

Présentation des zéolithes

I.1 Les matériaux poreux

I.1.1 Généralités

Les matériaux poreux sont des matériaux présentant un grand nombre de cavités. L'existence de ces cavités crée une surface interne importante ; il en résulte une grande surface par unité de volume. Ces matériaux sont de ce fait métastables.

Les matériaux sont classés en différentes catégories, en fonction de la taille de leurs pores [1]. On distingue ainsi les matériaux microporeux qui possèdent des pores de taille inférieure à 2 nm, les solides macroporeux dont les pores mesurent plus de 50 nm et la catégorie intermédiaire est appelée matériau mésoporeux. Les zéolithes font partie des matériaux microporeux. On regroupe les matériaux microporeux et mésoporeux dans la famille des matériaux nanoporeux (taille de pores inférieure à 50 nm). Trois exemples de matériaux poreux sont représentés sur la figure I.1.

Les trois cas présentés sur cette figure sont des matériaux ordonnés. Ce n'est pas toujours le cas. On peut distinguer trois types de matériaux poreux (*cf.* figure I.2) :

- les matériaux cristallins, comme les zéolithes et les MOF (*Metal Organic Framework*). La taille et la forme des pores sont contrôlées,

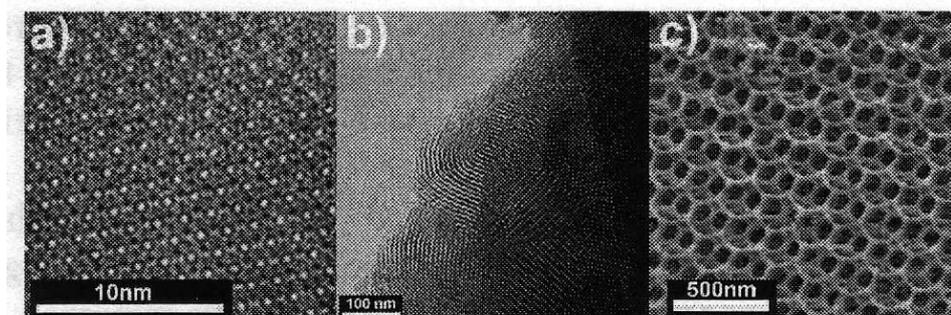
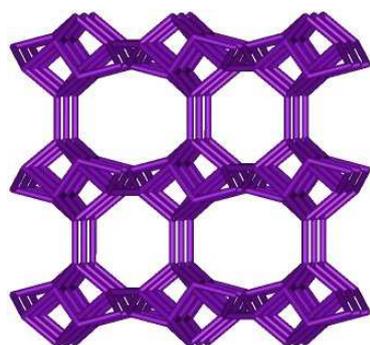
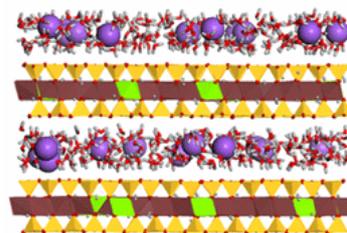


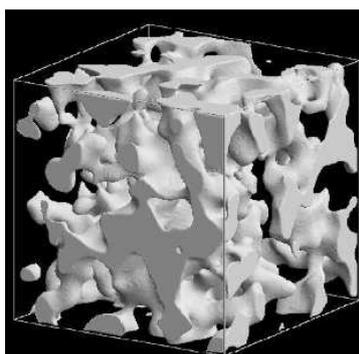
FIGURE I.1 : Vues de microscopie électronique de la surface poreuse de trois types de silices : a) un matériau microporeux : une zéolithe Y. b) un matériau mésoporeux et c) un matériau macroporeux.



(a) Un matériau cristallin : une zéolithe



(b) Un matériau régulier : une argile, la montmorillonite



(c) Un matériau amorphe : un modèle de verre Vycor (développé par Roland Pellenq)

FIGURE I.2 : Exemple de trois matériaux ayant des formes de pores très différentes.

- les matériaux réguliers, comme les argiles ou les nanotubes de carbone,
- les matériaux amorphes (les plus nombreux), comme les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées, les verres de vycor, les aérogels et les xérogels. La distribution de la taille des pores est très large, et la forme des pores très irrégulière.

Enfin, on peut aussi classer les matériaux nanoporeux d'après leur composition chimique. On distingue deux grandes catégories : les matériaux organiques et les matériaux inorganiques.

Parmi ces derniers, qui constituent le groupe le plus important, on peut citer :

- les matériaux de type oxyde : à base de silice, titane ou zirconne ... ;
- les charbons actifs et autres matériaux à base de carbone, plus ou moins ordonnés ;
- des composés binaires comme les sulfures, les phosphates, etc. On peut citer notamment le composé $AlPO_4$;
- les matériaux constitués d'un seul élément tel qu'un métal ou un semi-conducteur (ex : le silicium).

Il y a beaucoup moins d'exemples de matériaux organiques ; on peut citer par exemple, les polymères.

Depuis quelques années plusieurs familles de matériaux mixtes organique-inorganique se développent. On peut citer les MOF, dans lesquelles des centres inorganiques (en général des cations métalliques) sont reliés par des molécules organiques, mais aussi les matériaux organo-siliciques

développés par Inagaki [2].

Beaucoup de ces matériaux contiennent des cations (notamment les matériaux de type oxyde, ainsi que les charbons actifs, qui au cours de leur traitement d'activation peuvent être mis en contact avec du chlorure de zinc, de l'acide phosphorique, du chlorure de baryum ou de la potasse) ou des groupements fortement polaires (oxydes, sulfures ...). Ce sont donc des matériaux souvent fortement hydrophiles.

I.1.2 Applications des matériaux nanoporeux

Les matériaux nanoporeux ont un champ d'application extrêmement large, car la présence de pores dans leur structure leur procure des propriétés d'adsorption importantes. Nous pouvons citer quelques-unes des applications les plus courantes :

- les charbons actifs sont utilisés dans les domaines de la séparation et de la purification de gaz, comme par exemple la séparation du diazote et du dioxygène de l'air, et la séparation du dihydrogène lors du recyclage des gaz provenant des fours à coke. Ils sont aussi utilisés dans le domaine de la catalyse.
- les zéolithes peuvent agir comme agents déshydratants, adsorbants sélectifs, échangeurs d'ions, et surtout comme catalyseurs de nombreuses réactions. Elles servent aussi pour sécher les gaz réfrigérants, retenir les gaz polluants de l'atmosphère comme le SO_2 , séparer des hydrocarbures, récupérer les ions radioactifs des eaux polluées. Les zéolithes chimiquement activées présentent une forte acidité de Brønsted.
- les matériaux mésoporeux ont des applications en catalyse, revêtements diélectriques, et en tant que tamis moléculaires.

Ces matériaux possèdent donc tous des propriétés d'adsorption aux applications multiples dans de nombreux domaines industriels.

I.1.3 Adsorption dans ces matériaux

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux interviennent dans toutes les applications de ces matériaux. Ces phénomènes d'adsorption sont caractérisés expérimentalement par la mesure des isothermes d'adsorption. Ces isothermes représentent la quantité de molécules adsorbées dans le matériau en fonction de la pression de gaz ou de liquide extérieur. On parle d'adsorption lorsque l'on remplit le matériau initialement vide, et de désorption lorsque l'on vide le matériau initialement plein. L'allure de l'isotherme est liée au mécanisme d'adsorption.

IUPAC classe les isothermes en six types différents. Les six types d'isotherme sont représentés sur la figure I.3. Les différents types d'isothermes sont liés à des interactions et des types de porosité différentes.

- Une isotherme de type I est observée pour un milieu qui ne contient que des micropores, ou pour lequel seuls les micropores se remplissent lors de l'adsorption. C'est l'isotherme que l'on observe le plus couramment dans le cas des zéolithes ;
- Une isotherme de type II caractérise un milieu non poreux ou macroporeux. On forme une couche adsorbée qui s'épaissit progressivement ;
- Une isotherme de type III caractérise un système proche de celui caractérisé par une isotherme de type II, mais pour lequel les interactions entre le matériau poreux et l'adsorbat

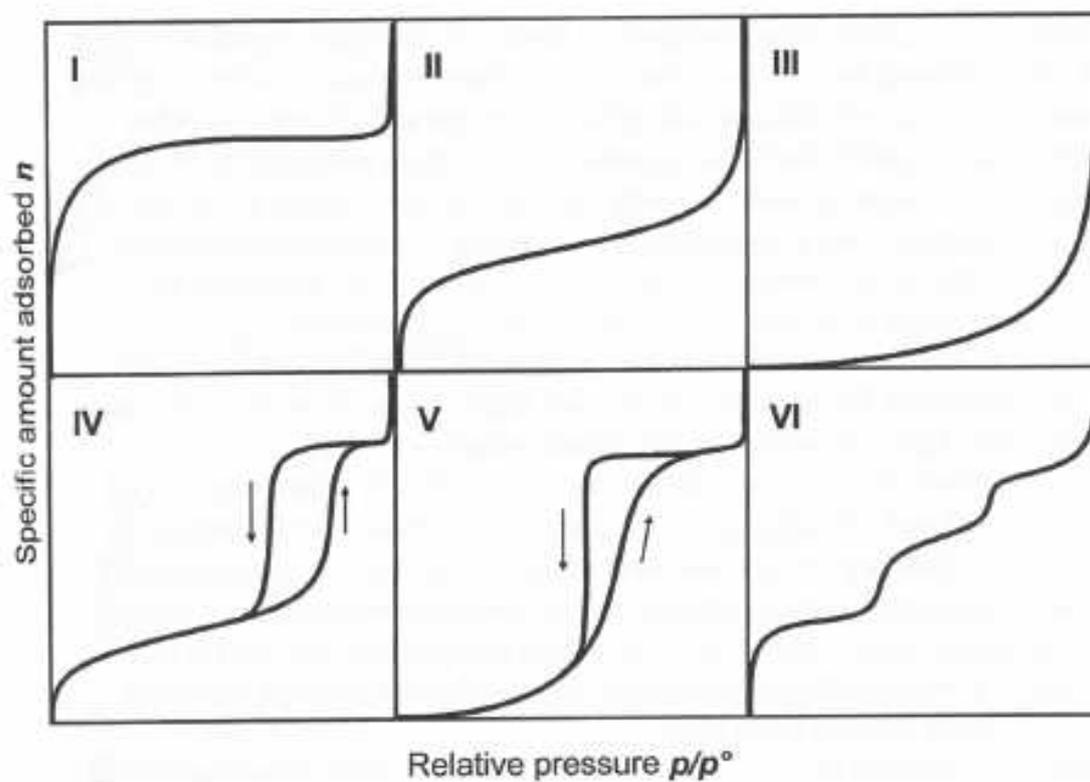


FIGURE I.3 : Les différents types d'isothermes tels qu'ils sont définis par la classification IUPAC.

sont faibles ;

- Une isotherme de type IV caractérise en général un matériau mésoporeux pour lequel une première couche d'adsorbat se forme sur la surface interne du matériau, puis l'adsorbat condense à l'intérieur des pores. Contrairement au cas d'un isotherme de type II (pour lequel le phénomène est très similaire) on observe un palier de saturation. De plus, le phénomène de condensation n'est en général pas réversible.
- L'isotherme de type V est très similaire à l'isotherme de type IV, mis à part que les interactions entre l'adsorbat et le matériau poreux sont faibles. La monocouche qui se forme n'est pas complète lorsque la condensation a lieu à l'intérieur des pores ;
- L'isotherme de type VI caractérise un système dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés aux matériaux zéolithiques. De part leur cristallinité, ces matériaux possèdent des propriétés d'adsorption particulières et relativement bien caractérisées. Cela leur confère des potentialités intéressantes, notamment en ce qui concerne les procédés de séparation.

I.2 Les zéolithes

I.2.1 Structure

Les zéolithes (en grec pierre qui bout) sont des aluminosilicates poreux cristallins. Le terme zéolithe a été introduit par Cronstedt qui les a découvertes en 1756. Elles appartiennent à la catégorie des solides nanoporeux (taille de pore < 5 nm). La structure cristalline donne aux zéolithes des pores de forme et de taille parfaitement homogènes ce qui a des conséquences importantes sur les propriétés du matériau. Elles sont constituées d'un arrangement de tétraèdres TO_4 (où T désigne un atome de silicium ou d'aluminium) qui sont connectées par leurs sommets (figure I.4). L'arrangement régulier de tétraèdres crée un réseau de cavités dont la forme et le diamètre varient en fonction de la structure cristalline du matériau. Depuis leur découverte en 1756 par Cronstedt, les zéolithes ont été étudiées pendant deux siècles sans que l'on sache les synthétiser. Le travail de Barrer dans les années 1950 a révolutionné le monde des matériaux poreux en montrant qu'il était possible de synthétiser des matériaux zéolithiques. On connaît actuellement 194 structures de zéolithe, dont 62 ont été observées dans des matériaux naturels. Les pores peuvent être cylindriques ou sphériques, connectés ou non. L'*International Zeolite Association* attribue à chaque structure cristalline un code à trois lettres : LTA, FAU, MFI [3]...

La composition chimique du matériau peut varier. La composition générale d'une zéolithe est $M_{x/m}Al_xSi_{1-x}O_2$. La plupart des zéolithes, très hydrophiles, contiennent des molécules d'eau adsorbées. Le rapport entre le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium (appelé souvent rapport Si/Al) peut varier entre un rapport ∞ (matériau purement silicé) et 1 (autant d'aluminium que de silicium). La substitution (par rapport à un matériau purement silicé) d'un silicium de degré d'oxydation +IV par un aluminium de degré d'oxydation +III, conduit à l'introduction d'un défaut de charge négatif qui est compensé par l'introduction d'un cation qui ne fait pas partie du réseau cristallin, dit cation extracharpenne. La nature de ce cation peut être diverse : le plus courant est le cation sodium, mais on trouve aussi K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} . Les matériaux naturels

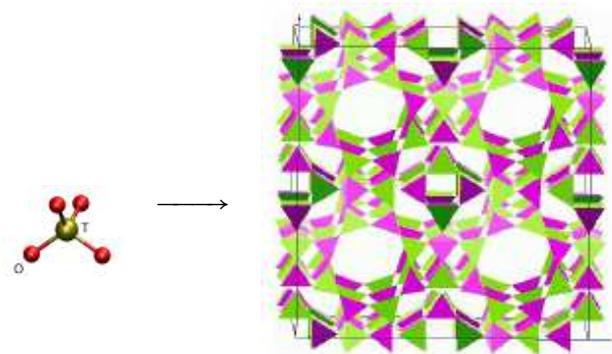


FIGURE I.4 : Représentation schématique de la structure des zéolithes. Les zéolithes sont constituées d'un arrangement régulier de tétraèdres de $[\text{SiO}_4]$. L'arrangement de ces tétraèdres crée un volume poreux dans la structure.

contiennent souvent un mélange de cations. On étend souvent le terme de zéolithe à des matériaux contenant d'autres atomes dans la charpente que les atomes d'aluminium et de silicium. Ainsi, on retrouve sous le terme de zéolithe des matériaux contenant du phosphore (AlPO), mais aussi du Germanium ou du Gallium.

I.2.2 Applications

La cristallinité, la gamme de tailles et de formes de pores existante, le large panel de compositions chimiques possibles, font que les zéolithes ont trouvé leur place dans un grand nombre de procédés. La production mondiale atteint actuellement 4 millions de tonnes par an. Les zéolithes sont utilisées comme échangeurs d'ions, dans des procédés de séparation et de stockage ou en tant que catalyseur.

I.2.2.1 Echange ionique

Les cations extracharpentes de la structure peuvent être échangés partiellement ou totalement par d'autres cations par un processus réversible. La principale application de ce phénomène est l'utilisation des matériaux zéolithiques en tant qu'adouçissant des eaux. Par exemple, la zéolithe A (ou LTA) est utilisée pour extraire des eaux usées de lessives, les ions calcium et magnésium. Les propriétés d'échangeurs ioniques sont aussi utilisées dans les centrales nucléaires pour éliminer certains déchets comme le césium et le strontium, ou dans le traitement des eaux usées (NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} et Cu^{2+}).

L'échange ionique est aussi utilisé pour modifier les propriétés du matériau. Cela permet l'introduction de sites acides *via* des protons utilisés dans les zéolithes cationiques en catalyse acide, ou de métaux de transition pour des utilisations en catalyse hétérogène.

I.2.2.2 Séparation et stockage

Les zéolithes en tant que solides poreux possèdent des propriétés d'adsorption spécifiques. La diversité de structure et de composition chimique permet la construction de matériaux présentant

des propriétés d'adsorption très sélective vis-à-vis d'un composé précis, ce qui fait que le matériau pourra être utilisé pour l'extraction et le stockage de ce composé. On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » pour désigner les zéolithes. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes.

Ainsi la zéolithe A échangée au sodium est utilisée pour éliminer le CO₂ du gaz naturel. Son homologue contenant du potassium est très hydrophile, elle est utilisée comme déshydratant. Enfin la CaA, sélective pour l'adsorption des n-alcanes par rapport aux isomères branchés, est utilisée dans l'extraction des alcanes linéaires. Cela donne un exemple de la variété de propriétés que l'on peut obtenir à partir d'une seule structure.

Les faujasites sont utilisées dans la séparation d'hydrocarbures provenant du traitement du pétrole. Par exemple, les procédés Parex, développé par Universal Oil Products, [4–7] et Eluxyl, développé par l'IFP, [8] permettent tous deux d'extraire d'un mélange d'hydrocarbure de composition C₈, le para-xylène.

Enfin, des zéolithes sont aussi utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie du CO₂ libéré lors de la production de ciment.

I.2.2.3 Catalyse

La dernière grande application des zéolithes est leur utilisation en catalyse. Leur grande surface interne permet de remplacer un catalyseur synthétisé sous forme de poudre. L'adsorption de molécules sur la surface interne de la zéolithe modifie les propriétés de cette molécule, la rendant parfois plus réactive. Les zéolithes échangées avec des protons sont des catalyseurs acides particulièrement efficaces. Les catalyseurs zéolithiques présentent, en plus d'une activité catalytique importante, une forte sélectivité en raison de l'existence d'une sélectivité d'adsorption.

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

I.3 La Faujasite

Au cours de ce travail de thèse, nous nous intéressons principalement aux propriétés de la faujasite. Cette zéolithe a été grandement étudiée expérimentalement et par simulation en raison de ses importantes applications dans les procédés de traitement du pétrole.

I.3.1 Présentation : structure

La faujasite (code international FAU) est une zéolithe possédant une très bonne stabilité thermique. Sa formule chimique générale est : $M_{x/m}^{m+}Al_xSi_{192-x}O_{384,y}H_2O$. Elle est très rare à l'état naturel, mais de nombreuses voies de synthèse ont été développées. Le rapport Si/Al des matériaux obtenus varie entre 1 et 2,7 (de 96 Al/mailles à 50 Al/maille). Des zéolithes contenant un nombre moins important d'atomes d'aluminium, et donc de cations extracharpenes, peuvent être synthétisées par des processus de déalumination. Toutefois ce type de procédé conduit à

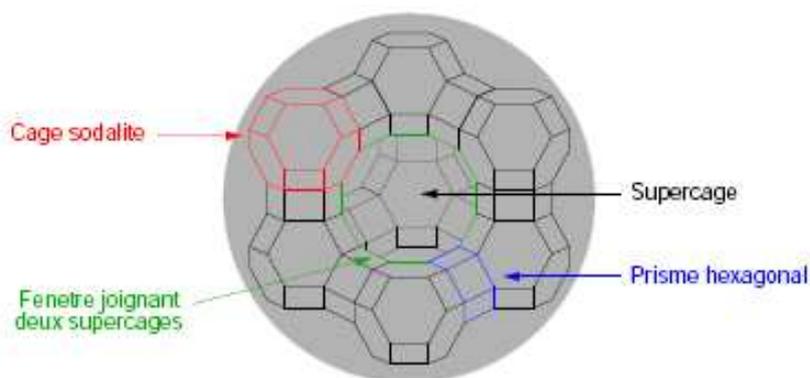


FIGURE I.5 : Représentation schématique de la charpente de la faujasite. Les cages sodalite, supercages, prismes hexagonaux et fenêtres dodecagonales sont surlignées en couleur.

l'introduction d'un grand nombre de défauts dans la structure^I. Aucune faujasite purement silicée n'a été à ce jour synthétisée. Les zéolithes ayant des rapports Si/Al entre 1 et 1,5 sont appelées X, les autres sont appelées Y. On note alors M_xX (M_xY) une zéolithe contenant x cations M^{m+} .

On observe dans la structure de la faujasite deux types de pores appelés cages : les cages sodalites et les supercages (figure I.5) On peut alors définir des unités secondaires dans la structure :

- les fenêtres tétraogonales, composées de 4 T-atomes au sommet du tétraèdre et de 4 oxygènes au milieu de chaque côté des arêtes ;
- les fenêtres hexagonales situées entre une cage sodalite et une supercage. Elles sont constituées de 6 T-atomes et de 6 oxygènes. Leur diamètre est d'environ 2,2 Å. Les molécules doivent les traverser pour pénétrer dans les cages sodalite ;
- le prisme hexagonal connectant deux cages sodalite. Il est constitué de deux hexagones de T-atomes (6 T-atomes et 6 oxygènes à chaque fois) connectés entre eux par des ponts formés par un oxygène lié à un T-atome de chaque hexagone ;
- les supercages ou cages α d'un diamètre de 12,5 Å. Chaque supercage est connectée à quatre autres supercages *via* une fenêtre dodécagonale (de diamètre 7,5 Å), formant un tétraèdre. Elle est aussi connectée à 4 cages sodalite par une fenêtre hexagonale ;
- les cages sodalite ou cage β d'un diamètre d'environ 6,5 Å. Les cages sodalite sont connectées à quatre autres cages sodalite *via* un prisme hexagonal. Ces cages sont accessibles aux molécules à partir des supercages en traversant une fenêtre hexagonale. Cette fenêtre bloque les molécules d'hydrocarbures, mais aussi des molécules relativement petites comme le méthanol. Elle sont en revanche accessibles aux molécules d'eau.

La FAU appartient au groupe de symétrie Fd-3. La maille élémentaire est cubique et contient 16 prismes hexagonaux, 8 cages sodalite et 8 supercages.

Les faujasites ont été synthétisées et échangées avec un grand nombre de cations extrachar-

I. Lorsque la déalumination s'accompagne de l'introduction d'atomes de silicium dans les sites laissés vacants, on peut obtenir des matériaux de rapport Si/Al supérieur à 100 ne contenant qu'un petit nombre de défauts [9].

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

TABLEAU I.1 : Caractéristiques des différents sites cristallographiques de la faujasite des espèces extracharpentes. La classification a été proposée par Smith *et al* [10].

pentés différents comme Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} .

I.3.2 Espèces extracharpentes

I.3.2.1 Sites cristallographiques

La nature et la localisation des espèces extracharpentes influencent les propriétés d'adsorption (les cations formant souvent des sites d'adsorption très favorables) et de catalyse. Les cations se placent dans la faujasite sur des sites relativement bien définis qui ont été observés par des études de cristallographie. La répartition des cations sur ces sites dépend de la température, du nombre de cations dans la maille et de la nature du cation, ainsi que de la présence ou non de molécules adsorbées. Nous adopterons ici la classification des sites cationiques proposée par Smith [10].

Les sites cationiques sont classés en sept catégories et sont représentés dans la figure I.6. Leurs principales caractéristiques sont reportées dans le tableau I.1. Les sites cationiques sont beaucoup plus nombreux que le nombre de cations extracharpentes maximum possible.

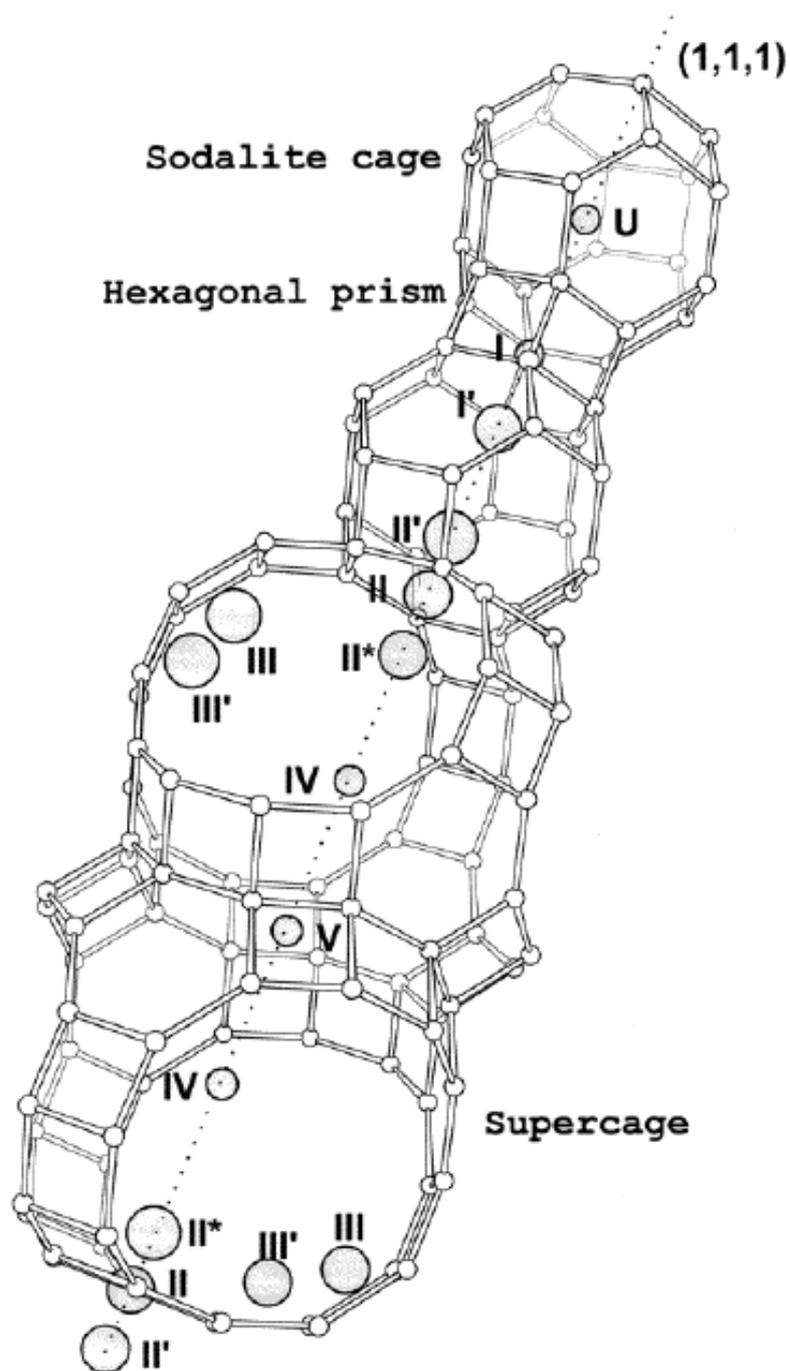


FIGURE I.6 : Représentation des positions des sites cristallographiques le long de l'axe $[111]$ de la faujasite. La figure est extraite de [11].

I.3.2.2 Résultats

I.3.2.2.1 Résultats expérimentaux De nombreuses études expérimentales ont été menées à propos de la distribution cationique dans les faujasites. La première étude de 1967 a été faite par Eulerberg *et al.* [12] par diffraction des rayons X sur trois faujasites déshydratées contenant successivement du sodium, du potassium et de l'argent. De nombreuses études par rayons X [5, 12–25] ou par diffraction de neutrons [17, 26–29] ont ensuite suivies. Les méthodes de RMN détectant directement les cations extracharpentes ou indirectement *via* la détection des adsorbats ou des atomes de la charpente sont aussi nombreuses [29–39]. Deux revues, la première de Mortier en 1982 et la deuxième très récente datant de 2008, rapportent la localisation des cations dans différentes zéolithes cationiques pour la première et dans les faujasites pour la deuxième pour différents cations extracharpentes [13, 40].

I.3.2.2.2 Méthodes de simulations Les premières simulations ont été faites par minimisation d'énergie [20, 41–48]. Les premières études limitent la position des cations aux sites cristallographiques qui leur sont accessibles. Une attention particulière doit être portée sur l'étude de Mortier *et al.* dans laquelle ils ont développé un calcul basé sur la méthode appelée *Electronegativity Equalisation Method* utilisant une étude par DFT de la structure. Nous verrons pas la suite que les charges que nous utilisons pour modéliser le matériau zéolithique sont issues du travail de Mortier [49, 50].

Plus récemment Jaramillo *et al.* ont développé un potentiel décrivant les interactions Al-O, Si-O et Na-O qui permet de calculer la distribution cationique pour différents rapports Si/Al par des simulations de dynamique moléculaire [51]. D'autres modèles peuvent être mentionnés dont celui de Calero *et al.*, développé pour l'étude de l'adsorption des alcanes par simulation de type Monte Carlo [52] ou celui de Vitale *et al.* [23, 53, 54]. Des simulations ont aussi été faites dans d'autres zéolithes [55–57].

Enfin, Fuchs *et coll.* ont développé un modèle pour prédire la localisation des cations sodium dans les faujasites [54, 58–60]. Cette étude a été étendue par Di Lella *et al.* à l'étude de faujasites contenant d'autres types de cations dans le cas de cations monovalents [61, 62].

I.3.2.3 Influence du rapport Si/Al

Le rapport Si/Al (c'est-à-dire entre autres le nombre de cations par maille) influence la localisation des espèces extracharpentes. Dans le cas des faujasites contenant du sodium, de nombreuses données expérimentales et de simulation permettent de rationaliser la variation de la localisation des espèces extracharpentes en fonction du rapport Si/Al (*cf* figure I.7).

Les cations sodium se placent tout d'abord dans les sites II, puis dans les sites I jusqu'à 48 cations par maille. Pour des rapports Si/Al plus petits, les sites I se vident et les sites I' se remplissent lorsque le rapport Si/Al diminue, jusqu'à 64 cations par maille. Enfin on observe que les sites III se remplissent.

Le paramètre de maille de la charpente zéolithique dépend faiblement du rapport Si/Al (*cf.* tableau I.2)

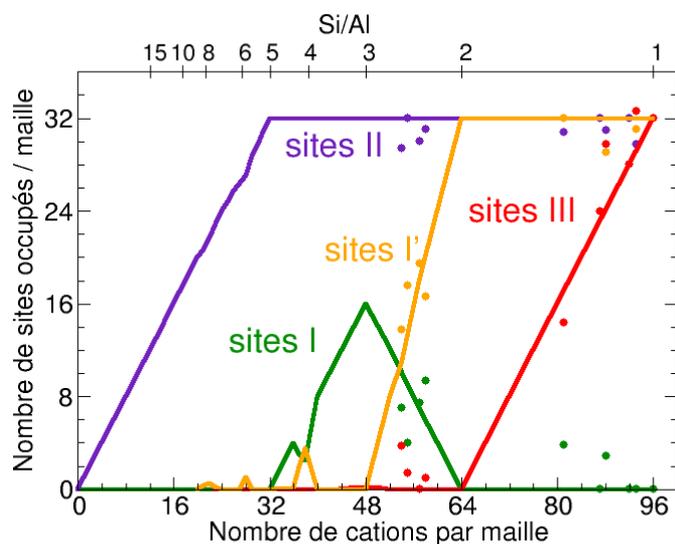


FIGURE I.7 : Évolution de la localisation des cations dans la faujasite en fonction du rapport Si/Al du matériau. Les traits pleins représentent les résultats obtenus par Di Lella *et al.*, les pointillés, les résultats obtenus par Buttefey *et al.* en utilisant une méthode de simulation plus lourde, et moins facile à faire converger. Enfin, les points représentent les données expérimentales disponibles [12, 14, 18, 22–24, 27, 63].

Zéolithe	Si/Al	Nombre de cations par maille	Paramètre de maille (nm)	Ref.
NaY	2,37	57	2,471	[12]
NaX	1,18	88	2,510	[22]
BaY	2,70	26	2,485	[13, 64]
BaX	1,27	42,25	2,518	[21]

TABLEAU I.2 : Influence du rapport Si/Al et de la nature du cation extracharpente sur le paramètre de maille du matériau faujasite.

Nombre de cations/maille	Rapport Si/Al	I	I'	II	III	III'	Non caractérisés	Ref.
48,2	2,983	6,4	14,1	26,1	0	0	1,6	[65]
53,0	2,623	8,3	13,0	31,6	0	0	0,1	[66]
54,7	2,510	5,4	18,1	26,8	0	0	4,4	[65]
57,0	2,378	12	14,2	30,0	0	0	0,8	[12]
69,8	1,751	9,4	16,6	28,9	0	0	14,9	[65]
86,5	1,220	9,2	13,6	25,6	0	0	38,2	[65]
92,0	1,097	15,3	12,5	29,9	21,2	8,6	4,5	[67]
96,0	1	16	16	32	29,8	0	2,2	[68, 69]

TABLEAU I.3 : Localisation des cations observée expérimentalement dans les faujasites complètement échangées au potassium.

I.3.2.4 Influence de la nature du cation

La nature du cation influence la localisation des espèces extracharpentes. Les zéolithes sont la plupart du temps synthétisées avec des cations sodium. On peut obtenir des zéolithes contenant des cations de nature différente par échange ionique. Cet échange peut être partiel et donner alors une zéolithe bicationique, ou total. Pour certains cations comme Cs^+ , ou Rb^+ l'échange total n'est jamais atteint dans la faujasite.

I.3.2.4.1 Zéolithes monocationiques La localisation des cations obtenue expérimentalement pour des zéolithes contenant du potassium et du baryum est reportée dans les tableaux I.3 et I.6.

Dans le cas du potassium, on observe que la localisation des cations est relativement différente de celle obtenue dans le cas du sodium. On observe en effet que pour les plus forts rapports Si/Al les sites I' sont déjà occupés et les sites II ne le sont pas totalement. Lorsque le rapport Si/Al diminue (le nombre de cations augmente), les sites I ne se vident pas au profit des sites I'. On peut alors obtenir des cas où on a des cations très proches les uns des autres : un cation en site I et un cation en site I'. Ce phénomène est appelé « *cation crowding* ». On observe aussi l'existence de cations en site III', site qui n'est pas occupé par le sodium, que ce soit dans les résultats simulés ou expérimentaux.

Des simulations ont été faites dans le cas des faujasites contenant des cations monovalents comme le sodium, le potassium mais aussi le rubidium et le césium [61]. Les résultats obtenus pour des zéolithes de type M_{48}Y sont reportés dans le tableau I.4. Dans le cas de la Na_{48}Y on observe que les cations remplissent les sites I et II. Le cas de la K_{48}Y est relativement similaire. Les cations situés dans les sites II dans le cas de la Na_{48}Y se répartissent dans deux sites II différents : le site II et le site II' analogue du site II mais situé dans la cage sodalite. Dans le cas du rubidium et du césium, on observe toujours l'occupation des sites II et II'. On observe que la somme du nombre de cations occupant les sites II et II' est toujours de 32, ce qui montre que l'on n'a pas d'occupation simultanée des sites II et II' très proches l'un de l'autre. Cette fois les cations situés en site I se répartissent entre les sites I et I'. Le site I est défavorisé par la taille du cation. Dans le cas des faujasites Y, aucun site III/III' n'est occupé, conformément à nos

Cation	I	I'	II	II'	III	III'
Na	16	0	32	0	0	0
K	16	0	18,5	13,5	0	0
Rb	10,4	5,9	21,8	9,88	0	0
Cs	8,47	7	23,4	8,6	6	0

TABLEAU I.4 : Localisation des cations obtenue par simulation pour la zéolithe $M_{48}Y$ [61].

Cation	I	I'	II	II'	III	III'
Na^+	0	32	32	0	12	0
K^+	16	5,9	25	11	14	0
Rb^+	16	0	32	24	0	0
Cs^+	16	0	30	23	6	0

TABLEAU I.5 : Localisation des cations obtenue par simulation pour la $M_{76}X$ [61].

attentes.

Dans le cas de la zéolithe de type $M_{76}X$ (tableau I.5) on observe que la localisation des cations est différente de celle obtenue dans le cas de la $Na_{76}X$. Dans tous les autres cas, le site I est complètement occupé dans la faujasite X. On observe l'occupation des sites I' uniquement dans les cas de la NaX et KX . Les sites II' sont, comme dans le cas de la MY , occupés par les cations K^+ , Rb^+ , Cs^+ . On observe toutefois que le nombre total de cations occupant les sites II et II' dépasse 32, ce qui montre qu'il existe des cas où les sites II et II' voisins sont occupés simultanément. On a alors comme dans le cas des sites I et I' un phénomène de *cation crowding*. Enfin, on observe que les sites III' ne sont jamais occupés par les cations rubidium et césium.

Le baryum est un cation bivalent de la taille du potassium^I. Le baryum étant bivalent, le nombre maximum de baryum par maille est de 48. On observe que pour un nombre de cations inférieur à 32, les sites II ne sont pas les seuls sites occupés, contrairement au cas du sodium. Les cations se répartissent entre les sites I, I' et II. Aucun cation n'est observé dans les sites II', III et III' comme dans le cas des matériaux contenant des ions monovalents.

Comme dans le cas des zéolithes contenant du sodium les paramètres de maille du matériau varient lorsque l'on change le rapport Si/Al (*cf.* tableau I.2). Cette variation reste relativement faible. Elle peut s'accompagner d'une très forte déformation interne de la charpente de la zéolithe [73].

I.3.2.4.2 Zéolithes bicationiques La répartition des cations dans les faujasites bicationiques est encore plus difficile à prédire que celle des faujasites monocationiques. Trois méthodes ont été proposées pour prédire la distribution cationique d'un zéolithe de composition $A_a^{n+}B_b^{m+}X$ (ou $A_a^{n+}B_b^{m+}Y$) :

- La première méthode consiste à extrapoler la distribution cationique à partir de deux zéolithes monocationiques de même rapport Si/Al. On observe que cette méthode est

I. La baryum a un rayon ionique de 1,35 Å et le potassium de 1,38 Å [70].

Nombre de cations/maille	Rapport Si/Al	I	I'	II	III	III'	Non caractérisés	Ref.
23	3,17	7	4,7	11,4	0	0		[66]
34.5	1,78	12	2,7	20,4	0	0		[21]
39.2	1,45	13,29	0	29,7	0	0		[21]
43	1,23	1	15,8	29,5	0	0		[71]
46	1,09	14.5	1,5	26,5	0	0		[72]

TABLEAU I.6 : Localisation des cations observée expérimentalement dans les faujasites complètement échangées au baryum.

	Site I		Site I'		Site II		Site II'		Site III		Réf.
	Na ⁺	Cs ⁺									
Cs ₄₄ Na ₉ Y	9,1	0	0	5,5	0	29,6	0	3,1	0	5,5	[74]
Cs ₄₆ Na ₄₉ X	12,5	1,0	5,0	5,6	32,0	0	0	1,6	0	37,9	[67]

TABLEAU I.7 : Localisation des espèces extracharpentes observée expérimentalement pour deux zéolithes bicationiques échangées au Cs.

souvent très imprécise. Par exemple dans le cas de la K₅₇Na₄₃X on observe des cations potassium en site II' alors qu'il n'y en a pas dans la K₉₂X ni dans la Na₉₂X.

- Une autre méthode consiste à extrapoler la distribution de cations à partir des distributions observées dans des zéolithes de rapports Si/Al différents, mais de même rapport entre les nombres de cations.
- On peut comparer la distribution de A_aⁿ⁺B_b^{m+}X à la distribution cationique d'une autre zéolithe de même rapport Si/Al, mais pour laquelle un des deux cations est de nature différente. Cette méthode est relativement imprécise car les différents cations se placent dans des sites différents, ce qui rend la comparaison difficile.
- Enfin on peut extrapoler la distribution à partir d'une zéolithe de composition A_aⁿ⁺B_{b'}^{m+}X où le nombre de cations A est le même que dans le matériau étudié et le nombre de cation B est différent. Cette extrapolation semble difficile au vu des résultats reportés dans le tableau I.7. Les sites II sont peuplés par du césium dans la Cs₄₄Na₉Y alors que dans la Cs₄₆Na₄₉Y ils sont peuplés par des cations sodium. Cette réorganisation rend difficile une extrapolation.

Des simulations ont été menées dans le cas de zéolithes bicationiques contenant du sodium, du potassium, du rubidium et du césium [61]. Les résultats obtenus pour la M₃₀Na₂₂ sont reportés dans le tableau I.8. On observe que le site I n'est pas toujours occupé par le cation le plus petit. Dans le cas de la zéolithe bicationique contenant du potassium, c'est le potassium qui se place en site I alors que dans le cas de la faujasite contenant du rubidium le site I est partagé entre le rubidium et le sodium. Le site II est partagé entre les différents cations. Les sites II' sont occupés par les Cs et les Rb comme dans le cas de la M₅₂Y. Les résultats comparés aux données expérimentales montrent que la méthode de simulation utilisée reproduit bien l'expérience.

site	Na ₅₂	K ₃₀ Na ₂₂ Y		Rb ₃₀ Na ₂₂ Y		Cs ₃₀ Na ₂₂ Y	
	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	Rb ⁺	Na ⁺	Cs ⁺	Na ⁺
I	12,0	12,5	0,1	7,0	7,9	0	15
I'	8	3,9	3,3	4,2	0,9	4,4	0
II	32	13,3	18,6	15,5	13,2	17,0	7
II'	0	0	0	3,3	0	8,6	0
III	0	0	0	0	0	0	0

TABLEAU I.8 : Localisation des espèces extracharpentes par simulation pour plusieurs zéolithes de composition $M_{30}Na_{22}Y$ [62].

I.3.3 Adsorption

Les faujasites sont le plus souvent utilisées comme tamis moléculaire, application qui exploite leurs propriétés d'adsorption. Celles-ci ont donc été particulièrement étudiées. L'adsorption de deux composés sera détaillée ici : l'adsorption de molécules d'eau, composé toujours présent dans ces matériaux, très hydrophiles, et l'adsorption de molécules de xylènes.

I.3.3.1 Adsorption d'eau

L'adsorption d'eau dans les zéolithes cationiques et notamment dans la faujasite, est un phénomène très étudié. En effet, il est très difficile de déshydrater totalement les matériaux cationiques synthétisés en milieu aqueux et on considère souvent qu'un matériau déshydraté est un matériau qui contient moins de 5 % en masse d'eau ce qui correspond dans le cas de la zéolithe A à 4 molécules d'eau par maille [75]. La présence de cette eau résiduelle influence les propriétés du matériau et il est essentiel d'en connaître la localisation et les propriétés pour comprendre son influence.

I.3.3.1.1 Isotherme d'adsorption La caractérisation du processus d'adsorption par la mesure de l'isotherme a été menée dans le cas de zéolithes contenant du sodium pour deux rapports Si/Al différents : Na₅₂Y et Na₇₆Y [76]. Il existe aussi des études concernant une zéolithe BaX et une zéolithe BaY qui seront abordées dans le chapitre III [77]. On observe dans les deux cas étudiés (NaX et NaY) des isothermes d'adsorption de type I avec un maximum d'adsorption à environ 250 molécules/maille. À saturation, le nombre de molécules par maille dans les cages sodalites est de 4. Des simulations ont été faites dans notre groupe par Séverine Buttefey, Christelle Beauvais, puis plus récemment par Angela Di Lella pour étudier et comprendre ce phénomène d'adsorption par simulation Monte Carlo [58, 61, 62, 78–83]. Le modèle utilisé sera décrit dans le chapitre II. On observe que le modèle reproduit correctement les caractéristiques thermodynamiques du processus d'adsorption (voir la figure I.8(a) pour le cas de la Na₅₂Y).

I.3.3.1.2 Localisation des cations extracharpentes Expérimentalement, on sait que la localisation des cations extracharpentes dépend du taux d'hydratation. Dans le tableau I.9 sont reportées les répartitions de cations observées pour différents matériaux déshydratés et hydratés. Dans le cas de la NaX, on observe que le nombre de cations en site I' diminue au profit des sites I

Zeolithe	Nombre d'atomes Al par maille	Nombre de cations par maille	Paramètre de maille (nm)	Nombre de cations par site / maille				Nombre total de cations localisés	Réf.
				I	I'	II	III		
NaX des.	88	88	2,510	2,1	29,1	31,0	29,8	92	[22, 84]
NaX hydr.	88	88	2,503	9	8	24	-	41	[22, 84]
BaX des.	84,5	42,25	2,518	12,0	2,8	20,4	-	35,2	[21]
BaX hydr.	84,5	42,25	2,508	1,0	15,8	26,5	-	43,3	[85]
LaX des.	82	27,33	-	5,2	14,1	6,3	-	25,6	[86, 87]
LaX hydr.	82	27,33	-	-	13,8	13,2	-	27	[86, 87]

TABLEAU I.9 : Localisation des cations dans la faujasite avec et sans eau.

et d'un site situé dans les supercages. Un déplacement de cations est aussi observée dans d'autres zéolithes [65, 75] ainsi que dans d'autres faujasites de rapport Si/Al différent ou contenant des cations extracharpentes différents.

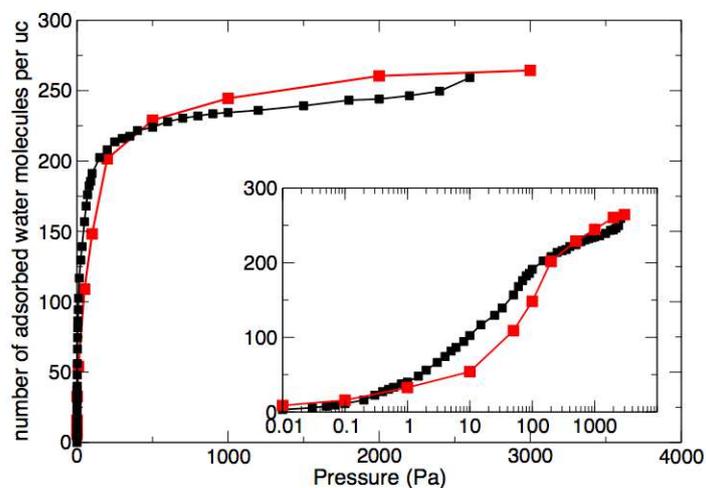
Ces déplacements de cations ont aussi été observés par simulation moléculaire. D'autres zéolithes que la faujasite ont été étudiées par simulation Monte Carlo, notamment la montmorillonite [88] les charbons actifs [89] la zéolithe 4A [90] et l'heulandite [91].

L'étude de Di Lella *et al.* rapporte l'évolution de la localisation des cations dans deux zéolithes faujasites Y : Na₅₂Y et dans la Na₄₈Y. On observe dans les deux cas une redistribution des cations dans les sites I vers les sites I' (figure I.8). Les cations localisés en site I dans le matériau anhydre sont situés dans des prismes hexagonaux non accessibles aux molécules d'eau. Le déplacement vers les sites I' lors du processus d'hydratation, permet leur solvatation par les molécules d'eau. Le nombre de molécules d'eau présentes dans les cages sodalites, solvantant principalement les cations en sites I', est corrélé au nombre de cations dans les sites I'. Une réorganisation de la répartition des cations est aussi observée dans la Na₇₆X.

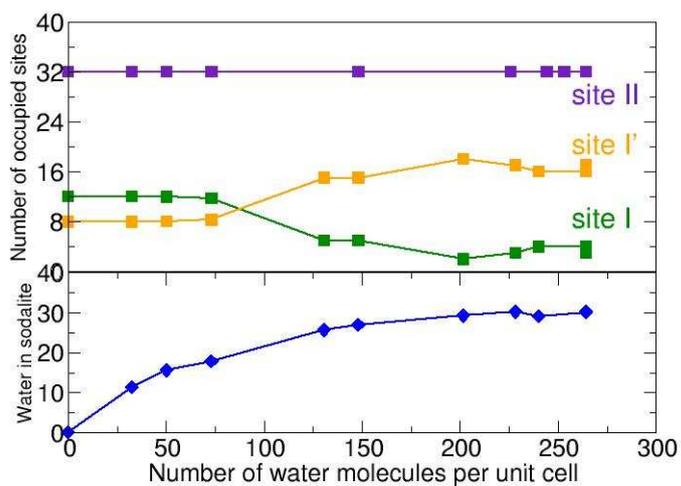
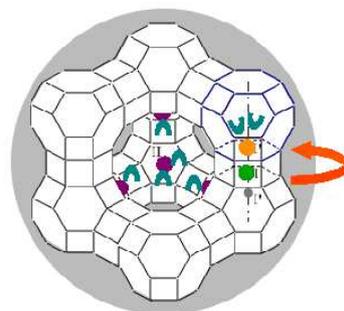
Enfin l'étude de l'adsorption a aussi été menée dans le cas de la M₄₈Y contenant du potassium, du rubidium et du césium. On n'observe pour ces espèces cationiques quasiment aucune redistribution cationique au cours de l'adsorption. La redistribution observée au cours de l'adsorption dépend donc fortement de la nature du cation extracharpente [61].

I.3.3.2 Adsorption des xylènes

Des matériaux de type faujasite sont utilisés industriellement dans les procédés de séparation des xylènes (un aromatique contenant 8 atomes de carbone). Le procédé Eluxyl développé par l'IFP [8] utilise une faujasite échangée avec du baryum alors que le procédé Parex développé par UOP [4–7] utilise un matériau faujasite échangé avec du potassium. Ces deux procédés permettent d'extraire le para-xylène d'un mélange d'hydrocarbures isomères du xylène : l'ortho-, le méta- et le para-xylène ainsi que l'éthylbenzène. Le para-xylène est utilisé par l'industrie pétrochimique, il sert de point de départ dans la synthèse de polyesters. Ces isomères sont difficiles à séparer. En particulier, le para- et le méta-xylène ont des points d'ébullition très proches et ne peuvent pas être séparés par distillation. Le processus de séparation est uniquement basé sur leur différence de propriétés d'adsorption sur les matériaux faujasites.



(a) Isotherme d'adsorption

(b) Localisation des Na^+ 

(c) Mouvement du site I au site I'

FIGURE I.8 : Adsorption d'eau dans la Na_{52}Y . (a) L'isotherme d'adsorption expérimentale est représentée en noir [76] et l'isotherme obtenue par simulation en rouge [61, 62]. (b) Évolution de la répartition des cations extracharpentes sur leurs sites cristallographiques en fonction du nombre de molécules d'eau adsorbées. (c) Représentation schématique du déplacement d'un cation du site I (en vert) au site I' (en jaune) sous l'effet de l'adsorption de molécules d'eau dans les cages sodalites.

Les données expérimentales concernant l'adsorption des xylènes et de leur co-adsorption sont très nombreuses. Un grand nombre de techniques de caractérisation ont été utilisées sur des zéolithes contenant un mélange ortho/para d'isomères du xylène : des études par diffraction des rayons X [15, 92–94], par spectroscopie infrarouge [94, 95], mais aussi l'étude de propriétés thermodynamiques [96–102] et des propriétés de diffusion [103–106] ont été menées. On sait que l'adsorption du méta- ou du para-xylène peut être sélective pour l'un ou l'autre des isomères, en fonction de la nature des cations extracharpentes et de leur nombre [107–109]. Des études ont montrées que les zéolithes LiY [107] et NaY [102, 107, 108] sont sélectives en faveur du méta-xylène alors que KY [107, 109, 110], RbY [107] et CsY [107] sont sélectives pour le para-xylène. Ruthven *et al.* et plus récemment Bellat *et al.* [97, 111] rapportent que la sélectivité de l'adsorption évolue au cours du remplissage pour la zéolithe KY. En ce qui concerne les cations divalents, Cottier *et al.* [102] ont montré que la zéolithe échangée au baryum est sélective pour le para-xylène. Pour les zéolithes X, la NaX ne montre aucune sélectivité en faveur des isomères du xylène, alors que la BaX est faiblement sélective pour le para-xylène [4, 97]. Le taux d'hydratation influence la sélectivité d'adsorption [112, 113]. Il existe des cas où une faible hydratation augmente la sélectivité [114].

Des études par simulation existent sur ce genre de système. Dans notre groupe Lachet *et al.* [115] puis Di Lella *et al.* [61] ont reproduit la différence de sélectivité entre la NaY et la KY. L'inversion de sélectivité entre ces deux matériaux est expliquée par des effets stériques, le cation potassium étant plus gros que le cation sodium.

I.4 Autres structures

D'autres zéolithes ont été étudiées au cours de cette thèse. Il s'agit des structures MFI, MOR, LTA, MEL, TON, FER et LTL, GOO, SCO et ANA. Ces différentes familles de matériaux possèdent une grande diversité de forme et de taille de pores. Pour chacune de ces structures, le nombre et la nature des espèces extracharpentes peuvent varier, donnant lieu à une grande diversité de matériaux. Une revue de 1982 de Mortier *et al.* rassemble les différents résultats obtenus sur les structures connues à ce moment là concernant la localisation des espèces extracharpentes [13].

I.4.1 MFI

La famille des zéolithes MFI (Mobil FIVE) est une famille de zéolithes synthétiques. Elle est divisée en deux catégories : les zéolithes contenant des atomes d'aluminium sont appelées ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil n°5) alors que la zéolithe purement silicée (en pratique de rapport Si/Al supérieur à 100) est appelée Silicalite-1. La formule générale des zéolithes MFI est $\text{Si}_{96-x}\text{Al}_x\text{O}_{192}\text{M}_{x/m}^{m+}$. Le rapport Si/Al des matériaux synthétisés est souvent grand, le nombre d'aluminium ne dépassant pas 8 atomes par maille. Les zéolithes de la famille MFI sont utilisées en catalyse dans l'industrie du pétrole et de plus en plus en chimie fine [116–118].

La structure poreuse des zéolithes de la famille MFI est composée de canaux droits interconnectés par des canaux sinusoïdaux (figure I.9). Les canaux droits ont une section elliptique de diamètre $5,3 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$. Ils sont dirigés selon l'axe y. Les canaux sinusoïdaux sont situés dans

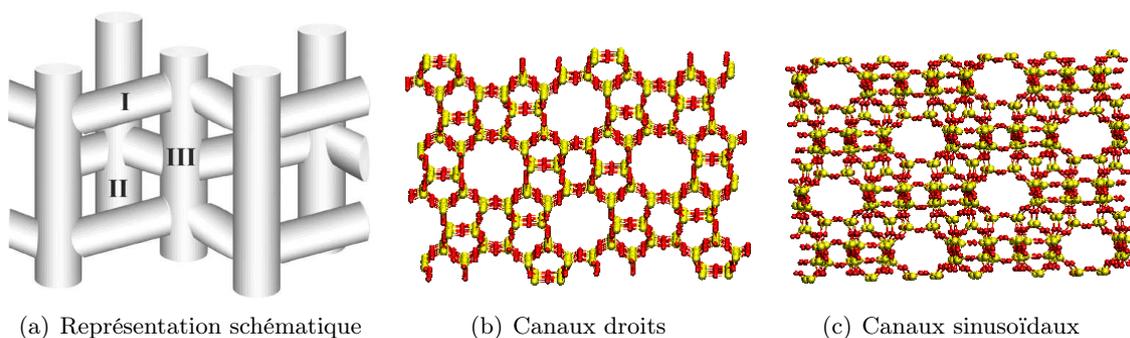


FIGURE I.9 : Représentation de la structure de la MFI. (a) Représentation schématique de la structure de canaux. On distingue les canaux droits verticaux, et les canaux sinusoïdaux représentés horizontalement. Les numéros indiquent la position des sites d'adsorption : I - canal sinusoïdal, II - canal droit, III - intersection. (b) Vue de la structure de la silicalite perpendiculairement aux canaux droits. (c) Vue de la structure de la silicalite perpendiculairement aux canaux sinusoïdaux.

le plan xz . Ils ont un diamètre de $5,2 \text{ \AA} \times 5,5 \text{ \AA}$ d'après l'IZA [3]. On distingue 3 types de sites d'adsorption : un site situé dans les intersections entre les canaux droits et les canaux sinusoïdaux, un site situé dans les canaux droits entre deux intersections et un situé dans les canaux sinusoïdaux entre deux intersections (figure I.9(a)). La structure MFI a été caractérisée dans différentes études par diffraction des rayons X [119–125]. Peu de caractérisations de la localisation des espèces extracharpentes existent, dans la littérature, à notre connaissance [126, 127].

I.4.2 MOR

La famille des zéolithes MOR est une famille qui contient des zéolithes naturelles dont la mordénite. Les zéolithes de la famille MOR sont utilisées comme agents de séparation ou catalyseur [117, 128–131]. La formule générale de la MOR est $\text{Si}_{48-x}\text{Al}_x\text{O}_{96}\text{M}_{\frac{x}{m}}^{m+}$. Le matériau naturel a un rapport Si/Al de 5 et contient du sodium et du calcium.

La mordénite possède un réseau de canaux droits relativement larges de diamètre $7,0 \text{ \AA} \times 6,5 \text{ \AA}$ et parallèles entre eux. Entre deux canaux larges, il existe des canaux ovales plus étroits de diamètre $5,7 \text{ \AA} \times 2,6 \text{ \AA}$ [132] (figure I.10). Les canaux droits larges sont séparés par deux fenêtres octogonales parallèles. La première caractérisation expérimentale de la structure de la mordénite naturelle date de 1961 [132]. Depuis, beaucoup d'autres études ont suivi [133–136]. Ces études rapportent à la fois la structure de la charpente mais aussi la localisation des espèces extracharpentes.

I.4.3 LTA

La famille des zéolithes LTA (Linde Type A) est une famille de zéolithes synthétiques. Elles sont utilisées dans des procédés d'échange ionique mais aussi de séparation. La formule générale de ces matériaux est $\text{Si}_{24-x}\text{Al}_x\text{O}_{48}\text{M}_{\frac{x}{m}}^{m+}$. Le rapport Si/Al le plus courant est 1, mais d'autres matériaux de rapport Si/Al différents (y compris des matériaux purement silicés) ont été synthé-

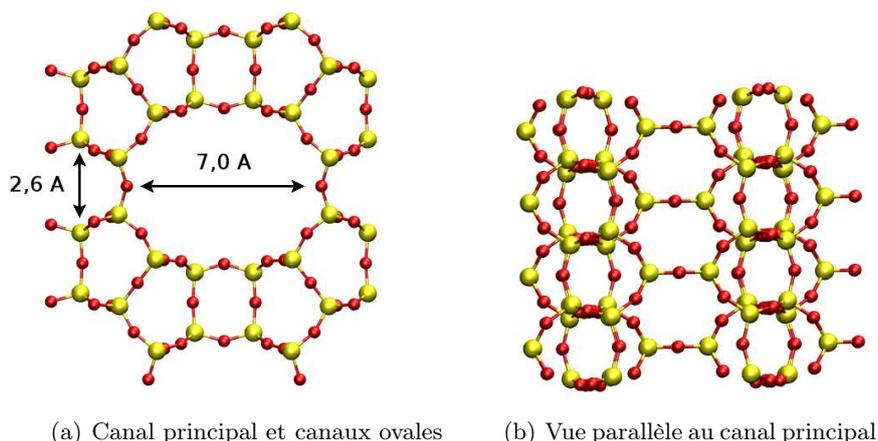


FIGURE I.10 : Représentation de la structure de Mordénite. (a) Vue perpendiculaire au canal principal. On distingue les canaux ovales à la limite entre deux mailles. (b) Vue parallèle au canal principal. On distingue les fenêtres octogonales qui séparent deux canaux principaux.

tisés [137–143]. Les matériaux synthétisés contiennent une grande diversité d'espèces cationiques extracharpenes monovalentes (Na^+ , K^+ , Ag^+ , ...) mais aussi divalentes (Ca^{2+} par exemple).

La structure de la LTA est composée d'un arrangement cubique de cages sodalites (*cf.* figure I.11^I). Cela crée deux types de cages : des cages sodalites de diamètre 6,1 Å et des cages de taille plus importante appelées supercages de diamètre d'environ 10,8 Å.

I.4.4 MEL

La famille des zéolithes MEL (Mobil ELeven) est une famille de zéolithes dont la structure est très proche de celle de la famille MFI. On divise cette famille en deux catégories : les aluminosilicates sont appelés ZSM-11 alors que le matériau purement silicé est nommé Silicalite-2. La formule générale de cette famille est : $\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}\text{M}_{x/m}^{m+}$. Comme pour la famille MFI, les rapports Si/Al des matériaux de type MEL sont élevés [3]. Les zéolithes de la famille MEL sont utilisées en catalyse [117].

La structure des zéolithes de la famille MEL est composée de canaux droits analogues à ceux de la MFI connectés par des canaux droits identiques et perpendiculaires (figure I.12) [137, 144–146]. Elle ne possède pas de canaux sinusoïdaux comme la MFI. Les canaux droits ont une structure proche de ceux de la MFI, ils ont une section presque circulaire de diamètre $5,3 \text{ \AA} \times 5,4 \text{ \AA}$. Il n'existe à notre connaissance aucune caractérisation expérimentale de la localisation des cations dans la structure MEL.

I.4.5 TON

La famille des zéolithes TON est une famille de zéolithes synthétiques. Elle inclut les zéolithes Theta-1 et ZSM-22 toutes deux hautement silicées. La première caractérisation expérimentale

I. La Faujasite est composée d'un arrangement tétraédrique de cages sodalites.

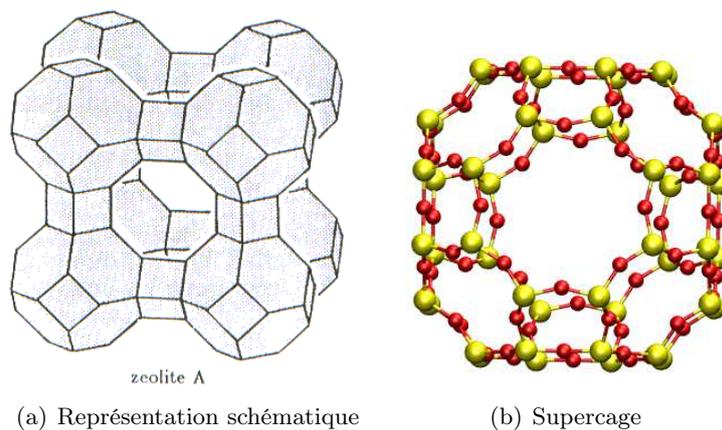


FIGURE I.11 : Structure de la LTA. (a) Représentation schématique de la structure de la LTA. On distingue l'arrangement cubique de cages sodalite. (b) Représentation de la supercage de la LTA.

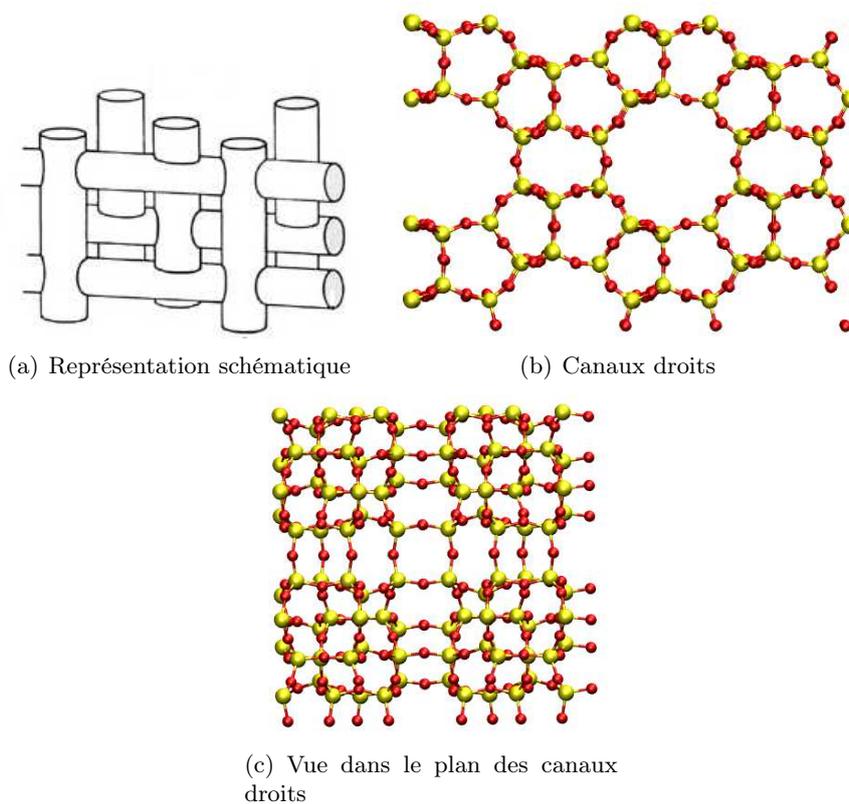


FIGURE I.12 : Structure des zéolithes de la famille MEL. (a) Représentation schématique du réseau de canaux droits. (b) Vue perpendiculaire aux canaux droits. (c) Vue dans le plan des canaux droits. On distingue deux canaux droits perpendiculaires et leur intersection.

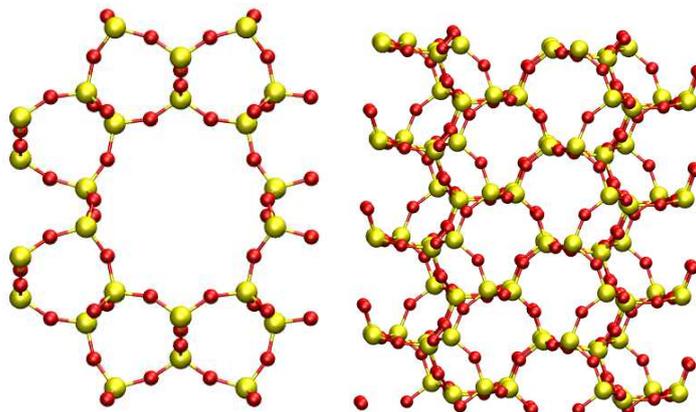


FIGURE I.13 : Structure de la TON. À gauche : vue perpendiculaire au canal droit. À droite : vue parallèle au canal droit.

de la structure TON date de 1984 [147]. De nombreuses autres études ont suivi. Les zéolithes de la famille TON ont en général des rapports Si/Al importants. Les zéolithes TON sont utilisées en catalyse [117]. La formule générale des zéolithes de la famille TON est $\text{Al}_x\text{Si}_{24-x}\text{O}_{48}\text{M}_{x/m}^{m+}$.

Les matériaux de la famille TON possèdent une structure poreuse un peu particulière souvent dite unidimensionnelle. Leur volume poreux est constitué de canaux droits parallèles entre eux et non connectés les uns aux autres (*cf.* figure I.13). Ces canaux ont une section ovale de dimension $4,6 \text{ \AA} \times 5,7 \text{ \AA}$ [147–150]. À notre connaissance il n'existe aucune caractérisation expérimentale de la localisation des cations dans ces matériaux hautement silicés.

I.4.6 FER

La famille des zéolithes FER inclut une zéolithe naturelle appelée ferriérite. La première caractérisation expérimentale de cette zéolithe naturelle date de 1966 [151]. Depuis des analogues synthétiques de cette zéolithe ont été synthétisés, y compris des analogues purement silicés [152–154]. Les rapports Si/Al de ces matériaux sont généralement relativement importants. Le matériau naturel possède un rapport Si/Al de 5. La formule générale des matériaux de la famille FER est $\text{Al}_x\text{Si}_{36-x}\text{O}_{72}\text{M}_{x/m}^{m+}$. Ces matériaux sont utilisés en catalyse [117, 155–161]. La structure FER est constituée de canaux droits de dimension $5,4 \text{ \AA} \times 4,2 \text{ \AA}$ dirigés selon l'axe z interconnectés par des canaux droits plus étroits de dimension $4,8 \text{ \AA} \times 3,5 \text{ \AA}$ (*cf.* figure I.14) [151]. À notre connaissance, il n'existe qu'une seule caractérisation de la localisation des cations dans la structure de la FER [151]. Dans cette étude, la localisation des cations Mg^{2+} dans la ferriérite (matériau naturel de la famille FER) a été déterminée.

I.4.7 LTL

La famille des zéolithes LTL (Linde Type L) est une famille de zéolithes synthétiques. La première synthèse d'une zéolithe de type LTL date de 1958 [162]. Le matériau synthétisé est un matériau bicationique contenant du sodium et du potassium possédant un rapport Si/Al de 3. Depuis cette étude, un matériau naturel de structure analogue à la zéolithe synthétisée a été

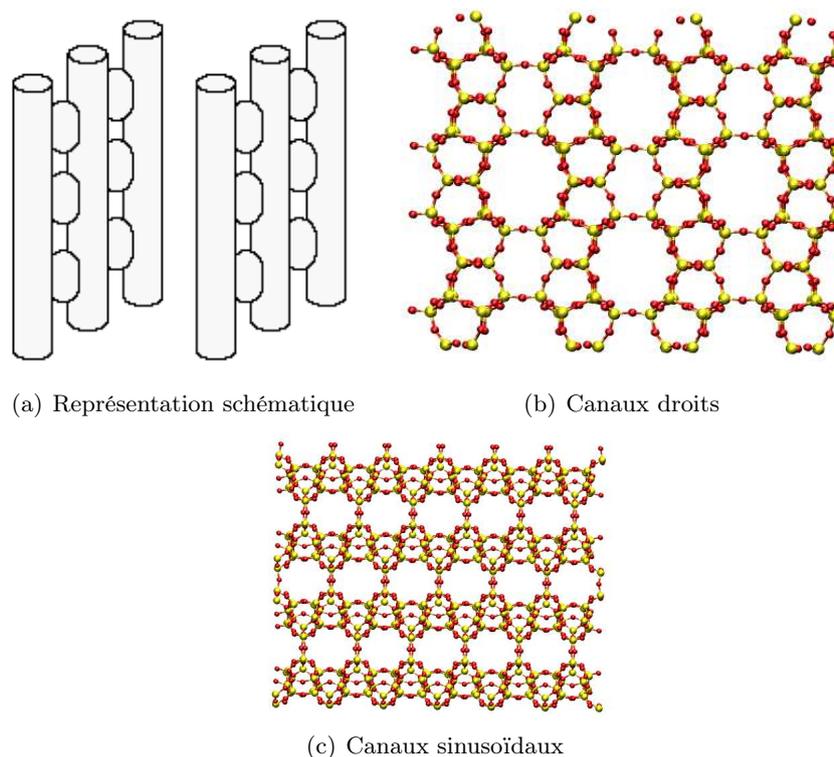


FIGURE I.14 : Réseau de canaux de la FER.

découvert dans le massif Khibina dans la péninsule de Kola en Russie [163, 164] : la périalite. Divers matériaux appartenant à la famille LTL contenant différents cations extracharpentes ont été synthétisés [165, 166]. Ces matériaux ont en général des rapports Si/Al relativement faibles.

La LTL contient des canaux de dimension $7,1 \text{ \AA} \times 7,1 \text{ \AA}$ organisés en hexagone [165]. On peut distinguer dans cette structure d'autres canaux, parallèles aux premiers canaux, mais plus étroits (figure I.15). Le passage d'un canal large à un autre ou entre les deux types de canaux, peut se faire en traversant des fenêtres octogonales. La localisation des espèces extracharpentes, en général relativement nombreuses dans le matériau, est relativement bien caractérisée [165–167].

I.4.8 ANA

La famille des analcimes est une famille de zéolithes naturelles. On la trouve dans des roches volcaniques. La découverte de ces matériaux est très ancienne, ils ont été nommés par Haiüy en 1801 [168]. L'analcime est la première zéolithe dont la structure a été résolue en 1930 [169]. Cette résolution a été une avancée majeure dans la science des zéolithes, notamment grâce à la découverte du fait que la structure des zéolithes était constituée d'arrangements de tétraèdres de $(\text{Si,Al})\text{O}_4$. D'autres résolutions plus précises ont suivi [170]. La composition chimique des analcimes est $\text{Na}_{16-x}(\text{H}_2\text{O})_{16+x}\text{Al}_{16-x}\text{Si}_{32+x}\text{O}_{96}$ où x varie entre $-3,4$ et $+4,3$. On peut aussi trouver des matériaux contenant d'autres types de cations en quantité importante comme Ca^{2+} (wairakite), K^+ (leucite), Cs^+ (pollucite) ou NH_4^+ .

L'analcime a une structure très compacte (*cf.* figure I.16). Elle possède des canaux de section

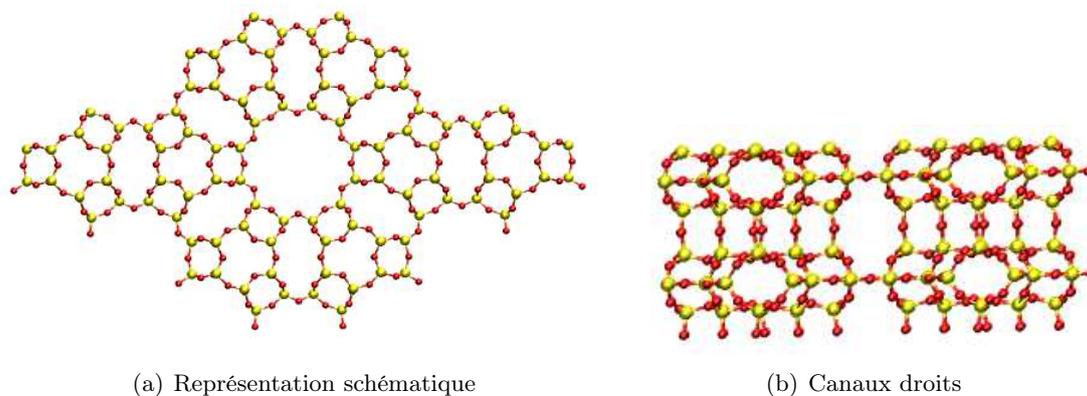


FIGURE I.15 : Réseau de canaux de la LTL.

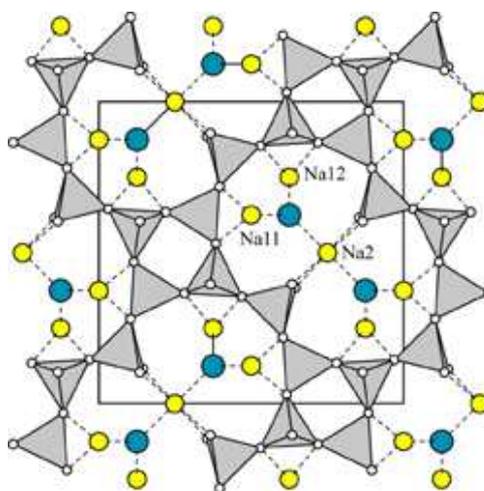


FIGURE I.16 : Structure de l'analcime. On distingue deux sites cristallographiques pour les cations qui sont représentés : le site 1 (souvent divisé en deux sites 11 et 12) et le site 2.

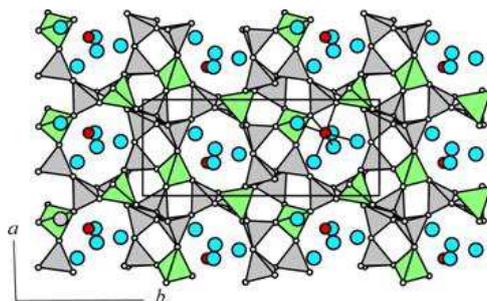


FIGURE I.17 : Structure de la goossecreekite.

très irrégulière, formée par des cycles distordus contenant 8 T-atomes, de diamètre $4,2 \times 1,6 \text{ \AA}$. Du fait de leur faible volume poreux, les analcimes sont peu utilisées dans les applications courantes des zéolithes mettant en jeu leurs propriétés d'adsorption. Toutefois, elles sont parfois utilisées dans des matériaux de construction.

I.4.9 GOO

La goossecreekite est une zéolithe naturelle. Il existe peu de caractérisations de ce matériau [171]. Sa composition chimique est $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$. Elle possède des canaux droits dans les trois dimensions de l'espace et dont les dimensions sont autour de $2,8 \times 4,3 \text{ \AA}$ (cf. figure I.17). Il n'existe pas à notre connaissance de caractérisation de la structure du matériau déshydraté.

I.4.10 NAT

Le groupe des natrolites inclut la natrolite, la mésolite, la scolécite et la thomsonite qui sont toutes des zéolithes naturelles. Le nom de natrolite a été donné par Klaproth en 1803 en référence à la composition du matériau [172]. Depuis, des analogues synthétiques ont été fabriqués [173–175]. La structure de la natrolite a été postulée en 1930 par Pauling puis confirmée par Taylor *et al.* en 1933 [176, 177]. D'autres déterminations de structure ont suivi [178]. La composition chimique de la natrolite est $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$. La scolécite est l'analogue de la natrolite contenant du calcium.

La structure de la natrolite est composée de canaux droits dirigés selon l'axe x de dimension $3,9 \times 2,6$ et de canaux très distordus dans la direction de l'axe z de dimension $2,5 \times 4,1$.

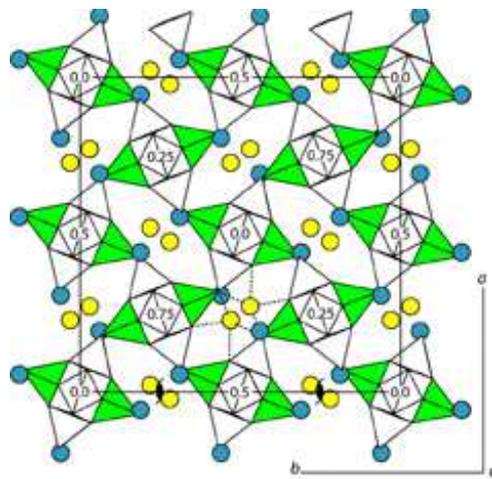


FIGURE I.18 : Structure de la natrolite.