) traitement de croissance secondaire, et en coupe transversale : avant (C) et après (D) traitement de croissance secondaire.

V-6.3. Adsorption d'azote

Les propriétés texturales des pastilles et l'effet du traitement de croissance secondaire sur ces dernières sont étudiés par adsorption d'azote. Les résultats sont présentés sur la Figure V-32 et dans le Tableau V-7.

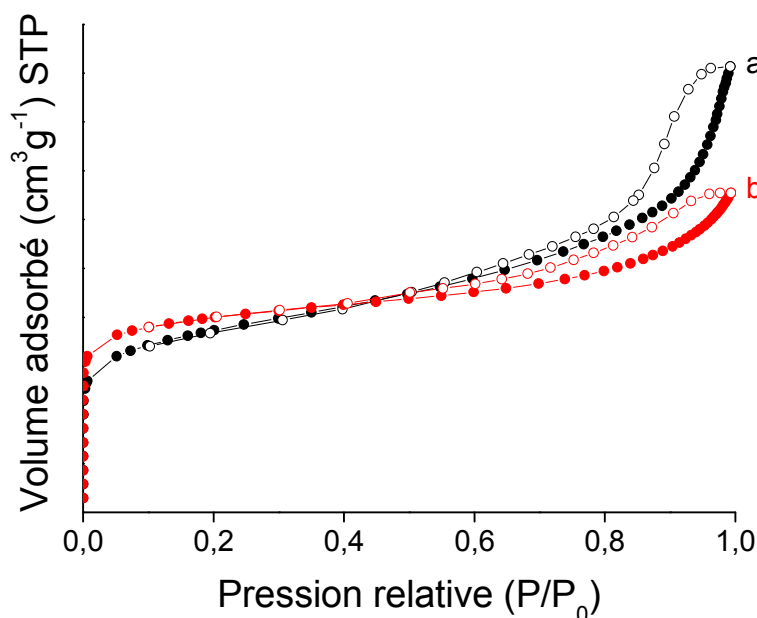


Figure V-32 : Isothermes d'adsorption d'azote des pastilles de zéolithe beta calcinées (à 40 % en masse de liant) : a) avant et b) après traitement de croissance secondaire.

L'isotherme d'adsorption d'azote de la pastille avant traitement de croissance secondaire (Figure V-32 a) comporte un palier et une hystérèse aux pressions relatives comprises entre 0,8 et 1. Ce type d'isotherme indique la présence simultanée de micropores (caractéristiques de la zéolithe) et de petits mésopores correspondant aux espaces interparticulaires formés entre les nanocristaux et les particules du liant de la pastille. Ces mésopores génèrent un volume mésoporeux de $0,35 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ constituant 70 % de la porosité totale de la pastille. Cette porosité interparticulaire est considérablement élevée pour les applications visées (voir introduction), d'où la nécessité de l'étape de croissance secondaire.

L'isotherme d'adsorption de la pastille après traitement de croissance secondaire (Figure V-32 b) est similaire en forme à celui de la pastille avant croissance secondaire avec une remarquable diminution de la hauteur de l'hystérèse. Le volume mésoporeux diminue ainsi de $0,35$ à $0,15 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (diminution de 60 %). Ceci montre clairement que pendant le traitement de croissance secondaire, la solution de croissance pénètre entre les particules des pastilles. Le traitement hydrothermal permet la formation de nanocristaux secondaires de zéolithe beta à la surface et dans les espaces interparticulaires des pastilles, permettant ainsi une diminution considérable de la mésoporosité de celles-ci.

En ce qui concerne la microporosité, une diminution du volume microporeux des pastilles avant ($0,14 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) et après croissance secondaire ($0,16 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) par rapport à celui des nanocristaux de départ ($0,22 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) est observée. Il en est de même pour la surface microporeuse. Pour expliquer cela, il convient de rappeler que les pastilles renferment une certaine quantité de liant amorphe ne possédant aucune microporosité⁺⁺⁺⁺⁺⁺. En effet, après croissance secondaire, la masse de la pastille a augmenté de 18 %. Si on admet que cette augmentation correspond exclusivement à la transformation complète de la solution de croissance secondaire en zéolithe beta, le pourcentage massique du liant dans la pastille après croissance secondaire est de 22 %. Tenant compte de ce pourcentage (40 % pour la pastille avant croissance secondaire, et 22 % pour la pastille après croissance secondaire), les volumes microporeux et les surfaces microporeuses attendus sont présentés dans le Tableau V-8.

Les valeurs expérimentales obtenues pour les pastilles avant et après croissance secondaire sont proches des valeurs attendues (Tableau V-8). Nous en déduisons que la cristallinité des pastilles n'est pas influencée par le traitement de croissance secondaire et que la totalité de la solution de croissance secondaire pénétrée dans les espaces interparticulaires est transformée en zéolithe beta.

Tableau V-7 : Caractéristiques texturales des pastilles de zéolithe beta-liant calcinées avant et après croissance secondaire.

Echantillon	S_{BET} (m^2g^{-1})	Surface microporeuse (m^2g^{-1})	Surface externe (m^2g^{-1})	Volume microporeux (cm^3g^{-1})	Volume poreux total (cm^3g^{-1})	Volume mésoporeux (cm^3g^{-1})
Pastille de zéolithe beta avant croissance secondaire	470	330	140	0,14	0,50	0,35
Pastille de zéolithe beta après croissance secondaire	430	340	90	0,16	0,30	0,15

Il est très important de noter que nous montrerons ultérieurement que pendant l'étape de croissance secondaire une partie de l'aluminium du liant intègre la charpente minérale de la zéolithe beta ce qui diminue encore le pourcentage massique du liant dans la pastille. Celui-ci est estimé proche de 15 % (voir calcul dans l'annexe 3). Cela signifie que les valeurs

⁺⁺⁺⁺⁺⁺ La caractérisation du liant seule par adsorption d'azote a révélé l'absence de toute microporosité.

attendues de la surface microporeuse et du volume microporeux dans la pastille après croissance secondaire devraient être respectivement de $410 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et $0,19 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Les valeurs expérimentales sont effectivement proches des valeurs calculées. Cependant, les légères différences observées pourraient provenir, soit de l'erreur expérimentale et des incertitudes sur les calculs, soit d'une légère diminution de l'état de cristallinité des pastilles après le pastillage et le traitement de calcination, comme déjà observé par DRX.

Tableau V-8 : Surfaces microporeuses et volumes microporeux attendus des pastilles de zéolithe beta-liant avant et après traitement de croissance secondaire.

Echantillon	Surface microporeuse (m^2g^{-1})	Volume microporeux (m^2g^{-1})
Nanocristaux de zéolithe beta*	480	0,22
Pastille de zéolithe Beta avant croissance secondaire (60 % en masse de zéolithe)	290	0,13
Pastille de zéolithe Beta après croissance secondaire (78 % en masse de zéolithe)	375	0,17

* Les valeurs présentées sont celles rapportées dans le Paragraphe V-2.

V-5.4. Porosimétrie au mercure

Comme l'adsorption d'azote ne donne d'accès qu'aux micropores et aux petits mésopores des pastilles, l'étude complémentaire de l'évolution de la grande mésoporosité et de la macroporosité des pastilles après croissance secondaire a été réalisée par porosimétrie au mercure. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-33. Ils montrent une importante diminution du volume cumulé total (de $0,5$ à $0,3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) et de la surface spécifique totale (de 125 à $85 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) des pastilles après croissance secondaire. On peut cependant constater dans la gamme des pores comprise entre $0,006$ et $0,007 \mu\text{m}$ une légère augmentation du volume poreux après l'étape de croissance secondaire (voir Figure V-33 b). Cette légère augmentation pourrait correspondre à une porosité parasite provenant de la prise d'échantillon pour réaliser les analyses par porosimétrie au mercure.

En conclusion, les analyses par MEB, adsorption d'azote et porosimétrie au mercure confirment que l'étape de croissance secondaire permet de réduire considérablement la porosité interparticulaire des pastilles de zéolithe beta-liant. Cependant un faible volume mésoporeux ($0,15 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) est maintenu au sein des pastilles après croissance secondaire et l'obtention de « zéro » mésoporosité n'est pas réellement atteinte. Un second traitement de croissance secondaire permettrait peut être une réduction supplémentaire, voire une élimination totale de cette mésoporosité résiduelle (voir résultats dans le paragraphe V-8).

D'autre part, comme discuté dans le chapitre I, la présence de liant dans ces pastilles pourrait affecter leurs propriétés. Une étude de l'évolution du liant au cours des différents traitements est donc étudiée dans le paragraphe suivant.

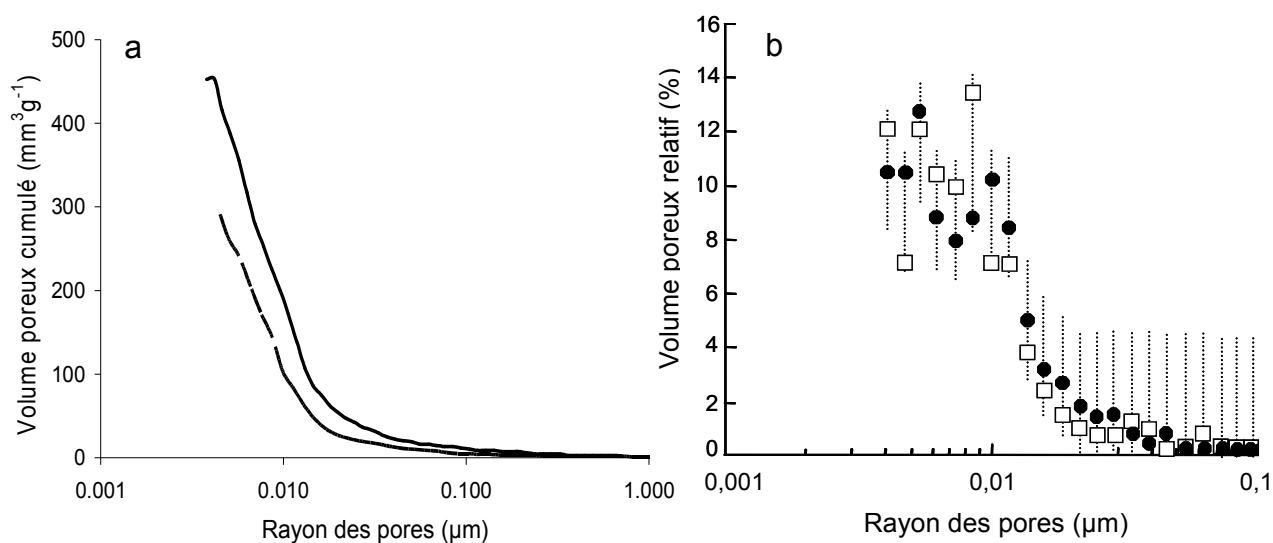


Figure V-33 : Résultats des analyses par porosimétrie au mercure : a) courbes montrant la variation du volume poreux cumulé en fonction de la taille des pores (— pastille avant croissance secondaire, - - - pastille après croissance secondaire) et b) variation du volume poreux relatif à chaque domaine de taille des pores (• pastille avant croissance secondaire, □ pastille après croissance secondaire). Les traits verticaux en pointillés ont été ajoutés pour faciliter la comparaison.

V-7. Etude de l'évolution du liant après l'étape de croissance secondaire et la calcination des pastilles de zéolithe beta-liant

Le liant utilisé pour la préparation des pastilles de zéolithe beta est l'hydroxyde d'aluminium. Il est présent dans la pastille avant croissance secondaire à un pourcentage non négligeable (40% en masse). La présence du liant pourrait alors avoir une grande influence sur les propriétés des pastilles obtenues. De plus, au cours de la préparation des pastilles, celles-ci ont subi plusieurs traitements (calcination, traitement hydrothermal secondaire) qui pourraient induire des interactions entre la zéolithe et le liant. D'autre part, les analyses des pastilles avant et après croissance secondaire par diffraction de rayons X ne révélaient pas la présence du liant, tous les pics du diffractogramme correspondaient à la zéolithe beta. Pour cela, il nous semblait intéressant d'étudier le devenir du liant au cours des différents traitements des pastilles et de savoir sous quelle forme le liant était présent dans ces

dernières. A cette fin, plusieurs échantillons (les nanocristaux de zéolithe beta, les pastilles avec liant avant et après croissance secondaire et le liant seul) ont été analysés par DRX, FX, RMN MAS et RMN 3QMAS de l'isotope ^{27}Al . L'effet de la calcination et du traitement hydrothermal a été particulièrement étudié. Les différents résultats obtenus sont discutés ci-dessous.

V-7.1. Diffraction de rayons X

Le diffractogramme de rayons X du liant seul non calciné (Figure V-34 c) montre la présence des réflexions caractéristiques de la boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$). La boehmite a une structure cristalline orthorhombique et se forme par traitement hydrothermal à différentes températures allant de 25 à 120 °C. Après calcination du liant, le diffractogramme de rayons X (Figure V-34 d) montre que toutes les réflexions ont disparu à l'exception de deux larges pics de très faible intensité attribués à l'alumine gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). En résumé, le liant initialement introduit sous forme d'une solution d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ est transformé en boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) après évaporation du mélange (nanocristaux de zéolithe beta - hydroxyde d'aluminium) à 70 °C pour obtenir une poudre. La calcination des pastilles de zéolithe - liant conduit à une amorphisation du liant et à un début de formation d'une phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La plupart des particules de cette phase ont une taille inférieure aux limites de détection de la diffraction de rayons X. De ce fait, aucune réflexion provenant du liant n'est observée sur les diffractogrammes des pastilles de zéolithe beta-liant avant (Figure V-34 a) ou après (Figure V-34 b) croissance secondaire.

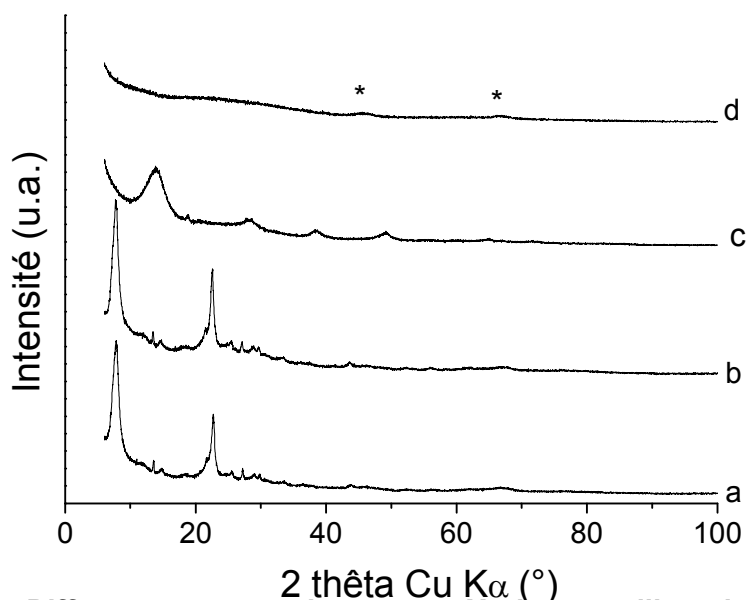


Figure V-34 : Diffraction de rayons X des pastilles de zéolithe beta-liant calcinées a) avant et b) après croissance secondaire, et du liant seul c) avant et d) après calcination. Les réflexions marquées par des astérisques correspondent à une phase de type $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

V-7.2. RMN MAS et RMN 3QMAS de l'isotope ^{27}Al

Le spectre RMN MAS- ^{27}Al des nanocristaux de zéolithe beta (Figure V-35 a) présente une seule résonance vers 50 ppm généralement attribuée à l'aluminium tétracoordiné sous forme de $\text{Al}(\text{OSi})_4$ ²⁷⁷. Ce résultat indique, comme montré préalablement par DRX, que les nanocristaux de zéolithe beta sont bien cristallisés et qu'aucune phase amorphe n'est présente (absence d'aluminium hexacoordiné).

Avant calcination, le liant se trouve sous forme d' AlOOH où l'aluminium est hexacoordiné. De ce fait, sur le spectre RMN de la pastille de zéolithe beta-liant non calcinée (Figure V-35 b), deux résonances sont présentes : l'une vers 5 ppm correspondant à l'aluminium hexacoordiné $\text{Al}(\text{VI})$ du liant non calciné et l'autre vers 50 ppm correspondant à l'aluminium tétracoordiné $\text{Al}(\text{IV})$ de la zéolithe beta. Une fois le liant calciné, son spectre RMN (Figure V-35 e) montre une résonance vers 5 ppm attribuée à de l' $\text{Al}(\text{VI})$ et une résonance vers 67 ppm attribuée à de l' $\text{Al}(\text{IV})$. De tels déplacements chimiques et environnements sont rapportés dans la littérature pour l'alumine gamma²⁷⁸ ce qui confirme les résultats de DRX du liant calciné.

Les spectres RMN des pastilles de zéolithe beta-liant calcinées avant (Figure V-35 c) et après (Figure V-35 d) croissance secondaire présentent une résonance vers 5 ppm attribuée donc à l' $\text{Al}(\text{VI})$ du liant calciné et une résonance vers 57 ppm avec un épaulement vers 68 ppm. La forme de cette résonance et l'épaulement vers 68 ppm pourraient indiquer la présence de deux sites d' $\text{Al}(\text{IV})$: celui de la zéolithe beta et celui du liant calciné. Afin de confirmer cette hypothèse des analyses par RMN 3QMAS- ^{27}Al ont été réalisées.

La comparaison des spectres des pastilles calcinées avant et après croissance secondaire montre une diminution de l'intensité de la résonance à 5 ppm et une augmentation de celle de la résonance à 57 ppm. Après croissance secondaire, la quantité de zéolithe dans la pastille ayant augmenté, une telle évolution est attendue. Comme suggéré par Shihabi et al.²⁷⁹ et Kubicek et al.²⁸⁰, ces variations pourraient être expliquées par une incorporation d'une partie de l'aluminium du liant dans la charpente zéolithique. Pour confirmer cette hypothèse, des analyses par RMN 3QMAS- ^{27}Al ont été nécessaires. Cette technique nous permet en effet de distinguer les différents sites d'aluminium, notamment l' $\text{Al}(\text{IV})$ du liant et celui de la zéolithe, et de quantifier la proportion d'aluminium relative à chacun de ces sites. Par conséquent, l'évolution de la proportion de chaque site au cours des traitements des pastilles peut être suivie et une incorporation éventuelle de l'aluminium du liant dans la charpente zéolithique peut être confirmée.

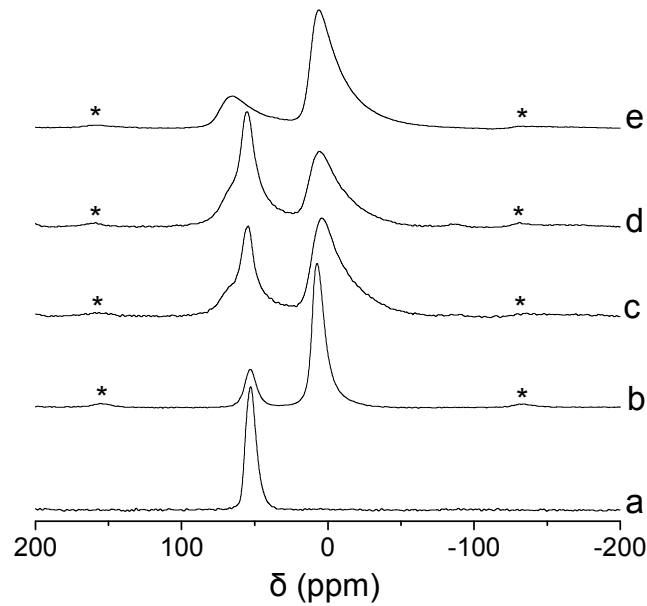
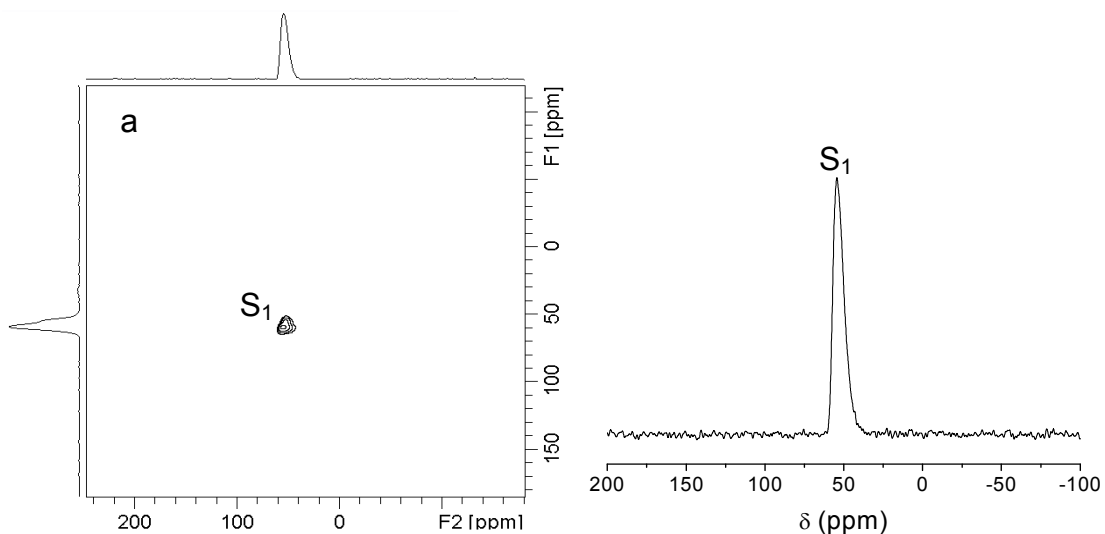
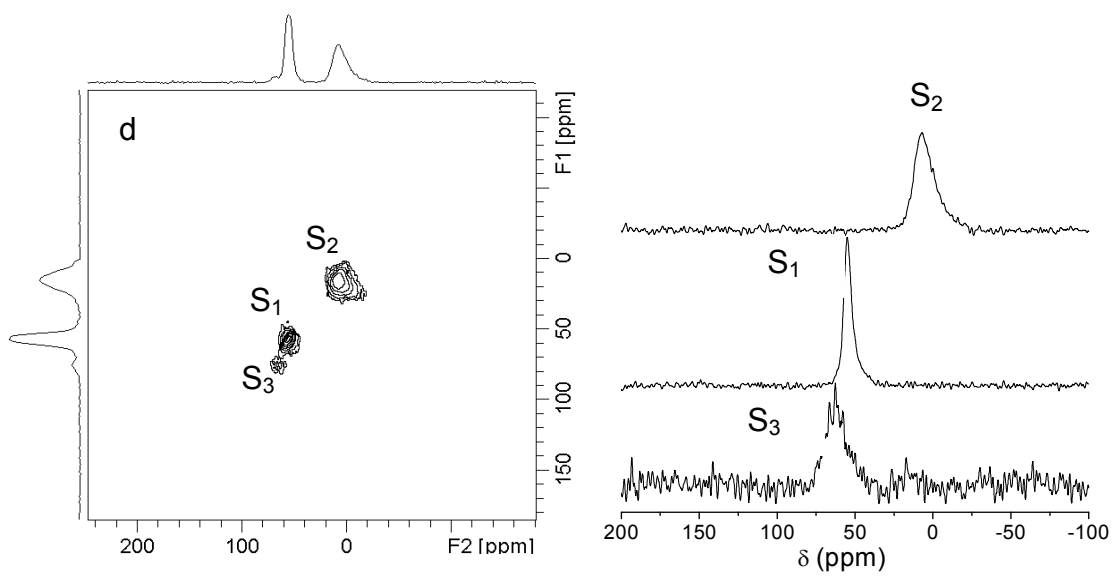
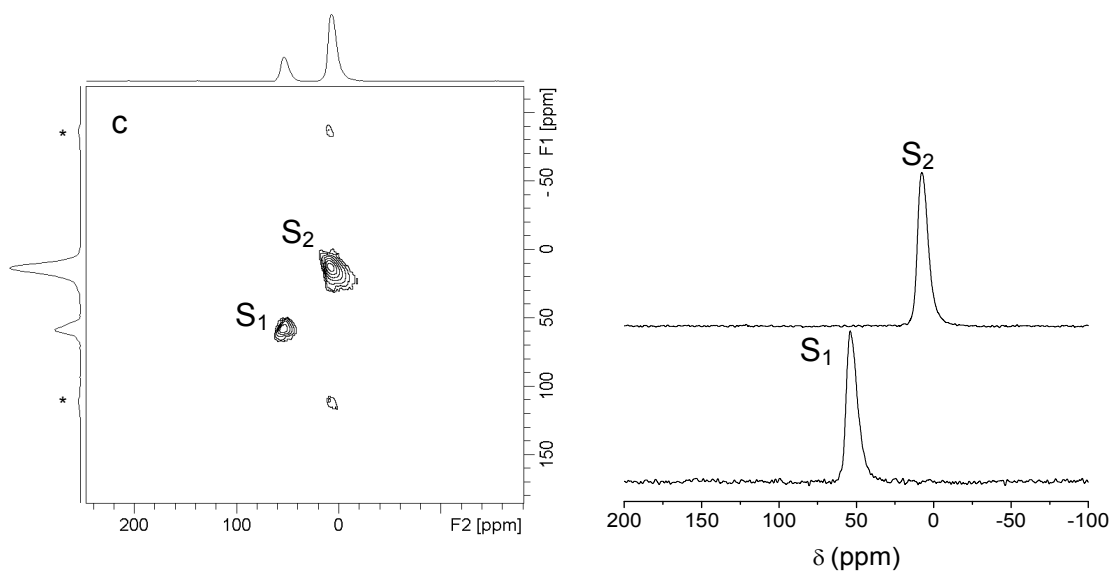
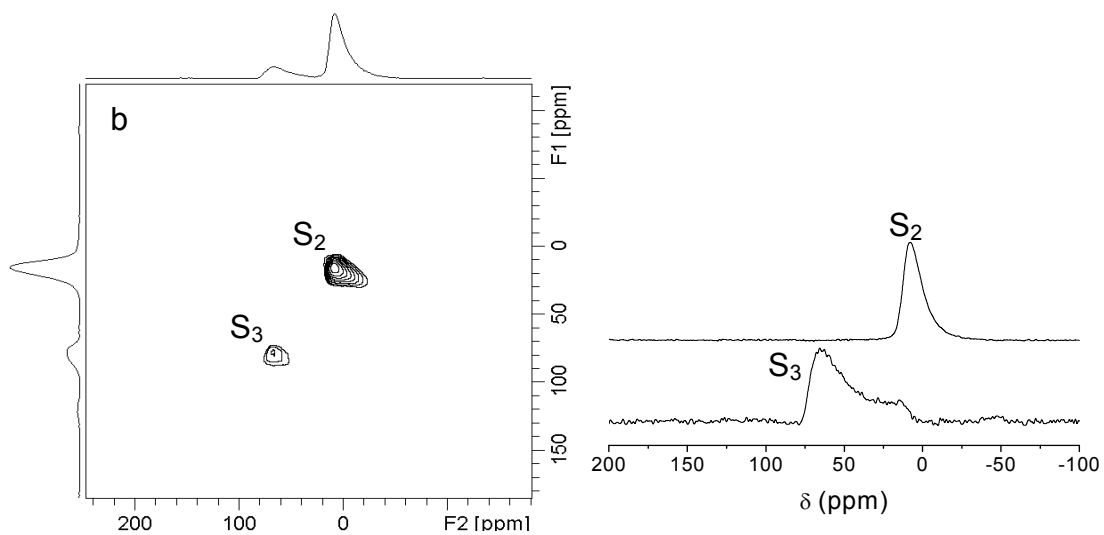


Figure V-35 : Spectre RMN MAS-²⁷Al de quelques échantillons : a) nanocristaux de zéolithe beta calcinés, b) pastille de zéolithe beta-liant non calcinée avant croissance secondaire, c) pastille de zéolithe beta-liant calcinée avant croissance secondaire, d) pastille de zéolithe beta-liant calcinée après croissance secondaire, e) liant seul calciné. Les résonances marquées par des astérisques sont des bandes de rotation.

Les spectres RMN 3QMAS-²⁷Al (Figures V-36 a-e) montrent, sans ambiguïté, la présence de trois signaux différents. Le signal S₁ correspondant à l'Al(IV) de la zéolithe beta, les signaux S₂ et S₃ correspondant respectivement à l'Al(VI) et l'Al(IV) initialement présents dans le liant calciné. Ces spectres sont décomposés en tranches qui sont ensuite déconvoluées à l'aide du logiciel Dmfit²⁸¹ ce qui nous a permis de déterminer le pourcentage relatif de chaque site aluminium dans chacun des échantillons analysés. Les résultats sont présentés sur la Figure V-37.





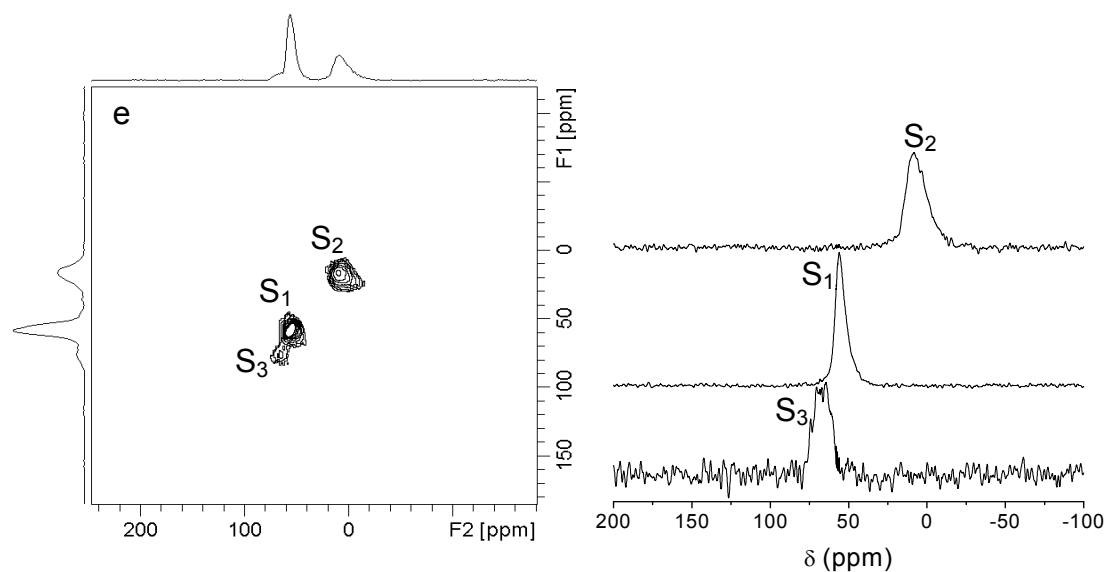


Figure V-36 : Spectres RMN 3QMAS-²⁷Al de : a) nanocristaux de zéolithe beta, b) liant seul calciné, c) pastille de zéolithe beta-liant non calcinée avant croissance secondaire, d) pastille de zéolithe beta-liant calcinée avant croissance secondaire, e) pastille de zéolithe beta-liant calcinée après croissance secondaire. Les spectres à droite représentent les tranches correspondant à chaque signal des spectres RMN 3QMAS-²⁷Al. Les signaux S₁, S₂ et S₃ sont respectivement attribués à l'Al(IV) de la zéolithe, l'Al(VI) et l'Al(IV) du liant calciné. Sur le spectre c, les résonances indiquées par des astérisques sont des bandes de rotation.

Avant calcination, la totalité de l'aluminium du liant se trouve sous forme hexacoordinée. De ce fait, le spectre de la pastille de zéolithe beta-liant non calcinée avant croissance secondaire (Figure V-36 c) ne présente que deux signaux : S₁ (Al(IV) de la zéolithe) et S₂ (Al(VI) du liant). Après calcination, le liant se transforme en γ -Al₂O₃ où 75 % de l'aluminium reste hexacoordiné et 25 % est tétracoordiné (voir Figure V-37 E) ; ceci est tout à fait en accord avec les données structurales de l'alumine γ . Ces résultats expliquent alors la présence d'importantes quantités d'Al(VI) dans les pastilles calcinées avant (58 %) et après (53 %) croissance secondaire (voir Figure V-37 C et D).

Par comparaison avec la pastille de zéolithe beta-liant calcinée avant croissance secondaire, une augmentation de la teneur en Al(IV) (de 24 à 36 %) de la pastille calcinée après croissance secondaire est observée. Simultanément, les teneurs en Al(IV) et Al(VI) provenant du liant diminuent de 18 à 11 % et de 58 à 53 % respectivement. Nous en déduisons que, pendant le traitement de croissance secondaire, le liant réagit avec le système pastille/solution de croissance et une partie de son aluminium intègre la charpente minérale de la zéolithe beta. Dans une moindre mesure, un comportement similaire semble être observé lors de la calcination de la pastille avant croissance secondaire. En fait, le

pourcentage d'Al(IV) augmente de 20 à 24 %. Cette augmentation est faible et pourrait correspondre à l'erreur expérimentale, surtout que les pourcentages relatifs à chaque site d'aluminium (18, 58 et 24 % pour respectivement l'Al(IV) de la zéolithe, l'Al(VI) et l'Al(IV) du liant) sont très proches des valeurs théoriques (20 : 60 : 20 %)*****.

Cependant, une incorporation d'une très faible quantité d'aluminium du liant dans la charpente zéolithique suite à la seule calcination pourrait également être possible vue que ceci est ultérieurement démontré pour les pastilles de silicalite-1/liant (voir chapitre VI, paragraphe VI-2.2).

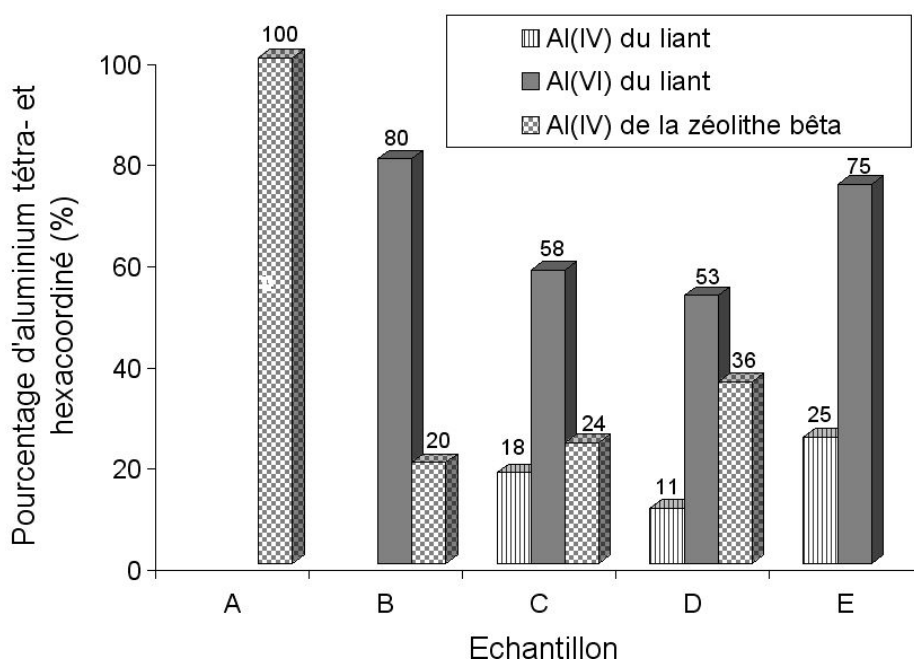


Figure V-37 : Pourcentages relatifs à l'Al(IV) et à l'Al(VI) présents dans les pastilles à différentes étapes de leur préparation : A) nanocristaux de zéolithe beta, B) pastille de zéolithe beta-liant non calcinée avant croissance secondaire, C) pastille de zéolithe beta-liant calcinée avant croissance secondaire, D) pastille de zéolithe beta-liant calcinée après croissance secondaire, E) liant seul calciné.

V-7.3. Analyse élémentaire par fluorescence X

Des analyses par fluorescence X (FX) ont été réalisées sur les pastilles de zéolithe beta-liant avant et après croissance secondaire ainsi que sur les nanocristaux de départ, afin de déterminer leur teneur en Al, Si et Na. En raison d'une incorporation partielle de l'aluminium du liant dans la charpente zéolithique, les rapports molaires Si/Al de la zéolithe dans les

***** Voir le calcul théorique dans l'annexe 3.

pastilles sont calculés en tenant compte du pourcentage d'Al(IV) de la zéolithe déterminé par RMN 3QMAS-²⁷Al, à savoir : (100 % pour les nanocristaux de départ, 24 % pour la pastille de zéolithe beta-liant calcinée avant croissance secondaire et 36 % pour la pastille de zéolithe beta-liant calcinée après croissance secondaire, voir Figure V-37). Les résultats sont présentés dans le Tableau V-9.

Tableau V-9 : Résultats des analyses élémentaires par FX des nanocristaux et pastilles de zéolithe beta-liant calcinées avant et après croissance secondaire. Les rapports molaires Si/Al de la zéolithe dans chaque échantillon, calculés en tenant compte de la teneur en Al(IV) zéolithique déterminée par RMN, sont également donnés*.

Echantillon	Nombre de moles par 100 g de produit				Si/Al _(zéolithe)
	Na	Al _(total)	Si	Al(IV) de la zéolithe	
Nanocristaux de zéolithe beta non calcinés	0,02	0,06	1,2	0,06	20
Pastille de zéolithe beta-liant calcinée avant croissance secondaire	0,02	0,30	1,2	0,07	17
Pastille de zéolithe beta-liant calcinée après croissance secondaire	0,10	0,45	1,2	0,16	7

*Ce calcul reste à titre indicatif.

Conformément aux résultats de RMN MAS et 3QMAS-²⁷Al, le rapport molaire Si/Al de la zéolithe diminue considérablement après croissance secondaire. Partant de nanocristaux de zéolithe beta de rapport Si/Al = 20, ce rapport diminue jusqu'à 7 après croissance secondaire et calcination.

Il est également important de noter que la teneur en sodium de la pastille calcinée après croissance secondaire est beaucoup plus élevée (0,1) que celle de la pastille calcinée avant croissance secondaire (0,02). Ce résultat est interprété par le fait que la ré-alumination de la pastille lors du traitement de croissance secondaire entraîne également une incorporation d'une partie du sodium de la solution de croissance secondaire dans les pores de la zéolithe pour compenser les charges négatives supplémentaires induites par l'aluminium incorporé. Toutefois, cette teneur est légèrement inférieure à la teneur en aluminium de la charpente zéolithique dont l'excédent de charges négatives pourrait être compensé par des espèces aluminiques extra-charpente chargées positivement ou des protons résultant de la décomposition du structurant organique (cations TEA⁺) lors de la calcination des pastilles.

En résumé, la préparation de pastilles de zéolithe beta est réalisée par assemblage de nanocristaux en présence de l'alumine comme liant afin de conférer à ces pastilles une bonne stabilité. Dans l'objectif d'éliminer la porosité interparticulaire de ces pastilles, celles-ci sont soumises à un traitement hydrothermal secondaire dans une solution réactionnelle identique à celle utilisée pour la synthèse des nanocristaux. Ce traitement secondaire a effectivement conduit à une réduction très importante de la porosité interparticulaire. Cependant, un volume mésoporeux résiduel de $0,15 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ est encore observé dans les pastilles. Pour s'affranchir de cette mésoporosité résiduelle, l'effet d'un deuxième traitement sur les pastilles de zéolithe beta-liant est évalué dans le paragraphe suivant.

D'une autre part, nous avons montré que pendant la croissance secondaire le liant réagissait avec le système pastille/solution de croissance et qu'une partie de son aluminium intégrait la charpente minérale de la zéolithe beta. De ce fait, des pastilles avec un moindre pourcentage massique de liant (ce pourcentage passe de 40 à 15 %^{§§§§§§§§}) et avec une zéolithe beta plus riche en aluminium sont obtenues. Ces observations ont été étudiées dans une étude de l'évolution du liant après le second traitement de croissance secondaire.

V-8. Caractérisation des pastilles de zéolithe beta-liant après un second traitement de croissance secondaire

Comme préalablement mentionné, nous voulions évaluer l'effet d'un traitement hydrothermal supplémentaire sur la réduction, voire, dans le meilleur des cas, l'élimination totale de la porosité interparticulaire des pastilles de zéolithe beta-liant. Pour cela, parmi les pastilles de zéolithe beta-liant obtenues après l'étape de croissance secondaire et de calcination, quelques unes ont été soumises à un deuxième traitement de croissance secondaire tout à fait identique au premier. Elles sont, donc placées sur les supports en téflon et plongées dans une solution dont la composition est similaire à celle de synthèse des nanocristaux, puis chauffées dans une étuve à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 jours. Après traitement hydrothermal, les pastilles sont lavées, séchées puis calcinées à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h sous flux d'azote et 2 h sous flux d'air. Finalement, elles sont caractérisées par DRX, MEB, adsorption d'azote et porosimétrie au mercure.

Le diffractogramme de rayons X de la pastille de zéolithe beta après le deuxième traitement de croissance secondaire (Figure V-38 c) est similaire à ceux des pastilles avant et après le premier traitement de croissance secondaire (Figure V-38 a et b). Il ne présente que les pics caractéristiques de la zéolithe beta indiquant toujours une bonne cristallinité des

^{§§§§§§§§} Voir le calcul dans l'annexe 3.

nanocristaux et l'absence de toute autre phase co-cristalline. De plus, les pics du diffractogramme de la pastille après le deuxième traitement de croissance secondaire sont plus intenses que ceux des pastilles avant et après le premier traitement. Rappelons que les conditions d'enregistrement des trois diffractogrammes étant pratiquement identiques, la différence d'intensité pourrait alors illustrer la formation de nouveaux nanocristaux de zéolithe beta, augmentant ainsi le pourcentage de zéolithe dans les pastilles après ce deuxième traitement hydrothermal.

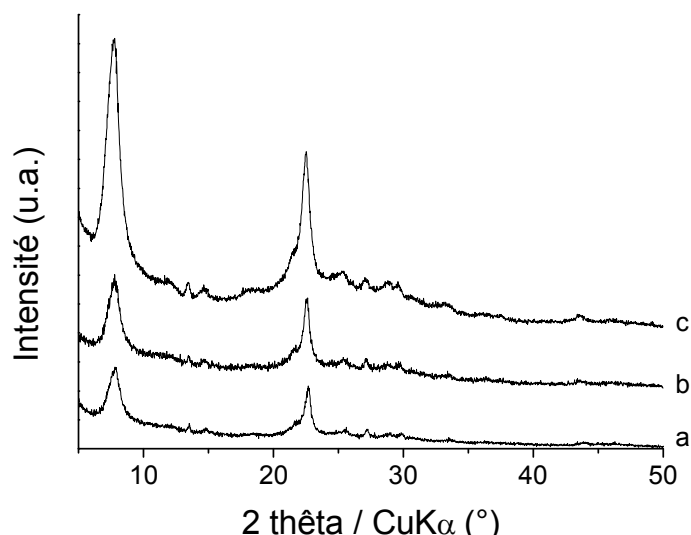


Figure V-38 : Diffractogrammes de rayons X des pastilles de zéolithe beta-liant : a) avant croissance secondaire, b) après le premier traitement de croissance secondaire et c) après le deuxième traitement de croissance secondaire.

Les photos MEB de la pastille de zéolithe beta-liant après le deuxième traitement de croissance secondaire (Figure V-39 A et B) montrent une disparition presque totale des mésopores interparticulaires à la surface et dans le volume de la pastille.

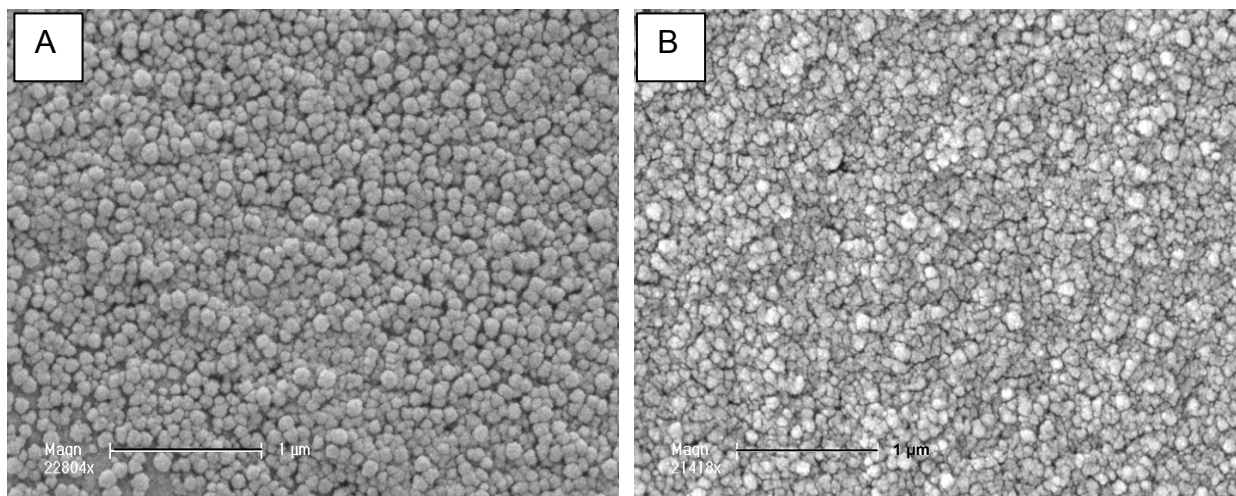


Figure V-39 : Photos MEB de la pastille de zéolithe beta-liant après le deuxième traitement de croissance secondaire (A) vue de surface, (B) coupe transversale.

En comparant les isothermes d'adsorption des pastilles de zéolithe beta-liant avant et après le premier traitement de croissance secondaire (Figure V-40 a et b), l'isotherme de la pastille après le second traitement (Figure V-40 c) montre une disparition de l'hystérèse vers $P/P_0 = 0,8 - 1$. Ceci indique une élimination de la mésoporosité interparticulaire de cette pastille via la formation de nouveaux nanocristaux de zéolithe beta dans les mésopores persistant après le premier traitement de croissance secondaire. Cependant, le palier de l'isotherme de la pastille après le deuxième traitement de croissance secondaire n'est pas parfaitement horizontal ce qui est expliqué par un volume mésoporeux résiduel inférieur à $0,05 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

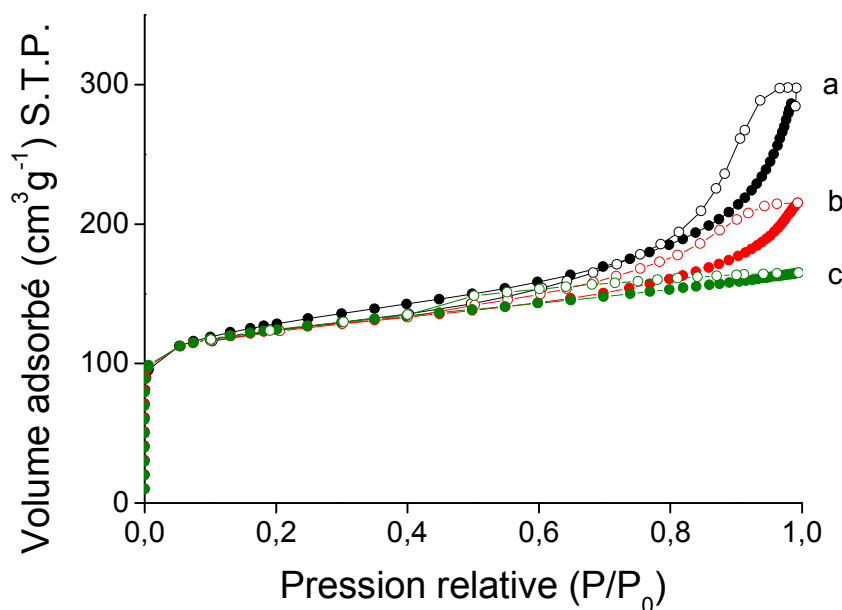


Figure V-40 : Isothermes d'adsorption d'azote des pastilles de zéolithe beta-liant calcinées a) avant croissance secondaire, b) après le premier traitement de croissance secondaire et c) après le deuxième traitement de croissance secondaire (● adsorption, ○ désorption).

Pour la pastille obtenue après le deuxième traitement de croissance secondaire, la surface microporeuse et le volume microporeux sont plus élevés que ceux de la pastille après le premier traitement de croissance et sont proches de ceux d'une zéolithe beta pure (voir Tableau V-10). Nous déduisons que le pourcentage massique de zéolithe dans la pastille après le deuxième traitement de croissance secondaire est plus important. Cette hypothèse sera vérifiée ultérieurement où nous allons montrer que le pourcentage final de liant dans la pastille après la deuxième croissance secondaire est de l'ordre de 8 %. Les valeurs attendues du volume microporeux et de la surface spécifique sont alors respectivement de $0,2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ et $440 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Ces valeurs sont très proches des valeurs expérimentales obtenues.

Tableau V-10 : Résultats de l'adsorption d'azote des pastilles de zéolithe beta-liant calcinées avant et après les deux traitements de croissance secondaire.

Echantillon	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Surface microporeuse (m ² g ⁻¹)	Surface externe (m ² g ⁻¹)	Volume microporeux (cm ³ g ⁻¹)	Volume poreux total (cm ³ g ⁻¹)	Volume mésoporeux (cm ³ g ⁻¹)
Pastille avant croissance secondaire	470	330	140	0,14	0,50	0,35
Pastille après la 1 ^{ère} croissance secondaire	430	340	90	0,16	0,30	0,15
Pastille après la 2 ^{ème} croissance secondaire	430	400	30	0,20	0,20	0,05*

* Cette valeur de 0,05 cm³g⁻¹ explique le palier légèrement ascendant de l'isotherme d'adsorption de la pastille calcinée après croissance secondaire mais ne reflète pas une précision si élevée des analyses par adsorption d'azote.

Dans le but de vérifier si le deuxième traitement de croissance secondaire permet une réduction de la grande mésoporosité et de la macroporosité des pastilles, celles-ci ont été analysées par porosimétrie au mercure. Les résultats sont illustrés sur la Figure V-41 et donnés dans le Tableau V-11. Ces résultats montrent que, d'une manière générale, le volume poreux relatif aux pores de différentes tailles est réduit par l'étape de croissance secondaire supplémentaire sauf pour les mésopores d'une taille de 4 à 5 nm. Une diminution importante de la surface spécifique et du volume poreux total est alors observée (voir Tableau V-11). Par ailleurs, pour expliquer le fait que les mésopores observés par porosimétrie au mercure ne sont pas comblés alors que les petits mésopores l'étaient (voir isotherme d'adsorption d'azote) on pourrait émettre l'hypothèse que ces mésopores seraient créés lors de la prise d'échantillons pour réaliser les mesures de porosimétrie (les pastilles ont été cassées en morceaux avant les mesures).

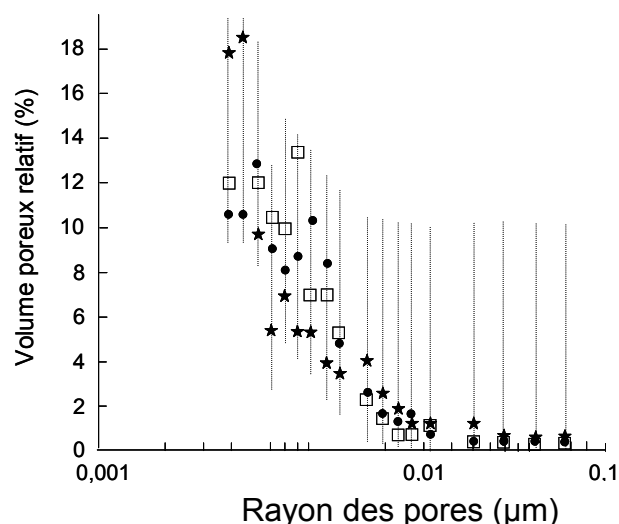


Figure V-41 : Résultats des analyses par porosimétrie au mercure : variation du volume poreux relatif à chaque domaine de taille des pores ; (●) pastille avant croissance secondaire, (□) pastille après le premier traitement de croissance secondaire et (★) pastille après le deuxième traitement de croissance secondaire. Les traits verticaux en pointillés ont été ajoutés pour faciliter la comparaison.

Tableau V-11 : Volume cumulé total et surface spécifique des pastilles de zéolithe beta-liant avant et après les deux traitements de croissance secondaire, d'après les analyses par porosimétrie au mercure.

Echantillon	Volume cumulé total (cm ³ g ⁻¹)	Surface spécifique totale (m ² g ⁻¹)
Pastille de zéolithe beta-liant avant croissance secondaire	0,50	125
Pastille de zéolithe beta-liant après la 1 ^{ère} croissance secondaire	0,30	90
Pastille de zéolithe beta-liant après la 2 ^{ème} croissance secondaire	0,10	30

V-9. Etude de l'évolution du liant après le deuxième traitement de croissance secondaire

Comme nous l'avons montré précédemment, pendant le premier traitement de croissance secondaire, une partie de l'aluminium du liant a été incorporée dans la charpente zéolithique. Il nous semble alors intéressant de voir si cette tendance est également observée lors du deuxième traitement de croissance secondaire. A cette fin, une pastille de zéolithe beta-liant traitée deux fois est analysée par RMN MAS-²⁷Al et RMN 3QMAS-²⁷Al. Le spectre RMN MAS

de cette pastille (Figure V-42) est similaire à celui de la pastille après le premier traitement de croissance secondaire (Figure V-35 d). Il présente une résonance vers 5 ppm correspondant à l'Al(VI) du liant et une résonance vers 57 ppm attribuée à l'Al(IV) de la zéolithe. Contrairement au cas de la pastille après le deuxième traitement, la résonance vers 57 ppm semble plus symétrique et l'épaulement vers 68 ppm (que nous avons attribué à l'Al(IV) provenant du liant) est beaucoup moins marqué. Ceci pourrait correspondre à une teneur en liant dans la pastille encore plus faible et à une incorporation supplémentaire de l'aluminium provenant du liant dans la charpente zéolithique.

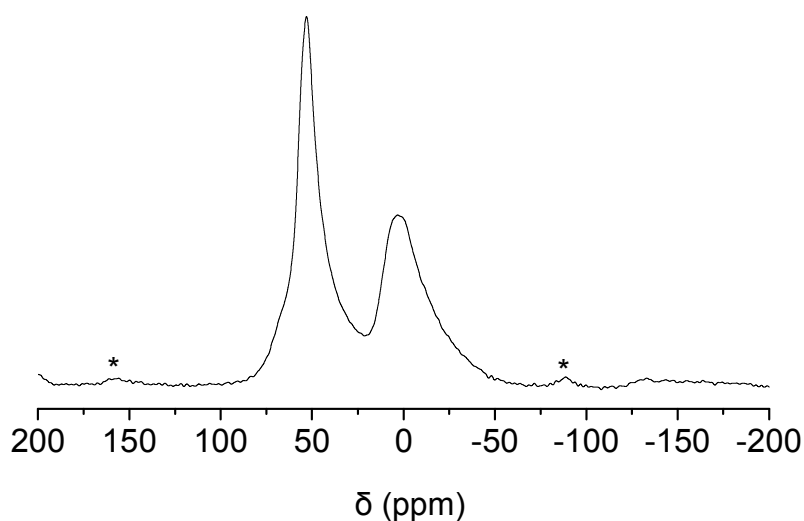


Figure V-42 : Spectre RMN MAS-²⁷Al de la pastille de zéolithe beta-liant calcinée après le deuxième traitement de croissance secondaire. Les pics marqués d'un astérisque sont des bandes de rotation.

Le spectre RMN MQMAS de la pastille après le deuxième traitement de croissance secondaire (Figure V-43) montre uniquement la présence des signaux S₂ et S₁ attribués respectivement à l'Al(VI) du liant et l'Al(IV) de la zéolithe. Quant au signal S₃ attribué à l'Al(IV) du liant, il est représenté par une minuscule tâche (indiquée par une flèche) ce qui indique que c'est essentiellement l'Al(IV) du liant qui a continué à intégrer la charpente zéolithique après deuxième traitement secondaire. Le spectre RMN MQMAS est décomposé en tranches dont la déconvolution nous a permis la détermination du pourcentage relatif à chacun des sites Al. Ces pourcentages sont également représentés sur la Figure V-43. Le signal RMN 3QMAS correspondant à l'Al(IV) du liant étant très faible, la décomposition en tranches de ce signal était impossible. Le pourcentage relatif à l'Al(IV) du liant est estimé de l'ordre de la marge d'erreur de la technique et, sans doute, compris entre 5 et 10 %. D'après les résultats de la déconvolution, une augmentation très importante du pourcentage d'Al(IV) de la zéolithe est observée. Celui-ci a évolué de 36 % (pastille de zéolithe beta-liant après le premier traitement de croissance secondaire, voir Figure V-37) à 54 % (Figure V-43). Il en

ressort que, pendant le deuxième traitement hydrothermal, le liant a continué à réagir avec la pastille et la solution de croissance. Une partie supplémentaire de l'aluminium du liant, a par conséquent incorporé la charpente zéolithique générant des pastilles beta-liant moins riches en liant et plus riche en aluminium.

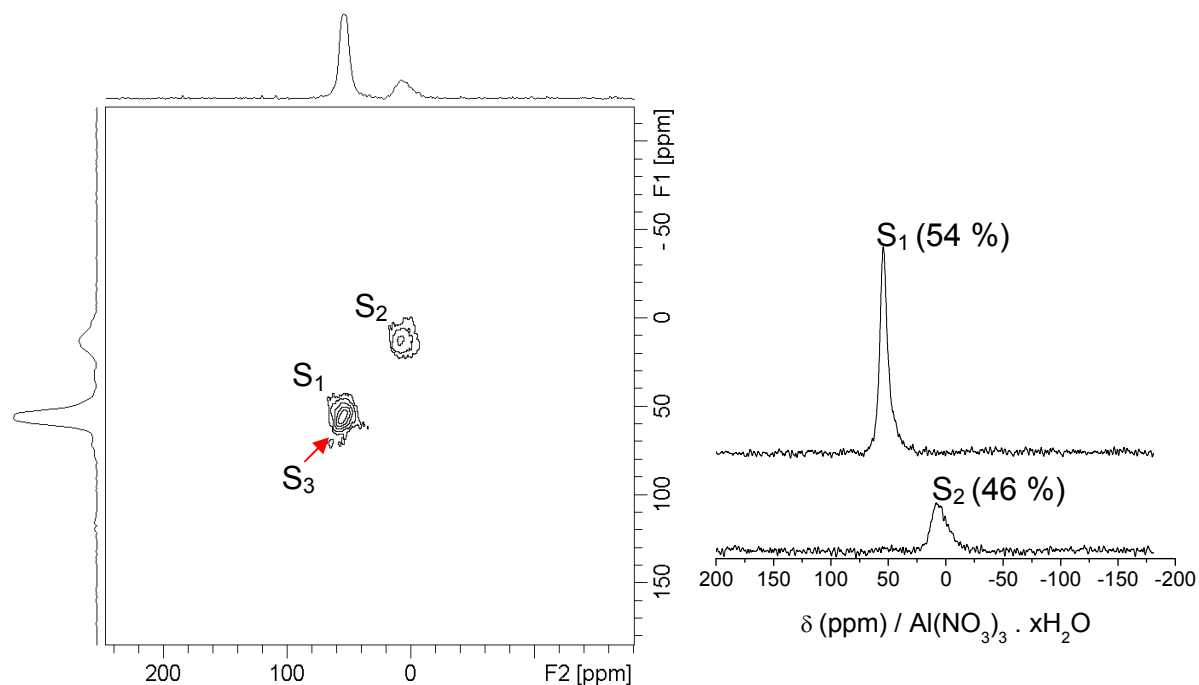


Figure V-43 : Spectre RMN 3QMAS-²⁷Al de la pastille calcinée après le deuxième traitement de croissance secondaire. Les spectres à droite représentent les tranches correspondant à chacun des signaux RMN 3QMAS. Le signal S₃ n'a pas pu être quantifié.

Les résultats des analyses par fluorescence X et du calcul du nouveau rapport molaire Si/Al de la pastille après le deuxième traitement de croissance secondaire, en tenant compte uniquement du pourcentage d'Al(IV) de la zéolithe déterminé par RMN (54 %), sont donnés dans le Tableau V-12. Après la deuxième ré-alumination, le rapport molaire Si/Al de la zéolithe beta est proche de 6. Même si les pourcentages d'Al(IV) dans les pastilles après le premier et le deuxième traitement de croissance sont différents (36 et 54 % respectivement), le rapport molaire Si/Al de la zéolithe beta dans les deux cas est très proche étant donné que la teneur globale en aluminium dans la pastille après le deuxième traitement est plus faible (0,36 mol d'Al au lieu de 0,46 moles d'Al par 100 g de produit ; voir Tableau V-9 et Tableau V-12). Ce résultat pourrait être expliqué par un passage en solution d'une partie de l'aluminium de la pastille. Malheureusement, des problèmes analytiques nous ont empêché de doser l'aluminium dans les eaux mères des synthèses.

Tableau V-12 : Résultats des analyses élémentaires par FX de la pastille de zéolithe beta-liant après le deuxième traitement de croissance secondaire. Le rapport molaire Si/Al de la zéolithe, calculé en tenant compte de la teneur en Al(IV) zéolithique déterminée par RMN, est également donné.**

Echantillon	Nombre de moles par 100 g de produit				Si/Al _(zéolithe)
	Na	Al _(total)	Si	Al(IV) de la zéolithe	
Pastille de zéolithe beta-liant calcinée après la deuxième croissance secondaire	0,1	0,36	1,2	0,19	6

**Ce calcul est à titre indicatif.

Nous pouvons conclure qu'après le deuxième traitement de croissance secondaire, les pastilles ont perdu presque complètement leur porosité interparticulaire, le contenu en liant amorphe a été réduit de 40 à 8 % (voir le calcul dans l'annexe 3). Par ailleurs, nous avons obtenu une zéolithe beta plus riche en aluminium. La teneur en aluminium de la zéolithe beta dans les pastilles ne gênant pas les applications pour lesquelles ces pastilles ont été préparées, l'objectif de préparation de pastilles centimétriques de zéolithe beta sans porosité interparticulaire a été pratiquement atteint. Les deux traitements hydrothermaux successifs ont conduit à la genèse de nouveaux nanocristaux dans les espaces interparticulaires de ces pastilles. Le seul problème persistant est la reproductibilité du deuxième traitement de croissance secondaire. En effet, ce dernier semble fragiliser les pastilles conduisant parfois à leur fissuration lors de la calcination.

Chapitre VI

**EFFET DE LA PRESENCE DU LIANT SUR LES
PROPRIETES DES CRISTAUX ET DES PASTILLES
DE SILICALITE-1**

Après la préparation de pastilles de zéolithe de type structural *BEA, une extrapolation de nos travaux sur le type structural MFI, notamment sur la silicalite-1 était souhaitée. Les résultats des pastilles de zéolithe beta, ayant été d'une manière générale satisfaisants, nous avons procédé de la même façon pour préparer les pastilles de silicalite-1 et éliminer leur porosité interparticulaire, en ayant admis que le comportement des nanocristaux de zéolithe beta et de silicalite-1 vis-à-vis des différents traitements (pression mécanique, traitement de croissance secondaire et calcination) soit similaire.

VI-1. Préparation de pastilles de silicalite-1/liant

Les pastilles de silicalite-1 ont été préparées selon le procédé décrit dans le chapitre II (paragraphe II-1.5.) par assemblage de suspension de nanocristaux de silicalite-1^{*****} et de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (liant). Le mélange zéolithe-liant est évaporé à 70 °C pendant 48 h puis mis en forme en pastilles via une pression mécanique dans une pastilleuse cylindrique de 32 mm de diamètre interne. Les pastilles de silicalite-1/liant obtenues (32 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur) sont calcinées avant l'étape de croissance secondaire⁺⁺⁺⁺⁺⁺⁺. Ensuite, le traitement hydrothermal secondaire est réalisé à 100 °C pendant 24 h⁺⁺⁺⁺⁺⁺⁺ dans une solution de composition similaire à celle de la synthèse des nanocristaux de silicalite-1 et contenant les ions tétrapropylammonium (TPA^+) comme structurant. Après croissance secondaire, les pastilles de silicalite-1/liant ont été caractérisées par DRX, MEB et adsorption d'azote. Comme dans le cas des pastilles de zéolithe beta, les résultats de DRX ont montré que le traitement de croissance secondaire a permis la formation de zéolithe de type structural MFI. Les analyses par MEB et par adsorption d'azote ont également montré que le traitement de croissance secondaire a permis une élimination partielle de la porosité interparticulaire de ces pastilles. Cependant, ces résultats ne seront pas présentés dans ce rapport. En raison d'une intégration partielle de l'aluminium du liant dans la charpente de silicalite-1 (voir paragraphe suivant), les pastilles réellement obtenues sont des pastilles de zéolithe ZSM-5/liant. L'efficacité de la méthode de croissance secondaire par traitement hydrothermal à réduire la porosité interparticulaire de ces pastilles n'était pas notre objectif. Seuls les résultats de l'évolution du liant pendant la préparation des pastilles de silicalite-

***** Une caractérisation détaillée des nanocristaux de silicalite-1 sera donnée dans le chapitre VII.

+++++++ Nous admettons que, par analogie aux pastilles de zéolithe beta, la calcination facilite la diffusion de la solution de croissance secondaire et, par conséquent, la réduction de la porosité interparticulaire des pastilles de silicalite-1.

+++++++ Cette durée de synthèse était suffisante pour l'obtention de la silicalite-1 bien cristallisée à partir de la solution de croissance.

1/liant seront présentés dans ce chapitre. L'évaluation d'autres méthodes pour la réduction de la porosité interparticulaire de pastilles de silicalite-1 sans liant de type alumine sera, quant à elle, discutée dans le chapitre suivant.

VI-2. Etude de l'évolution du liant après le traitement de croissance secondaire et la calcination des pastilles de silicalite-1/liant

Dans le chapitre précédent, afin de suivre l'évolution du liant $\text{Al}(\text{OH})_3$, les pastilles de zéolithe beta-liant avaient été analysées avant et après croissance secondaire par DRX, RMN MAS et MQMAS de l'isotope ^{27}Al et par spectroscopie de FX. Une étude similaire est réalisée sur des pastilles de silicalite-1 à 40 % en masse de liant préparées de manière identique aux pastilles de zéolithe beta. La silicalite-1 étant une zéolithe purement silicique (pas d'aluminium tétracoordiné), l'évolution de l'aluminium du liant et son passage éventuel dans la charpente zéolithique pourront être clairement mis en évidence.

VI-2.1. Diffraction de rayons X

Comme déjà mentionné, le liant avant calcination (Figure VI-44 c) se trouve sous forme de $\gamma\text{-AlOOH}$ (ou boehmite) et se transforme après calcination (Figure VI-44 d) en phase amorphe avec début de formation d'une phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De ce fait, aucun pic de diffraction provenant du liant n'est présent sur les diffractogrammes des pastilles de silicalite-1/liant calcinées avant et après croissance secondaire (Figure VI-44 a et b). Ces diffractogrammes présentent les pics caractéristiques d'une zéolithe de type structural MFI bien cristallisée²⁸².

Rappelons que la silicalite-1 brute de synthèse cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pnma). Après élimination du structurant organique (cations tétrapropylammonium) un abaissement de symétrie est observé et le produit calciné cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $\text{P2}_1 / \text{n}$). La substitution du silicium par de l'aluminium dans la charpente minérale et, dans ce cas, la présence de cations de compensation dans les cavités entraînent un réarrangement de la structure. Pour des rapports molaires Si/Al supérieurs à 60-70, après calcination, la zéolithe ZSM-5, comme la silicalite-1, adopte la symétrie monoclinique. Par contre, pour des rapports inférieurs 60-70, le produit calciné garde la symétrie orthorhombique du produit brut de synthèse. Les transitions structurales du type monoclinique - orthorhombique se traduisent en diffraction de rayons X par le dédoublement des pics entre 22° et 26° 2θ ²⁸³. Cependant, en raison de l'élargissement des pics de diffraction dû à l'effet Scherrer, généralement observé en

présence de nanocristaux de zéolithe, une telle transition serait difficile à observer. Effectivement, si l'on compare les diffractogrammes des nanocristaux de silicalite-1 calcinés et non calcinés (Figure VI-44 a et b), aucun changement significatif n'est détectable dans la région 20-30° 2 θ .

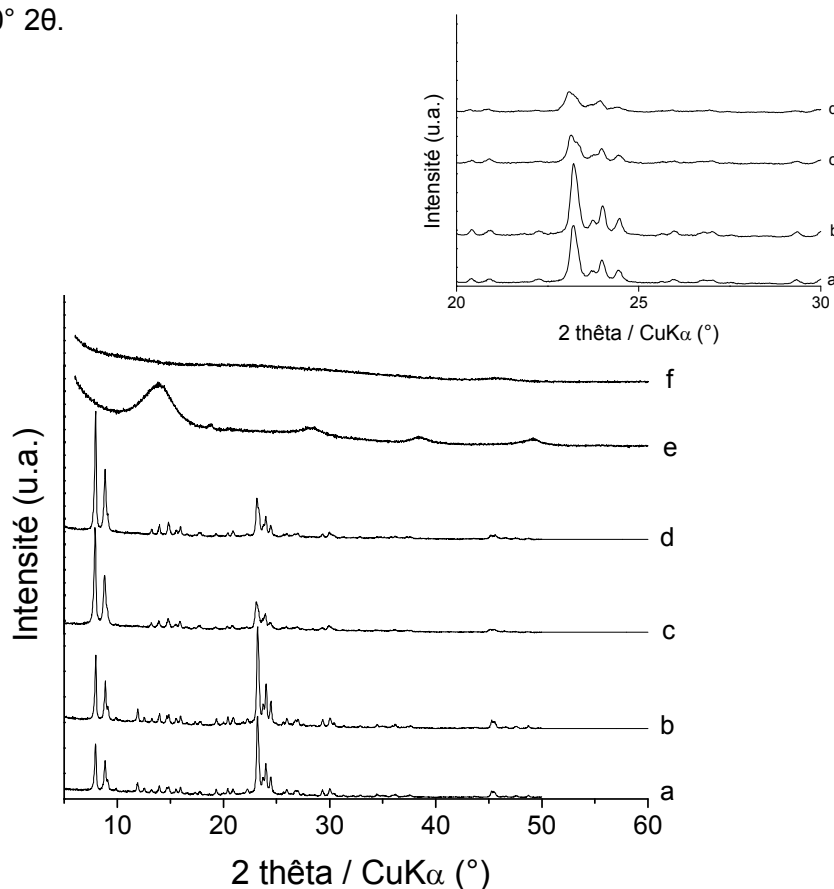


Figure VI-44 : Diffractogrammes de rayons X de : nanocristaux de silicalite-1 non calcinés (a) et calcinés (b), pastilles de silicalite-1 à 40 % en masse de liant avant (b) et après (c) traitement de croissance secondaire et du liant avant (d) et après (e) calcination. L' « Inset » à droite est un « zoom » des diffractogrammes dans la région 20-30° 2 θ .

VI-2.2. RMN MAS et RMN 3QMAS de l'isotope ^{27}Al

Le liant calciné et les pastilles de silicalite-1/liant calcinées avant et après croissance secondaire ont été caractérisés par RMN MAS de l'isotope ^{27}Al . Le spectre RMN du liant calciné (Figure VI-45 a) présente deux résonances à 5 et 65 ppm attribuées respectivement à de l'aluminium hexa- et tétracoordiné généralement présent dans des composants de type $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ²⁸⁴. Le spectre de la pastille de silicalite-1/liant calcinée avant croissance secondaire (Figure VI-45 b) est similaire à celui du liant, montrant deux résonances à 5 et 65 ppm. La silicalite-1 étant une zéolithe purement silicique, l'aluminium présent dans cette pastille provient dès lors du liant, d'où la similitude entre les deux spectres. Cependant, nous

pouvons observer une légère différence du point de vue largeur, intensité et forme de la résonance à 65 ppm. Ceci pourrait indiquer une variation de l'environnement des espèces Al(IV) et/ou la présence de plusieurs sites Al(IV). Après croissance secondaire, l'intensité de la résonance vers 5 ppm diminue au détriment de celle de la résonance à 65 ppm qui est légèrement décalée vers la droite (Figure VI-45 c). De plus, un épaulement est observé du côté gauche de cette résonance. Dans ce cas aussi, la variation des intensités relatives des deux résonances ainsi que la présence de l'épaulement à 65 ppm pourraient suggérer respectivement une transformation partielle de l'Al(VI) du liant en Al(IV) et la présence de différents sites d'Al(IV). Dans le but d'attribuer correctement ces résonances, il a été nécessaire d'analyser ces échantillons par RMN 3QMAS-²⁷Al, technique qui permet de distinguer et de quantifier les différents sites contenant de l'aluminium, éventuellement présents dans les pastilles.

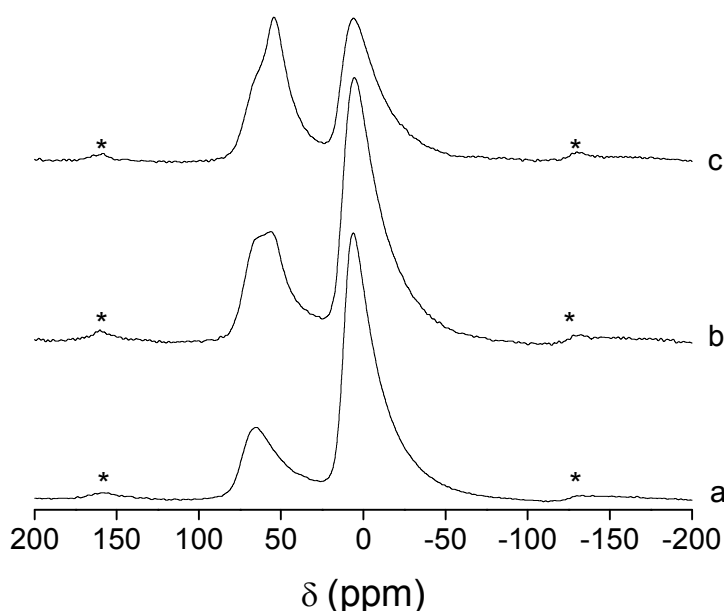
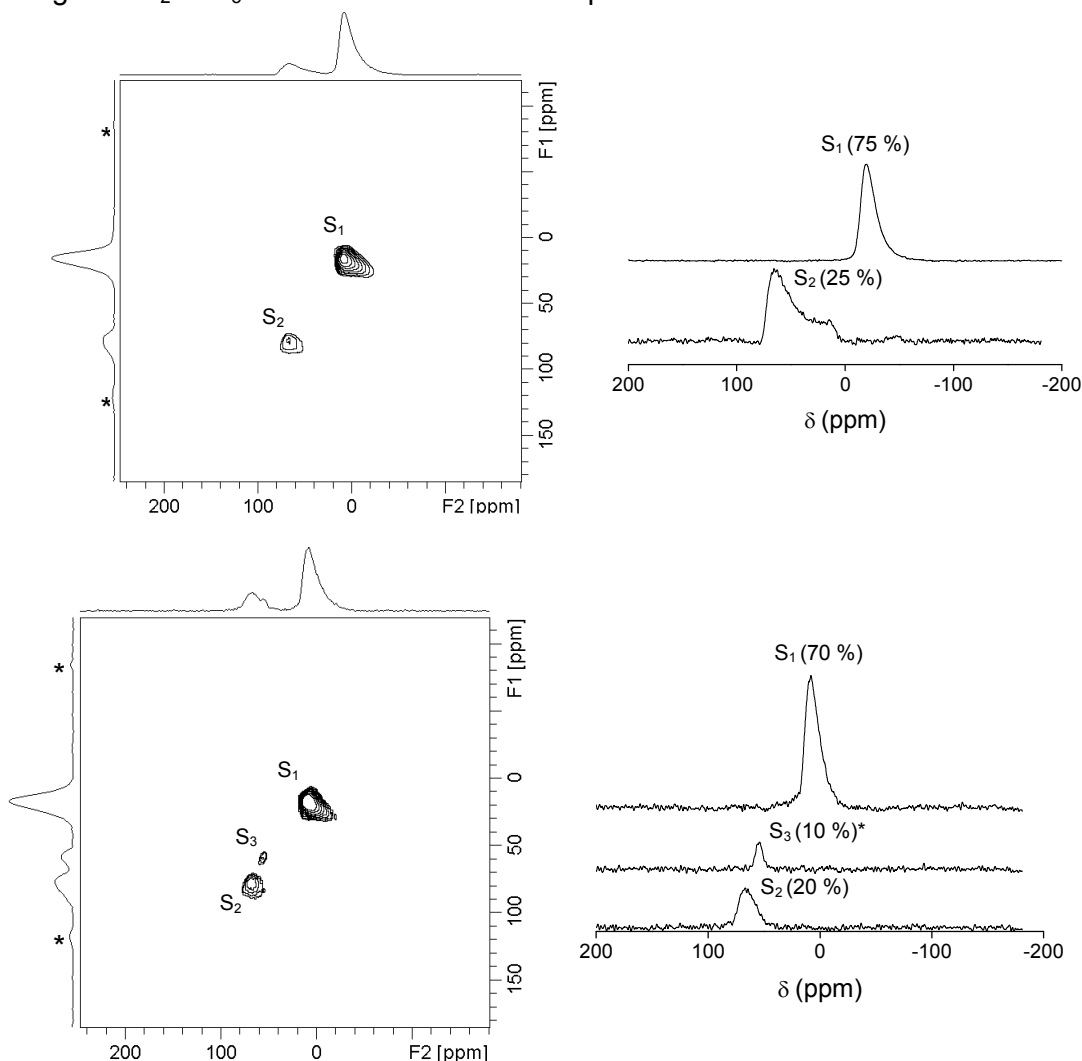


Figure VI-45 : Spectres RMN MAS-²⁷Al du liant calciné (a), et des pastilles de silicalite-1/liant calcinées avant (b) et après (c) traitement de croissance secondaire. Les résonances marquées par un astérisque sont des bandes de rotation.

Les spectres RMN 3QMAS-²⁷Al sont présentés sur la Figure VI-46. Le spectre RMN 3QMAS-²⁷Al du liant calciné (Figure VI-46 a) comporte deux signaux : S₁ et S₂ attribués respectivement à l'Al(VI) et l'Al(IV) présents dans le liant. Sur le spectre de la pastille silicalite-1/liant calcinée avant croissance secondaire (Figure VI-46 b), à côté des signaux S₁ et S₂, un troisième signal S₃ apparaît vers 50 ppm qu'on peut attribuer à un déplacement chimique typique de l'Al(IV) sous forme Al(OSi)₄²⁸⁵. Ce résultat est une claire évidence de l'insertion d'une partie de l'aluminium du liant dans la charpente minérale de la silicalite-1 après calcination des pastilles. Le pourcentage de l'Al(IV) intégré dans la charpente

zéolithique augmente après le traitement de croissance secondaire qui semble favoriser l'insertion de l'aluminium du liant dans la charpente zéolithique. Dans le but de déterminer le pourcentage d'Al relatif à chaque site, les spectres RMN-3QMAS sont décomposés en tranches. Ces tranches sont ensuite déconvoluées par le logiciel Dmfit²⁸⁶§§§§§§§§§§. Les pourcentages des différents sites aluminium sont représentés sur la Figure VI-46. Cependant, il convient de noter que l'intensité du signal S₃ de la pastille calcinée avant croissance secondaire (voir Figure VI-46 c) est très faible. Par conséquent, le pourcentage d'Al(IV) zéolithique déterminé par la technique RMN à savoir, 10 %, est probablement très surestimé. Vu l'intensité des signaux S₂ et S₃ ce dernier est inférieur à 5 %. De plus, la détermination du pourcentage exact de l'Al(IV) incorporé dans la charpente minérale après le traitement de croissance secondaire était relativement difficile en raison de la superposition des signaux S₂ et S₃. Celui-ci a été estimé compris entre 17 et 23 %.



§§§§§§§§ Il faut noter que pour la détermination de ces pourcentages, nous avons également déconvolué les spectres RMN MAS-²⁷Al de chaque échantillon en utilisant les paramètres des bandes de déconvolution des tranches de spectres RMN 3QMAS. * Valeur fortement surestimée.

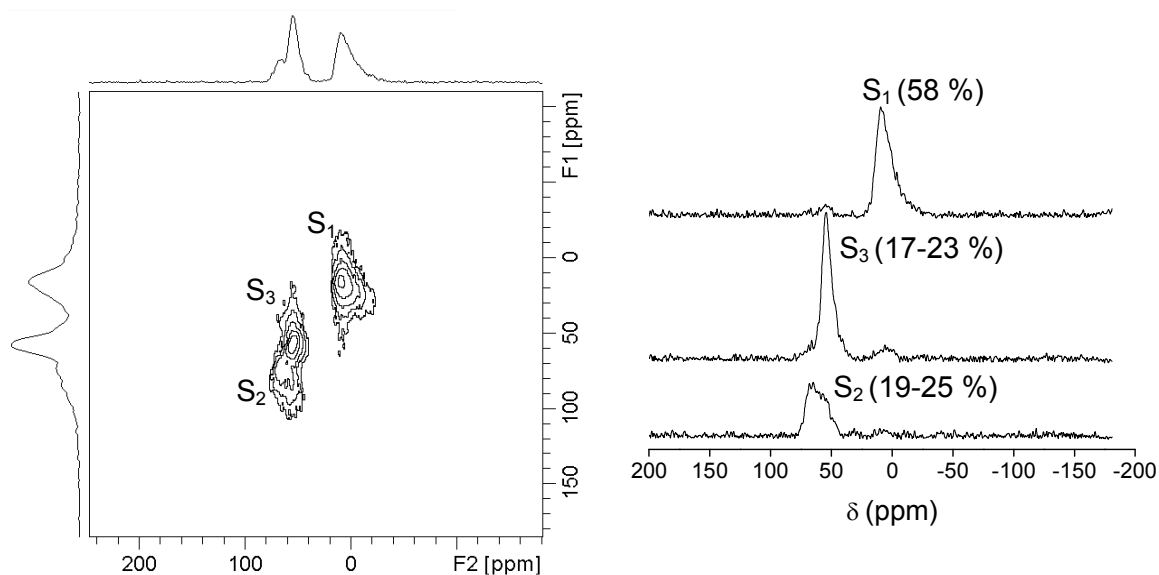


Figure VI-46 : Spectres RMN 3QMAS-²⁷Al de : a) liant calciné, b) pastille de silicalite-1/liant calcinée avant croissance secondaire et c) pastille silicalite-1/liant calcinée après croissance secondaire. Les spectres à droite représentent les tranches correspondantes à chaque signal de la RMN 3QMAS avec le pourcentage relatif à chacun des sites Al (nombres entre parenthèses). Les résonances indiquées par des astérisques sont des bandes de rotation.

VI-2.3. Analyse par fluorescence de rayons X

Les teneurs en Si et Al des pastilles de silicalite-1/liant avant et après croissance secondaire ont été déterminées par spectroscopie de fluorescence X. Les résultats ainsi que les rapports molaires Si/Al_(zéolithe) déterminés en tenant compte des pourcentages d'Al(IV) dans la charpente zéolithique obtenus par RMN sont résumés dans le Tableau VI-13. Ces résultats confirment l'obtention de pastille de zéolithe ZSM-5 avec un rapport molaire Si/Al supérieur à 50 après calcination et entre 17 et 24 après croissance secondaire.

Il reste à noter que la teneur globale en aluminium dans la pastille après croissance secondaire est plus faible (0,3 moles au lieu de 0,5 moles par 100 g de produit ; voir Tableau VI-13). Ce résultat pourrait être expliqué par un passage en solution d'une partie de l'aluminium de la pastille. Malheureusement, pour des raisons analytiques, comme dans le cas des pastilles de zéolithe beta, nous n'avons pas pu doser l'aluminium dans les eaux mères des synthèses.

Tableau VI-13 : Résultats des analyses élémentaires par FX des pastilles de silicalite-1/liant avant et après croissance secondaire. Les rapports Si/Al de la zéolithe dans chaque échantillon sont calculés en tenant compte du contenu en Al(IV) de celle-ci déterminé par RMN MAS et 3QMAS du ^{27}Al .*.

Echantillon	Nombre de mole par 100 g de produit			Si/Al _(zéolithe)
	Si	Al	Al(IV) dans la charpente zéolithique	
Pastille de silicalite-1/liant calcinée avant croissance secondaire	1,2	0,50	0,05	> 50
Pastille de silicalite-1/liant calcinée après croissance secondaire	1,2	0,30	0,05	17-24

* Ce calcul reste à titre indicatif.

VI-2.4. Vérification de la présence de sites d'échange cationique après incorporation d'une partie de l'aluminium du liant dans la charpente minérale de la silicalite-1

Nous avons montré par RMN de l'isotope ^{27}Al qu'une partie de l'aluminium du liant peut intégrer la charpente de la silicalite-1 après calcination et traitement de croissance secondaire et que la zéolithe obtenue est une zéolithe ZSM-5. De cette intégration, des charges négatives devraient apparaître dans la charpente des charges négatives créant des sites d'échange cationique. Ces charges négatives pourraient être compensées :

- soit par des protons créés lors de la calcination des pastilles et la décomposition du structurant organique,
- soit par des espèces aluminiques extra-charpente chargées positivement (e.g. $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$...). La présence de tels types de cations a été mise en évidence par plusieurs auteurs^{287,288,289,290,291} dans les espèces aluminiques extra-charpente. Cependant, cette hypothèse est moins probable étant donné que dans les deux cas (après calcination et après traitement secondaire) le rapport Al(VI)/Al(IV) du liant était proche de 75/25 (voir Figures VI-46 b et c). Ce rapport est typique du liant calciné utilisé dans ce travail (Figure VI-46 a) et plus particulièrement de l'alumine gamma²⁸⁴. Ceci montre alors l'absence d'espèces aluminiques extra-charpente.

Pour vérifier la présence de sites d'échange cationiques nous avons effectué un échange cationique entre la pastille de silicalite-1 calcinée avant croissance secondaire et une

solution de NaCl 1M avec un rapport massique pastille : solution de 0,1 : 10. Cet échange a été effectué 4 fois sous agitation à 60 °C. Après échange avec NaCl, la pastille a été analysée par FX et RMN du ^{23}Na . Le spectre RMN du ^{23}Na de la pastille après échange, est donné par la Figure VI-47. Ce spectre montre la présence d'un signal unique à -10 ppm. Notons que pour une zéolithe NaZSM-5 parfaitement déshydratée le déplacement chimique du sodium est de -24 ppm. Lorsque cette zéolithe est hydratée ce déplacement chimique se déplace vers les champs les plus faibles et atteint -6,8 ppm^{285,292,293}. Dépendant alors du degré d'hydratation de la zéolithe NaZSM-5, le déplacement chimique du sodium peut varier entre -24 et -6,8 ppm. Comme la pastille de silicalite-1 analysée après échange n'a pas été déshydratée, nous déduisons que le signal RMN du ^{23}Na à -10 ppm correspond bien à un déplacement chimique du sodium dans une zéolithe ZSM-5.

Cependant, la teneur en sodium déterminée par fluorescence des rayons X est inférieure à la quantité d'aluminium incorporé dans la charpente. Pour expliquer cela, il convient de rappeler que i) l'échange cationique pourrait ne pas être total ; ce fait est observé par plusieurs auteurs, surtout lorsque la zéolithe utilisée renferme beaucoup de défauts cristallins^{294,295}, ii) la technique de fluorescence des rayons X, telle que nous l'avons utilisée, est une technique semi-quantitative. De ce fait, le calcul de la quantité d'aluminium intégrant la charpente de la silicalite-1 n'est qu'indicatif vu qu'il est basé sur les analyses par RMN (dont la marge d'erreur est relativement élevée) et par fluorescence X.

Par ces résultats nous confirmons l'intégration partielle de l'aluminium du liant dans la charpente zéolithique transformant la silicalite-1 en une zéolithe ZSM-5 avec des sites d'échange cationique dus aux charges négatives générées par la présence d'aluminium dans la charpente minérale.

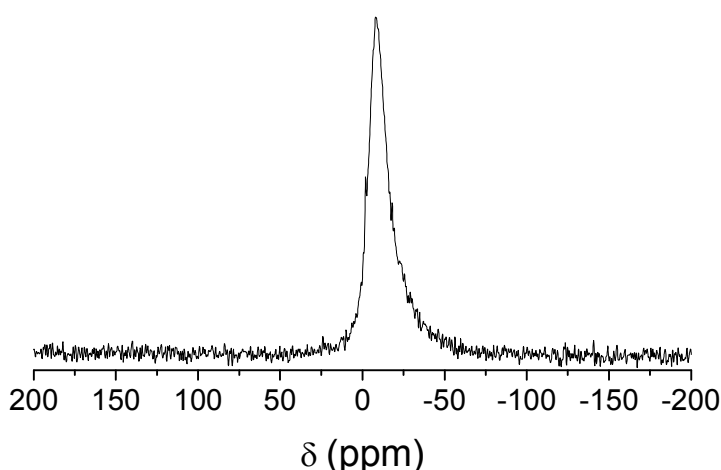


Figure VI-47 : Spectre RMN du ^{23}Na de la pastille de silicalite-1 calcinée avant croissance secondaire suite à un échange cationique avec une solution de chlorure de sodium.

Sachant que le mécanisme d'insertion de l'aluminium du liant dans la charpente zéolithique n'a pas été étudié en détail au cours de cette thèse, ce mécanisme pourrait également faire intervenir des groupements silanols de la zéolithe, comme dans le cas de l'incorporation du vanadium, du lanthane et de l'aluminium dans la charpente de la zéolithe beta^{296,297}, de la zéolithe Y^{298,299}, ou de la silicalite-1²⁸⁴.

En effet, les nanocristaux de silicalite-1 renferment beaucoup de défauts structuraux^{*****} dont des groupements silanols superficiels et/ou intra-cristallins. Lors de la calcination du mélange zéolithe-liant, une partie de l'aluminium du liant, en contact direct avec les nanocristaux de silicalite-1, est incorporée dans la zéolithe par formation de liaisons de types Si-O-Al. Comme proposé également par Kubicek et al.³⁰⁰, cette incorporation pourrait se faire selon une réaction inverse à celle de désalumination.

Cette incorporation d'aluminium induit une charge négative dans la charpente zéolithique, probablement compensée par des protons provenant de la décomposition du structurant organique lors de la calcination des pastilles.

Il convient cependant de noter que le mécanisme proposé ci-dessus explique surtout l'insertion de l'aluminium du liant par calcination (réaction en phase solide). En revanche, le mécanisme devrait être beaucoup plus complexe dans le cas de l'insertion de l'aluminium pendant l'étape de croissance secondaire, notamment si nous prenons en compte la possibilité de dissolution et de recristallisation locales des nanocristaux de la pastille et de formation de nouveaux équilibres dans le système pastille-liant-solution de croissance secondaire.

Enfin, il est aussi important de rappeler que dans le chapitre précédent nous avons observé une augmentation (de 4 %) du pourcentage de l'Al(IV) dans la charpente de zéolithe beta de la pastille calcinée avant croissance secondaire, pourcentage inclus dans la gamme de l'erreur expérimentale. Or, d'une manière similaire à celle des pastilles de silicalite-1, un très faible pourcentage d'aluminium du liant aurait pu intégrer la charpente de la zéolithe beta par simple calcination de la pastille.

En résumé, la préparation de pastilles de silicalite-1 à porosité interparticulaire réduite exige l'utilisation d'un liant. En effet, en l'absence du liant, les pastilles se désintégraient complètement dans la solution de croissance secondaire. Le liant utilisé dans le cadre de ce travail est de type alumine. En présence de ce liant, les pastilles de silicalite-1/liant restent intactes après l'étape de croissance secondaire. L'inconvénient d'utiliser un liant de type alumine est l'insertion d'une partie de l'aluminium du liant dans la charpente de la silicalite-1,

^{*****} La présence de défauts cristallins tels que des sites Q³ (Si(OSi)₃(OH) ou Si(OSi)₃O⁻) dans les nanocristaux de silicalite-1 a été mise en évidence par RMN MAS-DEC du ²⁹Si (Annexe 4).

après calcination et croissance secondaire des pastilles. Nous générons donc des pastilles de zéolithe ZSM-5/liant au lieu de silicalite-1, ce qui n'était pas notre objectif. Pour s'affranchir de cet inconvénient, il va falloir préparer des pastilles de silicalite-1 sans liant de type alumine puis trouver une méthode permettant de réduire la porosité interparticulaire de celles-ci sans les fragiliser ou influencer leurs propriétés cristallines ou chimiques.

Dans le chapitre suivant, nous évaluerons deux méthodes pour la réduction de la porosité interparticulaire des pastilles de silicalite-1 sans liant de type alumine à savoir : le traitement de croissance secondaire en phase vapeur, ou la consolidation des pastilles avec une solution d'alcoxyde de silicium avant croissance secondaire par traitement hydrothermal dans une solution précurseur de nanocristaux de silicalite-1.

Chapitre VII

PREPARATION DE PASTILLES DE SILICALITE-1 SANS LIANT A POROSITE INTERPARTICULAIRE CONTROLEE

Dans le cadre de la préparation des pastilles de silicalite-1, nous avons montré qu'il était impossible d'extrapoler le savoir faire et l'application de la méthode utilisés pour la préparation des pastilles de zéolithe beta-liant sur les pastilles de silicalite-1 en présence d'un liant (alumine). En effet, cette méthode implique une migration partielle de l'aluminium du liant dans la charpente zéolithique des pastilles au cours de la calcination et du traitement de croissance secondaire effectué dans le but de réduire la porosité interparticulaire. Des pastilles de zéolithe ZSM-5 ont été alors obtenues. De plus, appliquer la même méthode de croissance secondaire utilisée pour les pastilles de zéolithe beta (traitement hydrothermal dans une solution précurseur de nanocristaux de zéolithe) sur des pastilles de silicalite-1 sans liant n'était pas possible en raison d'une désintégration totale de ces pastilles dans la solution de croissance secondaire. Par conséquent, il était important de s'affranchir de l'utilisation du liant et de trouver une autre méthode pour réduire la porosité interparticulaire des pastilles de silicalite-1 sans les fragiliser. A cette fin deux autres méthodes sont proposées et étudiées dans ce chapitre :

- 1^{ère} méthode : Préparation de pastilles de silicalite-1 sans liant et réalisation du traitement de croissance secondaire en phase vapeur (traitement estimé moins fragilisant que le traitement hydrothermal),
- 2^{ème} méthode : Consolidation des pastilles de silicalite-1 sans liant alumine avec une solution d'alcoxyde de silicium, suivie d'une étape de croissance secondaire par traitement hydrothermal dans une solution précurseur de nanocristaux de silicalite-1.

VI-1. Synthèse de nanocristaux de silicalite-1

Quelle que soit la méthode de croissance secondaire, la préparation des pastilles consiste en l'assemblage de nanocristaux de silicalite-1. Ceux-ci ont été synthétisés, selon la méthode décrite dans le chapitre II (paragraphe II-1.4.) à partir d'une solution ayant la composition molaire suivante : 1 TEOS : 0,35 TPAOH : 20 H₂O. Avant leur utilisation pour la préparation des pastilles de silicalite-1, ces nanocristaux ont été caractérisés par DRX, MEB, DLS et adsorption d'azote.

VI-2. Caractérisation des nanocristaux de silicalite-1

Le diffractogramme de rayons X des nanocristaux de silicalite-1 (Figure VII-48) ne présente que les réflexions caractéristiques de la silicalite-1. Il s'agit donc de nanocristaux de silicalite-1 pure et bien cristallisée.

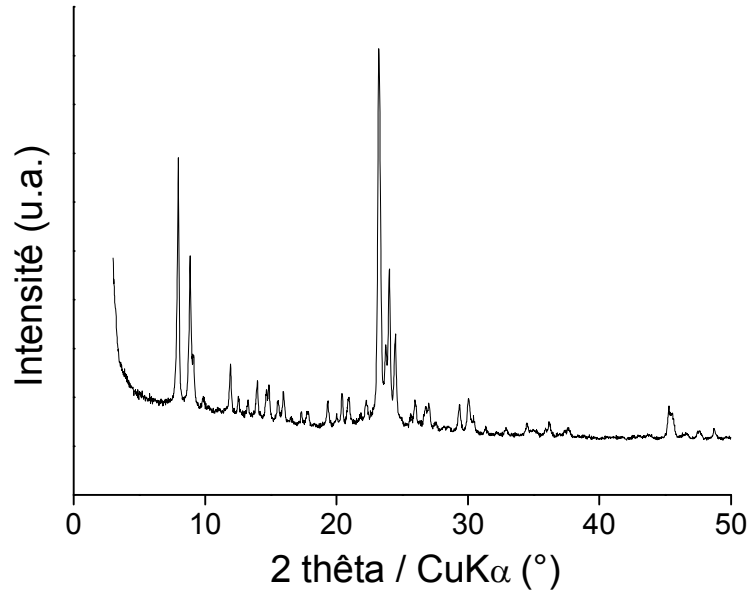


Figure VII-48 : Diffractogramme de rayons X des nanocristaux bruts de synthèse utilisés pour la préparation des pastilles de silicalite-1.

Les photos MEB (Figure VII-49) montrent une homogénéité en tailles des cristaux obtenus. La taille moyenne des particules (sur une trentaine de mesures), évaluée par microscopie électronique à balayage, est de l'ordre de 110 nm.

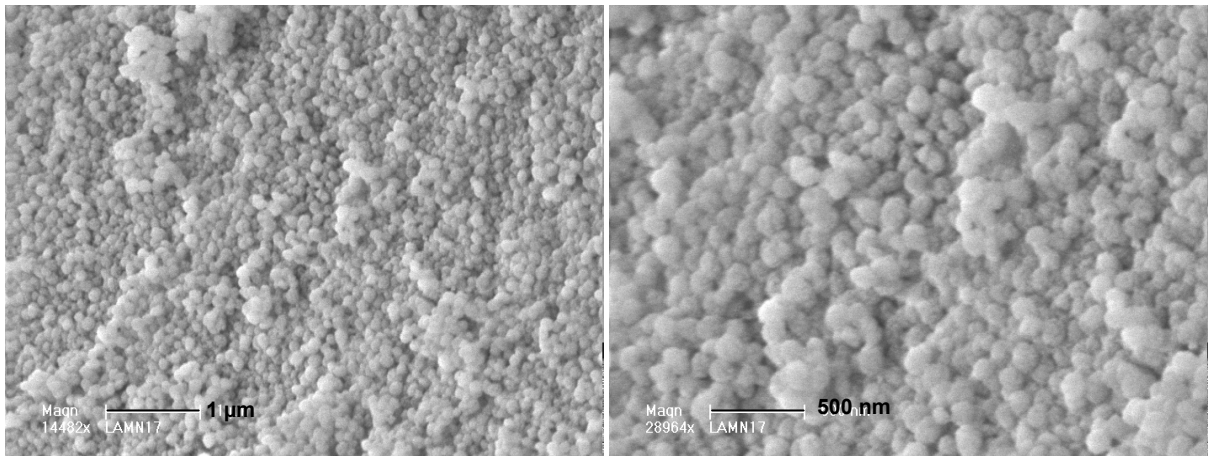


Figure VII-49 : Photos MEB à différents agrandissements des nanocristaux utilisés pour la préparation des pastilles de silicalite-1.

La taille moyenne et la distribution de taille des nanocristaux de silicalite-1 dispersés dans l'eau ont été déterminées par diffusion dynamique de la lumière. Ces nanocristaux possèdent une distribution de taille monomodale et relativement étroite. Leur taille est comprise entre 60 et 220 nm (voir Figure VII-50) avec une taille moyenne de particules de l'ordre de 110 nm. Cette valeur est en accord avec celle obtenue par MEB.

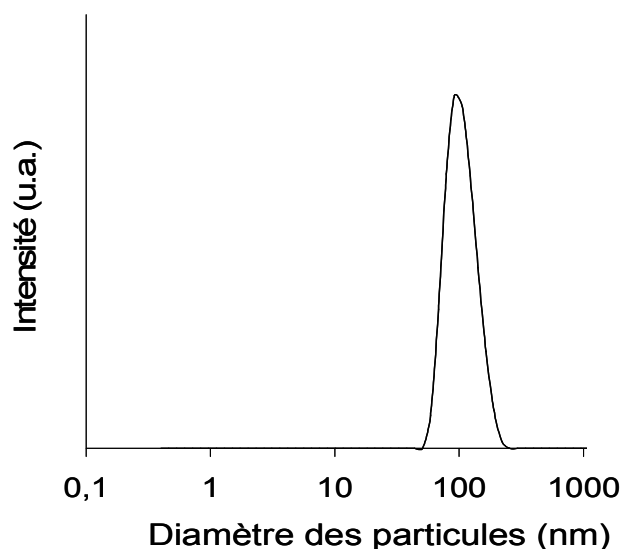


Figure VII-50 : Distribution de taille des particules de silicalite-1 mesurée par diffusion dynamique de la lumière.

Avant leur analyse par adsorption d'azote, les nanocristaux ont été calcinés sous flux d'air selon le profil thermique suivant : - montée en température à 500 °C pendant 5h

- palier à 500 °C pendant 8h.

Les résultats d'adsorption d'azote sur les nanocristaux calcinés sous air (voir Figure VII-51 a et Tableau VII-14) montrent que le volume microporeux ($0,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) est bien plus faible que le volume microporeux d'une silicalite-1 pure et bien cristallisée, qui est généralement compris entre $0,15$ et $0,20 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (301,302,303).

Pour expliquer ce résultat, trois hypothèses sont proposées :

- 1) Une faible cristallisation des nanocristaux de silicalite-1, ce qui est en contradiction avec les résultats de DRX. Pour confirmer qu'il ne s'agisse pas d'un problème de cristallisation nous avons effectué la synthèse de nanocristaux de silicalite-1 selon un deuxième protocole de synthèse. Après calcination sous air les nanocristaux montraient également un faible volume microporeux (voir Annexe 5).
- 2) Une calcination incomplète et par conséquent, la présence éventuelle de cations TPA^+ qui empêchent l'accès aux micropores. Une deuxième calcination sous air à 550 °C pendant 12 h a été donc réalisée. Aucun changement du volume microporeux n'a pas été observé.
- 3) Une modification de la structure des nanocristaux de silicalite-1 suite à la calcination sous air. En effet, la décomposition sous air des cations TPA^+ (structurants organiques présents dans les micropores des nanocristaux de silicalite-1) est très exothermique. Cela pourrait provoquer des chocs thermiques engendrant une déstructuration locale des nanocristaux. Pour valider cette hypothèse nous avons effectué la calcination de ces nanocristaux d'abord sous atmosphère inerte (flux d'azote) puis sous flux d'air pour

éliminer les résidus carbonés, selon le profil suivant :

- montée de température sous flux d'azote à 500 °C pendant 5h
- palier de température sous flux d'azote à 500 °C pendant 4h
- palier de température sous flux d'air à 500 °C pendant 4h.

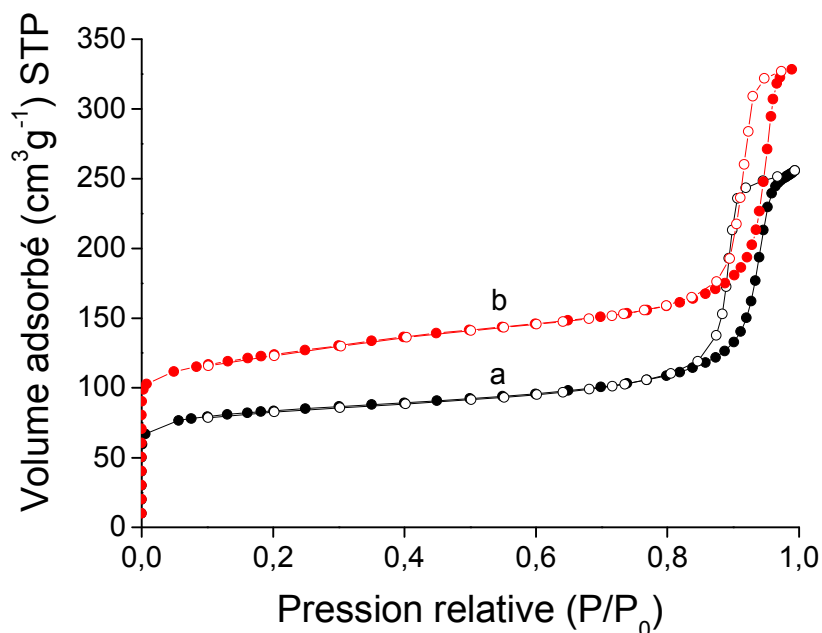


Figure VII-51 : Isothermes d'adsorption des nanocristaux de silicalite-1 calcinés selon différents profils thermiques : a) sous flux d'air à 500 °C et b) sous flux d'azote puis sous flux d'air à 500 °C.

Suite à cette calcination les nanocristaux sont analysés par adsorption d'azote. Les nanocristaux de silicalite-1 calcinés d'abord sous flux d'azote puis sous flux d'air présentent, cette fois, un volume microporeux de 0,20 cm³g⁻¹ (voir Tableau VII-14). Cette valeur est proche de celles reportées dans la littérature pour de nanocristaux de silicalite-1 bien cristallisés. Il semblerait donc que la calcination ait un effet sur la cristallinité des nanocristaux et le fait de l'effectuer sous atmosphère inerte (1^{ère} étape) et puis sous flux d'air (2^{ème} étape) diminue les chocs thermiques dus à la décomposition du structurant et, par conséquent, diminue les risques de déstructuration des nanocristaux.

Suite à ces résultats, pour la suite du travail, la calcination à 500 °C sous azote puis sous air sera adoptée pour calciner les pastilles de silicalite-1 sans liant.

Sur les isothermes d'adsorption d'azote, le volume mésoporeux de 0,3 cm³g⁻¹ correspond à une porosité interparticulaire avec un saut d'adsorption pour les valeurs de P/P₀ proches de 0,9.

Tableau VII-14 : Résultats d'adsorption d'azote des nanocristaux de silicalite-1 calcinés selon différents profils thermiques.

Echantillon	S_{BET} (m^2g^{-1})	Surface microporeuse (m^2g^{-1})	Surface externe (m^2g^{-1})	Volume microporeux (cm^3g^{-1})	Volume poreux total (cm^3g^{-1})
Nanocristaux de silicalite-1 calcinés sous flux d'air à 500°C	320	260	60	0,10	0,40
Nanocristaux de silicalite-1 calcinés sous flux d'azote puis sous flux d'air à 500 °C	460	385	75	0,20	0,50

VII-3. Détermination de la durée de synthèse nécessaire pour la cristallisation de silicalite-1 en phase vapeur à 160 °C

Le traitement de croissance secondaire en phase vapeur sera effectué à 160 °C. Dans le but de déterminer la durée de synthèse nécessaire à l'obtention de silicalite-1 en phase vapeur à 160 °C, nous avons imprégné puis séché à 90 °C plusieurs fois une plaque de silicium poreuse par la solution de croissance secondaire qui n'est autre que la solution de synthèse des nanocristaux de silicalite-1. Cette plaque a été ensuite placée sur le support en téflon puis transférée dans un autoclave contenant au fond 15 mL d'eau distillée. La synthèse en phase vapeur a été réalisée à 160 °C pendant 2 jours. Après synthèse, la plaque est caractérisée par DRX et MEB.

Le diffractogramme de rayons X de la plaque (Figure VII-52) ne présente que les pics caractéristiques de la silicalite-1. Cela démontre qu'une durée de deux jours de synthèse en phase vapeur sous les conditions appliquées, est suffisante pour transformer la solution d'imprégnation en une phase de type silicalite-1 bien cristallisée et pure.

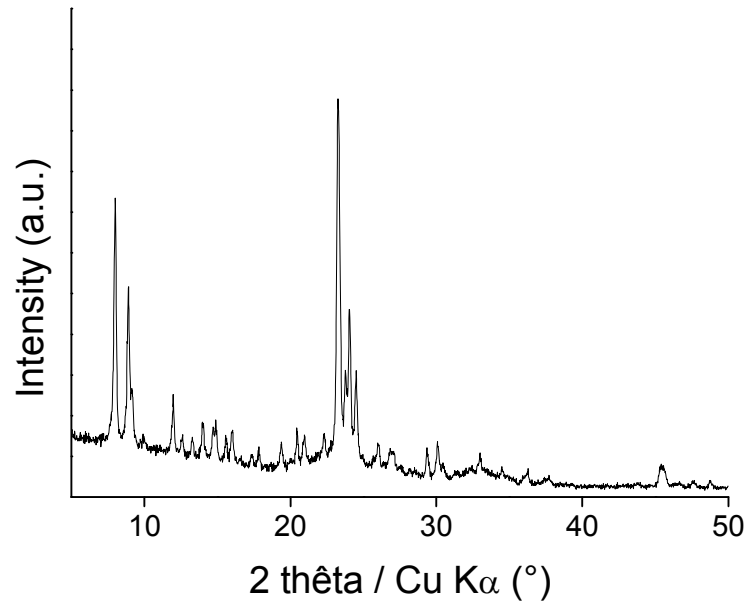
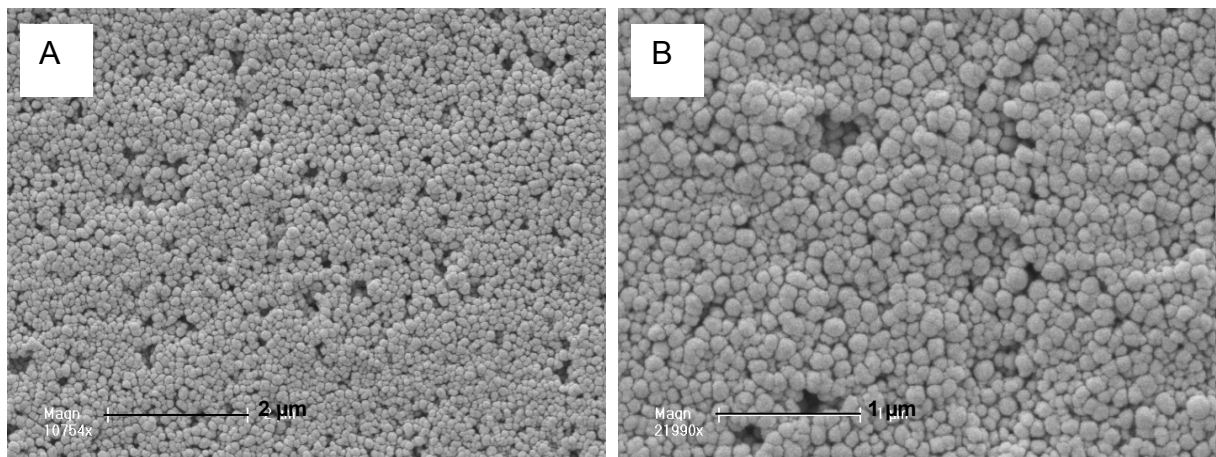


Figure VII-52 : Diffractogramme de rayons X de la plaque de silicium imprégnée avec une solution précurseur de silicalite-1 et soumise à un traitement en phase vapeur à 160 °C pendant 2 jours.

Les photos MEB (Figure VII-53), montrent clairement la présence de nanocristaux agrégés à la surface de la plaque de silicium après traitement en phase vapeur. La couche déposée par imprégnation est donc cristallisée en deux jours pour générer une couche de nanocristaux de silicalite-1 plus ou moins continue avec des pores inter-cristallins.



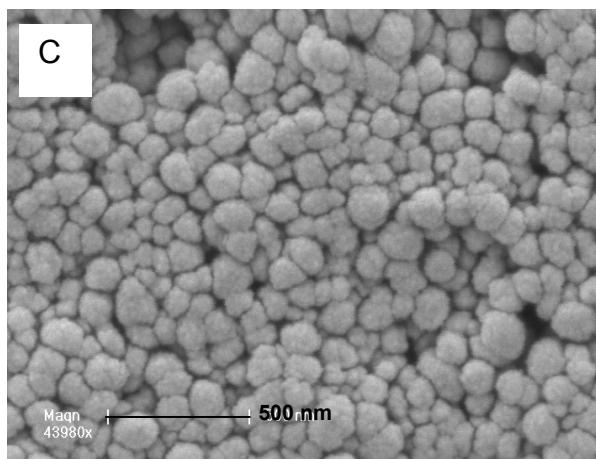


Figure VII-53 : Photos MEB à différents grossissements de la surface de la plaque de silicium imprégnée par la solution de synthèse de silicalite-1 et soumise à un traitement en phase vapeur à 160 °C pendant 2 jours.

VII-4. Caractérisation des pastilles de silicalite-1 sans liant après traitement de croissance secondaire en phase vapeur

Afin de réduire leur porosité interparticulaire, des pastilles de silicalite-1 préparées sans liant ont été imprégnées (ajout goutte à goutte) par une solution précurseur de nanocristaux de silicalite-1 puis séchées à 90 °C. Ces deux étapes ont été répétées plusieurs fois. Par analogie aux résultats du traitement en phase vapeur de la plaque de silicium précédemment présentés, nous avons réalisé la croissance secondaire en phase vapeur à 160 °C pendant 2 jours. Après croissance secondaire, les pastilles ont été calcinées à 500 °C pendant 4 h sous flux d'azote puis 4 h sous flux d'air. Elles ont été ensuite caractérisées par DRX, MEB, adsorption d'azote et porosimétrie au mercure.

Les diffractogrammes de rayons X des pastilles de silicalite-1 sans liant avant et après croissance secondaire en phase vapeur sont donnés sur les Figures VII-54 et b, respectivement. Ces diffractogrammes montrent la présence des réflexions caractéristiques de la silicalite-1 bien cristallisée et sans autre phase cristalline. Il convient de noter que le taux d'imprégnation était très faible et correspondait uniquement à 5 % en masse de SiO₂ par rapport à la masse de la pastille (voir calcul Annexe 3). De ce fait, les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude (DRX et adsorption d'azote) ne permettent pas de vérifier si ces 5 % de SiO₂ sont transformés en silicalite-1 ou s'ils restent sous forme amorphe.

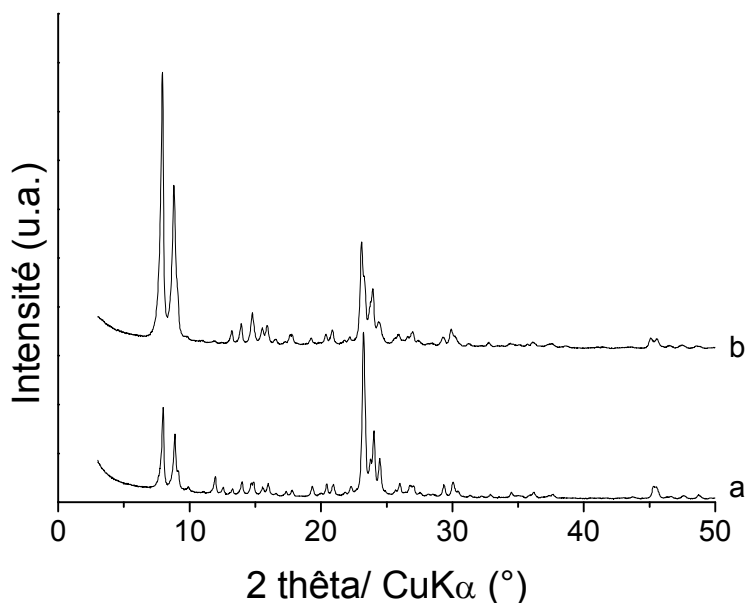


Figure VII-54 : Diffractogrammes de rayons X des pastilles de silicalite-1 sans liant a) avant et b) après croissance secondaire en phase vapeur.

Les photos MEB de la pastille avant croissance secondaire (Figures VII-55 A et B) montrent qu'elle est formée d'agrégats de nanocristaux entre lesquels de nombreux pores sont observés. Cette porosité interparticulaire est relativement importante en raison de l'absence de liant qui aurait pu « coller » les cristaux les uns aux autres.

Après croissance secondaire, le nombre et la taille des pores interparticulaires semblent réduits à la surface (Figures VII-55 C et D). Par contre, dans le volume de la pastille (Figures VII-55 E et F) peu ou pas de modifications sont observées. D'autre part, les photos de surface de la pastille après croissance secondaire (Figures VII-55 C et D) montrent un aspect un peu différent des cristaux ; ceux-ci semblent entourés d'une gangue. De plus, par comparaison aux photos MEB de la plaque de silicium (Figure VII-53), les cristaux n'ont pas le même aspect. Ceci pourrait signifier que les conditions de croissance secondaire appliquées pour la plaque de silicium ne sont pas directement transposables pour les pastilles de silicalite-1 sans liant et que par imprégnation nous avons pu déposer une couche de réactifs à la surface de ces pastilles, dont la cristallisation n'est pas complète. Cette hypothèse reste à valider étant donné que ni la microscopie électronique à balayage ni la diffraction de rayons X ne permettent pas d'évaluer la cristallinité de cette couche vu le faible pourcentage massique de celle-ci.

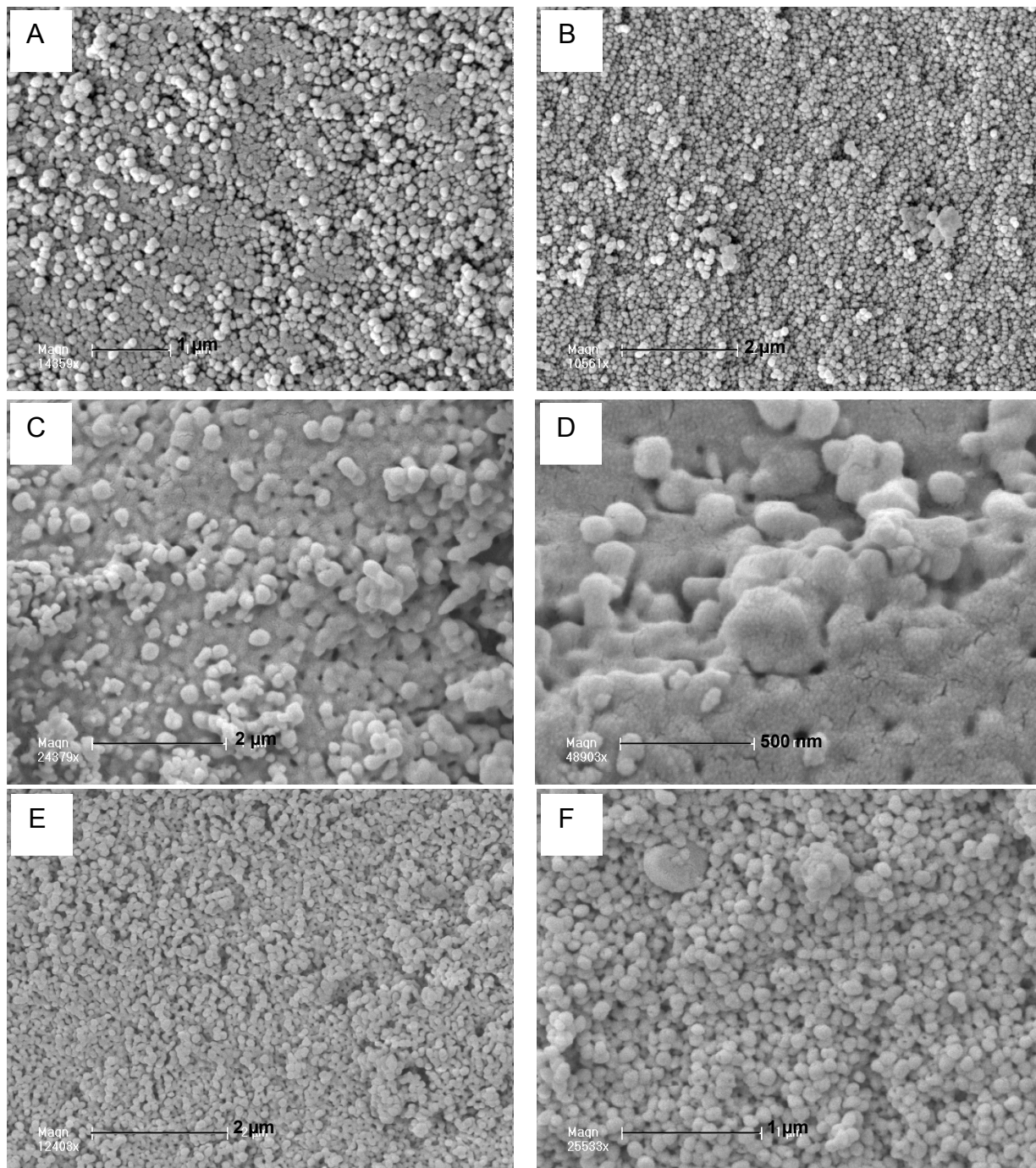


Figure VII-55 : Photos MEB des pastilles de silicalite-1 avant (A et B) et après (C, D, E et F) croissance secondaire en phase vapeur. Les photos A, C et D sont des photos de surface alors que les photos B, E et F sont des photos de coupes transversales.

Les pastilles de silicalite-1 sans liant calcinées avant et après croissance secondaire en phase vapeur ont été analysées par adsorption d'azote. Les isothermes d'adsorption sont donnés sur la Figure VII-56 et les caractéristiques texturales (surfaces spécifiques, surfaces microporeuses, volumes poreux...) sont données dans le Tableau VII-15.

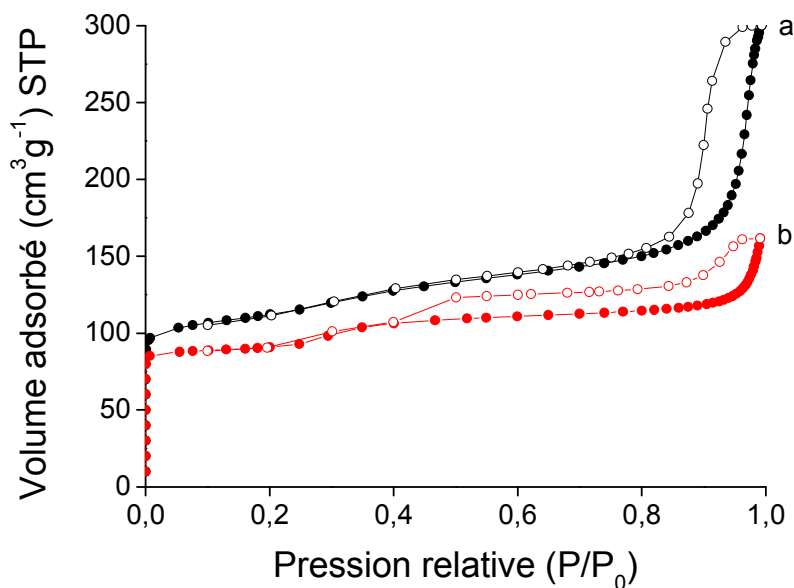


Figure VII-56 : Isothermes d'adsorption d'azote des pastilles de silicalite-1 sans liant calcinées : a) avant et b) après croissance secondaire en phase vapeur. Le faible saut d'adsorption observé vers $P/P_0 = 0,3$ est dû à une densification de l'azote avec une transition de type « fluid like phase transition to crystalline like solid phase »³⁰⁴.

Les isothermes des deux pastilles (avant et après croissance secondaire) sont similaires et montrent la présence de micro- et mésopores. En revanche, l'hystérèse correspondant aux mésopores de la pastille de silicalite-1 après croissance secondaire (Figure VII-56 b) est moins intense que celle de la pastille avant croissance secondaire (Figure VII-56 a). Ceci indique une diminution de la mésoporosité interparticulaire de la pastille après croissance secondaire ; le volume mésoporeux est diminué de 0,3 à 0,10 cm^3g^{-1} (voir Tableau VII-15). D'autre part, une très légère diminution du volume microporeux est observée sur l'isotherme de la pastille après croissance secondaire. Cette diminution pourrait provenir de l'erreur expérimentale ou d'une cristallisation incomplète de la solution d'imprégnation. Ces hypothèses sont difficiles à confirmer.

Tableau VII-15 : Résultats de l'adsorption d'azote sur les pastilles de silicalite-1 calcinées avant et après croissance secondaire en phase vapeur.

Echantillon	S_{BET} (m^2g^{-1})	Surface microporeuse (m^2g^{-1})	Surface externe (m^2g^{-1})	Volume microporeux (cm^3g^{-1})	Volume poreux total (cm^3g^{-1})	Volume mésoporeux (cm^3g^{-1})
Avant croissance	420	340	80	0,150	0,45	0,30
Après croissance	360	330	30	0,145*	0,25	0,10

* Cette valeur est donnée pour justifier la légère diminution du volume microporeux observé sur les isothermes d'adsorption. Ceci ne traduit en aucun cas la précision des mesures d'adsorption.

Les analyses par porosimétrie au mercure montrent également une diminution de la grande porosité après croissance secondaire (voir Figure VII-57). Notamment, les pores de rayon compris entre 0,01 et 0,03 μm sont les plus affectés tandis que les volumes poreux relatifs aux autres pores sont presque similaires pour les deux pastilles (avant et après croissance secondaire). Au contraire, en termes de volume poreux cumulé, les deux pastilles sont identiques (voir Tableau VII-16). Cela pourrait signifier que même si la croissance secondaire permet de boucher quelques pores interparticulaires, d'autres pores sont créés.

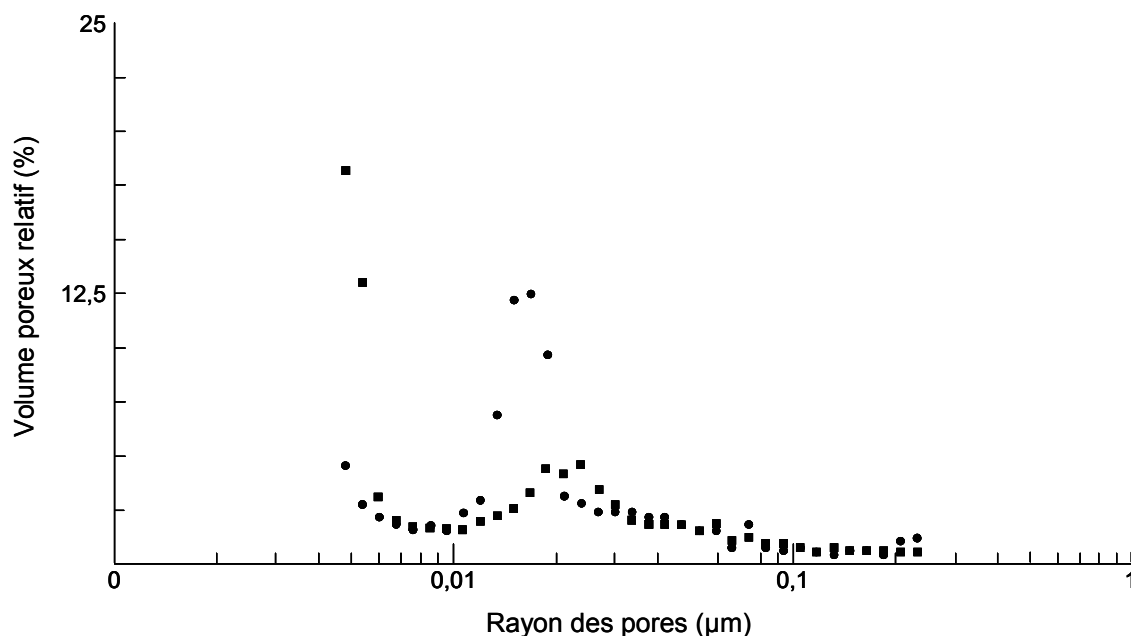


Figure VII-57 : Figure montrant la variation des volumes poreux relatifs en fonction de la taille des pores des pastilles de silicalite-1 sans liant calcinées avant (●) et après (■) croissance secondaire en phase vapeur. Ces résultats sont obtenus à partir des analyses par porosimétrie au mercure.

Tableau VII-16 : Volume cumulé total et surface spécifique des pastilles de silicalite-1 sans liant avant et après croissance secondaire en phase vapeur.

Echantillon	Volume cumulé total (cm^3g^{-1})	Surface spécifique totale (m^2g^{-1})
Pastille de silicalite-1 sans liant calcinée avant croissance secondaire en phase vapeur	0,50	70
Pastille de silicalite-1 sans liant calcinée après croissance secondaire en phase vapeur	0,50	140

En conclusion, le traitement de croissance secondaire en phase vapeur est une voie qui nous a permis de nous affranchir de l'utilisation de liant pour la préparation de pastilles de silicalite-1 à porosité interparticulaire réduite. Du point de vue efficacité, cette méthode a réduit de 60 % la petite mésoporosité des pastilles (résultats d'adsorption d'azote). Or, le volume poreux total des grands pores n'a pas été modifié, suggérant une création de nouveaux mésopores (résultats de porosimétrie au mercure). De plus, nous rappelons que des difficultés d'imprégnation et de pénétration de la solution de croissance secondaire ont été rencontrées.

D'une autre part, des ambiguïtés sont apparues concernant le degré de cristallisation de la solution d'imprégnation (précurseur de la silicalite-1) après croissance secondaire en phase vapeur à 160 °C pendant deux jours. En effet, une couche de réactifs partiellement cristallisée semble se former permettant en même temps :

- 1) d'expliquer l'aspect des cristaux entourés d'une gangue observée sur les photos MEB,
- 2) d'expliquer la diminution de la mésoporosité interparticulaire (notamment celle de surface dans ce cas) comme l'ont montré les analyses d'adsorption d'azote,
- 3) de justifier la légère diminution de la microporosité de la pastille après croissance secondaire
- 4) d'expliquer la création de nouveaux mésopores au sein de cette couche (résultats de porosimétrie).

Etant donné que le taux d'imprégnation est très faible, les techniques utilisées dans cette étude ne permettent pas de vérifier si la solution d'imprégnation (ou la couche déposée à la surface de la pastille) est bien cristallisée ou est restée amorphe. De ce fait, les hypothèses émises ci-dessus restent à valider.

Dans ce but, des expériences portant sur l'amélioration de la méthode d'imprégnation des pastilles (imprégnation sous vide) et des conditions de synthèse en phase vapeur (augmentation de la durée de synthèse) ont été réalisées. Les résultats obtenus sont discutés ci-après.

VII-5. Optimisation des conditions d'imprégnation et de synthèse en phase vapeur

Afin d'améliorer le taux d'imprégnation avant le traitement de croissance secondaire en phase vapeur, nous avons réalisé l'imprégnation des pastilles de silicalite-1 sur Buchner. Effectivement, grâce à cette méthode le taux d'imprégnation a augmenté de 5 à 10 % (voir

Annexe 3). En revanche, l'augmentation de la durée de synthèse de 2 à 3 et 4 jours a entraîné la cassure des pastilles, comme le montre la Figure VII-58.

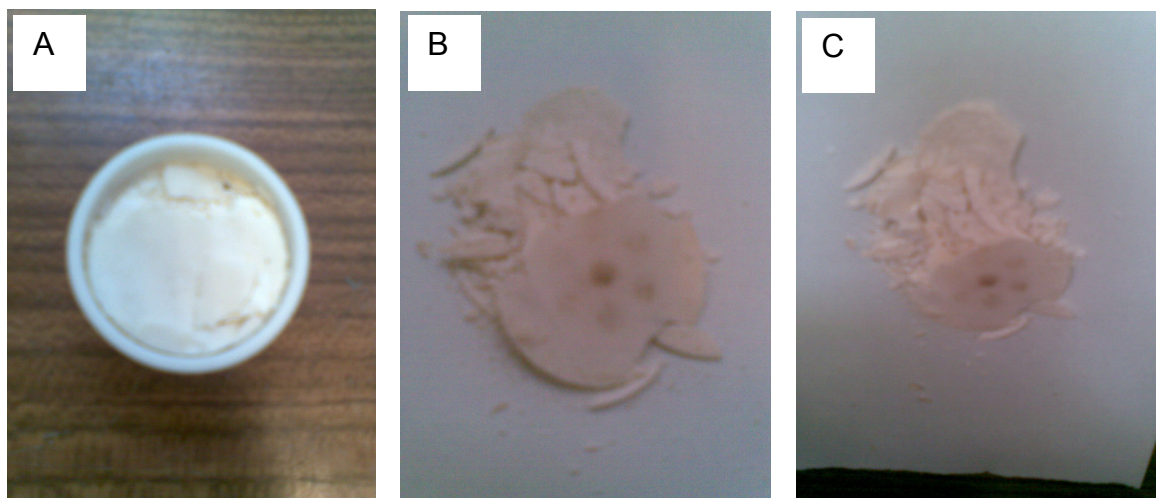


Figure VII-58 : Photographies des pastilles de silicalite-1 issues d'un traitement de croissance secondaire en phase vapeur à 160 °C pendant 3 (A) et 4 (B et C) jours.

Suite à ces résultats préliminaires obtenus en fin de thèse, la voie « traitement secondaire en phase vapeur » devra être considérablement optimisée pour éviter la désintégration des pastilles. Par ailleurs, les hypothèses soumises concernant la cristallisation de la solution d'imprégnation n'ont toujours pas été vérifiées.

VII-6. Caractérisation des pastilles de silicalite-1 consolidées avec une solution d'alcoxyde de silicium après croissance secondaire par traitement hydrothermal dans une solution précurseur de nanocristaux de silicalite-1

Comme annoncé précédemment, afin de s'affranchir de la présence du liant alumine, nous proposons une nouvelle méthode pour la réduction de la porosité interparticulaire des pastilles de silicalite-1. Cette méthode consiste en la consolidation des pastilles avec une solution d'alcoxyde de silicium. L'étape suivante de croissance secondaire est réalisée par traitement hydrothermal à 90 °C pendant 20 h dans une solution précurseur de nanocristaux de silicalite-1. Après croissance secondaire, les pastilles sont lavées, séchées et de nouveau calcinées pour éliminer le structurant organique (TPA⁺). Ces pastilles ont été ensuite caractérisées par DRX, MEB, adsorption d'azote et porosimétrie au mercure.

Le diffractogramme de rayons X de la pastille après le traitement de croissance secondaire (Figure VII-59 b) est similaire à celui de la pastille avant le traitement de croissance secondaire (Figure VII-59 a). Il ne présente que les réflexions caractéristiques de la silicalite-1. Le traitement de consolidation des pastilles par l'alcoxyde de silicium est donc extrêmement efficace étant donné qu'aucune désintégration des pastilles n'est observée.

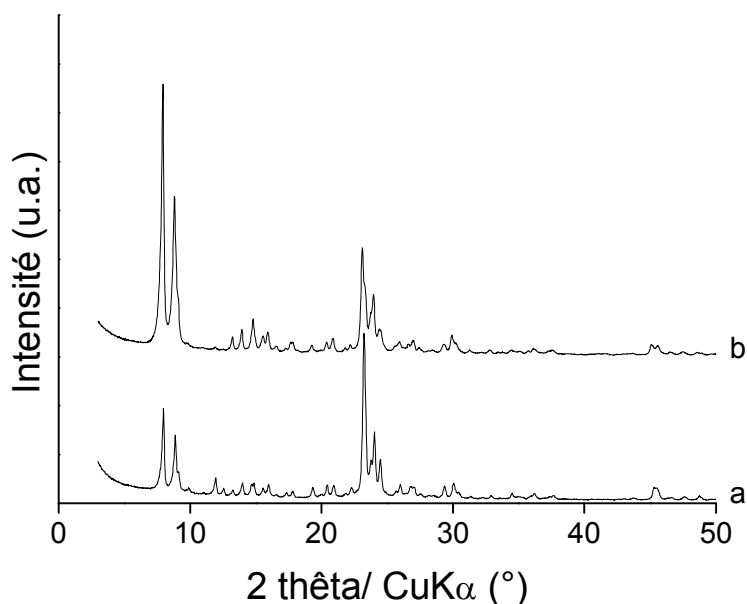
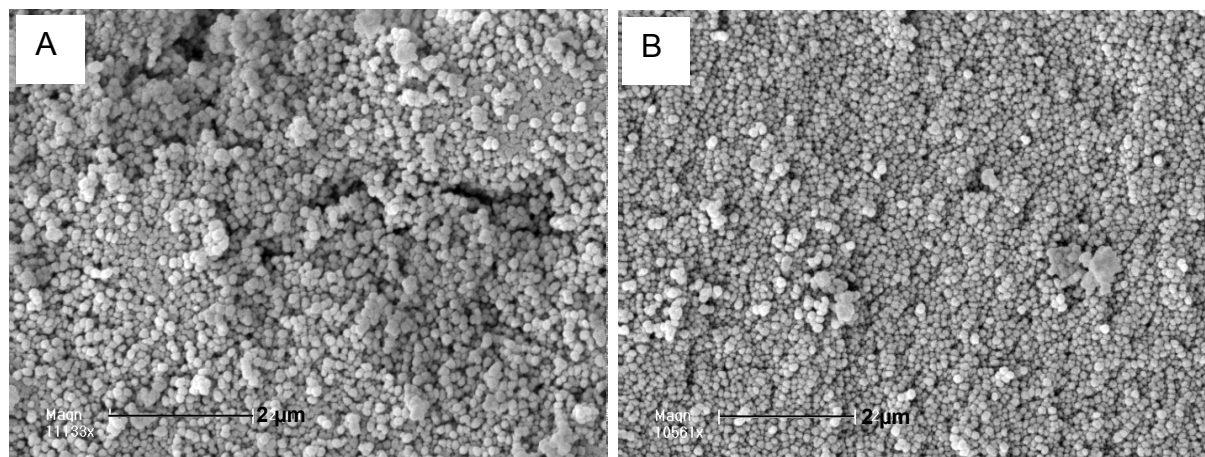


Figure VII-59 : Diffractogrammes de rayons X des pastilles de silicalite-1 consolidées avec une solution d'alcoxyde de silicium et calcinées a) avant et b) après croissance secondaire par traitement hydrothermal.

Les photos MEB de surface (Figures VII-60 C et E) et en volume (Figures VII-60 D et F) de la pastille après croissance secondaire sont plus ou moins satisfaisantes. Elles montrent une diminution de la porosité interparticulaire par rapport à la pastille avant croissance secondaire (Figures VII-60 A et B). Toutefois, un faible nombre de petits pores interparticulaires a persisté après le traitement de croissance secondaire.



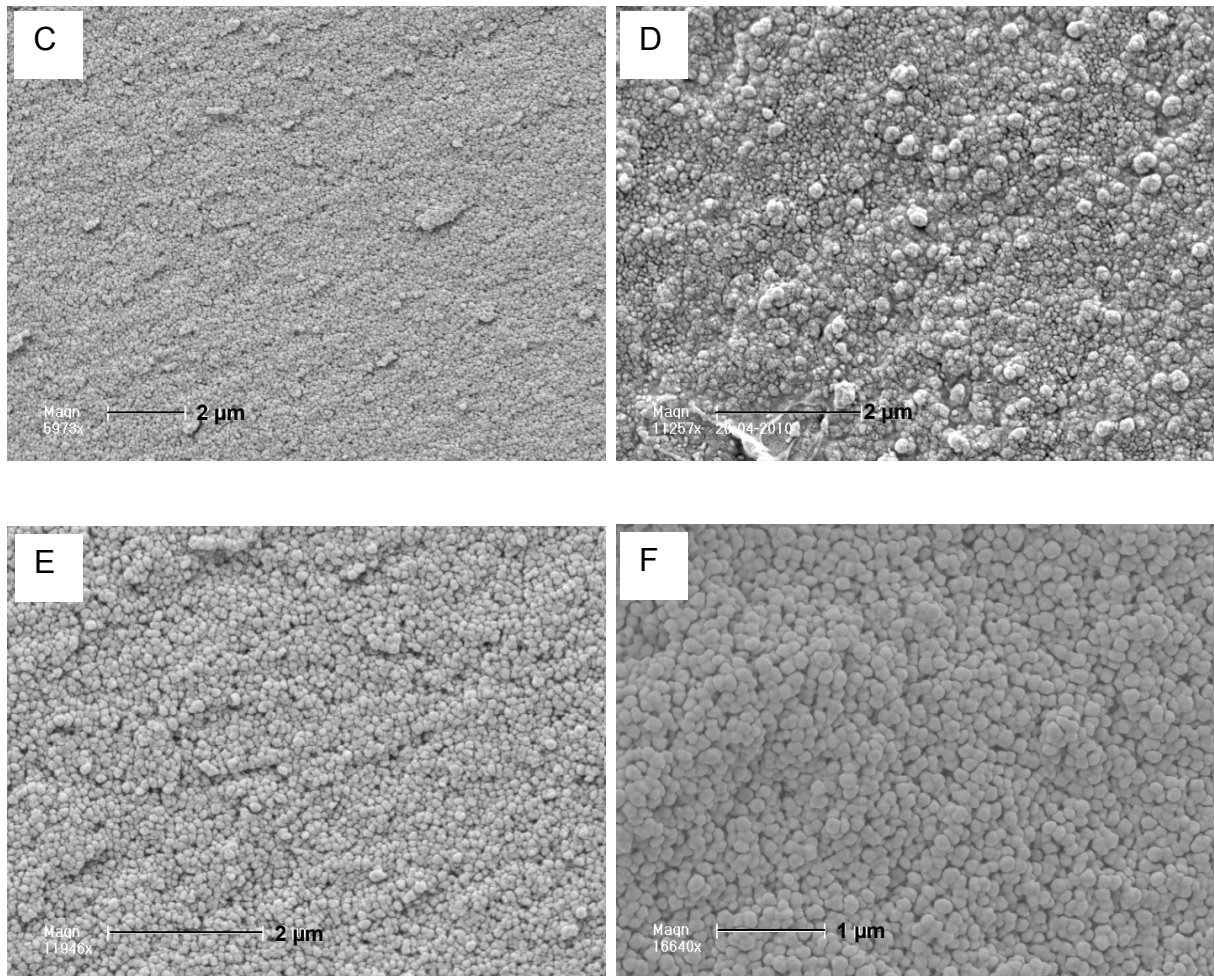


Figure VII-60 : Photos MEB des pastilles de silicalite-1 consolidées avec une solution d'alcoxyde de silicium et calcinées avant croissance secondaire (A et B) et après croissance secondaire (C-F). Les photos (A, C, et E) sont des vues de surface et les photos (B, D et F) correspondent à des coupes transversales.

Afin d'évaluer l'efficacité de cette méthode de croissance à réduire la mésoporosité interparticulaire, des analyses par adsorption d'azote ont été effectuées sur la pastille avant et après croissance secondaire. Les isothermes d'adsorption d'azote et les résultats d'analyse sont représentés sur la Figure VII-61 et dans le Tableau VII-17.

Après croissance secondaire, la pastille calcinée possède le même volume microporeux que la pastille avant croissance secondaire qui est celui d'une silicalite-1 pure et bien cristallisée ($0,15 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, voir Tableau VII-17). Quant à la mésoporosité, l'isotherme d'adsorption d'azote de cette pastille (Figure VII-61 b) montre une diminution importante de la hauteur de l'hystérèse correspondante aux mésopores, démontrant que le volume mésoporeux a notablement diminué de $0,35$ à $0,15 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ après croissance secondaire.

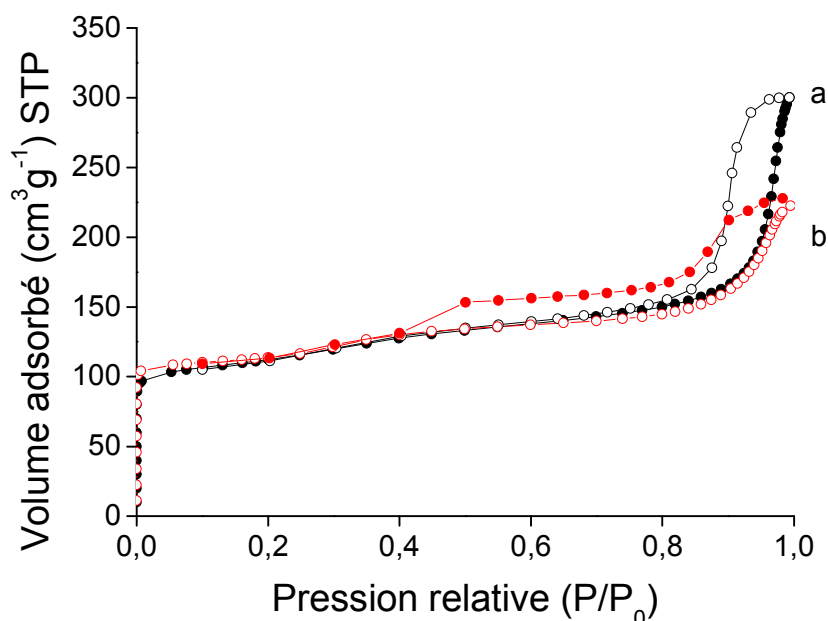


Figure VII-61 : Isothermes d'adsorption des pastilles de silicalite-1 sans liant, consolidées avec une solution d'alcoxyde de silicium et calcinées : a) avant et b) après croissance secondaire.

Tableau VII-17 : Résultats de l'adsorption d'azote sur les pastilles de silicalite-1 sans liant, consolidées avec une solution d'alcoxyde de silicium et calcinées avant et après croissance secondaire.

Echantillon	S_{BET} (m^2g^{-1})	Surface microporeuse (m^2g^{-1})	Surface externe (m^2g^{-1})	Volume microporeux (cm^3g^{-1})	Volume poreux total (cm^3g^{-1})	Volume mésoporeux (cm^3g^{-1})
Pastille avant croissance	425	340	85	0,15	0,50	0,35
Pastille après croissance	380	340	40	0,15	0,30	0,15

Enfin, les pastilles de silicalite-1 avant et après croissance secondaire ont été analysées par porosimétrie au mercure afin de vérifier si les grands mésopores et les macropores ont été également réduits. La comparaison des volumes poreux relatifs à chaque rayon de pores entre les pastilles avant et après croissance secondaire (Figure VII-62) montre que pour les pores dont le rayon est supérieur à $0,01 \mu\text{m}$ le volume poreux relatif est considérablement plus faible pour la pastille après croissance secondaire. Cependant pour les pores dont le rayon est inférieur à $0,01 \mu\text{m}$, le volume poreux relatif est plus élevé après croissance secondaire. De ce fait, le volume poreux cumulé est presque le même pour les deux pastilles (voir Tableau VII-18).

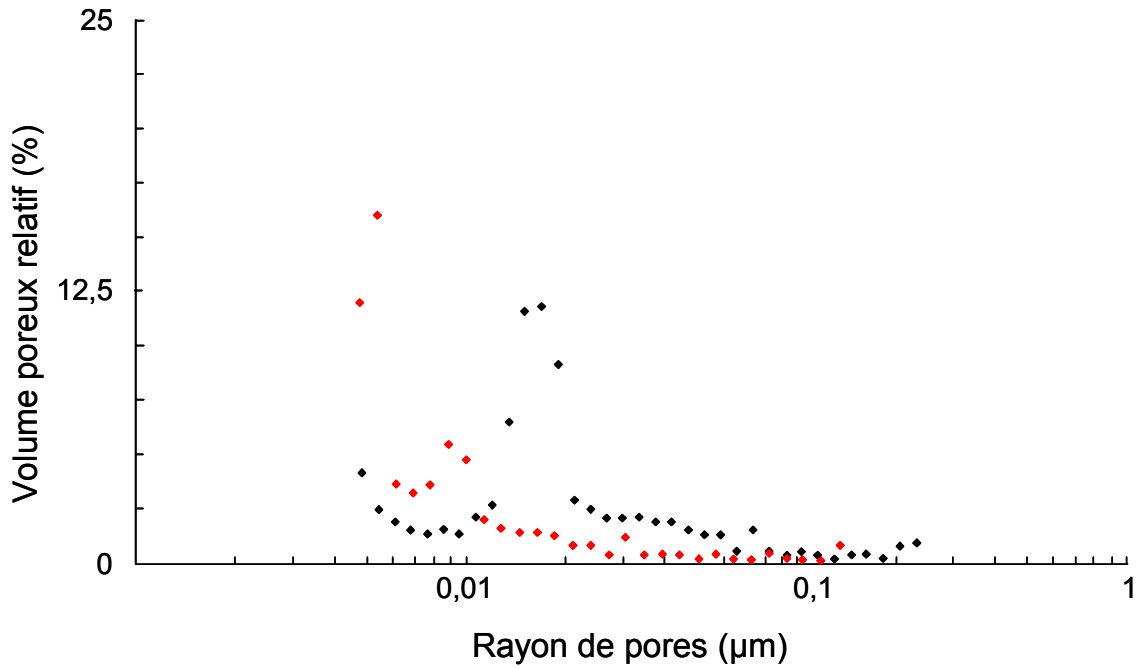


Figure VII-62 : Figure montrant la variation du volume poreux relatif à chaque taille de pores pour la pastille avant (♦) et après (♦) croissance secondaire. Ces résultats sont obtenus à partir des analyses par porosimétrie au mercure.

Ces résultats semblent surprenants, surtout que, selon les analyses par adsorption d'azote, la petite mésoporosité était considérablement réduite, reflétant une bonne diffusion de la solution de croissance secondaire. Là encore, la création de nouveaux pores lors de la prise d'échantillon avant analyse pourrait expliquer un tel résultat.

Tableau VII-18 : Tableau résumant les résultats de la porosimétrie au mercure des pastilles de silicalite-1 sans liant consolidées avec une solution d'alcoxyde de silicium et calcinées avant et après croissance secondaire.

Echantillon	Volume cumulé total (cm ³ g ⁻¹)	Surface spécifique totale (m ² g ⁻¹)
Pastille avant croissance secondaire	0,50	70
Pastille après croissance secondaire	0,50	150

Les résultats de caractérisation de la pastille de silicalite-1 consolidée avec une solution d'alcoxyde de silicium et soumise à une étape de croissance secondaire par traitement hydrothermal dans une solution précurseur de nanocristaux de silicalite-1, montrent que cette méthode est très prometteuse. Elle a permis une réduction considérable de la mésoporosité interparticulaire où seulement un volume mésoporeux de 0,15 cm³g⁻¹ est maintenu. De plus, en termes de diffusion de la solution de croissance secondaire au sein de

la pastille cette méthode semble plus performante que le traitement de croissance secondaire en phase vapeur. Et du point de vue cristallisation, aucune diminution du degré de cristallinité ni de la microporosité n'a été observée. Cette méthode a donc permis la formation de nanocristaux de silicalite-1 bien cristallisés dans les mésopores à la surface et dans le volume de la pastille.

Cependant, l'objectif étant une élimination totale de la porosité interparticulaire, nous présenterons dans le paragraphe suivant les résultats obtenus après un second traitement de croissance secondaire.

VII-7. Evaluation de l'effet d'un second traitement de croissance secondaire sur des pastilles de silicalite-1 sans liant consolidées avec une solution d'alcoxyde de silicium

Etant donné que les résultats de la croissance secondaire sur les pastilles de silicalite-1 consolidées avec une solution d'alcoxyde de silicium sont satisfaisants en termes de non fragilisation, de cristallinité et de réduction partielle de la porosité interparticulaire, nous avons tenté, par analogie avec les pastilles de zéolithes beta, d'éliminer complètement la porosité interparticulaire grâce à un second traitement hydrothermal. A cette fin, une pastille de silicalite-1 issue du premier traitement de croissance secondaire a été soumise à un second traitement tout à fait identique au premier. Elle a donc été (cette fois-ci sans imprégnation préalable avec une solution d'alcoxyde de silicium) placée sur un support en téflon et plongée dans une solution précurseur de nanocristaux de silicalite-1 puis chauffée à 90 °C pendant 20 h. Après le second traitement de croissance secondaire cette pastille a été calcinée à 500 °C pendant 4 h sous flux d'azote puis 4 h sous flux d'air. Elle a ensuite été caractérisée par DRX, MEB et adsorption d'azote pour s'assurer de l'évolution de sa cristallinité et de sa porosité.

Le diffractogramme de rayons X de la pastille de silicalite-1 après le second traitement de croissance secondaire (Figure VII-63 b) est tout à fait identique à celui de la pastille après le premier traitement de croissance (Figure VII-63 a). Cela indique que le second traitement de croissance n'a pas d'effet sur le degré de cristallisation de la pastille et que la solution de croissance secondaire est transformée en nanocristaux de silicalite-1.

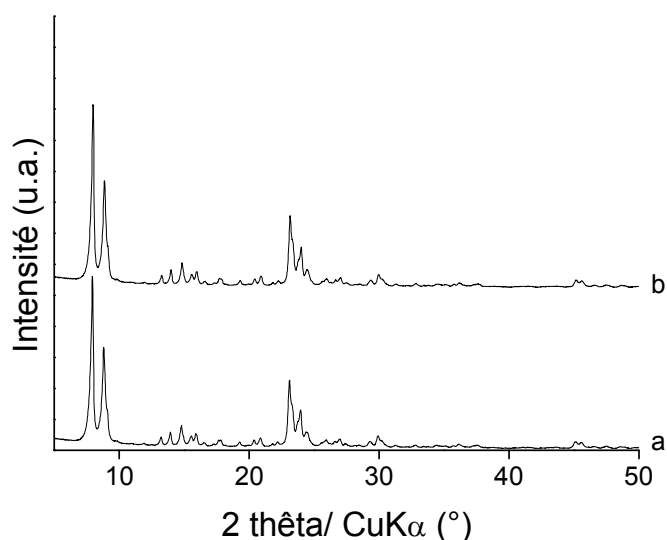


Figure VII-63 : Diffractogrammes de rayons X des pastilles de silicalite-1 consolidées avec une solution d'alcoxyde de silicium a) après le premier traitement de croissance secondaire, b) après le second traitement de croissance secondaire.

Les photos MEB de la pastille après le second traitement de croissance secondaire (Figure VII-64) montrent une élimination presque totale de la porosité interparticulaire. Toutefois, un nombre extrêmement faible de pores reste visible sur les photos B et C.

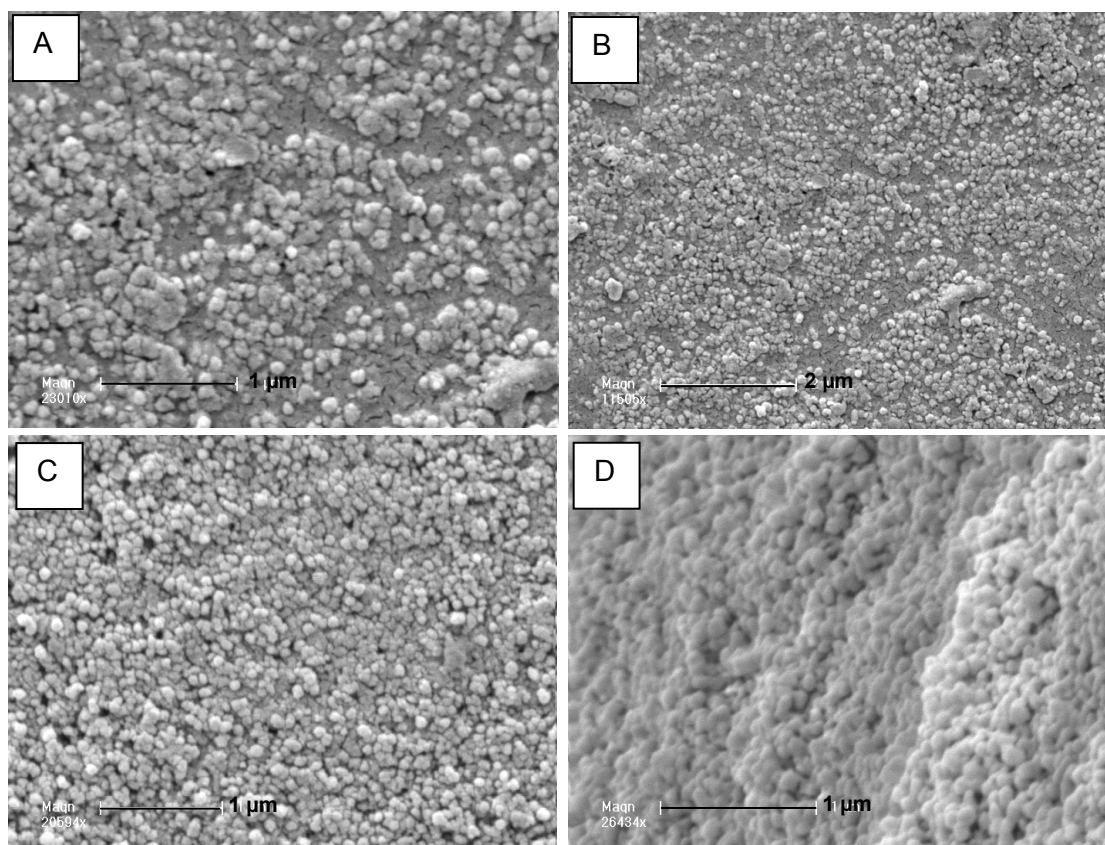


Figure VII-64 : Photos MEB de la pastille de silicalite-1 consolidée avec une solution d'alcoxyde de silicium, après un second traitement de croissance secondaire. Les photos A et B sont des photos de surface et les photos C et D correspondent à des coupes transversales.

Les analyses par adsorption d'azote ont révélé une très faible diminution voire une invariance de la mésoporosité interparticulaire de la pastille après le second traitement de croissance secondaire (voir Figure VII-65 et Tableau VII-19).

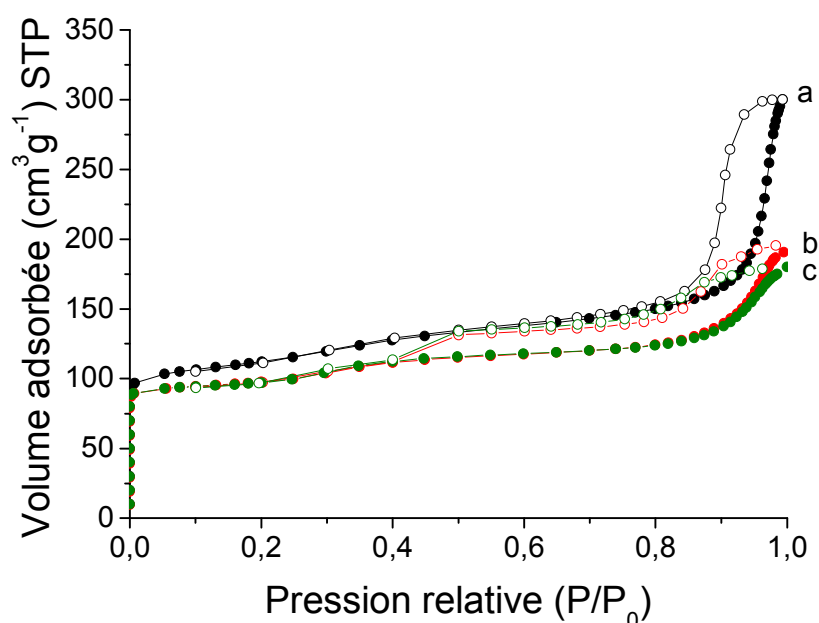


Figure VII-65 : Isothermes d'adsorption d'azote des pastilles de silicalite-1 consolidées avec une solution d'alcoxyde de silicium et calcinées a) avant croissance secondaire, b) après le premier traitement et c) après le deuxième traitement de croissance secondaire.

Tableau VII-19 : Propriétés texturales des pastilles de silicalite-1 consolidées avec une solution d'alcoxyde de silicium avant et après les deux traitements hydrothermaux de croissance secondaire.

Echantillon	S_{BET} (m^2g^{-1})	Surface microporeuse (m^2g^{-1})	Surface externe (m^2g^{-1})	Volume microporeux (cm^3g^{-1})	Volume poreux total (cm^3g^{-1})	Volume mésoporeux (cm^3g^{-1})
Pastille avant croissance	425	340	85	0,15	0,50	0,35
Pastille après 1 ^{ère} croissance	380	340	40	0,15	0,30	0,15
Pastille après 2 ^{ème} croissance	380	340	40	0,15	0,30	0,15

Les résultats d'adsorption d'azote de la pastille après le second traitement hydrothermal sont très surprenants. Ils ne montrent aucune efficacité du second traitement comme si la solution

de croissance secondaire n'ait pas diffusé à l'intérieur des pores persistant au sein de cette pastille après le premier traitement de croissance secondaire. Le traitement de croissance secondaire a été réalisé sur plusieurs pastilles et à chaque fois des résultats similaires ont été observés. On peut se demander alors si la mésoporosité parasite n'est pas une porosité due à la préparation des échantillons pour réaliser les mesures d'adsorption ou si l'accès aux mésopores restant après le premier traitement n'est possible.

Pour conclure, cette méthode de consolidation des pastilles a permis d'obtenir des pastilles de silicalite-1 à porosité interparticulaire réduite (mais pas totalement éliminée) et présentant une bonne résistance mécanique.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions

Partie I

Le contrôle de la taille ainsi que la mise en forme des cristaux zéolithiques sont le plus souvent primordiales pour l'utilisation des zéolithes dans différentes applications.

Pour contrôler la taille des cristaux, la compréhension des mécanismes de formation des zéolithes est très importante. Cependant, le mécanisme de formation des zéolithes diffère d'un système à l'autre et en dépit des études publiées dans ce domaine, le rôle du gel dans la détermination du processus de nucléation des zéolithes n'est pas toujours très bien défini. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons essayé d'évaluer le rôle du gel dans la phase de nucléation. Plus particulièrement, nous avons évalué l'effet de la texture et de la composition chimique des gels précurseurs de la zéolithe A et de la zéolithe L.

A) Nous nous sommes d'abord intéressés à l'étude des différentes étapes précédant la nucléation de la zéolithe A synthétisée à partir d'un gel alumino-silicique riche en hydroxyde de sodium afin de déterminer le lien entre les propriétés physiques et chimiques de ce gel et la nucléation de la zéolithe. Les résultats de cette étude nous ont permis de mettre en évidence le rôle important que joue la composition du gel (plus particulièrement sa concentration en hydroxyde de cation alcalin) sur sa microstructure et par conséquent sur la vitesse de nucléation de la zéolithe. Nous avons remarqué que dans un système riche en cations alcalins de petites particules de gel à structure ouverte (présence de mésopores inter- et intra-particulaires) se forment. Ces pores contiennent essentiellement des hydroxydes de métaux alcalins et espèces alumino-siliciques solubles. Pendant l'induction, un échange entre la solution et les particules du gel se produit, conduisant à une augmentation de la taille et du nombre des mésopores du gel. La présence d'une telle porosité augmente l'interface solide-liquide du système et facilite l'échange des nutriments entre le gel et la solution. Il en résulte des vitesses de nucléation et de formation de la zéolithe plus importantes que dans des systèmes moins riches en métaux alcalins.

B) Une étude similaire a été réalisée sur deux systèmes précurseurs de nanocristaux et de microcristaux de zéolithe L. Le but consistait à déterminer une éventuelle liaison entre les propriétés physico-chimiques du gel et la vitesse de nucléation et par conséquent la taille des cristaux. Nous avons constaté que, selon la nature des réactifs (essentiellement la source de silicium) et la composition du système réactionnel, le degré de polymérisation des particules du gel et le gradient de concentration des nutriments entre la phase solide et la phase liquide du système variaient. Ainsi, le degré de polymérisation des particules du gel du

système précurseur des nanocristaux de zéolithe L était restreint. Il en a résulté une structure ouverte du gel avec une surface spécifique importante facilitant l'échange des nutriments entre le gel et la solution. La composition chimique de ce système n'était pas homogène : la partie solide était riche en silicium alors que la solution était riche en aluminium et potassium. Ce gradient de concentration a également accéléré l'échange solide-liquide. Par conséquent, le nombre de centres de nucléation (où l'équilibre était atteint) était élevé d'où la formation de nanocristaux.

Par ailleurs, dans le système précurseur des microcristaux la polymérisation des espèces alumino-siliciques était très élevée et presque la totalité des réactifs avait participé à la formation du gel. La structure de ce dernier était donc dense et de très faible surface spécifique induisant une faible diffusion des nutriments et limitant ainsi le nombre de nucléis. Dans ces conditions, la croissance cristalline est favorisée par rapport à la nucléation et des microcristaux sont formés préférentiellement.

Il convient donc de noter que le processus de formation des zéolithes durant le traitement hydrothermal dépend fortement de : i) la composition et la texture du gel initial et ii) du degré de polymérisation initiale (à température ambiante) de celui-ci. Il est donc essentiel d'ajuster la composition du gel initial pour contrôler la vitesse de nucléation et les propriétés finales des cristaux.

Partie II

Comme nous l'avons précisé, à côté du contrôle de la taille des cristaux zéolithiques, de nombreuses applications nécessitent leur mise en forme. Cette mise en forme est généralement réalisée en présence d'un liant mais elle induit la création d'une certaine porosité entre les cristaux assemblés et les particules du liant. La présence d'une telle porosité est indésirable dans certains cas, notamment pour les applications souhaitées par notre partenaire industriel. La mise en forme en pastilles de taille centimétrique de zéolithes de type *BEA et MFI et le contrôle de leur porosité interparticulaire étaient donc les autres objectifs de ce travail de thèse.

A cette fin, nous avons conçu une stratégie en deux étapes, comportant un assemblage de nanocristaux de zéolithes préformés en présence d'un liant (zéolithe beta et silicalite-1) ou en son absence (silicalite-1) suivi d'un traitement de croissance secondaire afin d'éliminer de la porosité interparticulaire. Plusieurs traitements de croissance secondaire (hydrothermal en phase vapeur et hydrothermal après consolidation des pastilles) furent évalués selon le type de zéolithe étudié. Une attention particulière a été accordée à l'étude de l'évolution du liant au cours des étapes de préparation des pastilles et à son effet sur les propriétés finales de ces pastilles.

Pour les pastilles de zéolithe beta, deux traitements hydrothermaux secondaires ont permis l'obtention de massifs à « zéro » porosité interparticulaire. L'étude de l'évolution du liant (alumine) au cours de ces traitements a révélé une migration partielle de l'aluminium du liant vers la charpente zéolithique. Les produits finaux étaient donc des pastilles de zéolithe beta moins riches en liant amorphe, sans porosité interparticulaire avec une charpente zéolithique plus riche en aluminium.

D'une façon similaire, dans le cas des pastilles de silicalite-1, l'utilisation du liant alumine et l'application de la méthode utilisée pour la préparation des pastilles de zéolithe beta a conduit à la formation de pastilles de ZSM-5. Par ailleurs, en utilisant la technique RMN MQMAS de l'isotope ^{27}Al , nous avons pu prouver directement l'insertion d'une partie de l'aluminium du liant dans la charpente zéolithique par calcination du composite silicalite-1/liant avant tout traitement de croissance secondaire. Par conséquent, il a fallu, pour les pastilles de silicalite-1, développer d'autres méthodes pour le contrôle de la porosité interparticulaire. Plus particulièrement, nous avons évalué l'efficacité des traitements de croissance secondaire en phase vapeur et après consolidation des pastilles avec une solution d'alcoxyde de silicium. Cette dernière méthode s'est avérée prometteuse et a permis l'élimination d'une grande partie de la porosité interparticulaire sans influencer la cristallinité des pastilles. Elle représente ainsi une méthode originale pour la préparation de pastilles de silicalite-1 avec une porosité interparticulaire considérablement réduite. Cependant, contrairement à ce qui a été observé pour les pastilles de la zéolithe beta, la mésoporosité persistante après le premier traitement de croissance secondaire n'a pas pu être éliminée par des traitements de croissance supplémentaires.

D'autre part, le traitement secondaire en phase vapeur des pastilles de silicalite-1 sans liant était moins efficace en termes de diffusion de la solution de croissance. De même des ambiguïtés sur le degré de cristallisation de cette dernière ont été observées. En effet, les photos MEB ont montré que les cristaux semblaient être entourés d'une gangue.

Perspectives

Partie I

Les études des mécanismes de formation des zéolithes restent toujours d'actualité. Suite aux résultats obtenus pendant cette thèse, d'autres paramètres tels que les différentes sources des réactifs, l'ordre du mélange de ceux-ci, la concentration de chaque élément... pourraient largement affecter le processus de formation des zéolithes et seraient très intéressants à évaluer.

Nous avons également montré que la technique RMN du ^{129}Xe était extrêmement sensible pour détecter la présence de matériaux cristallins aux premiers stades de la cristallisation. Cette technique utilisée in-situ pourrait s'avérer très prometteuse pour localiser les premiers nucléis de cristallisation.

Partie II

La méthode de préparation de massifs zéolithiques développée au sein de ce travail est une méthode simple et efficace permettant l'obtention de massifs zéolithiques qui pourraient être utilisés dans divers domaines de la catalyse, en adsorption ou dans les processus de séparation.

Le contrôle de la porosité interparticulaire par traitement hydrothermal après consolidation des pastilles semble très prometteur pour préparer de pastilles de zéolithe beta sans liant.

L'élimination totale de la porosité interparticulaire des pastilles de silicalite-1 reste à optimiser.

Enfin il nous paraît intéressant de comparer les propriétés catalytiques de la zéolithe beta initiale avec celles de la zéolithe beta aluminée par traitement post-synthèse.

ANNEXES

ANNEXE-1. Caractéristiques et fournisseurs des réactifs utilisés

Tableau A1-1 : Caractéristiques et fournisseurs des réactifs utilisés.

Type de réactif	Nom	Composition en pourcentage massique	Fournisseur
Sources de silicium	Silicate de sodium Na_2SiO_3	Suspension dans l'eau : 14 % NaOH 27 % SiO_2	Fluka
	Ludox HS-30	Suspension dans l'eau : 30 % SiO_2	Sigma-Aldrich
	Aerodisp W 1226	Suspension dans l'eau : 26 % SiO_2	Aldrich
	Ludox HS-40	Suspension dans l'eau : 40 % SiO_2	Sigma-Aldrich
	Tétraéthylorthosilicate TEOS	Pureté = 98 %	Aldrich
Sources d'aluminium	Aluminate de sodium NaAlO_2	53 % Al_2O_3 42 % Na_2O	Riedel-de Haën
	Aluminium (Al en poudre)	Pureté = 99 %	Fluka Chemica
	Hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$	Pureté = 65 %	Fluka Chemica
Structurants et minéralisateurs (OH^-)	Hydroxyde de sodium NaOH	Pureté = 97 %	Aldrich
	Hydroxyde de potassium KOH	Pureté = 85 %	Aldrich
	Hydroxyde de tétraéthylammonium TEAOH	Suspension dans l'eau : 35 % TEAOH	Aldrich
	Hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH)	Suspension dans l'eau : 20 % TPAOH	Sigma-Aldrich
Liant	Hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$	Suspension dans l'eau : 13 mg/L	Sigma
	Alcoxyde de silicium	--	--

Autres	Acide fluorhydrique (HF)	40 %	NormaPur
	Acide borique H_3BO_3	99,8 %	Riedel-de Haën

ANNEXE-2. Distances interréticulaires et intensités relatives en diffraction de rayons X des phases cristallines étudiées au cours de cette thèse

Les tableaux ci-dessous correspondent aux cartes références de l'ICDD (International Centre of Diffraction Data). Dans ces tableaux, la précision concernant les valeurs des distances interréticulaires est de deux chiffres après la virgule pour des distances supérieures à 4,00 Å et de trois chiffres pour des distances inférieures à 4,00 Å. Or les valeurs présentées dans les tableaux sont rapportées sans correction.

Tableau A-2.1. Zéolithe beta (*BEA), référence ICDD : PDF N° 01-074-8795

Pic	h	k	l	d ^{††††††††††} (Å)	2Thêta ^{††††††††††} (°)	I ^{§§§§§§§§§§} (%)
1	1	0	0	12,46400	7,087	22,1
2	1	0	1	11,25710	7,847	100,0
3	1	0	2	9,03360	9,783	13,9
4	1	1	1	8,35420	10,581	0,3
5	1	1	2	7,31450	12,090	0,3
6	1	0	3	7,15650	12,358	5,6
7	0	0	4	6,55580	13,496	2,3
8	1	1	3	6,23200	14,200	0,6
9	2	0	1	6,06310	14,598	4,4
10	1	0	4	5,80210	15,258	0,3
11	2	0	2	5,62860	15,732	0,9
12	2	1	1	5,45230	16,244	0,1
13	1	1	4	5,26010	16,842	0,1
14	2	1	2	5,12980	17,273	0,1
15	1	0	5	4,83410	18,338	3,2
16	2	1	3	4,69980	18,867	0,3
17	2	0	4	4,51680	19,639	0,9
18	2	2	0	4,40670	20,134	0,1
19	2	2	1	4,34580	20,419	0,5
20	2	1	4	4,24660	20,902	1,0
21	2	2	2	4,17710	21,253	1,4
22	3	0	0	4,15470	21,369	2,2
23	1	0	6	4,12430	21,529	0,9
24	2	0	5	4,01270	22,135	4,8
25	3	0	2	3,96060	22,430	15,9
26	3	1	1	3,89770	22,797	3,3
27	2	1	5	3,81970	23,269	0,5
28	3	1	2	3,77460	23,551	0,6
29	2	2	4	3,65720	24,318	0,1
30	3	1	3	3,59310	24,759	1,7
31	3	0	4	3,50930	25,360	1,6
32	1	1	7	3,43930	25,885	1,0
33	3	2	1	3,42720	25,978	0,9

†††††††††† Distance interréticulaire.

†††††††††† Angle de diffraction.

§§§§§§§§§§ Intensité des pics.

34	2	2	5	3,37380	26,396	0,3
35	3	2	2	3,34270	26,646	0,1
36	0	0	8	3,27790	27,183	2,0
37	3	2	3	3,21070	27,763	1,3
38	1	0	8	3,17010	28,126	0,2
39	3	1	5	3,15090	28,301	0,1
40	4	0	0	3,11600	28,625	0,8
41	4	0	1	3,09420	28,831	2,0
42	3	2	4	3,05780	29,182	0,4
43	4	0	2	3,03160	29,439	0,1
44	3	0	6	3,01120	29,643	1,6
45	4	1	1	3,00310	29,725	1,1
46	3	3	0	2,93780	30,402	0,3
47	3	1	6	2,92700	30,517	0,3
48	2	0	8	2,90110	30,796	0,8
49	3	2	5	2,88630	30,958	1,6
50	2	2	7	2,85420	31,315	0,2
51	1	0	9	2,83720	31,507	0,6
52	2	1	8	2,82550	31,641	0,4
53	4	2	0	2,78700	32,090	0,1
54	4	2	1	2,77140	32,275	0,1
55	1	1	9	2,76640	32,335	0,1
56	4	1	4	2,74520	32,592	0,4
57	4	2	2	2,72610	32,827	0,2
58	3	1	7	2,71540	32,960	0,9
59	4	0	5	2,68090	33,396	1,1
60	4	2	3	2,65530	33,728	0,1
61	2	0	9	2,63940	33,937	0,5
62	2	2	8	2,63010	34,061	0,3
63	4	1	5	2,61900	34,210	0,1
64	2	1	9	2,58220	34,712	0,1
65	3	0	8	2,57340	34,835	0,2
66	3	3	5	2,56490	34,954	0,4
67	3	2	7	2,54050	35,301	0,1
68	3	1	8	2,52020	35,595	0,2
69	1	1	10	2,51340	35,694	0,1
70	5	0	0	2,49280	35,999	0,3
71	5	0	1	2,48160	36,167	0,7
72	4	2	5	2,46110	36,479	0,1
73	5	0	2	2,44890	36,667	0,2
74	5	1	0	2,44440	36,737	0,1
75	2	2	9	2,43380	36,903	0,1
76	4	0	7	2,39720	37,487	1,0
77	3	2	8	2,37860	37,791	0,1
78	2	1	10	2,37280	37,887	0,1
79	5	1	3	2,35410	38,200	0,1
80	4	2	6	2,34990	38,271	0,1
81	3	1	9	2,34300	38,388	0,2
82	5	0	4	2,33000	38,610	0,1
83	3	3	7	2,31170	38,928	0,1
84	5	2	1	2,30550	39,037	0,1
85	1	1	11	2,30120	39,113	0,1
86	5	1	4	2,29040	39,305	0,1
87	5	2	2	2,27930	39,505	0,1
88	4	0	8	2,25840	39,886	0,3
89	2	2	10	2,25350	39,976	0,3
90	5	2	3	2,23740	40,276	0,2
91	3	2	9	2,22660	40,480	0,2
92	4	1	8	2,22220	40,564	0,2
93	4	4	1	2,19190	41,150	0,1
94	3	1	10	2,18250	41,335	0,4

95	5	0	6	2,16530	41,679	0,1
96	1	0	12	2,15240	41,940	0,1
97	5	3	1	2,12820	42,440	0,5
98	4	2	8	2,12100	42,591	0,3
99	5	2	5	2,11750	42,665	0,1
100	5	3	2	2,10970	42,830	0,1
101	4	1	9	2,09780	43,085	0,1
102	3	2	10	2,08920	43,272	0,3
103	6	0	0	2,07730	43,532	1,6
104	3	3	9	2,06880	43,720	0,9
105	3	1	11	2,04280	44,306	0,4
106	2	1	12	2,03450	44,496	0,2
107	6	1	2	2,02450	44,728	0,1
108	4	2	9	2,01400	44,974	0,1
109	4	0	10	2,00640	45,154	0,1
110	6	1	3	1,99500	45,426	0,1
111	1	0	13	1,99120	45,518	0,1
112	5	0	8	1,98420	45,687	0,1
113	6	0	4	1,97950	45,802	0,1
114	4	4	6	1,96900	46,060	0,2
115	3	2	11	1,96250	46,221	0,8
116	3	3	10	1,95580	46,389	0,4
117	5	4	1	1,94120	46,759	0,1
118	3	0	12	1,93400	46,943	0,1
119	5	4	2	1,92540	47,165	0,1
120	5	3	6	1,91910	47,330	0,2
121	4	2	10	1,90860	47,606	0,1
122	5	0	9	1,89420	47,991	0,7
123	6	2	4	1,89070	48,085	0,5
124	6	0	6	1,87620	48,481	0,1
125	5	1	9	1,87270	48,577	0,1
126	5	4	4	1,86600	48,763	0,1
127	5	3	7	1,85660	49,026	0,2
128	1	0	14	1,85230	49,147	0,1
129	3	2	12	1,84480	49,360	0,1
130	6	3	2	1,83960	49,509	0,3
131	2	2	13	1,83410	49,668	0,2
132	5	4	5	1,82490	49,935	0,1
133	4	2	11	1,81230	50,306	0,1
134	5	0	10	1,80670	50,473	0,3
135	3	1	13	1,79380	50,862	0,1
136	5	1	10	1,78760	51,051	0,1
137	7	0	1	1,77650	51,393	0,2
138	4	1	12	1,77100	51,564	0,1
139	7	0	2	1,76440	51,772	0,1
140	5	5	1	1,75870	51,952	0,1
141	3	3	12	1,75340	52,121	0,1

Tableau A-2.2. ZSM-5 (MFI), référence ICDD : 00-045-0120

Pic	h	k	l	d (Å)	2Thêta (°)	I (%)
1	1	0	1	11,14840	7,924	100,0
2	2	0	0	10,04000	8,800	54,7
3	1	1	1	9,72900	9,082	15,0
4	2	1	0	8,96610	9,857	5,0
5	2	0	1	8,03570	11,002	1,6
6	1	2	1	7,42860	11,904	2,1
7	0	0	2	6,70200	13,200	5,6
8	1	0	2	6,35720	13,919	7,0

9	2	2	1	6,25470	14,148	1,8
10	3	0	1	5,98820	14,782	14,0
11	1	3	1	5,70580	15,518	4,5
12	2	0	2	5,57420	15,886	7,3
13	1	2	2	5,35910	16,528	0,9
14	3	2	1	5,13240	17,264	0,6
15	4	0	0	5,02000	17,653	3,9
16	0	4	0	4,98120	17,792	3,1
17	2	2	2	4,86450	18,222	0,3
18	3	0	2	4,73600	18,721	0,2
19	4	0	1	4,70110	18,861	0,2
20	3	1	2	4,60760	19,248	1,1
21	1	4	1	4,54790	19,503	0,6
22	3	3	1	4,44740	19,948	0,6
23	0	1	3	4,35970	20,354	2,8
24	4	2	1	4,25150	20,877	4,6
25	2	0	3	4,08200	21,755	1,0
26	4	3	0	4,00480	22,179	3,6
27	5	0	1	3,84700	23,101	33,6
28	0	5	1	3,81980	23,268	31,8
29	1	5	1	3,75250	23,691	13,6
30	3	0	3	3,71610	23,927	19,0
31	1	3	3	3,64560	24,397	14,9
32	5	2	1	3,58880	24,789	1,3
33	3	2	3	3,48180	25,563	1,2
34	4	3	2	3,43780	25,896	4,4
35	5	1	2	3,39450	26,232	1,1
36	1	5	2	3,37650	26,375	1,0
37	4	0	3	3,33750	26,689	2,8
38	1	0	4	3,30530	26,953	4,7
39	2	5	2	3,24180	27,492	2,1
40	6	1	1	3,20470	27,816	0,5
41	2	0	4	3,17860	28,049	1,2
42	1	2	4	3,13710	28,428	0,8
43	3	5	2	3,04920	29,266	5,0
44	5	0	3	2,98680	29,891	4,3
45	0	5	3	2,97400	30,023	4,6
46	1	5	3	2,94190	30,358	2,6
47	5	2	3	2,86100	31,238	0,8
48	4	5	2	2,82940	31,596	0,2
49	7	0	1	2,80510	31,877	0,2
50	0	7	1	2,78430	32,122	0,6
51	6	3	2	2,72960	32,783	1,8
52	6	0	3	2,67860	33,426	0,6
53	1	0	5	2,65720	33,703	0,3
54	7	0	2	2,63720	33,966	0,3
55	5	5	2	2,60610	34,384	2,3
56	7	3	1	2,58400	34,687	1,1
57	4	3	4	2,57000	34,882	1,2
58	6	5	0	2,56280	34,984	1,1
59	1	5	4	2,54410	35,249	0,7
60	8	0	0	2,51000	35,744	1,5
61	3	0	5	2,48860	36,062	2,2
62	7	3	2	2,45100	36,635	0,4
63	8	2	0	2,43390	36,901	0,6
64	7	0	3	2,41390	37,218	1,4
65	3	5	4	2,39490	37,524	2,0
66	0	6	4	2,35880	38,121	0,3
67	8	0	2	2,35060	38,259	0,4
68	4	7	2	2,32260	38,738	0,5
69	3	8	1	2,29960	39,142	0,4

70	2	8	2	2,27400	39,601	0,2
71	0	0	6	2,23400	40,340	0,3
72	1	0	6	2,22030	40,600	0,3
73	1	5	5	2,21080	40,782	0,2
74	4	8	1	2,20080	40,976	0,6
75	1	9	1	2,17150	41,554	0,3
76	1	2	6	2,16710	41,642	0,3
77	4	4	5	2,13620	42,273	0,2
78	8	4	2	2,12580	42,490	0,3
79	2	7	4	2,12050	42,601	0,2
80	3	1	6	2,10720	42,884	0,5
81	6	0	5	2,09230	43,204	0,4
82	8	3	3	2,07840	43,508	0,5
83	7	3	4	2,07060	43,680	0,5
84	7	5	3	2,06460	43,814	0,5
85	5	4	5	2,03510	44,482	0,2
86	4	1	6	2,03040	44,591	0,3
87	8	0	4	2,00890	45,094	3,8
88	8	6	0	2,00240	45,249	2,9
89	0	10	0	1,99250	45,486	4,3
90	10	2	0	1,96840	46,075	0,4
91	2	8	4	1,96050	46,271	0,7
92	4	3	6	1,95100	46,510	1,3
93	9	3	3	1,91160	47,527	1,4
94	3	10	1	1,89060	48,088	0,2
95	3	5	6	1,87100	48,624	1,6
96	9	4	3	1,85290	49,130	0,2
97	9	1	4	1,84910	49,238	0,2
98	3	0	7	1,84100	49,469	0,5
99	4	10	1	1,83450	49,656	0,4
100	8	0	5	1,83220	49,723	0,5
101	9	2	4	1,82570	49,912	0,6
102	6	7	4	1,82040	50,067	0,4
103	4	5	6	1,81660	50,179	0,4
104	2	3	7	1,80980	50,381	0,4
105	0	11	1	1,79500	50,826	0,2
106	4	0	7	1,78910	51,005	0,2
107	9	5	3	1,78470	51,140	0,1
108	10	5	1	1,77740	51,365	0,4
109	5	10	1	1,76930	51,618	0,8
110	4	2	7	1,76100	51,879	0,8
111	3	10	3	1,75600	52,038	1,0
112	1	7	6	1,75070	52,207	0,5
113	11	3	1	1,74520	52,384	0,4
114	9	7	1	1,74110	52,517	0,3
115	7	8	3	1,73340	52,768	0,3
116	3	4	7	1,72680	52,986	0,2
117	4	8	5	1,71490	53,382	0,6
118	2	5	7	1,70100	53,854	0,3
119	10	2	4	1,69730	53,980	0,2
120	11	0	3	1,68990	54,236	0,2
121	9	5	4	1,68330	54,466	0,2
122	0	0	8	1,67550	54,741	0,6
123	8	0	6	1,66880	54,979	1,3
124	8	5	5	1,66470	55,126	1,3
125	5	8	5	1,66120	55,252	1,3
126	1	8	6	1,65740	55,390	1,5
127	11	5	1	1,64700	55,770	0,4
128	7	8	4	1,64000	56,029	0,5
129	12	0	2	1,62350	56,650	0,6
130	8	3	6	1,61840	56,844	0,5

131	0	12	2	1,61170	57,102	0,5
132	1	12	2	1,60650	57,304	0,5
133	11	0	4	1,60300	57,441	0,3
134	1	10	5	1,59410	57,792	0,1
135	0	7	7	1,58880	58,003	0,2
136	1	7	7	1,58380	58,203	0,2
137	9	0	6	1,57860	58,414	0,3

Tableau A-2.3. Zéolithe A (LTA), référence ICDD : PDF N° 01-087-1189

Pic	h	k	l	d (Å)	2Thêta (°)	I (%)
1	2	0	0	12,27800	7,194	62,3
2	2	2	0	8,68190	10,181	100,0
3	2	2	2	7,08870	12,477	14,4
4	4	0	0	6,13900	14,417	0,1
5	4	2	0	5,49090	16,129	19,7
6	4	2	2	5,01250	17,680	1,1
7	4	4	0	4,34090	20,443	2,3
8	5	3	1	4,15070	21,390	1,8
9	6	0	0	4,09270	21,697	17,7
10	6	2	0	3,88260	22,887	1,3
11	6	2	2	3,70200	24,019	25,9
12	4	4	4	3,54440	25,104	0,1
13	6	4	0	3,40530	26,148	6,6
14	6	4	2	3,28140	27,153	22,7
15	7	3	1	3,19690	27,885	0,1
16	8	0	0	3,06950	29,068	0,3
17	8	2	0	2,97780	29,984	25,3
18	8	2	2	2,89400	30,873	5,5
19	7	5	1	2,83550	31,526	0,1
20	6	6	2	2,81680	31,741	0,2
21	8	4	0	2,74540	32,589	5,9
22	7	5	3	2,69540	33,211	0,6
23	8	4	2	2,67930	33,417	3,7
24	6	6	4	2,61770	34,227	13,3
25	8	4	4	2,50620	35,800	2,6
26	10	0	0	2,45560	36,564	2,3
27	8	6	2	2,40790	37,314	0,1
28	9	5	1	2,37390	37,869	0,3
29	10	2	2	2,36290	38,052	1,2
30	9	5	3	2,28990	39,314	0,2
31	10	4	0	2,28000	39,492	1,0
32	10	4	2	2,24160	40,197	0,8
33	8	8	0	2,17050	41,574	2,9
34	11	3	1	2,14550	42,081	0,3
35	10	4	4	2,13730	42,251	2,2
36	10	6	0	2,10570	42,916	1,8
37	9	7	3	2,08280	43,411	0,6
38	10	6	2	2,07540	43,574	1,4
39	12	0	0	2,04630	44,226	4,9
40	11	5	1	2,02530	44,709	0,3
41	12	2	0	2,01850	44,868	0,4
42	10	6	4	1,99180	45,503	0,4
43	11	5	3	1,97240	45,976	0,1
44	12	4	0	1,94130	46,756	0,2
45	8	8	6	1,91750	47,372	3,3
46	10	8	2	1,89450	47,983	1,5
47	11	7	1	1,87780	48,437	0,1
48	10	6	6	1,87240	48,585	0,1

49	12	4	4	1,85100	49,184	0,3
50	13	3	1	1,83540	49,630	0,2
51	12	6	0	1,83030	49,778	1,5
52	12	6	2	1,81030	50,366	0,1
53	12	6	4	1,75400	52,102	1,1
54	10	10	0	1,73640	52,670	7,1
55	11	9	1	1,72350	53,095	0,3
56	14	2	2	1,71930	53,235	1,2
57	12	8	0	1,70260	53,799	0,1
58	14	4	0	1,68650	54,355	3,9
59	12	6	6	1,67080	54,908	0,7
60	12	8	4	1,64070	56,003	0,2
61	10	8	8	1,62630	56,543	1,7
62	14	6	0	1,61220	57,083	0,3
63	14	6	2	1,59850	57,618	4,2
64	12	10	0	1,57200	58,683	1,5
65	12	10	2	1,55930	59,208	0,6
66	13	9	1	1,55000	59,599	0,1
67	16	0	0	1,53480	60,250	0,3
68	13	9	3	1,52580	60,643	0,5
69	14	8	0	1,52290	60,770	1,3
70	16	2	2	1,51130	61,287	1,2
71	14	6	6	1,50000	61,799	0,4
72	16	4	0	1,48890	62,311	0,1
73	15	7	1	1,48080	62,690	0,2
74	16	4	2	1,47810	62,818	0,7
75	12	10	6	1,46750	63,324	0,6
76	15	7	3	1,45970	63,702	0,1
77	16	4	4	1,44700	64,328	0,6
78	16	6	0	1,43700	64,830	0,4
79	14	10	0	1,42730	65,325	2,4
80	10	10	10	1,41770	65,823	1,2
81	12	12	4	1,40840	66,314	0,3
82	16	6	4	1,39920	66,807	2,3
83	14	10	4	1,39020	67,297	0,1
84	15	9	3	1,38360	67,661	0,1
85	16	8	0	1,37270	68,272	0,2
86	18	0	0	1,36420	68,756	1,4
87	16	6	6	1,35590	69,237	4,4
88	18	2	2	1,34770	69,719	0,2
89	16	8	4	1,33960	70,202	0,4
90	18	4	0	1,33170	70,681	0,3
91	12	10	10	1,32400	71,154	1,4
92	15	11	1	1,31820	71,515	0,2
93	12	12	8	1,30880	72,109	0,1
94	18	4	4	1,30150	72,578	0,9
95	18	6	0	1,29420	73,053	3,0
96	18	6	2	1,28710	73,522	0,3
97	13	11	9	1,27490	74,343	0,1
98	16	10	4	1,27320	74,459	0,2
99	18	6	4	1,26640	74,928	0,2
100	17	9	3	1,26140	75,276	0,1
101	16	8	8	1,25310	75,862	0,6
102	12	12	10	1,24660	76,329	0,8
103	16	10	6	1,24030	76,787	0,2
104	18	6	6	1,23400	77,251	0,8
105	20	0	0	1,22780	77,715	0,7
106	16	12	2	1,22170	78,176	1,3
107	20	2	2	1,21570	78,636	0,2
108	20	4	0	1,20400	79,551	0,3
109	19	7	3	1,19960	79,902	0,1

110	20	4	2	1,19820	80,014	0,2
111	18	10	0	1,19250	80,474	0,3
112	14	14	6	1,18700	80,925	0,4
113	20	4	4	1,18140	81,389	0,1
114	16	12	6	1,17600	81,842	0,6
115	20	6	2	1,17070	82,292	0,6
116	19	9	1	1,16670	82,636	0,3
117	18	8	8	1,15500	83,661	0,7
118	14	14	8	1,14990	84,116	0,5
119	17	11	7	1,14620	84,450	0,3
120	18	10	6	1,14490	84,569	0,5
121	20	8	0	1,14000	85,017	0,1
122	21	5	1	1,13630	85,360	0,1
123	20	8	2	1,13510	85,472	0,1
124	20	6	6	1,13030	85,922	0,1
125	15	13	9	1,12670	86,263	0,1
126	22	0	0	1,11620	87,278	0,5

Tableau A-2.4. Zéolithe L (LTL), référence ICDD : PDF N° 04-011-6345

Pic	h	k	l	d (Å)	2Thêta (°)	I (%)
1	1	0	0	15,93490	5,542	100,0
2	1	1	0	9,20000	9,606	1,0
3	2	0	0	7,96740	11,096	1,5
4	0	0	1	7,52000	11,759	18,5
5	1	0	1	6,80070	13,007	1,1
6	2	1	0	6,02280	14,696	12,5
7	1	1	1	5,82240	15,205	7,3
8	2	0	1	5,46880	16,194	0,2
9	3	0	0	5,31160	16,677	0,5
10	2	1	1	4,70100	18,862	0,6
11	2	2	0	4,60000	19,280	11,3
12	3	1	0	4,41950	20,075	2,5
13	3	0	1	4,33850	20,454	7,5
14	4	0	0	3,98370	22,298	0,9
15	2	2	1	3,92410	22,641	14,5
16	3	1	1	3,81020	23,328	0,3
17	0	0	2	3,76000	23,643	0,1
18	1	0	2	3,65950	24,303	10,0
19	4	0	1	3,52030	25,279	0,4
20	4	1	0	3,48050	25,573	9,6
21	2	0	2	3,40040	26,186	0,8
22	3	2	1	3,28780	27,100	7,4
23	2	1	2	3,18700	27,974	15,0
24	4	1	1	3,15620	28,252	2,2
25	3	3	0	3,06890	29,074	10,2
26	4	2	0	3,01140	29,641	3,2
27	5	0	1	2,93430	30,439	0,8
28	2	2	2	2,91120	30,686	14,6
29	3	1	2	2,86380	31,207	1,5
30	3	3	1	2,83960	31,480	1,1
31	4	2	1	2,79560	31,988	1,8
32	4	0	2	2,73440	32,724	0,1
33	5	1	1	2,67480	33,475	1,6
34	6	0	0	2,65580	33,721	6,4
35	3	2	2	2,62110	34,181	4,8
36	5	2	0	2,55160	35,142	1,9
37	0	0	3	2,50420	35,830	2,8
38	1	0	3	2,47390	36,284	2,7

39	5	0	2	2,43000	36,963	3,1
40	1	1	3	2,41630	37,180	1,3
41	3	3	2	2,37650	37,826	0,2
42	4	2	2	2,35050	38,261	0,3
43	2	1	3	2,31230	38,918	0,2
44	4	4	0	2,30000	39,135	2,3
45	5	1	2	2,27730	39,541	0,8
46	3	0	3	2,26690	39,730	0,4
47	6	2	0	2,20980	40,801	0,4
48	2	2	3	2,19940	41,003	4,7
49	5	3	1	2,17880	41,408	0,3
50	6	0	2	2,16920	41,600	0,2
51	4	3	2	2,14940	42,001	0,1
52	4	0	3	2,12160	42,578	0,5
53	5	2	2	2,11060	42,811	0,1
54	3	2	3	2,06740	43,751	0,2
55	6	1	2	2,04090	44,349	0,5
56	4	1	3	2,03340	44,522	0,8
57	6	3	0	2,00760	45,125	0,4
58	8	0	0	1,99190	45,501	0,4
59	5	0	3	1,96910	46,058	0,7
60	4	4	2	1,96200	46,234	0,4
61	5	3	2	1,94730	46,603	0,9
62	3	3	3	1,94080	46,769	0,7
63	4	2	3	1,92550	47,163	0,3
64	6	2	2	1,90510	47,699	0,4
65	5	1	3	1,88570	48,221	0,8
66	0	0	4	1,88000	48,376	4,4
67	8	1	0	1,86700	48,735	0,2
68	7	1	2	1,84000	49,498	1,2
69	2	0	4	1,82980	49,792	0,2
70	6	0	3	1,82290	49,994	1,9
71	4	3	3	1,81110	50,342	0,3
72	5	2	3	1,78820	51,033	1,9
73	6	3	2	1,77100	51,564	0,1
74	8	0	2	1,76010	51,908	0,3
75	6	1	3	1,74480	52,397	0,3
76	8	2	0	1,73860	52,598	0,3
77	3	1	4	1,72880	52,920	1,8
78	9	0	1	1,72340	53,098	1,1
79	4	0	4	1,70020	53,881	0,1
80	4	4	3	1,69400	54,094	1,6
81	7	0	3	1,68520	54,400	1,4
82	8	1	2	1,67040	54,922	0,7
83	5	5	2	1,65270	55,561	0,3
84	6	4	2	1,64390	55,884	0,2
85	9	1	1	1,63070	56,377	0,6
86	5	0	4	1,61930	56,810	1,3
87	7	4	1	1,61450	56,994	0,9
88	3	3	4	1,60180	57,488	0,5
89	4	2	4	1,59350	57,816	0,1
90	5	4	3	1,58240	58,260	1,0
91	8	2	2	1,57810	58,434	3,3
92	9	2	0	1,57010	58,761	0,4
93	6	3	3	1,56700	58,888	0,4
94	8	0	3	1,55950	59,200	0,4
95	6	0	4	1,53330	60,315	3,4
96	7	5	0	1,52660	60,608	2,0
97	5	2	4	1,51360	61,184	0,8
98	0	0	5	1,50240	61,689	0,1
99	8	1	3	1,49630	61,969	0,3

100	6	1	4	1,48700	62,399	0,6
101	5	5	3	1,48280	62,596	0,6
102	2	0	5	1,47790	62,827	0,2
103	6	4	3	1,47690	62,875	0,2
104	9	3	0	1,47320	63,051	0,2
105	7	3	3	1,45920	63,726	0,1
106	4	4	4	1,45560	63,903	0,1
107	5	3	4	1,44890	64,233	0,4
108	9	0	3	1,44570	64,393	0,9
109	2	2	5	1,42950	65,212	0,9
110	3	1	5	1,42250	65,573	0,4
111	6	6	2	1,41980	65,714	0,3
112	7	5	2	1,41420	66,007	0,1
113	4	0	5	1,40580	66,452	0,1
114	7	1	4	1,40380	66,559	0,1
115	8	4	2	1,39780	66,882	0,1
116	9	1	3	1,39000	67,307	1,1
117	11	1	0	1,38170	67,766	0,4
118	4	1	5	1,38040	67,839	0,3
119	6	3	4	1,37170	68,328	0,4
120	8	0	4	1,36720	68,584	0,3
121	8	3	3	1,35900	69,057	0,2
122	11	0	2	1,35180	69,477	0,7
123	10	0	3	1,34480	69,891	0,2
124	10	2	2	1,33740	70,335	0,1
125	5	1	5	1,33140	70,699	0,6
126	12	0	0	1,32790	70,914	1,8
127	8	1	4	1,32350	71,185	1,0
128	5	5	4	1,31500	71,716	0,8
129	6	4	4	1,31050	72,001	0,5

Tableau A-2.5. Boehmite (AlOOH), référence ICDD : PDF N° 01-074-2900

Pic	h	k	l	d (Å)	2Thêta (°)	I (%)
1	0	2	0	6,11280	14,479	100,0
2	0	2	1	3,16160	28,203	37,0
3	0	4	0	3,05640	29,195	0,2
4	1	1	0	2,79230	32,027	0,1
5	1	3	0	2,34540	38,347	29,6
6	1	1	1	2,22750	40,463	0,1
7	0	6	0	2,03760	44,425	0,3
8	1	3	1	1,98010	45,787	3,1
9	1	5	0	1,86070	48,911	21,2
10	0	0	2	1,84700	49,298	14,0
11	0	6	1	1,78420	51,155	0,1
12	0	2	2	1,76810	51,655	3,7
13	1	5	1	1,66180	55,231	8,3
14	0	4	2	1,58080	58,325	0,1
15	1	1	2	1,54050	60,004	0,1
16	0	8	0	1,52820	60,538	3,4
17	1	7	0	1,49170	62,181	0,1
18	1	3	2	1,45110	64,124	8,3
19	2	0	0	1,43400	64,982	4,3
20	0	8	1	1,41210	66,118	0,3
21	2	2	0	1,39620	66,969	1,3
22	1	7	1	1,38320	67,683	4,3
23	0	6	2	1,36850	68,510	0,3
24	1	5	2	1,31090	71,975	8,2
25	2	2	1	1,30600	72,288	3,2
26	1	9	0	1,22770	77,722	0,1

27	2	4	1	1,22480	77,941	0,2
28	0	10	0	1,22260	78,108	0,5
29	0	2	3	1,20710	79,307	0,9
30	0	8	2	1,17740	81,724	1,9
31	2	6	0	1,17270	82,122	0,2
32	1	7	2	1,16060	83,167	2,2
33	0	4	3	1,14220	84,815	0,1
34	2	0	2	1,13270	85,696	2,7
35	1	1	3	1,12670	86,263	0,2
36	2	6	1	1,11780	87,121	0,1
37	2	2	2	1,11380	87,513	0,9
38	1	3	3	1,09020	89,913	0,2
39	2	4	2	1,06210	92,981	0,1
40	0	6	3	1,05390	93,925	0,1
41	2	8	0	1,04570	94,891	1,1
42	1	11	0	1,03630	96,030	0,2
43	1	5	3	1,02690	97,202	0,8
44	1	9	2	1,02240	97,776	0,1
45	0	10	2	1,01950	98,150	0,4
46	2	8	1	1,00620	99,913	0,1
47	1	11	1	0,99780	101,067	0,1
48	2	6	2	0,99000	102,170	0,2
49	0	12	1	0,98210	103,319	0,3
50	0	8	3	0,95880	106,912	0,1
51	3	1	0	0,95310	107,842	0,1
52	1	7	3	0,94960	108,423	0,8
53	3	3	0	0,93080	111,699	0,7
54	0	0	4	0,92350	113,046	1,2
55	0	2	4	0,91320	115,027	0,2
56	2	8	2	0,91000	115,662	1,4
57	1	11	2	0,90380	116,923	0,3
58	3	3	1	0,90220	117,255	1,6
59	2	4	3	0,89360	119,088	0,5
60	3	5	0	0,89040	119,792	0,8
61	0	4	4	0,88400	121,239	0,1
62	1	1	4	0,87680	122,932	0,1
63	0	14	0	0,87330	123,783	0,1
64	1	13	1	0,86860	124,955	0,7
65	0	10	3	0,86760	125,209	0,8
66	3	5	1	0,86560	125,722	0,8
67	1	3	4	0,85930	127,385	0,9
68	2	6	3	0,84920	130,212	0,1
69	3	1	2	0,84700	130,858	0,1
70	0	6	4	0,84120	132,615	0,1
71	3	7	0	0,83860	133,431	0,1
72	2	10	2	0,83120	135,862	1,1
73	1	5	4	0,82720	137,250	1,3
74	3	7	1	0,81780	140,752	0,6
75	2	12	1	0,81030	143,844	0,4
76	1	13	2	0,80440	146,515	0,7
77	3	5	2	0,80210	147,625	1,3

ANNEXE-3. Quelques calculs théoriques

ANNEXE-3.1. Calcul théorique des pourcentages relatifs de Al(VI) et Al(IV) du liant et de Al(IV) de la zéolithe dans la pastille de zéolithe beta - liant calcinée avant la croissance secondaire*****

- Dans le liant non calciné, la totalité de l'aluminium est hexacoordonnée (100 % Al(VI)).
- Dans le liant calciné, il y a 75 % d'Al(VI) et 25 % d'Al (IV).
- La pastille de zéolithe beta - liant non calcinée avant la croissance secondaire contient 20 % d'Al(IV) provenant de la zéolithe et 80 % d'Al(VI) provenant du liant.
- Si on admet que la calcination n'entraîne pas l'intégration d'une partie de l'aluminium du liant dans la charpente zéolithique, après calcination, 25 % de l'Al(VI) du liant (les 80 % dans la pastille non calcinée) se transformeront en Al(IV) dans le liant et 75 % (de ces 80 %) resteront sous forme d'Al(VI). Nous en déduisons que les pourcentages relatifs d'Al(IV) et d'Al(VI) du liant dans la pastille de zéolithe beta - liant après calcination sont de 20 et 60 %, respectivement.
- Pour la pastille de zéolithe beta - liant après calcination, les résultats expérimentaux de la RMN MAS et RMN MQMAS étaient proches des résultats théoriques précédents avec 18 % d'Al(IV) et 58 % d'Al(VI) du liant et 24 % d'Al(IV) de zéolithe. Tenant compte de la marge d'erreur de la technique utilisée (entre 5 et 10 %), nous avons suggéré que la calcination n'entraînait pas une incorporation d'aluminium du liant dans la charpente zéolithique.

ANNEXE-3.2. Calcul du pourcentage de liant persistant dans les pastilles de zéolithe beta - liant calcinées après le premier traitement de croissance secondaire*****

- D'après les analyses élémentaires par fluorescence X, 100 g de pastille de zéolithe beta - liant calcinée après le premier traitement de croissance secondaire renferment 0,46 moles d'aluminium.

***** Ces calculs restent à titre indicatif.

- D'après les résultats de la RMN, cette pastille contient 11 % d'Al(IV) et 53 % d'Al(VI) provenant du liant ; c.à.d. 64 % d'aluminium provenant du liant.
- Ces 64 % correspondent donc à 0,2944 moles d'aluminium dans 100 g de pastille de zéolithe beta - liant calcinée après le premier traitement de croissance secondaire.
- Ce nombre de moles d'aluminium correspond à $0,2944 : 2 = 0,1472$ moles de Al_2O_3 (liant)
- La masse du liant dans 100 g de pastille est alors de : $0,1472 * 102 = 15$ g.
- Le pourcentage massique du liant dans la pastille de zéolithe beta - liant calcinée après le premier traitement de croissance secondaire est donc de 15 %.

ANNEXE-3.3. Calcul du pourcentage de liant persistant dans les pastilles de zéolithe beta - liant calcinées après le deuxième traitement de croissance secondaire*****

- Le calcul est identique au précédent avec 0,36 moles d'aluminium total dans la pastille après le deuxième traitement de croissance secondaire, 46 % d'Al(VI) et 0 % d'Al(IV) provenant du liant et 54 % d'Al(IV) provenant de la pastille.
- Le pourcentage massique du liant dans la pastille de zéolithe beta - liant après le deuxième traitement de croissance secondaire est de 8 %.

ANNEXE-3.4. Calcul du pourcentage de SiO_2 dans les pastilles de silicalite-1 sans liant après leur imprégnation avec la solution précurseur de nanocristaux avant le traitement secondaire en phase vapeur

Cas d'une imprégnation normale :

- Masse de la pastille calcinée et séchée à 90 °C pendant une nuit avant imprégnation : $m_1 = 2,02$ g.
- Masse de la pastille calcinée et séchée à 90 °C pendant une nuit après imprégnation : $m_2 = 2,11$ g.
- En admettant qu'après la calcination la totalité du structurant organique soit décomposée, la différence de masse ($m_2 - m_1$) correspond à la masse de SiO_2 provenant de l'imprégnation. Alors, $m_{SiO_2} = 0,09$ g ce qui correspond à un pourcentage massique de $\frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100 = 4,5$ %.

m_1

Cas d'une imprégnation sur Buchner :

- Masse de la pastille calcinée et séchée à 90 °C pendant une nuit avant imprégnation : $m_1 = 2,01$ g.
- Masse de la pastille calcinée et séchée à 90 °C pendant une nuit après imprégnation : $m_2 = 2,24$ g.
- En admettant qu'après la calcination la totalité du structurant organique soit décomposée, la différence de masse ($m_2 - m_1$) correspond à la masse de SiO_2 provenant de l'imprégnation. Alors, $m_{\text{SiO}_2} = 0,23$ g ce qui correspond à un pourcentage massique de $\frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100 = 11$ %.

m_1

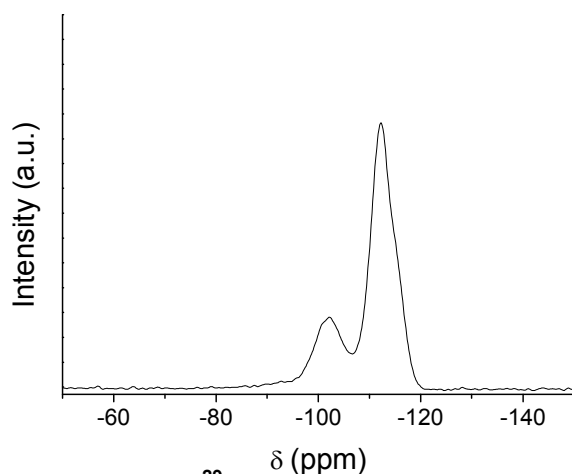


Figure A-4.1 : RMN MAS-DEC du ^{29}Si des nanocristaux de silicalite-1 non calcinés.

Le spectre RMN CP-MAS^{#####} de la pastille de silicalite-1 à 40 % en masse de liant calcinée avant croissance secondaire (Figure A-4.2) diffère de celui des nanocristaux non calcinés (Figure A-4.1). A côté du signal et de l'épaule observés respectivement vers -112 et -115 ppm et attribués à des espèces $\text{Si}(\text{OAl})$ ou $\text{Si}(\text{OSi})_4$ de la charpente zéolithique, une bande de faible intensité est observée à -105 ppm. Cette bande est généralement présente sur les spectres RMN de la zéolithe ZSM-5 ayant un rapport Si/Al compris entre 10 et 100. Il correspond à des configurations $\text{Si}(1\text{Al})$ ou $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})_1$ et confirme ainsi l'intégration partielle d'une partie d'aluminium du liant dans la charpente zéolithique suite à la calcination de la pastille avant croissance secondaire.

Les signaux vers -103 et -94 ppm correspondent à des défauts dans la charpente de type Q^3 et Q^2 ou $\text{Q}^2(1\text{Al})$ respectivement.

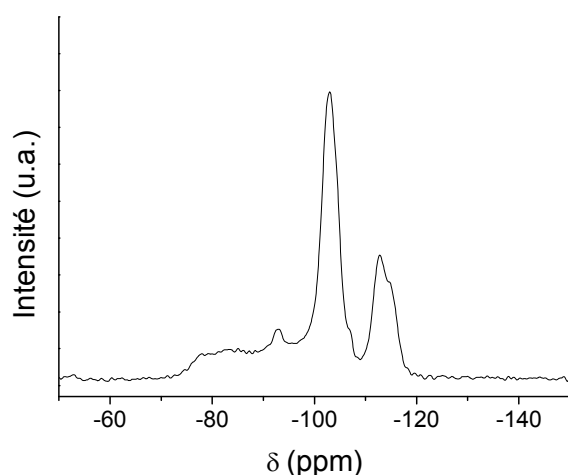


Figure A-4.2 : Spectre RMN MAS avec polarisation croisée de la pastille de silicalite-1 à 40 % en masse de liant calcinée avant croissance secondaire.

RMN CP-MAS : Résonance Magnétique Nucléaire à Polarisation Croisée avec Rotation à l'Angle Magique.

Le spectre RMN CP-MAS du ^{29}Si des nanocristaux de zéolithe bêta non calcinés (Figure A-4.3) présente un signal vers -112 ppm attribué aux configurations $\text{Si}(\text{OSi})_4$, un signal vers -105 ppm attribué aux configurations $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$ de la charpente et une bande large pouvant constituer l'enveloppe de plusieurs signaux attribués à des configurations Q^4 ayant différentes coordinations avec l'aluminium ou à des défauts de types Q^1 , Q^2 ou $\text{Q}^2(1\text{Al})$.

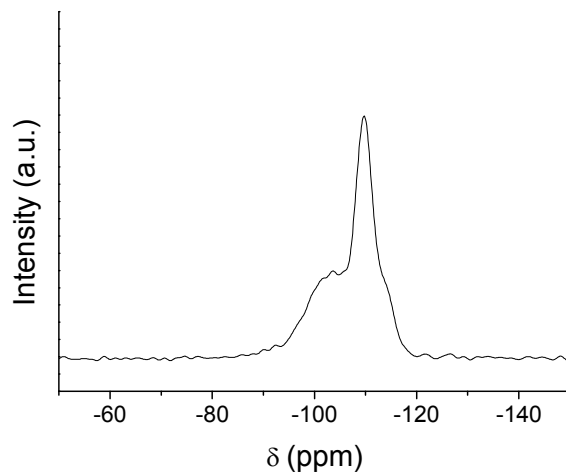


Figure A-4.3 : Spectre RMN CP-MAS du ^{29}Si des nanocristaux de zéolithe bêta non calcinés.

ANNEXE-5. Deuxième méthode de synthèse de nanocristaux de silicalite-1

ANNEXE-5.1. Mode opératoire

Composition du gel : 9 TPAOH : 25 SiO₂ : 480 H₂O : 100 EtOH.

Mûrissement : à température ambiante pendant 72 h.

Température de synthèse : 80 °C.

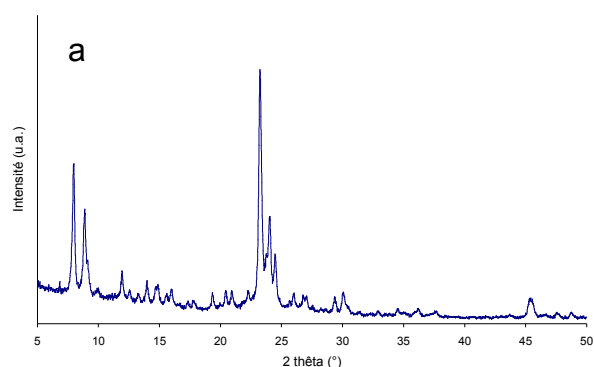
Durée de synthèse : 68 h.

Calcination : - montée sous air 500 °C pendant 8 h

- palier sous flux d'air à 500 °C pendant 5 h.

ANNEXE-5.2. Caractérisation des nanocristaux obtenus

Par DRX :



Par adsorption et désorption d'azote :

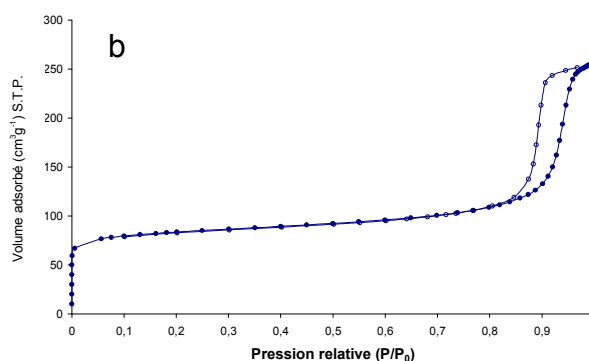


Figure A-5.1 : Caractérisation des nanocristaux de silicalite-1 synthésés selon la méthode décrite précédemment : a) Diffractogramme de rayons X, b) Isotherme d'adsorption d'azote.

Tableau A-5.1 : Caractéristiques texturales des nanocristaux de silicalite-1 synthésés par la deuxième méthode.

Echantillon	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Surface microporeuse (m ² g ⁻¹)	Surface externe (m ² g ⁻¹)	Volume microporeux (cm ³ g ⁻¹)	Volume poreux total (cm ³ g ⁻¹)
Nanocristaux de Silicalite-1	250	170	80	0,10	0,40

Références

-
- ¹ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, J. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57, **1985**, 603.
- ² P. Behrens, *Adv. Mater.* 5, **1993**, 127.
- ³ A.F. Cronstedt, *Svenska Ventenskaps Akademiens Handlingar Stockholm* 18, **1756**, 120.
- ⁴ P.A. Wright, J. M. Thomas, A.K. Cheetham, A.K. Nowak, *Nature* 318, **1985**, 611.
- ⁵ R. Aiello, J. Nagy, G. Giordano, A. Katovic, F. Testa, *Comptes Rendus de Chimie* 8, **2005**, 321.
- ⁶ J. Patarin, H. Kessler, J.L. Guth, *Zeolites* 10, **1990**, 674.
- ⁷ A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia, *Nature* 431, **2004**, 287.
- ⁸ J.S. Reddy, R. Kumar, *Zeolites* 12, **1992**, 95.
- ⁹ International Zeolite Association in <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- ¹⁰ W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth: London, **1987**.
- ¹¹ H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds), « *Introduction to Zeolite Science and Practice* », Elsevier, **2001**.
- ¹² H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, *Tenside, Surfactants, Detergents* 33, **1996**, 385.
- ¹³ A. Dyer, « *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves* », John Wiley and Sons, Chichester, **1988**, 149.
- ¹⁴ J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, « *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials* », Z. Konza, V. Tubac (Eds.), DecaGen Ltd, Zseged, **1998**, 192.
- ¹⁵ O. Talu, J. Li, R. Kumar, P.M. Mathias, J.D. Moyer Jr. J.M. Schrok, *Gas Separation and Purification* 10, **1996**, 149.
- ¹⁶ C. Marcilly, *J. Catal.* 216, **2003**, 47.
- ¹⁷ P.B. Venuto, *Micropor. Mater.* 2, **1994**, 297.
- ¹⁸ P.J. Kunkeler, D. Moeskops, H. van Bekkum, *Micropor. Mater.* 11, **1997**, 313.
- ¹⁹ O. Vigil, H. Heredia, F. Leccabue, B.E. Watts, *Phys. Stat. Sol.* 135, **1993**, K71.
- ²⁰ H.W. Hillhouse, M.T. Tuominen, *Microp. Mesop. Mater.* 47, **2001**, 39.
- ²¹ M.E. Davis, *Nature* 417, **2002**, 813.
- ²² M. Tsapatsis, *AIChE Journal* 48, **2002**, 654.
- ²³ O. Terasaki, K. Yamazaki, J.M. Thomas, T. Ohsuna, D. Watanabe, J.V. Sanders, J.C. Barry, *Nature* 330, **1987**, 58.
- ²⁴ G. Binder, L. Scandella, J. Kritzenberger, J. Gobrecht, J.H. Koegler, R. Prins, *J. Phys. Chem. B* 101, **1997**, 483.

-
- ²⁵ H. Sainte Claire Deville, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 54, **1862**, 324.
- ²⁶ R.M. Barrer, J. Chem. Soc. Abstracts, **1948**, 2158.
- ²⁷ R.M. Milton, US Patent 2882243, **1953**.
- ²⁸ R.M. Barrer, P.J. Denny, J. Chem. Soc. Chem. Comm., **1961**, 971.
- ²⁹ R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski, US patent Application 3308069, **1967**.
- ³⁰ E.M. Flanigen, J.M. Bennett, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kirchner, J.V. Smith, Nature 271, **1978**, 512.
- ³¹ E.M. Flanigen, R.L. Patton, US patent Application 4073865, **1978**.
- ³² J.L. Guth, H. Kessler, R. Wey, « New Developments in Zeolite Science and Technology », dans : Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward, (Eds.), Proc. 7th IZC, Kodansha, Tokyo, **1986**, 121.
- ³³ C. Marcilly, Pétrole et Techniques 328, **1986**, 12.
- ³⁴ A.V. McCormick, A.T. Bell, Catal. Rev. Sci. Eng. 31, **1989**, 97.
- ³⁵ P. Caullet, J.L. Guth, dans : "Zeolite Synthesis", M.L. Occelli, H.E. Robson (Eds.), ACS Symposium Series 398, **1989**, 83.
- ³⁶ J.L. Guth, H. Kessler, J.M. Higel, J.M. Lamblin, J. Patarin, A. Sieve, J.M. Chezeau, R. Wey, dans : "Zeolite Synthesis", M.L. Occelli, H.E. Robson (Eds.), ACS Symposium Series 398, **1989**, 176.
- ³⁷ A. Corma, M.E. Davis, ChemPhysChem 5, **2004**, 304.
- ³⁸ J.P. Gilson, dans : « Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity », E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache, F. R. Ribeiro (Eds.), NATO ASI Series, **1992**, 19.
- ³⁹ W. Xu, J. Dong, Jinping Li, Jianquan Li, F. Wu, Chem. Comm. **1990**, 755.
- ⁴⁰ M. Matsukata, N. Nishiyama, K. Ueyama, Microp. Mater. 1, **1993**, 219.
- ⁴¹ M. Matsukata, N. Nishiyama, K. Ueyama, Microp. Mater. 7, **1996**, 109.
- ⁴² M.H. Kim, H.X. Li, M.E. Davis, Microp. Mater. 1, **1993**, 191.
- ⁴³ M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P.R.H.P. Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, Topics in Catal. **9**, **1999**, 77.
- ⁴⁴ S. Sameen, A. Zaidi, S. Rohani, Rev. Chem. Eng. 21, **2005**, 265.
- ⁴⁵ P.R.H.P. Rao, K. Ueyama, M. Matsukata, Appl. Catal. A: General 166, **1998**, 97.
- ⁴⁶ T. Bein, Chem. Mater. 8, **1996**, 1636.
- ⁴⁷ J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, Microp. Mesop. Mater. 38, **2000**, 3.
- ⁴⁸ L. Tosheva, B. Mihailova, V. Valtchev, J. Sterte, Microp. Mesop. Mater. 39, **2000**, 91.
- ⁴⁹ A-M. Grancarić, A. Tarbuk, I. Kovaček, Chem. Ind. Chem. Eng. Quarterly 15, **2009**, 203.
- ⁵⁰ K. Pavelić, M. Katić, V. Šverko, T. Marotti, B. Bošnjak, T. Balog, R. Stojković, M. Radačić, M. Čolić, M. Poljak-Blaži, J. Cancer Res. Clin. Oncol. 128, **2002**, 37.
- ⁵¹ V. Vohra, A. Bolognesi, G. Calzaferri, C. Botta, Langmuir 25, **2009**, 12019.

-
- ⁵² C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, K. Truyens, F. Verspeurt, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Stu. Surf. Sci. Catal.* 129, **2000**, 139.
- ⁵³ V. Nikolakis, E. Kokkoli, M. Tirrell, M. Tsapatsis, D.G. Vlachos, *Chem. Mater.* 12, **2000**, 845.
- ⁵⁴ S. Mintova, N.H. Olson, J. Senker, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, **2002**, 2558.
- ⁵⁵ S. Mintova, N.H. Olson, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, **1999**, 3201.
- ⁵⁶ F. Gao, V. Valtchev, *Proceedings of XIVth Zeolite Forum*, Kocierz **2007**, V. Pashkova, M. Derewiński (Eds.), Pologne, **2007**, 35.
- ⁵⁷ A.E. Persson, B.J. Schoeman, J. Sterte, J.E. Otterstedt, *Zeolites* 14, **1994**, 557.
- ⁵⁸ O. Regev, Y. Cohen, E. Kehat, Y. Talmon, *Zeolites* 14, **1994**, 314.
- ⁵⁹ N.N. Feoktistova, S.P. Zhdanov, W. Lutz, M. Bülov, *Zeolites* 9, **1989**, 135.
- ⁶⁰ S. Mintova, V. Valtchev, *Zeolites* 3, **1993**, 136.
- ⁶¹ G. Zhu, S. Qiu, J. Yu, Y. Sakamoto, F. Xiao, R. Xu, O. Terasaki, *Chem. Mater.* 10, **1998**, 1483.
- ⁶² B.A. Holmberg, H. Wang, J.M. Norbeck, Y. Yan, *Microp. Mesop. Mater.* 59, **2003**, 13.
- ⁶³ B.J. Schoeman, E. Babouchkina, S. Mintova, V. Valtchev, J. Sterte, *J. Porous Mater.* 8, **2001**, 13.
- ⁶⁴ S. Yang, A. Navrotsky, D.J. Wesolowski, J.A. Pople, *Chem. Mater.* 16, **2004**, 210.
- ⁶⁵ B.J. Schoeman, J. Sterte, J.E. Otterstedt, *Zeolites* 14, **1994**, 208.
- ⁶⁶ S. Mintova, N.H. Olson, V. Valtchev, T. Bein, *Science* 283, **1999**, 958.
- ⁶⁷ M. Vilaseca, S. Mintova, K. Karaghiosoff, T.H. Metzger, T. Bein, *Appl. Surf. Sci.* 226, **2004**, 1.
- ⁶⁸ B.Z. Zhan, M.A. White, M. Lumsden, J. Mueller-Neuhaus, K.N. Robertson, T.S. Cameron, M. Chorghuri, *Chem. Mater.* 14, **2002**, 3636.
- ⁶⁹ A. Zabala Ruiz, D. Brühwiler, T. Ban, G. Calzaferri, *Monatsh. Chem.* 136, **2005**, 77.
- ⁷⁰ C. Madsen, C.J.H. Jacobsen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1999**, 673.
- ⁷¹ I. Schmidt, C. Madsen, C.J.H. Jacobsen, *Inorg. Chem.* 39, **2000**, 2279.
- ⁷² S.S. Kim, J. Shah, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 15, **2003**, 1664.
- ⁷³ S.P. Naik, J.C. Chen, A.S.T. Chiang, *Microp. Mesop. Mater.* 54, **2002**, 293.
- ⁷⁴ H. Wang, B.A. Holmberg, Y. Yan, *J. Amer. Chem. Soc.* 125, **2003**, 9928.
- ⁷⁵ G.T. Vuong, T.O. Do, *J. Amer. Chem. Soc.* 129, **2007**, 3810.
- ⁷⁶ B.J. Schoeman, J. Sterte, J.E. Otterstedt, *Zeolites* 14, **1994**, 110.
- ⁷⁷ W. Song, V.H. Grassian, S.C. Larsen, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **2005**, 2951.
- ⁷⁸ K. Tang, Y.G. Wang, L.J. Song, L.H. Duan, X.T. Zhang, Z.L. Sun, *Mater. Lett.* 60, **2006**, 2158.
- ⁷⁹ R. A. Rakoczy, Y. Traa, *Microp. Mesop. Mater.* 60, **2003**, 69.

-
- ⁸⁰ J. Hedlund, B. Schoeman, J. Sterte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1193.
- ⁸¹ O. Larlus, S. Mintova, T. Bein, *Microp. Mesop. Mater.* **96**, **2006**, 405.
- ⁸² V. Valtchev, L. Tosheva, K.N. Bozhilov, *Langmuir*, **21**, **2005**, 10724.
- ⁸³ Schoeman, B. J.; Sterte, J.; Otterstedt, J.-E. *J. Colloid Interface Sci.* **170**, **1995**, 449.
- ⁸⁴ J. Kecht, B. Mihailova, K. Karaghiosoff, S. Mintova, T. Bein, *Langmuir* **20**, **2004**, 5271.
- ⁸⁵ J. Hedlund, E. Kurpan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135**, **2001**, 224.
- ⁸⁶ B.O. Hincapie, L.J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco, S.L. Suib, *Microp. Mesop. Mater.* **67**, **2004**, 19.
- ⁸⁷ X. Meng, Y. Zhang, M. Meng, W. Pang, *Proceedings of the 9th International Zeolite Conference, Montreal 1992*; R. von Ballmoos et al. (Eds.), Butterworth-Heinemann: London, **1993**, 297.
- ⁸⁸ M. Tsapatsis, M. Lovallo, T. Okubo, M.E. Davis, M. Sadakata, *Chem. Mater.* **7**, **1995**, 1734.
- ⁸⁹ O. Larlus, V. Valtchev, *Chem. Mater.* **16**, **2004**, 3381.
- ⁹⁰ S. Mintova, V. Valtchev, T. Onfroy, C. Marichal, H.Knozinger, T. Bein, *Microp. Mesop. Mater.* **90**, **2006**, 237.
- ⁹¹ L. Ding, Y. Zheng, Z. Zhang, Z. Ring, J. Chen, *Microp. Mesop. Mater.* **94**, **2006**, 1.
- ⁹² L.Ding, Y. Zheng, *Microp. Mesop. Mater.* **103**, **2007**, 94.
- ⁹³ Y. Cheng, L. Wang, J. Li, Y. Yang, X. Sun, *Mater. Lett.* **59**, **2005**, 3427.
- ⁹⁴ C. Hsu, A.S.T. Chiang, R. Selvin, R.W. Thompson, *J. Phys. Chem. B* **109**, **2005**, 18804.
- ⁹⁵ A.A. Ismail, R.M. Mohamed, O.A. Fouad, I.A. Ibrahim, *Cryst. Res. Technol.* **41**, **2006**, 145.
- ⁹⁶ K. Tang, Y.G. Wang, L.J. Song, L.H. Duan, X.T. Zhang, Z.L. Sun, *Mater. Lett.* **60**, **2006**, 2158.
- ⁹⁷ S. Ivanova, B. Louis, M. Ledoux, C. Pham-Huu, *J. Amer. Chem. Soc.* **129**, **2007**, 3383.
- ⁹⁸ S. Mintova, N. Petkov, K. Karaghiosoff, T. Bein, *Microp. Mesop. Mater.* **50**, **2001**, 121.
- ⁹⁹ S. Mintova, S. Mo, T. Bein, *Chem. Mater.* **10**, **1998**, 4030.
- ¹⁰⁰ H. Hosokawa, K. Oki, *Chem. Lett.* **32**, **2003**, 586.
- ¹⁰¹ C. Pham-Huu, G. Winé, J.P. Tessonier, M.J. Ledoux, S. Rigolet, C. Marichal, *Carbon* **42**, **2004**, 1946.
- ¹⁰² L. Tosheva, V. Valtchev, *Chem. Mater.* **17**, **2005**, 2494.
- ¹⁰³ J.L. Guth, H. Kessler, dans : « *Catalysis and Zeolites* », J. Weitkamp, L. Puppe (Eds.), Springer, Berlin, **1999**, 1.
- ¹⁰⁴ B. Mutaftschiev dans : « *The Atomic Nature of Crystal Growth* », Materials Science, Springer, Berlin, **2001**.
- ¹⁰⁵ M.W. Anderson, J.R. Agger, J.T. Thornton, N. Forsyth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, **1996**, 1210.

-
- ¹⁰⁶ J.R. Agger, N. Pervaiz, A.K. Cheetham, M.W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 120, **1998**, 10754.
- ¹⁰⁷ S. Dumrul, S. Bazzana, J. Warzywoda, R.R. Biederman, A. Sacco, Jr., *Microp. Mesop. Mater.* 54, **2002**, 79.
- ¹⁰⁸ R. Brent, M.W. Anderson, *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.* 47, **2008**, 5327.
- ¹⁰⁹ A. Thangaray, R. Kumar, *Zeolites* 10, **1990**, 117.
- ¹¹⁰ J. Bronić, B. Subotić, *Micropor. Mater.* 4, **1995**, 239.
- ¹¹¹ A.D. Randolph, M.A. Larson, dans : « Theory of Particulate Processes », Academic Press, NewYork, NY, **1971**, 12.
- ¹¹² J. Bronić, B. Subotić, I. Šmit, L.J.A. Despotović, dans : « Innovation in Zeolite Materials Science, Proceedings of an International Symposium », P.J. Grobet, W.J. Mortier, F.F. Vansant, G. Schulz-Ekloff (Eds.), Nieuwpoort, Belgium, **1998**, 107.
- ¹¹³ B. Subotić, D. Skirtić, I. Šmit, L. Sekovanić, *J. Crys. Growth* 50, **1980**, 498.
- ¹¹⁴ G. Golemme, A. Nastro, J.B. Nagy, B. Subotić, F. Crea, R. Aeillo, *Zeolites* 11, **1991**, 776.
- ¹¹⁵ A. Katović, B. Subotić, I. Šmit, L.J.A. Despotović, M. Čurić, dans : « Zeolite Synthesis », M.L. Occelli, H.E. Robson (Eds.), ACS Symposium, American Chemical Society, Washington, D.C., **1989**, 124.
- ¹¹⁶ R. Edelman, D.V. Kudalkar, T. Ong, J. Warzywoda, R.W. Thompson, *Zeolites* 9, **1989**, 496.
- ¹¹⁷ R.W. Thompson, dans : *Molecular Sieves*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1998**, 1.
- ¹¹⁸ R. Aiello, R.M. Barrer, I.S. Kerr, « Molecular Sieve Zeolites-I », L.B. Sand, E.M. Flanigen (Eds.), *Advances in Chemistry Series 101*, American Chemical Society, Washington, DC, **1971**, 44.
- ¹¹⁹ B. Subotić, A.M. Tonejc, D. Bagović, A. Čižmek, T. Antonić, dans : « Zeolites and Related Microporous Materials: State of Art 1994, Proceedings of 10th International Zeolite Conference », J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeiffer, W. Hoelderich (Eds.), Gramish-Partenkirchen, Germany, **1994**, 259.
- ¹²⁰ C. Kosanović, S. Bosnar, B. Subotić, V. Svetličić, T. Mišić, G. Dražić, K. Havancsák, *Microp. Mesop. Mater.* 110, **2008**, 177.
- ¹²¹ J.M. Thomas, L.A. Bursill, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 19, **1980**, 755.
- ¹²² V. Valtchev, K.N. Bozhilov, *J. Phys. Chem. B* 108, **2004**, 15587.
- ¹²³ M. Smahi, O. Barida, V. Valtchev, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 4370.
- ¹²⁴ D.P. Serrano, M.A. Uguina, G. Ojevero, R. Van Grieken, M. Camacho, *Microp. Mesop. Mater.* 7, **1996**, 309.
- ¹²⁵ E.G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Blom, *Appl. Catal.* 1, **1981**, 201.
- ¹²⁶ C.D. Chang, A.T. Bell, *Catal. Lett.* 8, **1991**, 305.

-
- ¹²⁷ S.L. Burkett, M.E. Davis, *Chem. Mater.* 7, **1995**, 920.
- ¹²⁸ W.H. Dokter, H.F. van Garderen, T.P.M. Beleen, R.A. van Santen, V. Bras, *Angew. Chem. Inter. Ed. Eng.* 34, **1995**, 73.
- ¹²⁹ P.-P.E.A. de Moor, T.P.M. Beelen, B.U. Komanschek, L.W. Beck, P. Wagner, M.E. Davis, R.A. Van Santen, *Chem. Eur. J.* 5, **1999**, 2083.
- ¹³⁰ T. Antičić, B. Subotić, N. Stubičar, *Zeolites* 18, **1997**, 291.
- ¹³¹ T. Antičić, S. Bosnar, J. Bronić, B. Subotić, M. Škrebilin, *Microp. Mesop. Mater.* 64, 2003, 21.
- ¹³² V. Valtchev, K.N. Bozhilov, *J. Amer. Chem. Soc.* 127, **2005**, 16171.
- ¹³³ V. Nikolakis, D.G. Vlachos, M. Tsapatsis, *Microp. Mesop. Mater.* 21, **1998**, 337.
- ¹³⁴ A. Morsli, M.F. Driole, T. Cacciaguerra, R. Arletti, B. Chiche, F. Hamidi, A. Bengueddach, F. Guignard, F. Di Renzo, *Microp. Mesop. Mater.* 104, **2007**, 209.
- ¹³⁵ H. Song, O.J. Ilegbusi, A. Sacco Jr. *Collid Interface Sci.* 295, **2006**, 562.
- ¹³⁶ V. Nikolakis, D.G. Vlachos, M. Tsapatsis, *J. Chem. Phys.* 111, **1999**, 2143.
- ¹³⁷ M. Tsapatsis, M. Lovallo, M.E. Davis, *Microp. Mater.* 5, **1996**, 381.
- ¹³⁸ A.V. McCormick, A.T. Bell, C.J. Radtke, *J. Phys. Chem.* 93, **1989**, 1741.
- ¹³⁹ A. Katović, B. Subotić, I. Šmit, L.A. Despotović, *Zeolites* 10, **1990**, 634.
- ¹⁴⁰ E. Engelhardt, B. Fahlke, M. Mägi, E. Lippmaa, *Zeolites* 3, **1983**, 292.
- ¹⁴¹ C.J.J. den Ouden, R.W. Thompson, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, **1992**, 369.
- ¹⁴² F. Di Renzo, F. Remoué, P. Massiani, F. Fajula, F. Figueras, T. Des Courrières, *Zeolites* 11, **1991**, 539.
- ¹⁴³ R.F. Morlock, A.T. Bell, C.J. Radtke, *J. Phys. Chem.* 95, **1991**, 7847.
- ¹⁴⁴ R.I. Walton, D. O'Hare, *J. Phys. Chem. B* 105, **2001**, 91.
- ¹⁴⁵ L. Moudafi, P. Massiani, F. Fajula, F. Figueras, *Zeolites* 7, **1987**, 63.
- ¹⁴⁶ M. Padovan, G. Leofanti, M. Solari, E. Moretti, *Zeolites* 4, **1984**, 295.
- ¹⁴⁷ A.Y. Sheikh, A.G. Jones, P. Graham, *Zeolites* 16, **1996**, 164.
- ¹⁴⁸ S. Gonthier, L. Gora, I. Güray, R.W. Thompson, *Zeolites* 13, **1993**, 414.
- ¹⁴⁹ F. Crea, A. Nastro, J.B. Nagy, R. Aiello, *Zeolites* 8, **1988**, 144.
- ¹⁵⁰ J. Warzywode, R.W. Thompson, *Zeolites* 11, **1991**, 577.
- ¹⁵¹ L. Gora, R.W. Thompson, *Zeolites* 15, **1995**, 526.
- ¹⁵² L.Y. Hou, R.W. Thompson, *Zeolites* 9, **1989**, 526.
- ¹⁵³ N. Dewale, P. Bodart, Z. Gabelica, J.B. Nagy, *Acta Chim. Hungarica* 119, **1985**, 233.
- ¹⁵⁴ A. Nastro, R. Aiello, C. Colella, *Ann. Chim.* 74, **1984**, 579.
- ¹⁵⁵ N.P. Evmiridis, S. Yang, dans : « *Catalysis, by Microporous Materials* », Proceedings of ZEOCAT 95, H.K. Beyer, H.G. Karge, I. Kiricsi, J.B. Nagy (Eds.), Szombathely, Hungary, **1995**, 341.

-
- ¹⁵⁶ C. Kosanović, J. Bronić, B. Subotić, I. Šmit, M. Stubičar, A. Tonejc, T. Yamamoto, *Zeolites* 13, **1993**, 261.
- ¹⁵⁷ A. Aerts, L.R.A. Follens, M. Haouas, T.P. Caremans, M-A. Delsuc, B. Loppinet, J. Vermant, B. Goderis, F. Taulelle, J.A. Martens, C.E.A. Kirschhock, *Chem. Mater.* 19, **2007**, 3448.
- ¹⁵⁸ C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, L. Vanloooveren, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B* 103, **1999**, 4972.
- ¹⁵⁹ J.B. Nagy, P. Bodart, H. Collette, C. Fernandez, Z. Gabelica, A. Nastro, R. Aiello, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85, **1989**, 2749.
- ¹⁶⁰ K. H. Rhodes, S. A. Davis, F. Caruso, B. Zhang, S. Mann, *Chem. Mater.* 12, **2000**, 2832.
- ¹⁶¹ X.D. Wang, W.L. Yang, Y. Tang, Y.J. Wang, S.K. Fu, Z. Gao, *Chem. Comm.* **2000**, 2162.
- ¹⁶² V. Valtchev, *Chem. Mater.* 14, **2002**, 4371.
- ¹⁶³ A. Stein, *Adv. Mater.* 15, **2003**, 763.
- ¹⁶⁴ G.A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 28, **1989**, 359.
- ¹⁶⁵ R. Von Ballmoos, W.M. Meier, *Nature* 289, **1981**, 782.
- ¹⁶⁶ E.M. Flanigen, R.L. Patton, US Patent N° 4073865, **1978**.
- ¹⁶⁷ Z.A.D. Lethbridge, J.J. Williams, R.I. Walton, K.E. Evans, C.W. Smith, *Microp. Mesop. Mater.* 79, **2005**, 339.
- ¹⁶⁸ S. Qiu, J. Yu, G. Zhu, O. Terasaki, Y. Nozue, W. Pang, R. Xu, *Microp. Mesop. Mater.* 21, **1998**, 245.
- ¹⁶⁹ A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G.A. Ozin, J.M. Garces, M.M. Olken, *Nature* 365, **1993**, 239.
- ¹⁷⁰ J.F. Charnell, *J. Crys. Growth* 3, **1971**, 291.
- ¹⁷¹ G. Scott, R.W. Thompson, A.G. Dixon, A. Sacco, *Zeolites* 10, **1990**, 44.
- ¹⁷² M. Morris, A. Sacco Jr., A.G. Dixon, R.W. Thompson, *Zeolites* 11, **1991**, 178.
- ¹⁷³ C. Shao, X. Li, S. Qiu, F.S. Xiao, *Microp. Mesop. Mater.* 33, **1999**, 215.
- ¹⁷⁴ C. Shao, X. Li, S. Qiu, F.S. Xiao, O. Terasaki, *Microp. Mesop. Mater.* 39, **2000**, 117.
- ¹⁷⁵ R.M. Barrer, « *Hydrothermal Chemistry of Zeolites* », Academic Press, London, **1982**.
- ¹⁷⁶ J. Warzywoda, A.G. Dixon, R.W. Thompson, A. Sacco, S.L. Suib, *Zeolites* 16, **1996**, 125.
- ¹⁷⁷ S. Shimizu, H. Hamada, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, **1999**, 2725.
- ¹⁷⁸ S. Shimizu, H. Hamada, *Microp. Mesop. Mater.* 48, **2001**, 39.
- ¹⁷⁹ T. Kida, K. Kojima, H. Ohnishi, G. Guan, A. Yoshida, *Ceram. Int.* 30, **2004**, 727.
- ¹⁸⁰ F. Di Renzo, *Catal. Today* 41, **1998**, 37.
- ¹⁸¹ R.M. Barrer, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 56, **1957**, 155.
- ¹⁸² B.N. Litvin, I.B. Kobayakov, F.A. Belimenko, *Sov. Phys. Crystallogr.* 26, **1982**, 465.
- ¹⁸³ K.L. Bye, E.A.D. White, *J. Cryst. Growth* 6, **1970**, 355.

-
- ¹⁸⁴ J. Ciric, *Science* 155, **1967**, 373.
- ¹⁸⁵ T. Bein, *Chem. Mater.* 8, **1996**, 1636.
- ¹⁸⁶ O. Öhrman, J. Hedlund, V. Msimang, K. Möller, *Microp. Mesop. Mater.* 78, **2005**, 199.
- ¹⁸⁷ S. Li, J. Sun, Z. Li, H. Peng, D. Gidley, E. Ryan, Y. Yan, *J. Phys. Chem. B* 108, **2004**, 11689.
- ¹⁸⁸ J. Hedlund, M. Noack, P. Kölsch, D. Creaser, J. Caro, J. Sterte, *J. Membr. Sci.* 159, **1999**, 263.
- ¹⁸⁹ K. Sato, K. Sugimoto, T. Nakane, *J. Membr. Sci.*, *J. Membr. Sci.* 310, **2008**, 161.
- ¹⁹⁰ L. Li, J. Dong, T. Nenoff, R. Lee, *J. Membr. Sci.* 243, **2004**, 401.
- ¹⁹¹ Z. Daqing, S. Qiu, W. Pang, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 1313.
- ¹⁹² B. Sulikowski, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* 96, **1992**, 5030.
- ¹⁹³ F. Testa, L. Pasqua, F. Crea, R. Aiello, K. Lazar, P. Fejes, P. Lentz, J.B. Nagy, *Microp. Mesop. Mater.* 57, **2003**, 57.
- ¹⁹⁴ M. Morris, A.G. Dixon, A. Sacco Jr. R.W. Thompson, *Zeolites* 13, **1993**, 113.
- ¹⁹⁵ F. Gao, X. Li, G. Zhu, S. Qiu, B. Wei, C. Shao, O. Terasaki, *Mater. Lett.* 48, **2001**, 1.
- ¹⁹⁶ T. Sano, S. Wakabayashi, Y. Oumi, T. Uozumi, *Microp. Mesop. Mater.* 46, **2001**, 67.
- ¹⁹⁷ J. Warzywoda, A.G. Dixon, R.W. Thompson, A. Sacco Jr., *J. Mater. Chem.* 5, **1995**, 1019.
- ¹⁹⁸ F. Gao, G. Zhu, X. Li, B. Li, O. Terasaki, S. Qiu, *J. Phys. Chem. B* 105, **2001**, 12704.
- ¹⁹⁹ T. Shiraki, T. Wakihara, M. Sadakata, M. Yoshimura, T. Okubo, *Microp. Mesop. Mater.* **42**, **2001**, 229.
- ²⁰⁰ J.E. Lewis Jr., C.C. Freyhardt, M.E. Davis, *J. Phys. Chem.* 100, **1996**, 5039.
- ²⁰¹ P.E. Riley, K. Seff, D.P. Shoemaker, *J. Phys. Chem.* 76, **1972**, 2593.
- ²⁰² R.A. Rakoczy, Y. Traa, P. Kortunov, S. Vasenkov, J. Kärger, J. Weitkamp, *Microp. Mesop. Mater.* 104, **2007**, 179.
- ²⁰³ H.J. Lee, Y.M. Kim, O.S. Kweon, I.J. Kim, *Eur. Ceram. Soc.* 27, **2007**, 581.
- ²⁰⁴ J. Sun, G. Zhu, Y. Chen, J. Li, L. Wang, Y. Peng, H. Li, S. Qiu, *Microp. Mesop. Mater.* **102**, **2007**, 242.
- ²⁰⁵ J. Dong, X. Tong, J. Yu, H. Xu, L. Liu, J. Li, *Mater. Lett.* 62, 2008, 4.
- ²⁰⁶ W. Shan, Y. Zhang, W. Yang, C. Ke, Z. Gao, Y. Ye, Y. Tang, *Microp. Mesop. Mater.* 69, **2004**, 35.
- ²⁰⁷ J. Sterte, J. Hedlund, D. Creaser, O. Öhrman, W. Zheng, M. Lassinantti, Q. Li, F. Jareman, *Catal. Today* 69, **2001**, 323.
- ²⁰⁸ L. Boudreau, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* 9, **1997**, 1705.
- ²⁰⁹ W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Ma, T. Dou, *Zeolites* 12, **1992**, 299.
- ²¹⁰ K. Okada, Y. Kameshima, C. Madhusoodana, R. Das, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 5, **2004**, 479.

-
- ²¹¹ A. Doyle, G. Rupprechter, N. Pfänder, R. Schlögl, C. Kirschhock, J. Martens, H. Freund, *Chem. Phys. Lett.* 382, **2003**, 404.
- ²¹² W. Shan, Y. Zhang, W. Yang, C. Ke, Z. Gao, Y. Ye, Y. Tang, *Microp. Mesop. Mater.* 69, **2004**, 35.
- ²¹³ Z. Deng, K. Balkus, *Microp. Mesop. Mater.* 56, **2002**, 47.
- ²¹⁴ L. Tosheva, V. Valtchev, B. Mihailova, A. Doyle, *J. Phys. Chem. C* 111, **2007**, 12052.
- ²¹⁵ P.G. Smirniotis, L. Davydov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41, **1999**, 43.
- ²¹⁶ Thèse de S. Goergen, « Synthèse de supports zéolithiques par la méthode Dry Gel Conversion », Ecole Normale Supérieure de Lyon, IFP-Lyon, **2008**, chapitre I, p. 28.
- ²¹⁷ S. Shimizu, Y. Kiyozumi, K. Maeda, F. Mizukami, G. Pal-Borbély, R.M. Mihalyi, H.K. Beyer, *Adv. Mater.* 8, **1996**, 759.
- ²¹⁸ W. Fan, L. Gao, J. Dong, *Mater. Lett.* 60, **2006**, 386.
- ²¹⁹ H. Wang, L. Huang, Z. Wang, A. Mitra, Y. Yan, *Chem. Comm.* **2001**, 1364.
- ²²⁰ L. Tosheva, V. Valtchev, J. Sterte, *Microp. Mesop. Mater.* 35-36, **2000**, 621.
- ²²¹ L. Tosheva, B. Mihailova, V. Valtchev, J. Sterte, *Microp. Mesop. Mater.* 48, **2001**, 31.
- ²²² V. Naydenov, L. Tosheva, O.N. Antzutkin, J. Sterte, *Microp. Mesop. Mater.* 78, **2005**, 181.
- ²²³ V.R. Choudhary, P. Devadas, A.K. Kinage, M. Guisnet, *Appl. Catal. A: General* 162, **1997**, 223.
- ²²⁴ F. Dorado, R. Romero, P. Canizares, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, **2001**, 3428.
- ²²⁵ A. De Lucas, P. Sanchez, A. Fnez, M.J. Ramos, J.L. Valverde, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, **2006**, 8852.
- ²²⁶ F. Dorado, R. Romero, P. Canizares, *Appl. Catal. A: General* 236, **2002**, 235.
- ²²⁷ P. Canizares, A. Durán, F. Dorado, M. Carmona, *Applied Clay Science* 16, **2000**, 273.
- ²²⁸ L.D. Fernandes, J.L.F. Monteiro, E. Falabella Sousa-Aguiar, A. Martinez, A. Corma, *J. Catal.* 177, **1998**, 363.
- ²²⁹ S. Gopal, P.G. Smirniotis, *J.Catal.* 225, **2004**, 278.
- ²³⁰ M.M. Olken, J.M. Garces, dans : *Proceedings of 9th IZC*, R. Van Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy (Eds.); Butterworth-Heinemann: Stoneham, MA, 2, **1993**, 559.
- ²³¹ V.R. Choudhary, A.K. Kinage, C. Sivadinarayana, P. Devadas, S.D. Sansare, M. Guisnet, *J. Catal.* 158, **1996**, 34.
- ²³² V.R. Choudhary, P. Devadas, A.K. Kinage, C. Sivadinarayana, M. Guisnet, *J. Catal.* 158, **1996**, 537.
- ²³³ J.M. Fougerit, N.S. Hugues, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84, **1994**, 1723.
- ²³⁴ C.D. Chang, C. T.-W. Chu, J.N. Miale, R.F. Bridger, R.B. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.* 106, **1984**, 8143.

-
- ²³⁵ N. Kubicek, F. Vaudry, B.H. Chiche, P. Hudec, F. Di Renzo, P. Schulz, F. Fajula, Appl. Catal. A: General 175, 1998, 159.
- ²³⁶ K.T. Jung, Y.G. Shul, Microp. Mesop. Mater. 21, **1998**, 281.
- ²³⁷ I. Kiricsi, S. Shimizu, Y. Kiyozumi, M. Toba, S-I. Niwa, F. Mizukami, Microp. Mesop. Mater. 21, **1998**, 453.
- ²³⁸ L. Tosheva, B. Mihailova, V. Valtchev, J. Sterte, Microp. Mesop. Mater. 39, **2000**, 91.
- ²³⁹ L. Tosheva, B. Mihailova, V. Valtchev, J. Sterte, Microp. Mesop. Mater. 48, **2001**, 31.
- ²⁴⁰ D.S. Shihabi, W.E. Garwood, P. Chu, J.M. Miale, R.M. Lago, C.T.W. Chu, C.D. Chang, J. Catal. 93, **1985**, 471.
- ²⁴¹ M.V. Landau, N. Zaharur, App. Catal. A : General 115, **1994**, L7.
- ²⁴² G. Majano, S. Mintova, O. Ovsitser, B. Mihailova, T. Bein, Microp. Mesop. Mater. 80, **2005**, 227.
- ²⁴³ O. Larlus, « Contrôle de la taille et de la morphologie de cristaux de zéolithes », rapport de thèse, Université de Haute Alsace, Mulhouse, **2004**.
- ²⁴⁴ Y.S. Ko, W.S. Ahn, Bull. Korean. Chem. Soc. 20, **1999**.
- ²⁴⁵ L. Tosheva, M. Holzl, T.H. Metzger, V. Valtchev, S. Mintova, T. Bein, Materials Science and Engineering C, 25, **2005**.
- ²⁴⁶ D.S. Kim, J.S. Chang, J.S. Hwang, S.E. Park, J.M. Kim, Microp. and Mesop. Mater. 68, **2004**, 77.
- ²⁴⁷ E.G. Derouane, I. Schmidt, H. Lachas, C.J.H. Christensen, Catal. Lett. 95, **2004**, 13.
- ²⁴⁸ G. Wine, J.P. Tessonier, S. Rigolet, C. Marichal, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, J. Molec. Catalysis A. Chemical 248, **2006**, 113.
- ²⁴⁹ K. Shajiw, D. Tao, L. Qiang, D. Aijun, Z. Yanying, P. Huifang, J. Porous Mater. **2007**.
- ²⁵⁰ J. Motuzas, A. Julbe, R.D. Noble, C. Guizard, Z.J. Beresneviciug, D. Cot, Microp. Mesop. Mater. 80, **2005**, 73.
- ²⁵¹ S. Mintova, V. Valtchev, T. Onfroy, C. Marichal, H. Knözinger, T. Bein, Microp. Mesop. Mater. 90, **2006**, 237.
- ²⁵² V. Valtchev, S. Mintova, Microp. Mesop. Mater. 43, **2001**, 41.
- ²⁵³ E. van Cappellen, Microscopy Microanalysis Microstructures, 1, **1990**, 1.
- ²⁵⁴ S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, **1938**, 309.
- ²⁵⁵ P.H. Emmet, S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc. 59, **1937**, 1553.
- ²⁵⁶ B.C. Lippens, J.H. De Boer, J. Catalysis, 4, **1965**, 319.
- ²⁵⁷ E.W. Washburn, « The dynamics of capillary flows », Physical Reviews, **1921**, 273.
- ²⁵⁸ D. Canet, « La RMN : Concepts et Méthodes », Paris, **1991**.
- ²⁵⁹ L. Frydmann, J.S. Harwood, J. Amer. Chem. Soc. 117, **1995**, 5367.
- ²⁶⁰ A. Medek, J.S. Harwood, L.J. Frydmann, J. Amer. Chem. Soc. 117, **1995**, 12779.

-
- ²⁶¹ J.P. Amoureux, C. Fernandez, S. Steurnagel, J. Magn. Reson. 123, **1996**, 116.
- ²⁶² D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Magn. Reson. Chem. 40, **2002**, 70.
- ²⁶³ J. Demarquay, J. Fraissard, Chem. Phys. Lett. 136, **1987**, 314.
- ²⁶⁴ T. Ito, L.C. De Menorval, E. Guerrier, J.P. Fraissard, Chem. Phys. Lett. 111, **1984**, 271.
- ²⁶⁵ F. Chen, C.L. Chen, S. Ding, Y. Yue, C. Ye, F. Deng, Chem. Phys. Lett. 383, **2004**, 309.
- ²⁶⁶ V.V. Terskikh, I.L. Moudrakovskii, V.M. Mastikhin, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89, **1993**, 4239.
- ²⁶⁷ V.V. Terskikh, I.L. Moudrakovskii, S.R. Breeze, S. Lang, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, A. Sayari, Langmuir 18, **2002**, 5653.
- ²⁶⁸ E. Haddad, A. Nossov, F. Guenneau, A. Gédéon, C.R. Chimie 7, **2004**, 305.
- ²⁶⁹ A. Nossov, F. Guenneau, M.A. Springuel-Huet, E. Haddad, V. Montouillout, B. Knotte, F. Engelke, C. Fernandez, A. Gédéon, Phys. Chem. Chem. Phys. 5, **2003**, 4479.
- ²⁷⁰ Diffractogramme de zéolithe beta de la référence ICDD: PDF N° 01-074-8795.
- ²⁷¹ J. Newsam, M. Treacy, W. Koestier, C. de Gruyer, Proc. R. Soc. London, Ser. A 420, **1988**, 375.
- ²⁷² M. Treacy, J.B. Higgins, « Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites », Amsterdam, The Netherlands, **2001**.
- ²⁷³ D.S. Kim, J.S. Chang, J.S. Hwang, S.E. Park, J.M. Kim, Microp. Mesop. Mater. 68, **2004**, 77.
- ²⁷⁴ B.W. Lu, H. Jon, T. Kanai, Y. Oumi, K. Itabashi, T. Sano, J. Mater. Sci. 41, **2006**, 1861.
- ²⁷⁵ I. Schmidt, C. Madsen, C.J.H. Jacobsen, Inorg. Chem. 39, **2000**, 2279.
- ²⁷⁶ A. Corma, L.T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, Nature 412, **2001**, 423.
- ²⁷⁷ G. Engelhardt, D. Michel (Eds.), « High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites », **1987**, Chapter IV, pp. 106.
- ²⁷⁸ C. D. Chang, C.T.W. Chu, J.N. Miale, R.F. Bridger, R.B. Calvert, J. Am. Chem. Soc. 106, **1984**, 8143.
- ²⁷⁹ D.S. Shihabi, D.E. Garwood, P. Chu, J.M. Miale, R.M. Logo, C.T.W. Chu, C.D. Chang, J. Catal. 93, **1985**, 471.
- ²⁸⁰ N. Kubicek, F. Vaudry, B.H. Hudec, F. Di Renzo, P. Schulz, F. Fajula, Appl. Catal. A : General 175, **1998**, 159.
- ²⁸¹ D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Magn. Reson. Chem. 40, **2002**, 70.
- ²⁸² Diffractogramme de silicalite-1 de la référence ICDD : PDF N° 00-045-0120

-
- ²⁸³ Joël Patarin, Thèse : « Synthèse en milieu fluorure et caractérisation de zéolithes ferrisilicates de type MFI - Etude de la stabilisation de ce type structural par des cations polypropylammonium », Université de Haute Alsace, Mulhouse, France, **1988**.
- ²⁸⁴ C. D. Chang, C.T.W. Chu, J.N. Miale, R.F. Bridger, R.B. Calvert, J. Am. Chem. Soc. 106, **1984**, 8143.
- ²⁸⁵ G. Engelhardt, D. Michel « High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites », (Eds.) John Wiley and Sons **1987**, Chapter IV, p. 106.
- ²⁸⁶ D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Magn. Reson. Chem. 40, **2002**, 70.
- ²⁸⁷ R.D. Shannon, K.H. Gardner, R.H. Staley, G. Bergeret, P. Gallezot, A. Auroux, J. Phys. Chem. 89, **1985**, 4778.
- ²⁸⁸ S. Beran, P. Jiru, B. Wichterlova, J. Phys. Chem. 85, **1981**, 1951.
- ²⁸⁹ G. Kuhal, J. Phys. Chem. Solids, 38, **1977**, 1259.
- ²⁹⁰ D.W. Breck, G.W. Skeels, dans : « Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites », L.V.C. Rees (Eds.), Heyden : London, **1980**, p. 335.
- ²⁹¹ R.B. Borade, A. Clearfield, J. Phys. Chem. 96, **1992**, 6729.
- ²⁹² K.F.M.G.J. Scholle, Thèse, Nijmegen, **1985**.
- ²⁹³ M. Hunger, P. Sarv, A. Samoson, Solid State Magn. Res. 9, **1997**, 115.
- ²⁹⁴ C. Bisio, G. Martra, S. Coluccia, P. Massiani, J. Phys. Chem. C 112, **2008**, 10520.
- ²⁹⁵ O. Marie, P. Massiani, F. Thibault-Starzyk, J. Phys. Chem. B 108, **2004**, 5073.
- ²⁹⁶ S. Dzwigaj, P. Massiani, A. Davidson, M. Che, J. Molecular Catal. A: Chemical 155, **2000**, 169.
- ²⁹⁷ S. Dzwigaj, M.J. Peltre, P. Massiani, A. Davidson, M. Che, T. Sen, S. Sivasanker, Chem. Comm. **1998**, 87.
- ²⁹⁸ B. Sulikowski, J. Find, H.G. Karge, D. Herein, Zeolites 19, **1997**, 395.
- ²⁹⁹ W. Grunert, U. Sauerlandt, R. Schlögl, H.G. Karge, J. Phys. Chem. 97, **1993**, 1413.
- ³⁰⁰ N. Kubicek, F. Vaudry, B.H. Chiche, P. Hudec, F. Di Renzo, P. Schulz, F. Fajula, Appl. Catal. A: General 175, **1998**, 159.
- ³⁰¹ V. Valtchev, J. Mater. Chem. 12, **2002**, 1914.
- ³⁰² S. Mintova, V. Valtchev, Microp. Mesop. Mater. 55, **2002**, 171.
- ³⁰³ R. Pavishankar, C. Kirschhock, B.J. Schoeman, P. Vanoppen, P.J. Grobet, S. Storck, W.F. Maier, J.A. Martens, F.C. De Schryver, P.A. Jacobs, J. Phys. Chem. B 102, **1998**, 2633.
- ³⁰⁴ P.L. Llewellyn, J.P. Coulomb, J. Rouquerol, Langmuir 9, **1993**, 1852.