

Adsorption dans les faujasites

Les zéolithes sont utilisées dans des procédés de séparation ou en tant que catalyseurs. Dans ces deux applications, leurs propriétés d'adsorption jouent un rôle majeur. Ces propriétés sont dépendantes de la structure du matériau, mais aussi de sa composition chimique. La présence de cations extracharpentes dans les zéolithes cationiques crée des sites d'adsorption très favorables, et la capacité d'adsorption d'un constituant varie suivant la nature du cation extracharpente du matériau. La recherche du meilleur matériau pour un procédé donné est compliquée du fait de la grande diversité de matériaux de type zéolithique existants. Il est donc nécessaire de rationaliser ces phénomènes d'adsorption, ce qui passe notamment par l'utilisation et le développement de méthodes de simulation pour modéliser les phénomènes d'adsorption. L'IFP avec le LCP se sont lancés, depuis un peu plus d'une décennie, dans le développement de champs de forces et de méthodes pour décrire et prédire les phénomènes d'adsorption.

Les zéolithes de structure faujasite, par exemple, sont utilisées dans les procédés de séparation dans l'industrie pétrochimique. Le procédé Eluxyl développé par l'IFP [8] et le procédé Parex développé par UOP [4-7, 263, 264] sont deux procédés de séparation des isomères du xylène utilisant des zéolithes de type faujasite. Le para-xylène, utilisé comme composé de base pour la synthèse de polyesters, doit être séparé des trois autres isomères du xylène : le méta- et l'ortho-xylène et l'éthyl-benzène. L'étape la plus délicate du procédé de séparation est la séparation du para-xylène et du méta-xylène ; leurs points d'ébullition étant très proches, l'utilisation de techniques de distillation est impossible. L'utilisation de matériaux poreux de type faujasite est nécessaire pour mener à bien cette opération.

Les études expérimentales de l'adsorption de xylène dans les faujasites sont nombreuses. La nature des cations extracharpentes du matériau est d'une grande importance : la sélectivité de la séparation dépend de la nature de ce cation. Les faujasites de type Y contenant du lithium [107] et du sodium [102, 107, 108] sont sélectives pour le méta-xylène alors que ces mêmes matériaux échangés au potassium [107, 109, 110], au rubidium [107], au césium [107] ou au baryum [102] sont sélectifs pour le para-xylène. Le procédé Eluxyl développé par l'IFP utilise comme tamis moléculaire une zéolithe de type faujasite complètement échangée au baryum alors que le procédé Parex met, lui en jeu, un matériau faujasite échangé au potassium.

Les études expérimentales d'adsorption et de co-adsorption dans des faujasites complètement échangées avec du baryum ont permis de mettre en évidence différentes caractéristiques du processus de co-adsorption :

- La sélectivité d’adsorption dépend du rapport Si/Al du matériau. La zéolithe BaY est plus sélective vis-à-vis du para-xylène que la zéolithe BaX.
- La sélectivité d’adsorption évolue au cours du remplissage du matériau en para- et méta-xylène.
- La sélectivité d’adsorption dépend du taux d’hydratation de la structure. Le plus souvent, une faible quantité d’eau peut diminuer la sélectivité d’adsorption mais il existe des cas où elle augmente, comme par exemple dans le cas de la zéolithe BaY [114].

La modélisation moléculaire a été principalement centrée sur l’étude des propriétés des faujasites contenant uniquement du sodium [52, 58, 62]. Toutefois, dans une étude récente, Di Lella *et al.* ont développé des champs de forces pour modéliser des zéolithes contenant des cations différents du sodium [61]. Cette étude propose une méthode générale pour le calcul d’un champ de forces à partir de propriétés physiques du cation^I, elle peut être facilement appliquée au cas du baryum. L’étude de la co-adsorption de méta et de para xylène en utilisant ces champs de forces permet de retrouver l’inversion de sélectivité observée expérimentalement entre les faujasites contenant du sodium et celles contenant du potassium. Dans ce modèle, les cations sont représentés sous forme classique, contenant une charge électrostatique et un centre de force de type Lennard-Jones. La polarisabilité des molécules adsorbées (en particulier des molécules d’eau) et celle des cations n’est prise en compte qu’implicitement. Enfin les phénomènes de transfert de charges, sans doute existant dans le cas de zéolithes contenant du baryum (notamment dans l’interaction entre le baryum et les molécules d’eau) ne sont pas pris en compte explicitement par un modèle classique.

L’influence de l’eau sur la sélectivité d’adsorption des xylènes dans la faujasite reste encore relativement mal comprise. L’augmentation de la sélectivité est expliquée par des effets entropiques créés par la gêne stérique engendrée par la présence de molécules d’eau dans les supercages [112, 265]. La localisation des molécules d’eau à l’intérieur de la porosité du matériau reste relativement mal connue. Afin de comprendre l’effet de l’eau sur la sélectivité d’adsorption, des méthodes et des modèles de simulation moléculaires ont été développés conjointement par l’IFP et le Laboratoire de Chimie Physique d’Orsay (LCP). La première étape de cette étude est de construire un modèle capable de reproduire les aspects thermodynamiques de l’adsorption d’eau dans les faujasites [62, 81]. Séverine Buttefey, Christelle Beauvais et Angela Di Lella dans le cadre de leurs thèses, ont développé des potentiels pour étudier l’adsorption de l’eau dans les faujasites [61]. Ces modèles permettent de prédire les réorganisations cationiques qui ont lieu au cours de l’adsorption. L’adsorption d’eau dans des faujasites de différents Si/Al contenant du sodium mais aussi d’autres cations monovalents ont pu être modélisés. L’étape suivante est de reproduire l’influence d’une faible quantité d’eau sur la thermodynamique de l’adsorption des xylènes.

Nous avons poursuivi l’étude de l’adsorption d’eau dans les faujasites. Dans une étude expérimentale récente, Jean-Pierre Bellat *et al.*, ont observé la présence d’une hystérésis dans l’isotherme d’adsorption pour les basses pressions. Nous avons, en utilisant des simulations de type Monte Carlo, pu expliquer la présence de cette hystérésis. Les résultats obtenus dans cette étude seront présentés dans la première partie de ce chapitre. Dans un deuxième temps, nous nous concentrerons sur l’étude des zéolithes échangées au baryum. Nous étudierons l’adsorp-

I. Pour plus de détails, voir la section II.4.4.2.

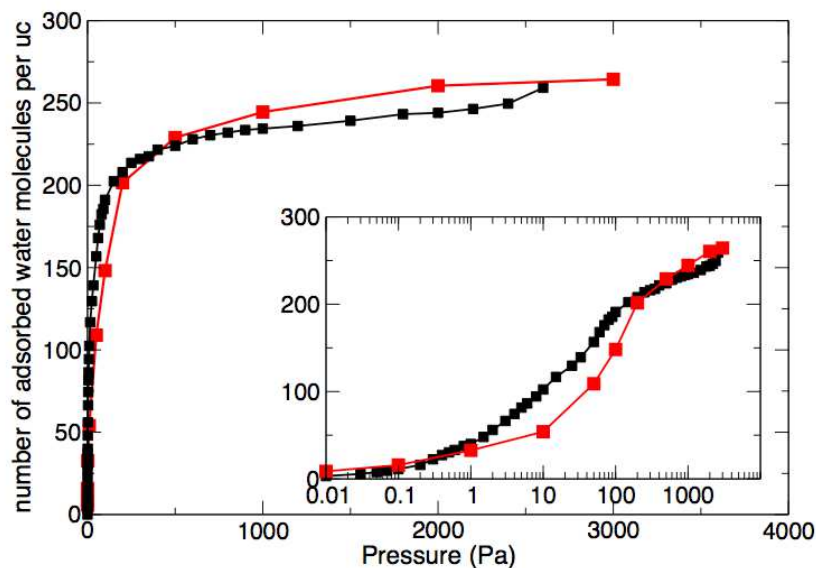


FIGURE III.1 : Isotherme d'adsorption de l'eau dans la Na_{52}Y obtenus par simulation (en rouge). Les données expérimentales obtenues par Jean-Pierre Bellat sont aussi représentées (courbe noire) [266].

tion des xylènes, corps purs ou en mélange, puis nous essayerons de comprendre l'influence de l'hydratation de la zéolithe sur le phénomène d'adsorption.

III.1 Faujasite contenant du sodium

L'adsorption d'eau a été étudiée dans la zéolithe Na_{52}Y par simulation moléculaire de type Monte Carlo par Christelle Beauvais, puis Angela Di Lella dans le cadre d'une collaboration entre le LCP, l'IFP et le groupe de Jean-Pierre Bellat à l'Institut Carnot de Bourgogne (Dijon). Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au phénomène d'adsorption à basse pression dans la faujasite où nous avons cherché à expliquer la présence d'une hystérésis. Dans un premier temps, je rappelle les résultats obtenus par Angela Di Lella dans le cadre de sa thèse, puis j'exposerai en détail les résultats expérimentaux obtenus par Jean-Pierre Bellat et je montrerai les résultats obtenus par simulation dans cette étude.

III.1.1 Adsorption dans la Na_{52}Y

Angela Di Lella a, dans le cadre de sa thèse, calculé l'isotherme d'adsorption de l'eau dans la Na_{52}Y . Les résultats obtenus par simulation ainsi que les données expérimentales obtenues par Jean-Pierre Bellat *et al.* [266] sont reportées sur la figure III.1.

L'accord entre les données expérimentales et la simulation est très bon. Par simulation, les quantités adsorbées à haute pression calculées par simulation sont légèrement surestimées par rapport aux données expérimentales. Inversement, les quantités adsorbées à basse pression sont légèrement sous-estimées. Il faut noter que le modèle utilisé n'a fait l'objet d'aucun ajustement

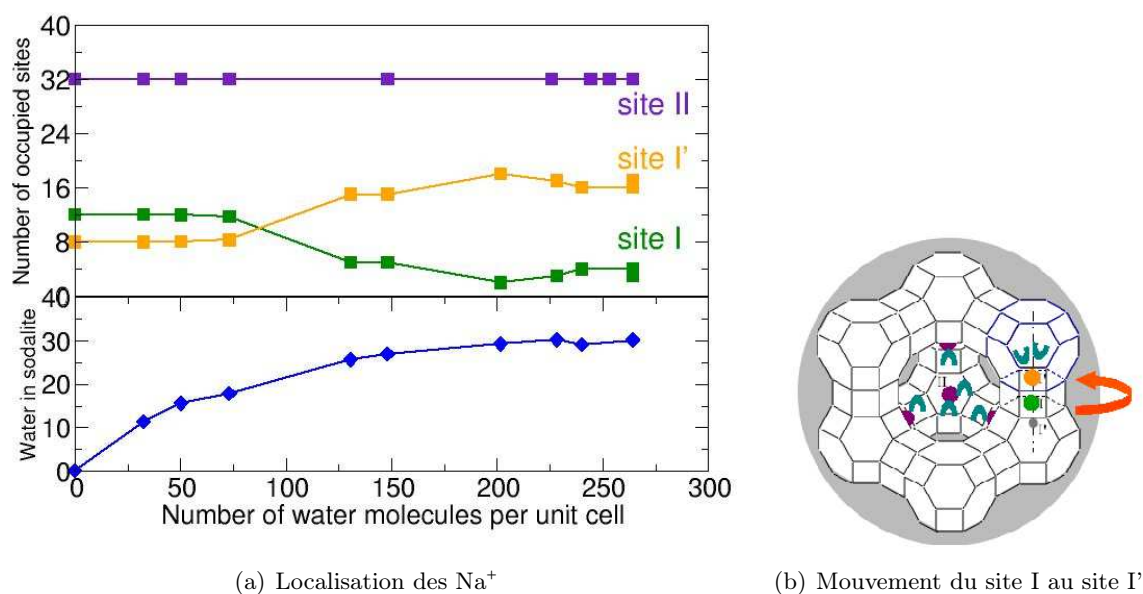


FIGURE III.2 : Localisation des cations dans la Na_{52}Y au cours de l'adsorption d'eau. On observe un déplacement des cations des sites I aux sites I' corrélé avec la présence de molécules d'eau dans les cages sodalites.

particulier pour reproduire ces données. Le potentiel est issu d'une combinaison de potentiels utilisés d'une part pour étudier l'adsorption d'alcane dans les zéolithes purement silicées et d'autre part pour étudier des solutions aqueuses contenant des cations. Ce champ de forces reproduit correctement la thermodynamique de l'adsorption.

La localisation des cations extracharpentes au cours de l'adsorption d'eau a été calculée à partir des résultats de la simulation. Les résultats sont reportés sur la figure III.2. Dans la zéolithe anhydre, les cations occupent les sites I, I' et II, la configuration est $(12,8,32)^I$. On observe ensuite un déplacement des cations, depuis les sites I vers les sites I' lorsque le nombre de molécules d'eau situées dans les cages sodalites augmente. En effet, les molécules d'eau présentes dans les cages sodalites «tirent» les cations situés dans les sites I vers les sites I' où ils peuvent être solvatés. On observe une corrélation entre le nombre de molécules d'eau dans les cages sodalites et le nombre de cations situés en site I'. Le mécanisme d'adsorption dans les cages sodalites peut être décomposé en deux étapes :

- Les premières molécules d'eau qui s'adsorbent dans les cages sodalites se placent autour des 8 cations qui sont déjà en site I'.
- Ensuite l'adsorption des molécules suivantes se traduit par un déplacement des cations des sites I au sites I', jusqu'à atteindre 16 cations en sites I' et 32 molécules d'eau dans les sodalites.

I. Cette notation est couramment utilisée pour décrire la répartition des cations extracharpentes dans les zéolithes de type faujasite. Le premier nombre représente le nombre de cations en site I, le deuxième en site I' et le troisième en site II.

En moyenne, tout au long de l'adsorption, chaque cation en site I' est solvaté par deux molécules d'eau.

III.1.2 Hystérésis à basse pression

Le phénomène d'adsorption/désorption dans les zéolithes est connu pour être parfaitement réversible. Du fait de la taille de leurs pores, on ne s'attend pas à observer d'hystérésis dans ces matériaux. Dans les faujasites par exemple, il est communément admis qu'aucune boucle d'hystérésis n'est observée à condition que le matériau ne soit pas modifié^I. Contrairement à ce qui était attendu, Jean-Pierre Bellat *et al.*, ont récemment observé la présence d'une boucle d'hystérésis à basse pression lors de l'adsorption d'eau dans la zéolithe faujasite Na₅₂Y [266]. Le même type d'hystérésis avait déjà été observé par les mêmes auteurs dans deux autres matériaux de type faujasite, la BaY et la BaX [77]. L'hypothèse avancée à l'époque par ces auteurs était que cette hystérésis était liée à l'existence d'un déplacement de cations lors de l'adsorption, sans qu'aucune preuve expérimentale ne soit apportée. Je présente ici le travail que nous avons fait au cours de l'été 2007, avec le groupe de Jean-Pierre Bellat pour expliquer l'origine de cette boucle d'hystérésis.

III.1.2.1 Isotherme d'adsorption

Les résultats obtenus par le groupe de Jean-Pierre Bellat concernant l'adsorption d'eau dans la zéolithe Na₅₂Y (notée NaY par la suite) sont reportés sur la figure III.3. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'isotherme d'adsorption d'eau dans la NaY est une isotherme de type I. Elle est réversible entre 0.1 et 30 hPa. Dans la partie des faibles pressions cependant, une boucle d'hystérésis est observée. La désorption n'est pas complète ; une petite quantité d'eau (≈ 18 molécules par maille) n'est pas désorbée, à très faible pression et à température ambiante. Seule une réactivation du matériau permet d'éliminer ces molécules d'eau. Une nouvelle adsorption, sans réactivation intermédiaire, conduit à une isotherme similaire à celle obtenue lors de la désorption. Les cycles suivants d'adsorption/désorption sont réversibles. 18 molécules d'eau par maille ne sont pas éliminées à température ambiante, même à pression très faible. Si on réactive l'échantillon, on reproduit alors la première courbe d'adsorption, puis de désorption.

De tels phénomènes d'hystérésis ont été observés dans d'autres matériaux comme les charbons actifs, les silicates lamellaires et les polymères [268–275]. Dans ces matériaux, l'existence de l'hystérésis est expliquée par la présence de très petites cavités existantes ou qui peuvent être créées par le gonflement du matériau lors de l'adsorption par exemple, dans lesquelles les molécules s'adsorbent et sont ensuite piégées. Cependant, dans le cas de la faujasite NaY, la déformation du matériau au cours de l'adsorption est faible, et il n'y a pas la possibilité de créer ce type de cavités, qui n'existent pas dans un matériau bien cristallisé.

III.1.2.2 Localisation des molécules d'eau

À partir de ce type d'expérience, on a donc accès à deux échantillons différents contenant 18 molécules d'eau par maille. Le premier est obtenu par adsorption d'eau dans le matériau activé,

I. Par exemple, une boucle d'hystérésis est observée lorsque la zéolithe subit un processus de désalumination [267].

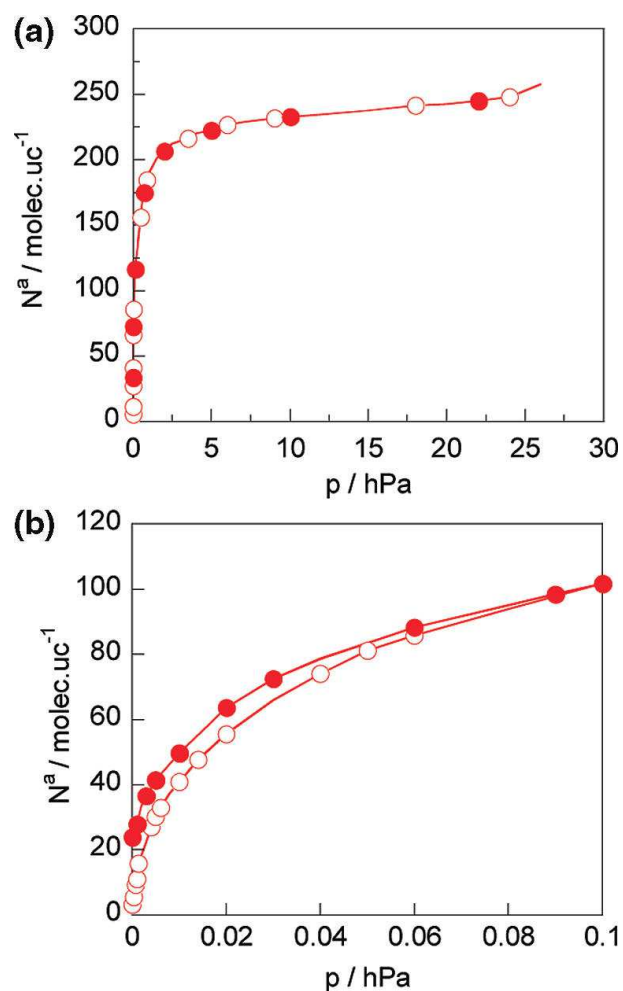


FIGURE III.3 : Hystérésis observée à basse pression lors de l'adsorption d'eau dans la faujasite Na₅₂Y. La courbe avec les points blancs représente la phase d'adsorption et la courbe avec les points rouges la phase de désorption. (a) Isotherme d'adsorption. (b) Zoom sur les basses pressions.

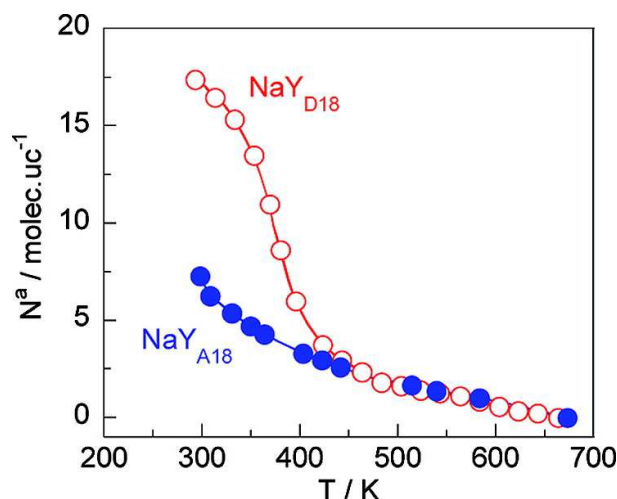


FIGURE III.4 : Expérience de thermodésorption sous vide. Les résultats obtenus pour l'échantillon NaY_{A18} sont représentés en bleu, ceux obtenus pour l'échantillon NaY_{D18} en rouge. Dans l'échantillon NaY_{A18}, dix molécules sont désorbées à température ambiante.

il est noté par la suite NaY_{A18}. Le deuxième est obtenu par désorption sous vide du matériau complètement hydraté et sera appelé NaY_{D18}. Afin d'obtenir des informations sur les propriétés de ces deux échantillons, et notamment sur la localisation des molécules d'eau situées dans la porosité de la zéolithe, Jean-Pierre Bellat *et al.* ont mesuré l'énergie d'interaction des molécules d'eau de ces deux échantillons. Pour cela, ils ont réalisé des expériences de thermodésorption sous vide (*cf.* figure III.4). Dans l'échantillon NaY_{A18} onze molécules sont désorbées immédiatement en pompant sous vide. Les sept suivantes sont ensuite désorbées progressivement en chauffant jusqu'à 673 K. Dans l'échantillon NaY_{D18} aucune molécule d'eau n'est désorbée en mettant l'échantillon sous vide. Toutes les molécules sont désorbées progressivement en chauffant.

La nature des interactions entre les molécules d'eau et la zéolithe dans les deux échantillons est différente. Les molécules d'eau situées dans l'échantillon NaY_{A18} sont moins fortement liées au matériau que les molécules adsorbées dans l'échantillon NaY_{D18}. De plus dans l'échantillon NaY_{A18} on a deux types de molécules d'eau, celles qui se désorbent à température ambiante sous vide, et qui sont donc peu liées à la charpente, et celles pour lesquelles il est nécessaire de chauffer pour les désorber. L'hypothèse formulée par Jean-Pierre Bellat est que les molécules qui sont désorbées le plus facilement sont situées dans les supercages, alors que celles qui sont le plus fortement adsorbées sont situées dans les cages sodalites. Il y aurait donc plus de molécules situées dans les cages sodalites dans l'échantillon NaY_{D18} que dans l'échantillon NaY_{A18}.

Afin de vérifier cette hypothèse, Jean-Pierre Bellat *et al.*, ont fait des expériences d'adsorption de pentane dans les deux échantillons NaY_{A18} et NaY_{D18}. Les molécules de pentane ne peuvent pas pénétrer dans les cages sodalites du fait de leur taille importante. On peut ainsi, en mesurant la quantité de pentane adsorbée dans le matériau à saturation, estimer le volume poreux accessible dans les supercages. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.5.

La quantité maximale de pentane adsorbée est de 37,4 molécules par maille dans l'échantillon NaY_{A18} alors qu'elle est de 39,4 molécules par maille dans l'échantillon NaY_{D18}, comme dans

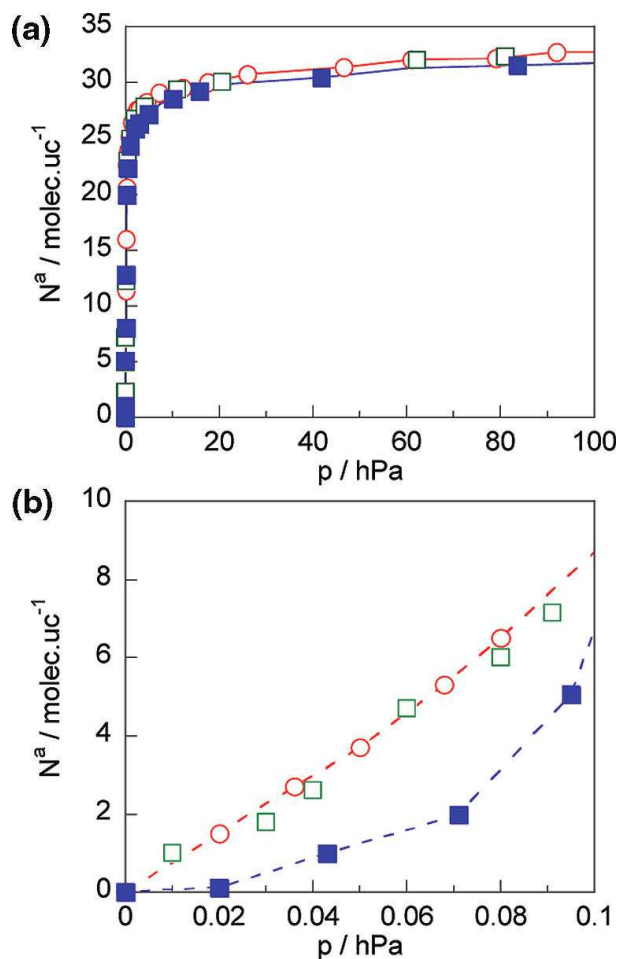


FIGURE III.5 : Isothermes d'adsorption expérimentales du pentane dans la Na₅₂Y contenant 18 molécules d'eau : l'adsorption dans l'échantillon Na₅₂Y_{A18} est représentée en bleu, celle dans l'échantillon Na₅₂Y_{D18} en rouge. La courbe d'adsorption dans le matériau anhydre est représenté en vert. (a) Isotherme d'adsorption complète. (b) Zoom sur les basses pressions.

l'échantillon anhydre. Comme l'interaction entre le pentane et le matériau est moins forte que celle entre les molécules d'eau et le matériau, on peut faire l'hypothèse que les molécules d'eau ne sont pas déplacées lors de l'adsorption de molécules de pentane^I. On peut alors en déduire que dans l'échantillon NaY_{D18} toutes les molécules d'eau sont situées dans les cages sodalites, alors que dans l'échantillon NaY_{A18}, certaines molécules sont situées dans les supercages. À partir du calcul du volume poreux occupé par les molécules d'eau dans les supercages, on peut estimer leur nombre à 11 molécules par maille.

On sait d'après les simulations moléculaires sur ce type de système que le nombre de molécules d'eau adsorbées dans les cages sodalites est corrélé avec le nombre de cations extracharpentes situés en sites I'. On peut donc penser que l'échantillon NaY_{D18} contient plus de cations en sites I' que l'échantillon NaY_{A18}. Le mécanisme proposé pour expliquer l'hystérésis est alors le suivant :

- Lors de l'adsorption, les cations extracharpentes se déplacent des sites I aux sites I' pour atteindre la répartition (4,16,32). D'après les simulations effectuées par Angela Di Lella, la réorganisation commence pour un nombre de molécules adsorbées autour de 100 molécules par maille. La réorganisation des cations n'a donc pas encore eu lieu dans l'échantillon NaY_{A18} ;
- Les molécules adsorbées dans les cages sodalites bloquent les cations en sites I'. Lors de la désorption, les cations ne reviennent pas en sites I, mais restent en sites I'. Une partie des molécules d'eau situées dans les cages sodalites n'est pas désorbée. On suppose alors que la localisation des cations dans l'échantillon NaY_{D18} est la même que celle obtenue à saturation, c'est-à-dire (4,16,32).

Une autre hypothèse pour expliquer la présence de l'hystérésis est la création de défauts de surface (et notamment des hydroxyles) au cours de la première adsorption. Ces défauts de surface créent une plus forte interaction entre les molécules d'eau et le matériau et pourraient expliquer la présence d'une hystérésis. De plus, ces défauts ne sont éliminés que lorsque le matériau est réactivé. Toutefois, il est difficile d'expliquer à partir de cette hypothèse la présence de molécules d'eau plus nombreuses dans les cages sodalites lors de la désorption. Cela suppose que les défauts de surface sont plus nombreux dans les cages sodalites, ce qui est difficilement concevable.

III.1.2.3 Localisation des cations

Afin de vérifier qu'un blocage des cations en sites I' lors de la désorption permettrait d'expliquer un nombre plus important de molécules d'eau adsorbées dans les cages sodalites, nous avons effectué des simulations d'adsorption d'eau dans la NaY. Nous avons étudié deux échantillons, un dans lequel les cations sont initialement dans la configuration (12,8,32) et sont libres de se déplacer et un autre dans lequel les cations ont été bloqués dans la configuration (4,16,32)^I. Nous avons calculé pour chacun des échantillons les isothermes d'adsorption d'eau à basse pression. On compare alors l'isotherme calculée avec la configuration (4,16,32) avec l'isotherme obtenue lors de la désorption et celui avec la configuration (12,8,32) avec celle obtenue lors de la pre-

I. Cela est vérifié par les simulations moléculaires que nous avons faites (*cf.* section III.1.2.3)

I. Par simulation Monte Carlo on obtient uniquement des informations sur l'équilibre, ce qui veut dire que, quelle que soit la configuration initiale choisie, on arrive toujours au même état final. On est donc obligé de fixer les cations dans des états métastables pour éviter toute réorganisation au cours de la simulation.

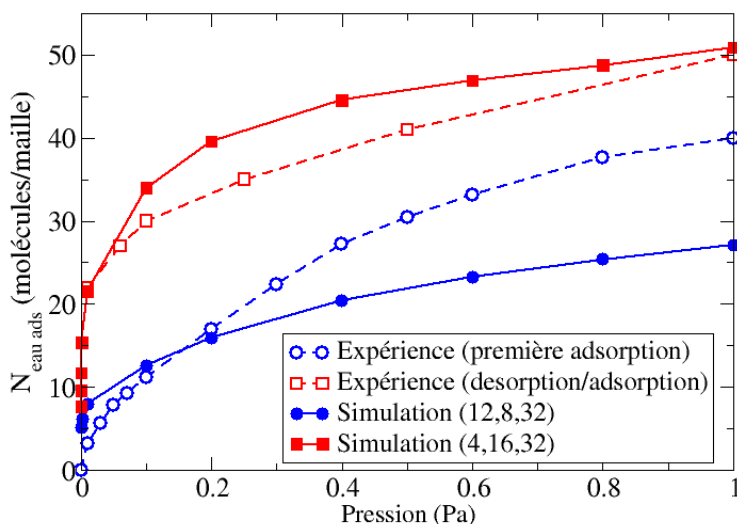


FIGURE III.6 : Isotherme d'adsorption d'eau calculée dans la Na_{52}Y en considérant les cations extracharpentes dans deux positions différentes : la première en considérant les cations dans les positions qu'ils occupent dans la zéolithe anhydre (12,8,32) et en les laissant mobiles et la deuxième en considérant que les cations sont fixes dans les positions qu'ils occupent dans la zéolithe hydratée (4,16,32). Les isothermes expérimentales concernant l'adsorption et la désorption sont aussi représentées.

mière adsorption. Les résultats sont représentés sur la figure III.6. L'accord entre l'expérience et la simulation est bon. On voit qu'une plus grande population des sites I' par les cations extracharpentes permet d'expliquer une plus grande quantité d'eau adsorbée aux basses pressions. La branche bleue (d'adsorption) correspond à l'état thermodynamiquement le plus stable, alors que la branche rouge (désorption) correspond à un état métastable. De plus, on observe qu'à faible pression, la quantité d'eau adsorbée dans l'échantillon NaY_{A18} est d'environ 20 molécules d'eau par maille.

Nous avons alors calculé, à partir des configurations obtenues, la répartition des molécules d'eau entre les cages sodalites et les supercages. Dans les échantillons contenant au total une vingtaine de molécules d'eau, on observe :

- 5 molécules d'eau dans les supercages et 15 molécules d'eau dans les cages sodalites dans l'échantillon ayant plus de cations en sites I' ;
- 9 molécules d'eau dans les cages sodalites et 11 dans les supercages dans l'autre cas (*cf.* Figure III.7).

On observe bien, par simulation, une plus grande population de molécules d'eau dans les cages sodalites lorsque le nombre de cations situés en sites I' est plus important.

L'évolution du nombre de molécules d'eau situées dans les cages sodalites au cours de l'adsorption dans les deux échantillons étudiés, est reportée sur la figure III.8. On observe comme je

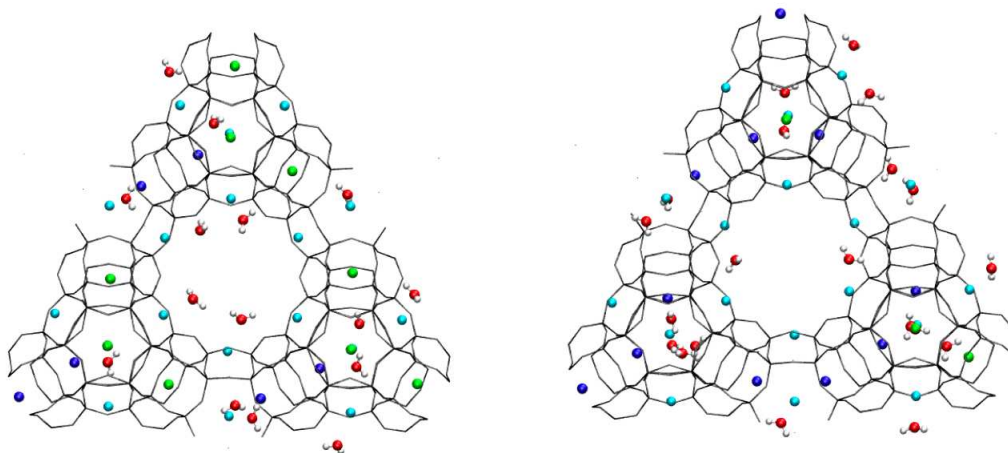


FIGURE III.7 : Représentation d'une tranche de zéolithe dans une direction perpendiculaire à l'axe (111). La figure de droite représente la position des cations et des molécules d'eau dans le cas où les cations sont en (12,8,32) et la seconde dans le cas où les cations sont fixes en (4,16,32). Dans les deux cas, la zéolithe contient environ 18 molécules d'eau. Les cations situés en sites I sont représentés en vert, ceux en sites I' en bleu et ceux en sites II en cyan.

l'ai dit précédemment que le nombre de molécules d'eau situées dans les cages sodalites est plus important lorsque l'on fixe les cations dans la configuration (4,16,32). L'augmentation nette de la quantité d'eau adsorbée dans les cages sodalites observée sur la courbe bleue correspond au moment où les cations se réorganisent.

Par simulation nous avons aussi calculé la quantité de pentane adsorbée dans les deux échantillons contenant 18 molécules d'eau par maille. Nous avons utilisé pour le pentane le modèle AUA [276]. Les paramètres d'interactions croisées ont été obtenus en utilisant les règles de croisement de Lorentz-Berthelot. Nous avons obtenu des quantités adsorbées de pentane à saturation de 45 molécules par maille pour l'échantillon NaY_{A18} et 48 molécules par maille NaY_{D18} . Le champ de forces utilisé n'est pas parfait et il surestime la quantité adsorbée à saturation. La tendance est tout de même reproduite. L'augmentation du nombre de molécules d'eau situées dans les supercages se traduit par une diminution du volume poreux accessible qui est comparable à celle observée expérimentalement. De plus, comme je l'ai dit précédemment, on n'observe aucune réorganisation des molécules d'eau au cours de l'adsorption de pentane. Cette expérience permet donc bien de caractériser la localisation des molécules d'eau dans le matériau.

Ainsi, grâce à la combinaison d'études expérimentales et de simulation, nous avons pu comprendre un peu mieux les phénomènes d'adsorption d'eau qui ont lieu dans les zéolithes, et notamment caractériser le comportement des molécules et des cations au niveau microscopique. On voit bien dans cette étude la complémentarité entre les deux approches, par simulation, et expérimentale. Les phénomènes d'adsorption d'eau dans les zéolithes sont donc maintenant bien

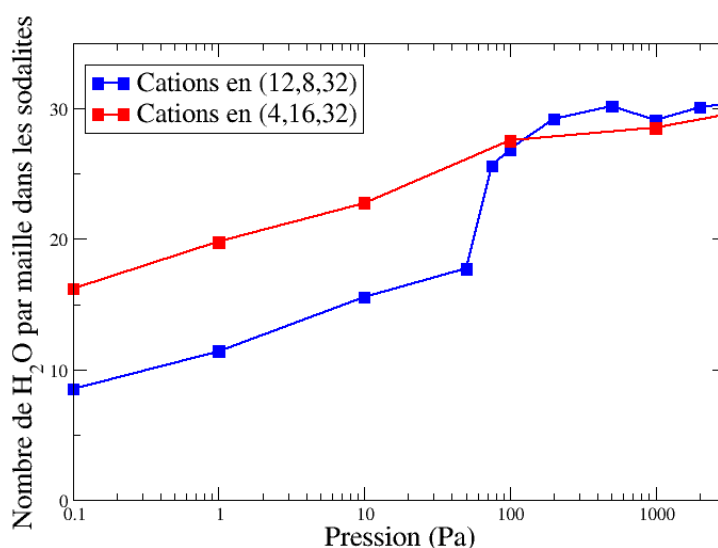


FIGURE III.8 : Évolution du nombre de molécules d'eau situées dans les cages sodalites en fonction de la pression. Le nombre de molécules d'eau adsorbées dans les sodalites est représenté pour la zéolithe dans laquelle on a fixé les cations en (4,16,32) et pour la zéolithe dans laquelle les cations sont libres de bouger.

caractérisés. Les propriétés des matériaux partiellement hydratés sont maintenant prédictibles par simulation.

III.2 Faujasites échangées au baryum

Les faujasites contenant du baryum sont utilisées pour séparer les xylènes dans le procédé Eluxyl développé par l'IFP. La modélisation du phénomène d'adsorption des xylènes dans les faujasites intéresse donc tout particulièrement l'IFP. L'adsorption des xylènes dans les faujasites a tout d'abord été étudiée par Véronique Lachet dans le cadre de sa thèse [115,197,198,277,278]. Elle a ainsi pu reproduire et expliquer l'inversion de sélectivité observée dans les zéolithes de types faujasite contenant 48 cations, les zéolithes contenant du baryum ou du potassium étant sélectives pour le para-xylène, et les zéolithes contenant des cations sodium sélectives pour le méta-xylène. Dans le modèle qu'elle a utilisé, les cations extracharpentes étaient considérés fixes. Cela limitait les matériaux que l'on pouvait étudier. Seuls les matériaux pour lesquels la localisation des cations était connue et limitée à une seule configuration, peuvent être étudiés par ce type de modèle. C'est pourquoi l'étude s'est donc limitée aux zéolithes de type $M_{48}Y$. De plus, cette approche est applicable pour des phénomènes où les réorganisations des cations au cours de l'adsorption sont faibles. Cela exclut, par exemple, la possibilité d'étudier les phénomènes d'adsorption d'eau dans les matériaux pour lesquels on observe une réorganisation de cations [61,62,81].

Lors des trois thèses suivantes, Séverine Buttefey, Christelle Beauvais et Angela Di Lella ont développé des méthodes de simulation et un modèle pour permettre de reproduire la localisation des cations sodium, mais aussi potassium, rubidium et césium dans les faujasites [58–61, 82]. Au cours de ces travaux de thèse, les phénomènes d’adsorption d’eau dans les faujasites et notamment les réorganisations des cations qui pouvaient avoir lieu lors de ces phénomènes d’adsorption ont pu être modélisés. Angela Di Lella a développé une méthode pour obtenir des potentiels d’interaction pour les cations extracharpentes à partir uniquement de leurs propriétés physiques. Ces potentiels ont été validés par comparaison avec des données expérimentales de localisation des cations dans les zéolithes anhydres monocationiques et bicationiques dans le cas des cations alcalins. Elle s’est aussi intéressée à l’étude de l’adsorption de xylènes en utilisant une combinaison de ces potentiels avec le modèle OPLS développé par Jorgensen *et al.*, [259] et a ainsi pu reproduire l’inversion de sélectivité observée expérimentalement entre une faujasite contenant du potassium et une faujasite contenant du sodium [61].

A partir de ces différents travaux, nous avons étendu les méthodes de simulation et le modèle d’interaction pour étudier les zéolithes contenant des cations bivalents comme le baryum. Je montrerai les résultats obtenus concernant la localisation des cations baryum dans les faujasites anhydres. Ensuite je détaillerai les résultats d’adsorption des xylènes obtenus dans deux zéolithes particulières, la $Ba_{28}Y$ et la $Ba_{42}X$ pour lesquels des données expérimentales ont été obtenues par Moise *et al.*, [265].

III.2.1 Localisation des cations dans les matériaux anhydres

La localisation des cations baryum dans les faujasites a été calculée en utilisant la procédure proposée par Angela Di Lella pour déterminer les paramètres de potentiel [61]. Ce potentiel a été réajusté au cours de cette thèse pour reproduire des déformations de charpente observées dans les zéolithes contenant des cations bivalents de type $M_{48}X$. Les détails concernant ce réajustement et les paramètres de potentiel utilisés peuvent être trouvés dans le chapitre VI.

Le baryum est un cation divalent qui interagit de manière très forte avec la charpente zéolithique. L’état d’équilibre est difficile à atteindre pour des systèmes composés d’un matériau contenant uniquement du baryum (du moins en ce qui concerne la localisation des cations) et nous avons utilisé la méthode du *parallel tempering* pour y arriver (*cf.* section II.2.4). Les températures que nous avons utilisées vont de 300 K à 1500 K.

On voit que les cations baryum ne remplissent pas tous les sites II dans ce cas. Lors de l’étude de l’adsorption des xylènes dans la $Ba_{28}Y$, nous nous sommes rendus compte que la localisation des cations baryum a une influence sur le phénomène d’adsorption. Par exemple, la quantité maximale adsorbée quand la zéolithe contient 16 cations en sites II est de 2,7 molécules par maille alors qu’elle est de 3 molécules par maille dans la zéolithe contenant 24 cations en sites II.

L’évolution de localisation des cations baryum en fonction du rapport Si/Al du matériau est représentée sur la figure III.9. Les données expérimentales disponibles sont aussi reportées pour comparaison. L’accord entre les simulations et les expériences est très satisfaisant. Le potentiel reproduit bien les tendances d’évolution de la localisation en fonction du rapport Si/Al.

On peut comparer la localisation des cations baryum à celle obtenue par simulation dans le

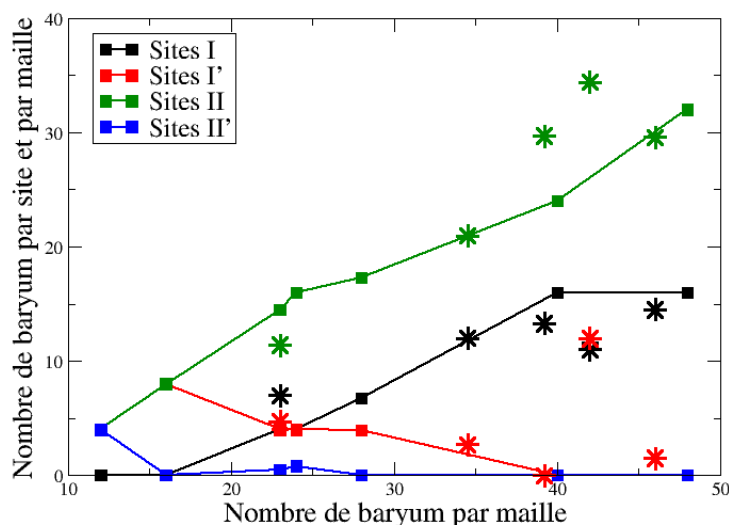


FIGURE III.9 : Évolution de la localisation des cations baryum dans les faujasites vides, en fonction du nombre de baryums par maille. Les résultats ont été obtenus en utilisant le *parallel tempering* pour arriver à atteindre l'équilibre. Les résultats concernant la détermination expérimentale de la localisation des cations sont aussi reportés (*) [21, 40, 64, 71, 72].

cas du sodium. On observe que pour les grands rapports Si/Al (petit nombre de baryums par maille) les baryums se placent dans les sites I' et II, jusqu'à environ 12 baryums par maille. Ensuite le nombre de baryums en sites I' diminue au profit des cations baryum en sites I. Le nombre de baryums en sites II augmente régulièrement lorsque le rapport Si/Al diminue. On peut noter la différence avec le cas du sodium, où les premiers cations se placent dans les sites II, jusqu'à ce que ceux-ci soient complètement pleins. Enfin, dans les zéolithes X les cations baryum remplissent complètement les sites I et partiellement les sites II.

III.2.2 Adsorption de xylènes dans la BaY

Nous avons ensuite étudié l'adsorption du méta et du paraxylène dans la faujasite $Ba_{28}Y$. L'adsorption des xylènes dans ce matériau a été étudiée par l'équipe de Jean-Pierre Bellat. Des mesures de sélectivité avec et sans eau ont été réalisées [102, 265].

III.2.2.1 Ajustement du potentiel

Angela Di Lella a proposé une méthode pour obtenir des termes de potentiel afin de modéliser l'interaction entre deux cations mais aussi entre un cation et la zéolithe uniquement à partir des propriétés physiques des cations. Elle a ensuite montré que l'on pouvait combiner ces termes avec les termes proposés par le potentiel OPLS [259] en utilisant les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot pour obtenir un champ de forces permettant d'étudier l'adsorption des xylènes dans les faujasites. En utilisant ce potentiel et sans réajustement, l'inversion de sélectivité observée

	σ (Å)	ϵ (K)
C-xyl ... Ba	3.5	90
H-xyl ... Ba	3.2	20
CH ₃ -xyl ... Ba	3.9	90

TABLEAU III.1 : Paramètres d'interactions croisées utilisés pour décrire l'interaction de dispersion-répulsion modélisée par un potentiel de type Lennard-Jones entre les centres de forces des molécules de xylènes et celui du cation baryum.

entre les faujasites contenant du potassium et celles contenant du sodium a pu être reproduite.

Nous avons suivi le même cheminement pour construire le potentiel que nous utilisons. L'interaction xylène-xylène a été modélisée par le potentiel OPLS. Les interactions entre cations baryum sont celles utilisées pour la zéolithe anhydre (*cf.* section III.2.1). L'interaction entre cations baryum et molécules de xylène est modélisée par des termes de potentiel qui sont obtenus directement par des règles de combinaison, à partir des champs de forces utilisés pour les corps purs. En utilisant directement ce jeu de paramètres de potentiel, nous obtenons une sélectivité de matériaux contenant du baryum en faveur de méta-xylène, alors qu'expérimentalement elle est en faveur du para-xylène.

Comme nous le verrons par la suite, les molécules de xylènes s'adsorbent principalement sur les cations baryum situés en sites II. La sélectivité entre méta- et para-xylène dépend donc fortement des termes d'interactions entre le baryum et les molécules de xylènes. Or ces termes ont été obtenus en combinant le potentiel OPLS avec le terme d'interaction entre deux cations. Dans le cas des zéolithes anhydres, sur lesquelles ces potentiels ont été testés, l'interaction entre deux cations est principalement de nature électrostatique et le terme d'interaction de type dispersion-répulsion a une contribution très faible à l'énergie totale. Ce terme de dispersion-répulsion n'a jamais été validé sur des expériences, ce qui peut expliquer qu'il ne permette pas d'obtenir des résultats satisfaisants dans le cas de l'adsorption des xylènes.

Nous avons donc choisi de réajuster les termes croisés baryum-xylène afin de reproduire la sélectivité observée expérimentalement dans la zéolithe BaY. Les termes ont de plus été choisis pour que l'on observe une augmentation de sélectivité lorsque l'on adsorbe des xylènes dans un matériau partiellement hydraté. Les termes d'interactions obtenus sont reportés dans le tableau III.1.

III.2.2.2 Adsorption dans la zéolithe anhydre

III.2.2.2.1 Isothermes d'adsorption des corps purs Les isothermes d'adsorption du para-xylène et du méta-xylène ont été calculées dans la faujasite Ba₂₈Y. Les résultats comparés aux résultats expérimentaux sont reportés sur la figure III.10.

On observe un bon accord entre l'expérience et les résultats de simulation en utilisant la distribution cationique d'équilibre. On observe expérimentalement que les isothermes d'adsorption sont presque identiques pour le para-xylène et le méta-xylène, ce qui est bien reproduit par simulation. Les deux isothermes sont des isothermes de type I. La quantité adsorbée à saturation est de 2,5 molécules par maille, ce qui est plus faible que la quantité adsorbée à saturation dans

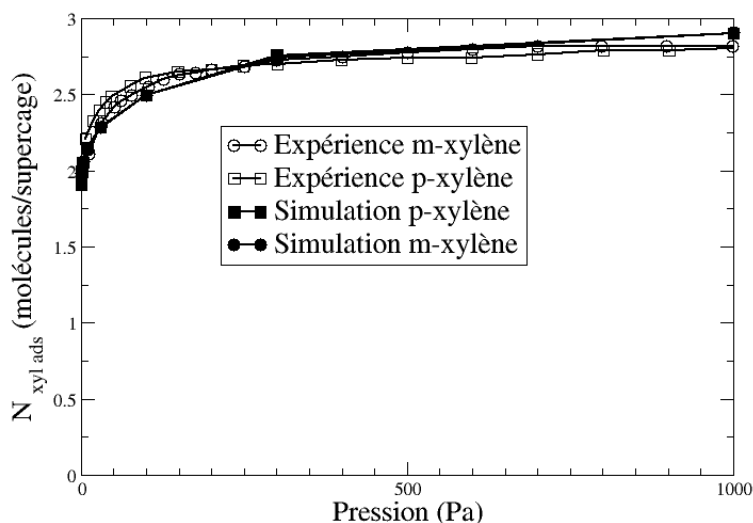


FIGURE III.10 : Isothermes d'adsorption des xylènes purs (méta- et para-xylène) calculées par simulation et comparées aux isothermes expérimentales.

le cas de la faujasite NaY qui est de 4 molécules par maille. Le potentiel que nous utilisons reproduit bien la quantité adsorbée à saturation pour les différents matériaux étudiés de type faujasite.

La localisation des molécules de xylène au cours de l'adsorption a été étudiée en observant les configurations afin de déterminer les différentes positions accessibles aux molécules de xylènes. Deux vues d'une configuration typique obtenue dans une supercage sont représentées sur la figure III.11. Les premières molécules de xylène s'adsorbent directement sur les cations baryum situés en sites II. Elles ne pénètrent pas dans les cages sodalites. Ensuite, lorsque tous les cations baryum en sites II sont occupés, les molécules de xylènes se placent dans les fenêtres dodécagonales entre deux supercages.

Nous n'avons pas observé de réorganisation des cations au cours de l'adsorption. Cependant, cela peut être dû à un problème de convergence. En effet, nous avons vu dans la partie précédente que la convergence était très difficile à atteindre pour des systèmes composés de matériaux échangés au baryum. Dans le cas des zéolithes anhydres, nous avons été contraints d'utiliser la technique du *parallel tempering* pour faire converger les simulations. L'utilisation du *parallel tempering* lors de l'étude de phénomènes d'adsorption est difficile et coûteuse, et nous ne nous en sommes pas servi. La configuration initiale utilisée pour les cations est la configuration d'équilibre obtenue pour la zéolithe anhydre, et nous avons supposé que le réarrangement était faible au cours de l'adsorption. On observe que les isothermes d'adsorption des deux isomères du xylène étudiés sont quasiment identiques, et surtout que la quantité adsorbée à saturation pour chaque isomère est la même.

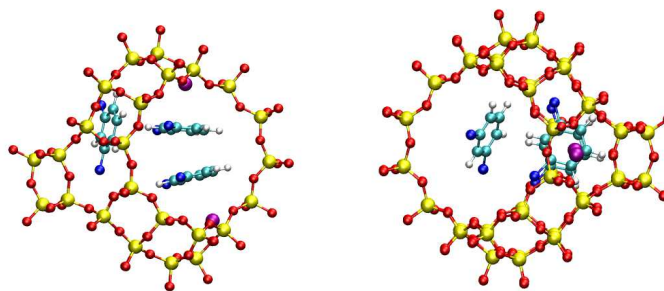


FIGURE III.11 : Deux vues d'une configuration typique de méta-xylène adsorbé dans une zéolithe de type BaY, à saturation. Deux molécules de méta-xylène sont adsorbées sur des cations baryum situés en sites II alors que la troisième se situe dans une fenêtre dodécagonale.

III.2.2.2.2 Sélectivité d'adsorption L'étape suivante a été d'étudier l'adsorption de mélange d'isomères méta- et para-xylène. On peut calculer à partir des isothermes de co-adsorption (*cf.* figure III.12) des sélectivités d'adsorption. Nous avons choisi de calculer la sélectivité d'adsorption par rapport au para-xylène. Cette sélectivité s'écrit :

$$\alpha_{\text{pxyl}} = \frac{x_{\text{zéol}}^{\text{pxyl}} x_{\text{gaz}}^{\text{mxy}}}{x_{\text{zéol}}^{\text{mxy}} x_{\text{gaz}}^{\text{pxyl}}} \quad (\text{III.1})$$

où $x_{\text{zéol}}^{\text{pxyl}}$ est la fraction molaire en para-xylène dans la zéolithe, $x_{\text{zéol}}^{\text{mxy}}$ la fraction molaire en méta-xylène dans la zéolithe, $x_{\text{gaz}}^{\text{pxyl}}$ la fraction molaire en para-xylène dans le gaz en équilibre avec la zéolithe, et $x_{\text{gaz}}^{\text{mxy}}$ la fraction molaire en méta-xylène dans la phase gazeuse. Une valeur de α_{pxyl} supérieure à 1 indique que le matériau est sélectif en faveur du para-xylène alors qu'une valeur de α_{pxyl} inférieure à 1 indique que le matériau est sélectif en faveur du méta-xylène. La sélectivité a été calculée pour un mélange de composition 50 %-50 % en fonction de la pression totale en méta-xylène et para-xylène. Les résultats, comparés aux résultats expérimentaux obtenus par Bellat *et al.*, [265] sont reportés sur la figure III.13.

La sélectivité est en faveur du para-xylène, quelle que soit la quantité adsorbée dans le matériau, que ce soit expérimentalement ou par simulation. Il est surprenant de voir que malgré le fait que les isothermes d'adsorption en corps purs du para-xylène et du méta-xylène dans la BaY soit quasiment identiques, il existe une sélectivité d'adsorption en faveur du para-xylène dans ce matériau.

La sélectivité à basse pression est bien reproduite par nos calculs. On observe pour un nombre de molécules adsorbées inférieur à 16 que la sélectivité de la BaY est faible (autour de 1,2), que ce soit dans les résultats de simulation ou dans les mesures expérimentales. Au-delà de 16 molécules adsorbées par maille, la sélectivité mesurée expérimentalement augmente fortement, ce qui n'est pas reproduit par nos simulations. Il faut noter que dans ce matériau, 16 cations baryum se trouvent en sites II. Les 16 premières molécules de xylène sont donc adsorbées sur ces cations. La sélectivité du matériau dépend donc de la sélectivité d'adsorption de ces sites.

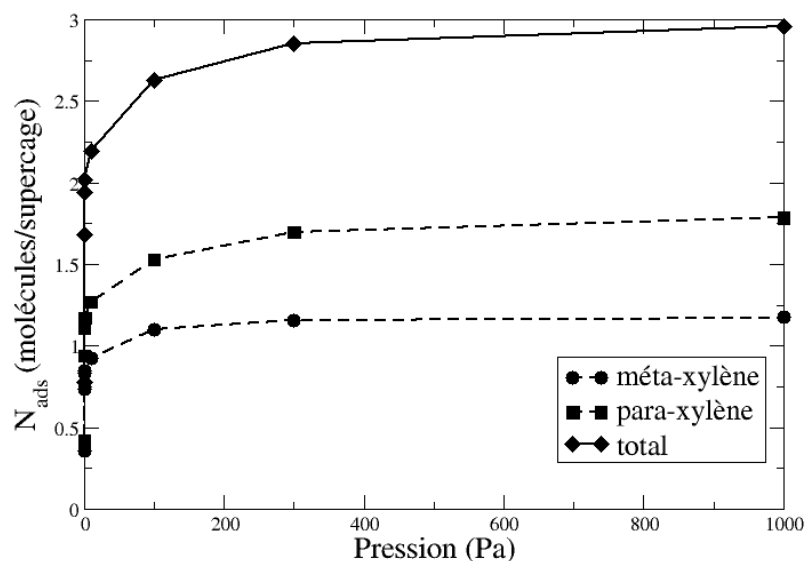


FIGURE III.12 : Isothermes de co-adsorption calculés par simulation du méta- et du para-xylène dans la zéolithe faujasite BaY.

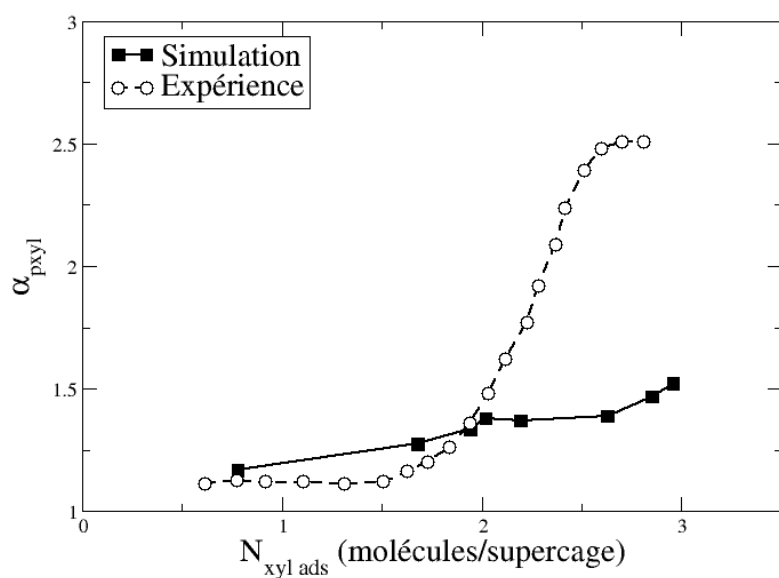


FIGURE III.13 : Évolution de la sélectivité en fonction de la composition de la pression du mélange pour un mélange m-xylène/p-xylène de composition 50 %-50 % dans la zéolithe Ba₂₈Y. Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux résultats obtenus par Moise *et al.*, [265].

Au-delà de 16 molécules adsorbées, les molécules se placent dans les fenêtres dodécagonales. Les interactions importantes pour la sélectivité ne sont alors plus les interactions cations-xylènes mais les interactions zéolithe-xylènes ou xylène-xylène. Les interactions zéolithe-xylène ne sont sans doute pas très bien reproduites dans notre modèle. Il faut rappeler qu'aucun ajustement n'a été effectué pour reproduire ces interactions. Les paramètres d'interactions sont issus d'une combinaison de paramètres concernant la zéolithe et de paramètres ajustés pour les xylènes. Les paramètres concernant la zéolithe ont été optimisés pour étudier l'adsorption d'alcanes dans des zéolithes purement silicées. Les paramètres utilisés pour les molécules de xylènes sont issus du potentiel OPLS dans lequel ils sont optimisés pour reproduire les propriétés des corps purs. Un ajustement de ces termes croisés permettrait sans doute d'améliorer la prédiction de la sélectivité à forte pression. Il faut noter que la prédiction de ces sélectivités est très délicate, et que les résultats sont souvent très sensibles à de très petites variations des paramètres de potentiel, sans que le mécanisme d'adsorption ne soit affecté par ces changements. Avec notre potentiel, nous avons une prédiction correcte de la sélectivité du matériau, du moins à faible pression.

Il faut noter que lors des mesures expérimentales, on contrôle uniquement la composition du mélange gazeux initialement introduit. En effet, lors des mesures expérimentales on introduit une certaine quantité d'un mélange de para-xylène/méta-xylène de composition 50 %/50 %. On laisse alors l'équilibre se faire, tout en maintenant la pression constante en injectant régulièrement du gaz de composition fixée, puis on mesure la composition de la phase gazeuse par chromatographie en phase vapeur (CPV) et on en déduit la composition de la phase adsorbée. La composition de la phase gazeuse est alors différente de la composition initiale. Inversement par simulation, la composition de la phase gazeuse est fixée au cours de l'adsorption. Cette différence peut être à l'origine de petits désaccords entre les données expérimentales et la simulation.

Pour s'affranchir de ce problème, on peut aussi étudier l'évolution de la sélectivité en fonction de la composition en xylènes dans la phase gazeuse, pour une pression totale extérieure constante. On représente alors les résultats sous forme d'un diagramme de sélectivité. L'évolution de la fraction molaire en para-xylène dans la zéolithe $x_{zéo}^{pxyl}$ en fonction de la fraction molaire en para-xylène dans le mélange gazeux x_{gaz}^{pxyl} est représentée. Les résultats obtenus par simulation pour une pression totale de gaz de 0,01 Pa et de 1000 Pa sont reportés sur la figure III.14 avec les résultats obtenus expérimentalement par Cottier *et al.*, [102].

La lecture de ce type de diagramme permet d'obtenir des informations sur la sélectivité du matériau. Ainsi si $x_{zéo}^{pxyl}$ est supérieur à x_{gaz}^{pxyl} alors le matériau est sélectif en faveur du paraxylène. La courbe est alors au-dessus de la droite d'équation $y = x$ qui est représentée en pointillés sur la figure III.14. Inversement, si $x_{zéo}^{pxyl}$ est inférieure à x_{gaz}^{pxyl} , alors la zéolithe est sélective en faveur du méta-xylène et la courbe est en dessous de la droite $y = x$.

Pour les faibles pressions, on observe expérimentalement que la sélectivité s'inverse autour de $x_{gaz}^{pxyl} = 0,5$. Pour des valeurs de $x_{gaz}^{pxyl} < 0,5$ la sélectivité est en faveur du méta-xylène alors que pour $x_{gaz}^{pxyl} > 0,5$ on observe que la sélectivité est en faveur du para-xylène. On observe le même type de comportement dans le cas de la co-adsorption de xylènes dans la zéolithe NaY, à faible pression. Cette inversion de sélectivité n'est pas reproduite par simulation. Notre modèle prédit une sélectivité toujours en faveur du para-xylène, quelle que soit la composition du mélange gazeux.

A forte pression, la sélectivité expérimentale est toujours en faveur du para-xylène quelle que

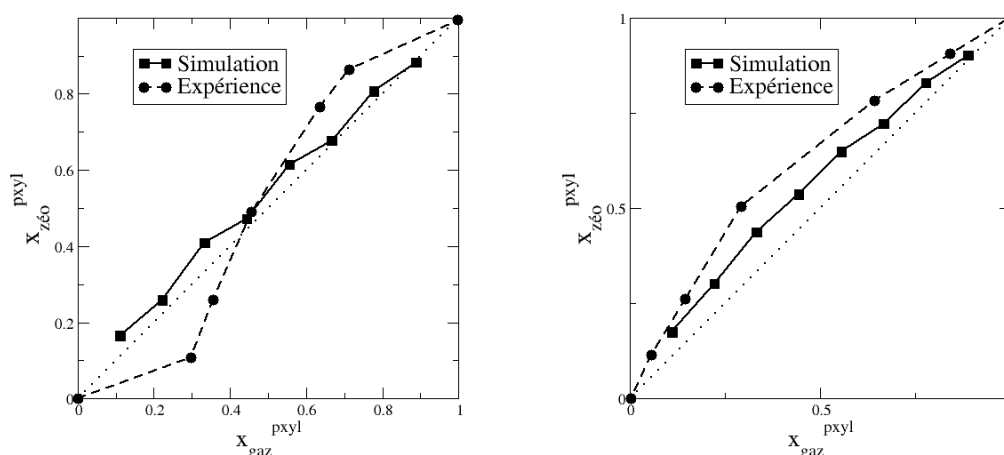


FIGURE III.14 : Évolution de la sélectivité en fonction de la composition du mélange gazeux en équilibre avec la zéolithe $Ba_{28}Y$ pour une pression totale de gaz de 0.01 Pa et 1000 Pa. Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux résultats obtenus par Cottier *et al.*, [102].

soit la composition du mélange gazeux. Notre modèle reproduit bien cette évolution. Toutefois la sélectivité est sous-estimée pour toutes les compositions étudiées. Cela est cohérent avec les sélectivités calculées pour le mélange de composition 50 %-50 %.

III.2.2.3 Adsorption dans la zéolithe partiellement hydratée

Expérimentalement, une augmentation de sélectivité est observée dans le matériau partiellement hydraté par rapport au matériau anhydre. Afin de comprendre cette augmentation, nous avons étudié l'adsorption de xylènes purs, et de mélanges de xylènes dans une zéolithe faiblement hydratée. Nous avons comparé ces résultats aux résultats expérimentaux obtenus par l'équipe de Jean-Pierre Bellat [265]. Afin de pouvoir comparer nos résultats aux résultats expérimentaux, nous avons étudié un matériau contenant une molécule d'eau par cation, soit 28 molécules d'eau par maille. Le nombre de molécules adsorbées dans le matériau est fixe (taux d'hydratation constant). La configuration initiale de la zéolithe contenant uniquement les cations et les molécules d'eau a été obtenue en utilisant le *parallel tempering*. Aucune réorganisation des cations baryum par rapport au matériau anhydre n'a été observée. Cela est cohérent avec le cas de l'adsorption d'eau dans la zéolithe NaY , pour laquelle la réorganisation est observée pour un nombre de molécules d'eau supérieur à 100 molécules par maille [61,62]. On s'attend donc à ce que la réorganisation des cations dans la zéolithe BaY , si elle existe, ait lieu pour un nombre de molécules d'eau plus important.

III.2.2.3.1 Isotherme d'adsorption des corps purs Les isothermes d'adsorption des corps purs, calculées pour la zéolithe partiellement hydratée, sont reportées sur la figure III.15. Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux données expérimentales obtenues par

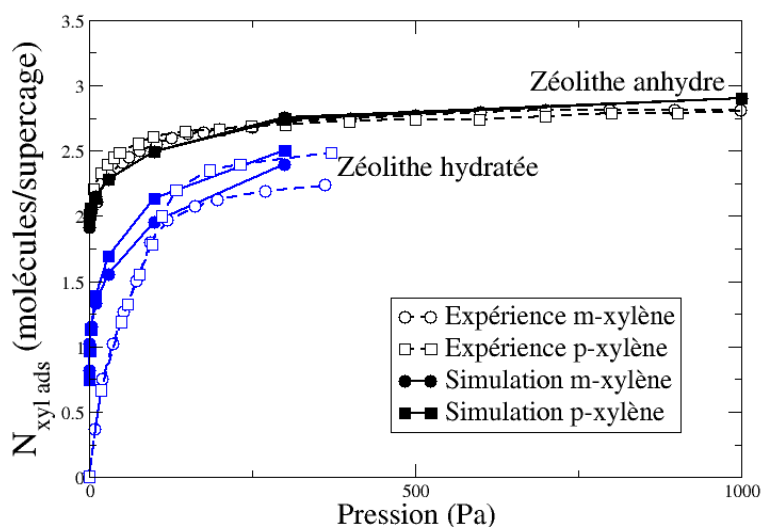


FIGURE III.15 : Isothermes d'adsorption des corps purs mesurés dans la zéolithe BaY anhydre et partiellement hydratée (28 molécules d'eau par maille). Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus par Moise *et al.*, [265].

Moise *et al.*, [265].

L'accord entre les expériences et les résultats de simulation est très bon. On observe que l'adsorption est moins favorable dans la zéolithe hydratée que dans la zéolithe anhydre. La quantité adsorbée à saturation est de $\sim 2,2$ molécules par supercage dans la zéolithe hydratée alors qu'elle est de $\sim 2,6$ molécule par supercage dans la zéolithe anhydre. Cette diminution est liée à la présence de molécules d'eau dans les supercages qui diminuent le volume accessible. De manière surprenante, que ce soit expérimentalement ou par simulation, la présence de molécules d'eau conduit à une diminution plus importante du nombre de molécules de méta-xylène adsorbées que du nombre de molécules de para-xylène.

On observe dans nos simulations environ 12 molécules d'eau dans les cages sodalites et 16 dans les supercages. Les molécules d'eau situées dans les supercages sont liées aux cations baryum situés en sites II. Elles gênent ainsi l'adsorption des xylènes sur les sites II. Deux vues d'une configuration typique de molécules de para-xylène à forte pression est représentée sur la figure III.16. On observe qu'une des molécules de xylène se place entre les deux cations baryum en sites II. Les deux autres molécules sont, pour l'une adsorbée sur un site II, l'autre dans une fenêtre dodécagonale. Les xylènes adsorbés sur les sites II sont décalés par la présence de molécules d'eau, ils ne sont plus, comme dans le cas de la zéolithe anhydre, quasiment parallèles à la fenêtre hexagonale de la charpente zéolithique proche du cation. L'adsorption est donc moins favorable.

III.2.2.3.2 Sélectivité d'adsorption L'évolution de la sélectivité d'adsorption en fonction du nombre de molécules de xylènes adsorbées par maille est reportée sur la figure III.17 pour

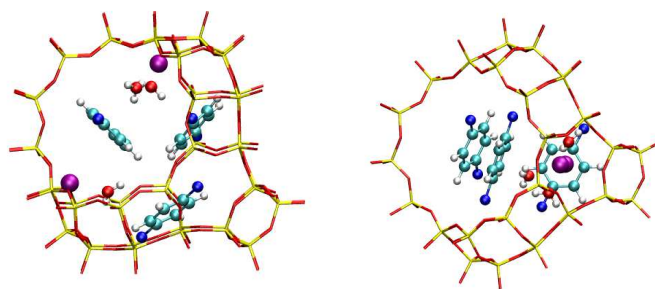


FIGURE III.16 : Représentation d'une configuration typique de para-xylène adsorbée dans la zéolithe BaY partiellement hydratée, à forte pression en para-xylène. On observe une molécule de para-xylène entre deux baryums situés en sites II. Les deux autres molécules sont situées à proximité d'un baryum situé en sites II, tout en étant gênées par la présence de molécules d'eau.

un mélange de composition 50 %-50 %. Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus par Moise *et al.*, [265].

On observe un bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats issus de la simulation, surtout à faible pression. La sélectivité d'adsorption est augmentée par la présence d'eau dans la zéolithe. Cette sélectivité passe de $\sim 1,2$ dans le matériau anhydre à $\sim 1,5$ dans le matériau partiellement hydraté. À forte pression on observe expérimentalement dans les deux matériaux une forte augmentation de la sélectivité qui n'est pas reproduite par notre modèle.

La présence de molécules d'eau modifie la nature du site d'adsorption des xylènes sur les baryum en sites II, et rend l'adsorption des molécules de para-xylène sur ces sites plus favorable que celle des molécules de méta-xylène.

III.2.3 Adsorption des xylènes dans la BaX

Nous avons étudié l'adsorption du méta- et du para-xylène dans une zéolithe de type X, la $Ba_{42}X$. Nous avons choisi ce matériau pour pouvoir comparer nos résultats aux résultats expérimentaux obtenus par Moise *et al.*, [265].

Nous avons utilisé pour la zéolithe la structure déterminée par Mellot *et al.*, [21] d'une zéolithe anhydre de type BaX.

III.2.3.1 Adsorption dans la zéolithe anhydre

III.2.3.1.1 Isothermes d'adsorption Les isothermes calculées dans la BaX sont reportées sur la figure III.18. Les résultats obtenus par simulation ainsi que ceux obtenus expérimentalement par Moise *et al.*, [265] sont représentés sur cette figure.

On observe que la quantité maximale adsorbée est de $\sim 3,3$ molécules/supercage. Ce nombre est supérieur à celui observé dans la zéolithe BaY, en accord avec les observations expérimentales. Les isothermes pour le méta-xylène et le para-xylène sont parfaitement superposées, que ce soit les isothermes expérimentales ou obtenues par simulation. À faible pression, la quantité adsorbée

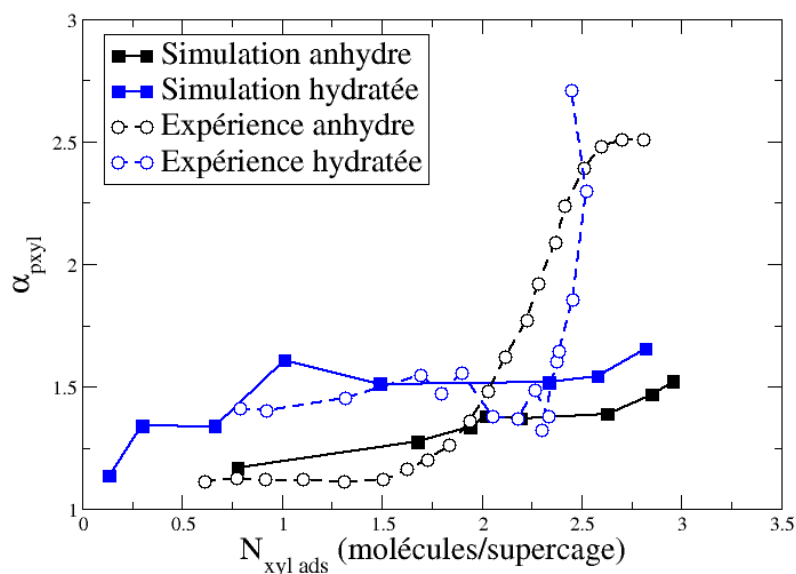


FIGURE III.17 : Évolution de la sélectivité en fonction de la composition de la pression du mélange pour un mélange m-xylène/p-xylène de composition 50 %-50 % dans la zéolithe $Ba_{28}Y$ partiellement hydratée. Les résultats obtenus par simulation sont comparés au résultats obtenus par Moise *et al.*, [265].

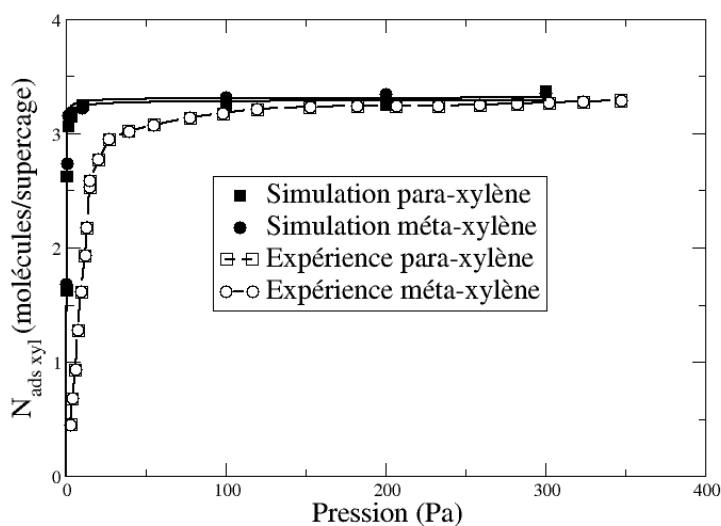


FIGURE III.18 : Isothermes d'adsorption du méta et du para-xylène dans la BaX. Les résultats obtenus par simulation ainsi que ceux mesurés expérimentalement par Moise *et al.* [265] sont représentés.

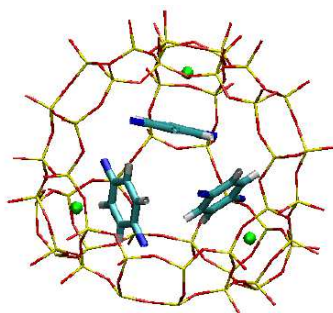


FIGURE III.19 : Représentation d'une configuration typique de la localisation des molécules de para-xylène dans la zéolithe BaX. Les trois molécules de xylène sont adsorbées sur les baryum situés en sites II.

prédite par nos simulations est surestimée, ce qui montre que l'adsorption est trop favorable dans notre modèle.

Les cations se répartissent en (16,0,26). Les molécules de xylène se placent toutes sur les cations en sites II. Les sites II sont donc les sites les plus favorables, comme dans le cas de la BaY. Une vue d'une configuration typique est représentée sur la figure III.19.

III.2.3.1.2 Sélectivité d'adsorption Comme dans le cas de la BaY, la sélectivité a été calculée en fonction du nombre total de molécules adsorbées dans la zéolithe. Les résultats obtenus par simulation et dans les expériences sont représentés dans la figure III.20.

La sélectivité mesurée est toujours en faveur du para-xylène dans les mesures expérimentales. Dans nos simulations on observe une inversion de sélectivité autour de 1 molécule/supercage. Pour un nombre de molécules inférieur à 1 molécules par supercage, elle est légèrement inférieure à 1, alors qu'elle devient supérieure à 1 pour un nombre de molécules plus important. On voit que, comme dans le cas de la BaY, malgré le fait que les isothermes des corps purs soient parfaitement superposées, on obtient une sélectivité de co-adsorption.

III.2.3.2 Adsorption dans la zéolithe partiellement hydratée

Comme dans le cas de la BaY, nous avons étudié l'adsorption et la co-adsorption de molécules de xylènes dans la zéolithe partiellement hydratée. Nous avons ajouté une molécule d'eau par cation baryum, soit 42 molécules par maille.

III.2.3.2.1 Isothermes d'adsorption Les isothermes d'adsorption en présence d'eau ont été calculées et comparées aux résultats expérimentaux de Moise *et al.* [265]. Les résultats sont reportés sur la figure III.21.

L'accord entre les résultats expérimentaux et issus de la simulation est bon. On observe comme dans le cas de BaY une diminution de la quantité adsorbée à saturation dans la zéolithe hydratée par rapport au cas de la zéolithe anhydre. La quantité adsorbée à saturation passe de $\sim 3,3$ molécules/supercage dans la zéolithe anhydre à $\sim 2,2$ molécules/supercage dans la zéolithe hydratée. Contrairement au cas de la BaY, dans la BaX hydratée les isothermes du para-xylène

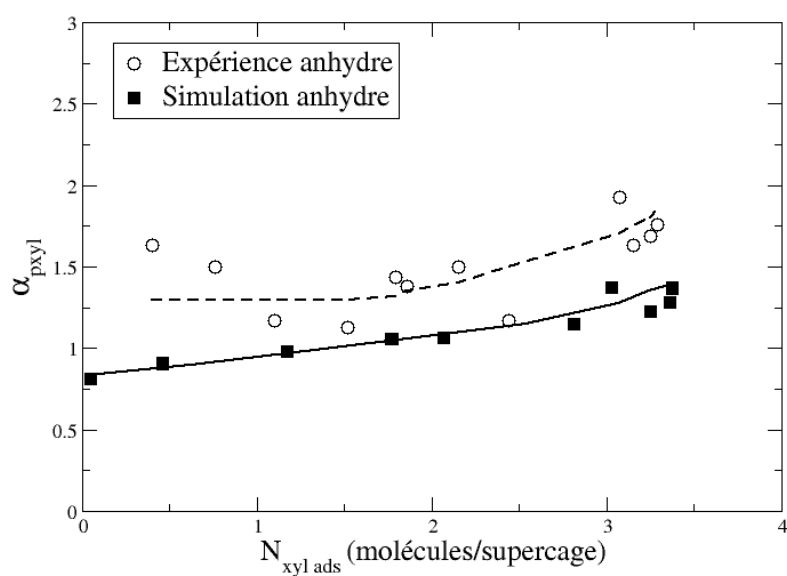


FIGURE III.20 : Sélectivité d'adsorption en faveur du para-xylène mesurée en fonction du nombre total de molécules adsorbées dans la zéolithe BaX par supercage de zéolithe. Le mélange est composé de 50 % de para-xylène et 50 % de méta-xylène. Les résultats expérimentaux obtenus par Moise *et al.* sont aussi représentés [279].

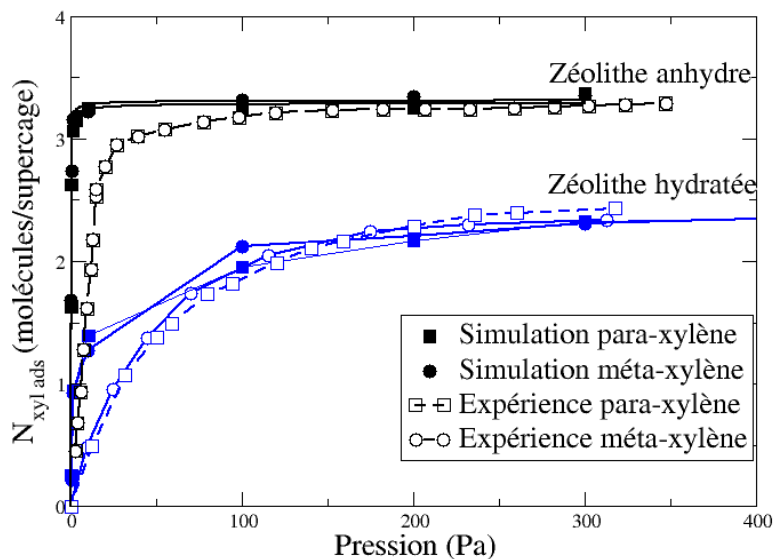


FIGURE III.21 : Isothermes d'adsorption obtenues pour l'adsorption du méta- et du para-xylènes purs dans la zéolithe BaX anhydre et partiellement hydratée. Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux résultats mesurés expérimentalement [265].

et du méta-xylène restent pratiquement superposées que ce soit dans les résultats expérimentaux ou obtenus par simulation. Par ailleurs, l'adsorption dans la zéolithe hydratée est moins favorable que dans la zéolithe anhydre.

Les sites d'adsorption observés pour les molécules de xylène dans la BaX hydratée sont très similaires à ceux observés dans la BaY hydratée. Une configuration typique est représentée sur la figure III.22. On observe qu'une partie des molécules d'eau se placent sur les cations baryum en site II, gênant ainsi l'adsorption des molécules de xylènes sur ces cations. Les sites observés sont très similaires à ceux observés dans le cas de la BaY.

La répartition des molécules d'eau a été analysée en fonction de la quantité de xylène adsorbée (*cf.* figure III.23). On voit qu'à faible nombre de molécules de xylène adsorbées, le nombre de molécules d'eau situées dans les cages sodalites est très faible (environ 2 molécules par maille, sur 42 molécules d'eau au total). Les cations baryum qui se trouvent dans les sodalites sont situés dans les sites I dans cette zéolithe, et les molécules d'eau ne peuvent donc pas les solvater, ce qui défavorise l'adsorption de molécules d'eau dans les cages sodalites. Au cours de l'adsorption, la présence de molécules de xylène dans les supercages conduit à une augmentation du nombre de molécules d'eau dans les cages sodalites, mais celle-ci reste très faible. Ce grand nombre de molécules d'eau présentes dans les supercages explique la plus grande diminution de la quantité de xylène dans la BaX hydratée par rapport à la BaX anhydre (on passe de 3,3 molécules/supercage à 2,2 molécules/supercage) par rapport au cas de la BaY (on passe de 2,6 molécules/supercage à 2,2 molécules par supercage).

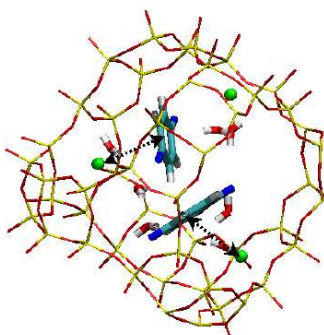


FIGURE III.22 : Représentation d'une configuration de para-xylène adsorbée dans la BaX partiellement hydratée. Les deux molécules de xylène sont adsorbées sur des baryums en sites II, mais sont gênées par la présence de molécules d'eau adsorbées sur ces mêmes sites.

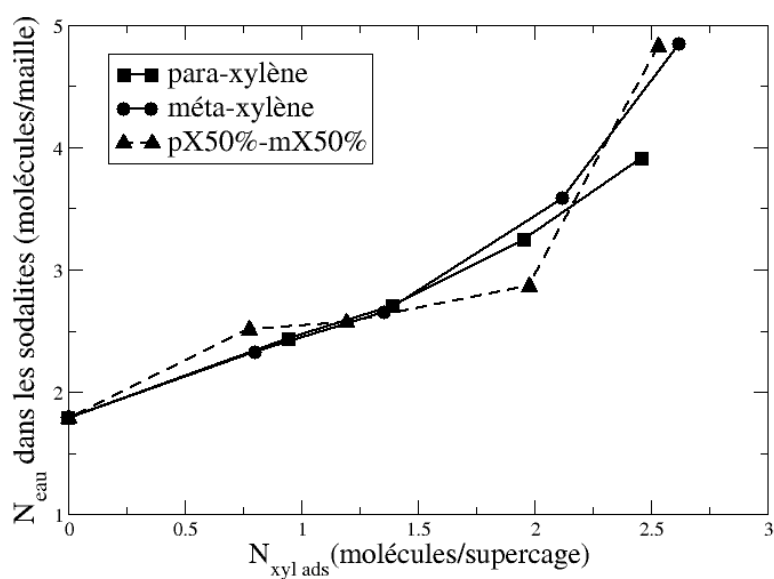


FIGURE III.23 : Localisation des molécules d'eau en fonction du nombre de molécules de xylène adsorbées par maille dans la BaX. L'évolution du nombre de molécules d'eau dans les sodalites est représentée pour l'adsorption de méta-xylène pur, de para-xylène et pour l'adsorption d'un mélange de composition 50 %-50 %.

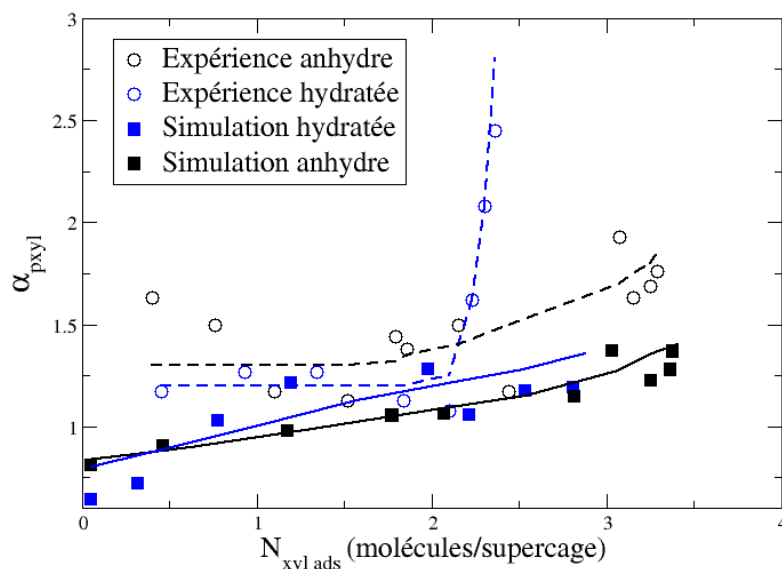


FIGURE III.24 : Évolution de la sélectivité d'adsorption d'un mélange de composition 50 %-50 % en méta- et para-xylène dans la BaX anhydre et partiellement hydratée. Les résultats obtenus par simulation sont comparés aux résultats expérimentaux [265].

III.2.3.2.2 Sélectivité d'adsorption Des équilibres de co-adsorption des xylènes ont été étudiés par simulation. Nous nous sommes uniquement intéressés au mélange de composition 50 %-50 % pour lequel des données expérimentales sont disponibles. La sélectivité d'adsorption en fonction du nombre total de molécules adsorbées est reportée sur la figure III.24. Les données expérimentales obtenues par Moise *et al.* sont aussi reportées [265].

On observe expérimentalement que la sélectivité ne varie quasiment pas lorsque l'on passe du matériau anhydre au matériau partiellement hydraté. Cette absence de variation est reproduite par nos simulations, dans lesquelles la sélectivité est quasiment la même dans le matériau anhydre et dans le matériau hydraté. À forte pression, dans le matériau hydraté, la sélectivité augmente très fortement, ce qui n'est pas reproduit par nos simulations.

Dans la BaX, contrairement au cas de la BaY, et bien que les sites d'adsorption soient similaires, les sélectivités d'adsorption ne sont pas modifiées de la même façon par la présence d'une faible quantité de molécules d'eau.

III.2.4 Adsorption des xylènes dans la KBaY

Angela Di Lella a étudié durant sa thèse des zéolithes bicationiques anhydres. Elle a montré que les potentiels qu'elle a proposés permettent de reproduire la localisation des cations dans une zéolithe bicationique. Nous avons donc souhaité utiliser notre potentiel dans le cas d'une zéolithe bicationique la KBaY, utilisée dans la séparation du para- et du méta-xylène pour des mélanges très pauvres en para-xylène. Nous avons calculé la sélectivité d'adsorption du méta et du para-

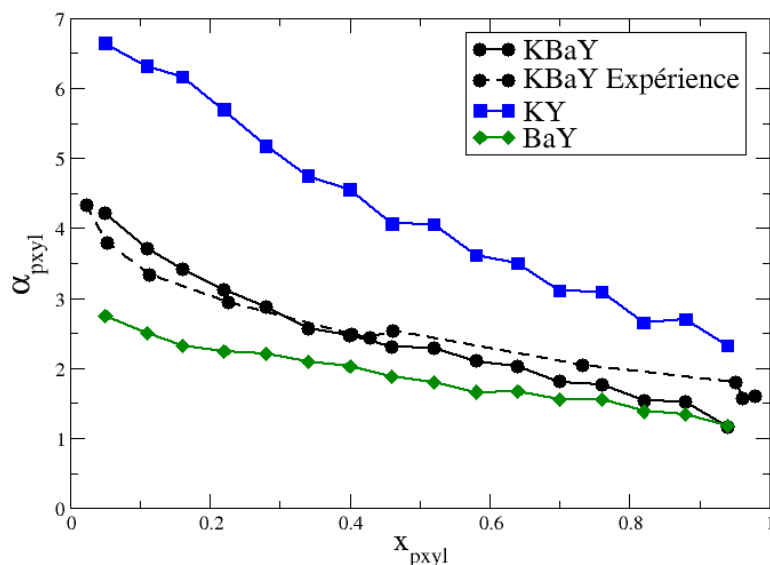


FIGURE III.25 : Sélectivité d'adsorption calculée par simulation d'un mélange de méta- et para-xylène en fonction de la composition du mélange pour une pression totale de 1000 Pa pour trois zéolithes de type faujasite : la BaY, la KY et la KBaY. Les résultats expérimentaux obtenus pour la KBaY par Hélène Tournier sont aussi représentés [280].

xylène dans la zéolithe bicationique $K_{23}Ba_{14}Y$ à haute pression et les résultats ont été comparés avec ceux obtenus par Hélène Tournier *et al.* [280]. Les résultats comparés avec les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure III.25. Les sélectivités ont aussi été calculées dans la $K_{51}Y$ et dans la $Ba_{26}Y$, qui correspondent à des rapport Si/Al presque identiques.

On observe que la sélectivité mesurée expérimentalement est très bien reproduite par la simulation. À forte fraction molaire en para-xylène, la sélectivité observée est très proche de celle observée pour la zéolithe BaY. À faible fraction molaire, on observe une sélectivité intermédiaire entre celles de la BaY et de la KY. Dans la KBaY, les sites II, sur lesquels les xylènes s'adsorbent *a priori* sont occupés par 3 cations potassium et 12 baryum. Il est donc logique d'avoir une sélectivité mixte entre celle de la KY et celle de la BaY. Une étude plus précise du mécanisme microscopique (et notamment d'éventuelles préférences d'adsorption dans les différents sites des deux isomères) permettrait de comprendre au niveau microscopique le phénomène, mais n'a pas été faite, faute de temps.

Toutefois, on voit que notre modèle permet de prédire des sélectivités d'adsorption dans un matériau plus complexe telle qu'une zéolithe bicationique.

BaY				
N _{ads,max}				
	méta-xylène		para-xylène	
	exp	sim	exp	sim
anhydre	2,8	2,9	2,8	2,9
hydratée	2,2	2,4	2,5	2,5
α_{pxyl} (2 molécules/supercage)				
	exp		Sim	
anhydre	1,36		1,35	
hydratée	1,55		1,50	
BaX				
N _{ads,max}				
	méta-xylène		para-xylène	
	exp	sim	exp	sim
anhydre	3,3	3,4	3,3	3,4
hydratée	2,4	2,3	2,5	2,4
α_{pxyl} (2 molécules/supercage)				
	exp		Sim	
anhydre	1,06		1,07	
hydratée	1,32		1,37	

TABLEAU III.2 : Comparaison de quelques données obtenues expérimentalement par l'équipe de Jean-Pierre Bellat et nos simulations.

Conclusion

Les propriétés d'adsorption des zéolithes sont utilisées dans un grand nombre d'applications de ces matériaux, comme par exemple dans le procédé de séparation. La compréhension de ces phénomènes passe par la mise en œuvre d'expériences mais aussi de simulations, qui permettent d'avoir accès notamment au détail microscopique des phénomènes étudiés.

Les méthodes de simulation et les modèles dont nous disposons permettent aujourd'hui de reproduire mais aussi de prédire les propriétés d'adsorption des matériaux. Par exemple, les phénomènes d'adsorption d'eau dans les faujasites sont maintenant bien connus. Le mouvement des cations des sites I aux sites I' au cours de l'adsorption est montré par simulation, et permet d'expliquer la présence d'une hystérésis à faible pression dans l'isotherme d'adsorption. Dans la première partie de ce chapitre, j'ai montré comment la mise en œuvre conjointe d'expériences et de simulations a permis d'obtenir des informations précises sur ce phénomène.

Les méthodes de simulation et le modèle dont nous disposons ont ensuite été appliqués au cas de l'adsorption des xylènes dans les faujasites échangées au baryum. L'optimisation d'un jeu de potentiel pour les cations baryum avec la zéolithe, mais aussi avec les molécules de xylène a été réalisée. Les résultats montrent que le potentiel permet de bien reproduire les propriétés des zéolithes contenant du baryum. Ainsi avec notre modèle on reproduit les phénomènes suivants :

- Les isothermes d'adsorption des corps purs de para- et méta-xylène sont identiques que ce soit dans la BaY ou dans la BaX. Malgré cela, on observe une sélectivité d'adsorption en faveur du para-xylène dans ces deux zéolithes. La sélectivité est plus importante dans la

BaY que dans la BaX.

- Lorsque l'on hydrate la zéolithe, on diminue la capacité d'adsorption du matériau, de manière plus importante dans la BaX que dans la BaY (mais la quantité d'eau ajoutée est plus importante). Les isothermes d'adsorption du para-xylène et du méta-xylène deviennent alors différentes dans le cas de la BaY, et restent quasiment identiques dans le cas de la BaX. La sélectivité d'adsorption en faveur du para-xylène est plus importante dans la BaY hydratée que dans la BaY anhydre, alors qu'il n'y a pas d'effet sensible résultant de l'hydratation dans le cas de la BaX.

Une analyse plus détaillée des mécanismes qui ont lieu lors de ces phénomènes est encore à mener pour expliquer les différents comportements observés. L'observation des configurations a permis de mettre en évidence quelques sites d'adsorption préférentiels des molécules de xylènes, mais une analyse plus exhaustive des résultats de la simulation reste encore à faire. On peut aussi envisager une étude énergétique, afin de différencier les effets entropiques des effets enthalpiques. Véronique Lachet a ainsi mis en évidence dans le cas de faujasites anhydres contenant des cations monovalents que les effets entropiques sont à l'origine de la sélectivité observée. Une étude préliminaire des chaleurs d'adsorption dans notre cas montre qu'elles sont très proches pour les deux isomères du xylène, ce qui suggère la même interprétation. L'effet de l'eau pourra sans doute être mieux compris par ce type d'étude.