

Synthèse des zéolithes X et Y (FAU) en présence de composés inhibiteurs de croissance

Ce troisième chapitre s'attache à présenter les travaux visant l'identification de nouveaux composés inhibiteurs de croissance pour les zéolithes de type structural FAU. Deux systèmes réactionnels ont été étudiés, menant à la formation des zéolithes X et Y, en présence de 18 composés organiques ayant au moins un groupement azoté. Ces composés peuvent être organisés en 6 catégories : ammoniums quaternaires linéaires, polyaromatiques basiques, ammoniums quaternaires encombrants, copolymères à distribution statistique, polycations et acides aminés basiques.

III.1 Introduction

Au cours du siècle dernier, près de 200 nouvelles structures zéolithiques différentes ont été découvertes. Néanmoins, seule une infime partie est exploitée dans le domaine industriel.¹⁻⁶ Dans le cas des procédés de craquage, une zéolithe Y désaluminée (USY) est communément utilisée en tant que phase acide du fait de sa porosité très ouverte, favorable à la diffusion des hydrocarbures. Cependant les cristaux utilisés, de taille micrométrique, induisent un long chemin diffusionnel favorable au phénomène de surcraquage, provoquant la génération de sous-produits non-valorisables. Ainsi, de nombreux travaux s'intéressent à la découverte de nouvelles structures zéolithiques stables ainsi qu'à l'amélioration de la diffusion au sein de cristaux commerciaux.⁷

Deux voies différentes permettent d'améliorer ce facteur diffusionnel. La première consiste à générer une mésoporosité intracristalline suite à un post-traitement réalisé sous conditions acides ou hydrothermales (désalumination), sous conditions basiques (désilication) ou en utilisant des gabarits sacrificiels de taille contrôlée au cours de la synthèse.⁸⁻¹¹ Cependant, cette voie ne résulte qu'en une amélioration partielle de la diffusion au sein des matériaux. La seconde voie consiste en la réduction de la taille des cristaux de zéolithe en-deçà de 100 nanomètres. Le coefficient diffusionnel des hydrocarbures est ainsi multiplié par un facteur compris entre 3 et 10, inhibant tout surcraquage.¹² En outre, de tels matériaux possèdent une surface spécifique exaltée et une accessibilité des sites acides supérieure, résultant en une amélioration significative de leurs propriétés catalytiques.¹³⁻¹⁹ Ainsi, Vuong *et al.* ont montré que des cristaux de zéolithe Y de taille nanométrique permettaient de préserver une sélectivité de craquage similaire lorsque le taux de conversion des hydrocarbures est augmenté.²⁰

Afin d'obtenir des zéolithes nanométriques, l'étape de nucléation doit prédominer sur l'étape de croissance cristalline. Ces dernières années, de nombreuses voies de synthèse ont

été développées dans ce sens. Il convient de citer les méthodes de synthèse à partir de solutions claires ou de gels fortement alcalins, ou en espaces confinés.^{19,20-27} Ces méthodes ont été présentées au cours de la partie I.4.b. Néanmoins, celles-ci entraînent des rendements en matière très faibles dans le cas de la zéolithe Y (12%), des distributions de taille hétérogènes ou l'agglomération des cristaux formés. Ces inconvénients, ajoutés à des conditions de synthèse souvent contraignantes, limitent leur utilisation à l'échelle industrielle.

En synthèse minérale, l'adsorption préférentielle de différentes catégories de composés organiques à la surface des particules en formation permet de contrôler leur morphologie, leur polymorphisme, leur agglomération voire leur taille.²⁸⁻³⁰ Dans le domaine plus particulier des zéolithes, l'utilisation première de composés organiques vise à diriger la formation d'une structure cristalline spécifique : ces composés sont alors appelés agents structurants. Dans certains cas, ils peuvent également empêcher la cristallisation d'un ou plusieurs types structuraux non désirable(s). Ainsi, une faible concentration de cations hexaméthonium bloque la cristallisation d'une zéolithe de type structural **MFI** en favorisant la formation d'autres phases comme la mordenite (**MOR**) et le quartz.³¹ Lors d'une synthèse résultant initialement en l'obtention d'un mélange de zéolithes A (**LTA**), P (**GIS**), X et Y (**FAU**), l'ajout de polyaromatiques basiques tels que le cristal violet et l'acriflavine permet de diriger préférentiellement la formation d'une zéolithe unique par adsorption spécifique à la surface des autres cristaux.³² Cependant, l'étude systématique de leur influence sur la synthèse de zéolithes, et plus particulièrement sur la taille des cristaux formés, a rarement été réalisée ou résulte en de faibles inhibitions de croissance.³³⁻³⁵ Très récemment, un brevet détaille l'utilisation de toute une bibliothèque de composés organiques afin de contrôler la morphologie, la taille et la cinétique de cristallisation de zéolithes de type structuraux **MFI** et **AEL**.³⁶ En particulier l'utilisation de la spermine, une polyamine linéaire, résulte en des cristaux de zéolithe Si-1 (**MFI**) monodisperses et 50% plus petits.

Ainsi, cette étude évalue l'influence de 6 catégories de composés organiques, présentés sur la **Figure 1**, sur la synthèse des zéolithes X et Y. Ces composés seront ajoutés à différentes concentrations dans des gels de synthèse favorables à la formation de ces zéolithes. Les caractéristiques texturales, structurales et morphologiques des zéolithes présentant une diminution de leur taux de cristallisation en présence de ces composés inhibiteurs de croissance ont été analysées d'une manière plus approfondie.

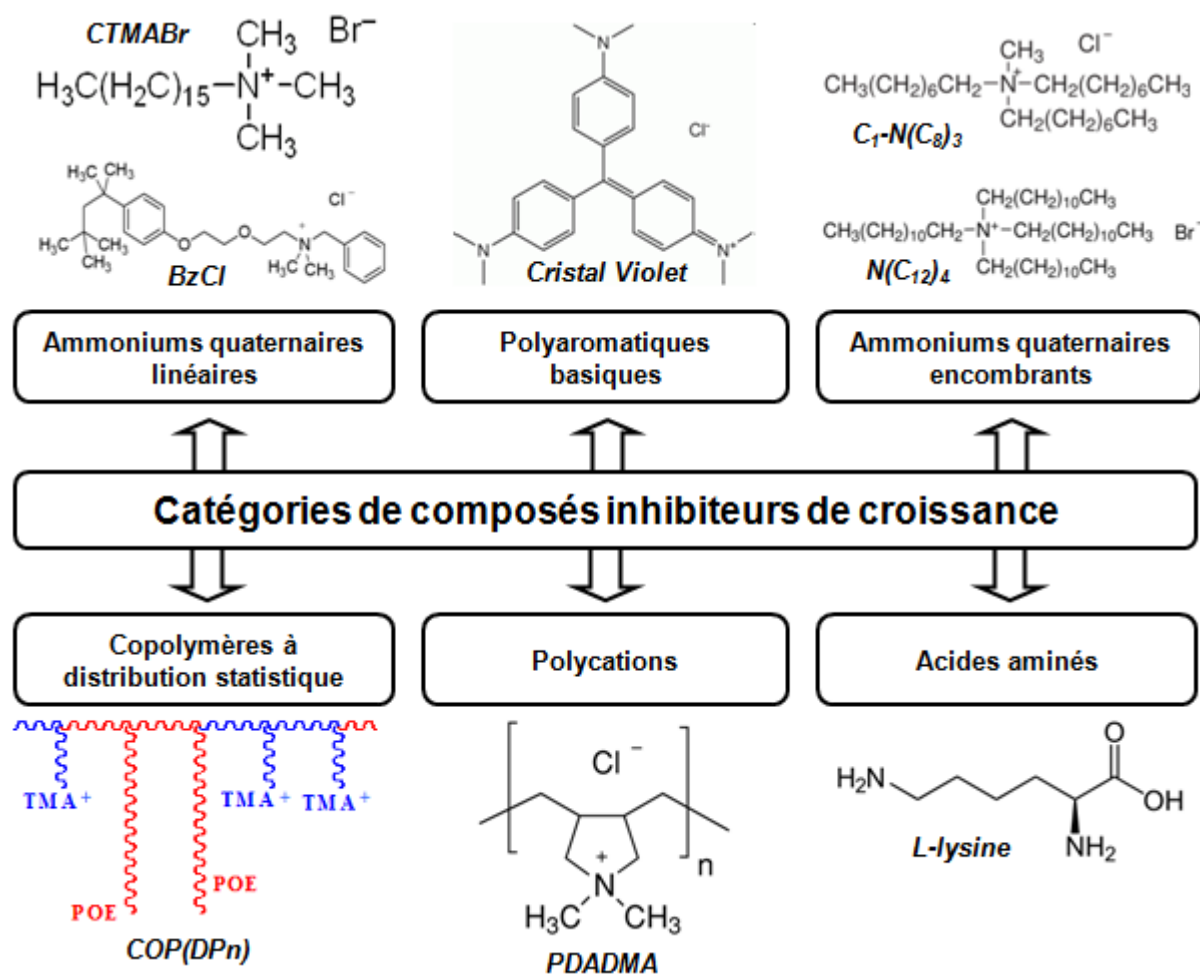


Fig.1: Présentation des différentes catégories de composés inhibiteurs de croissance évalués

III.2 Synthèse de zéolithe X (FAU) en présence de cations ammonium quaternaire linéaire et de polyaromatiques basiques

Cette première partie d'étude s'intéresse à l'influence de divers cations ammonium quaternaire linéaire et polyaromatiques basiques sur le taux de cristallisation et la taille des cristaux d'une zéolithe X. Elle permet de conclure les travaux initiés au sein de l'équipe MPC de l'IS2M au cours d'un stage Master II recherche de 4 mois.³⁷

III.2.a Protocole de synthèse

Les différents composés organiques sont utilisés tels quels. Dans un flacon en polypropylène noté [1] 8 g d'hydroxyde de sodium, 1,73 g d'aluminate de sodium et 60,5 g d'eau déionisée sont mélangés sous agitation magnétique jusqu'à homogénéisation. En parallèle, dans un flacon en polypropylène noté [2] 10 g de métasilicate de sodium et 4 g d'hydroxyde de sodium sont dissous dans 95 g d'eau déionisée. Le contenu du flacon [1] est alors versé dans le flacon [2] tout en maintenant l'agitation magnétique, puis le mélange réactionnel subit une agitation vigoureuse (1.200 tours par minute) pendant 10 minutes. L'adéquation exacte à ce protocole est indispensable afin d'éviter la formation d'une phase cristalline parasite de type GIS.³⁷ Le milieu réactionnel est laissé à mûrir durant une

heure à température ambiante et en condition statique. Une solution contenant un composé organique peut alors être ajoutée à l'hydrogel formé, possédant un pH égal à 14 et présentant la composition molaire suivante : $4 \text{ Na}_2\text{O} : 0,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ SiO}_2 : 200 \text{ H}_2\text{O} : X \text{ CO}$ avec $\text{CO} =$ composé organique et $X = 3 \cdot 10^{-6}$ (soit une concentration molaire dans le gel de synthèse égale à 10^{-6} M), $3 \cdot 10^{-4}$ (10^{-4} M) ou $3 \cdot 10^{-2}$ (10^{-2} M). Alternativement, le composé organique peut être ajouté dans le milieu réactionnel après 3 heures 30' de synthèse hydrothermale. Cette durée correspond à l'initiation de l'étape de cristallisation, illustrée sur la **Figure 2.a**.

Ce gel est ensuite placé sous conditions hydrothermales, à 90°C pour une durée comprise entre 1 heure et 70 heures et typiquement égale à 6 heures. À la fin de la synthèse hydrothermale, le produit subit plusieurs cycles de lavage à l'eau déionisée puis centrifugation, jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH des eaux de lavage inférieure à 8. Les centrifugations sont réalisées à 11.000 tours par minute pendant 5 minutes. Les cinétiques de cristallisation et de croissance cristalline observées en suivant ce protocole de synthèse, en l'absence de composé organique, sont présentées sur la **Figure 2**.

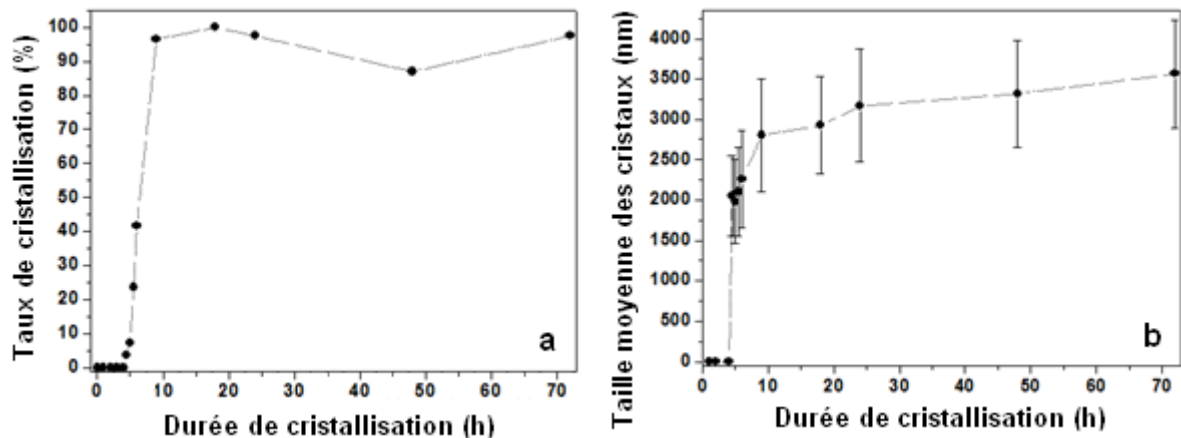


Fig.2: Cinétique de cristallisation (a) et de croissance cristalline (b) de la zéolithe X synthétisée suivant le protocole de synthèse présenté en absence de composé organique. L'étendue de la distribution de taille des cristaux est également indiqué (b)

Il convient de noter que ces étapes sont concomitantes. Après 6 heures de synthèse hydrothermale, des cristaux d'une taille comprise entre 1500 et 2500 nm sont obtenus. La zéolithe atteint un taux de cristallisation de l'ordre de 25%. Après 10 heures, une zéolithe parfaitement cristallisée est obtenue.

III.2.b Pré-étude: résultats du stage

Ces travaux se sont attachés à étudier l'influence de 7 composés organiques, présentés sur la **Figure 3** et répartis entre les 2 catégories définies précédemment. Les composés organiques ont été ajoutés dans le milieu réactionnel à trois concentrations : 10^{-6} M , 10^{-4} M et 10^{-2} M . L'ajout est réalisé soit après l'étape de mûrissement, soit après 3 heures 30' de synthèse hydrothermale. Le rapport molaire Si/Al de la zéolithe X, suivi par fluorescence X, est approximativement égal à 1,2 et semble décroître légèrement lorsque la durée de synthèse hydrothermale augmente.

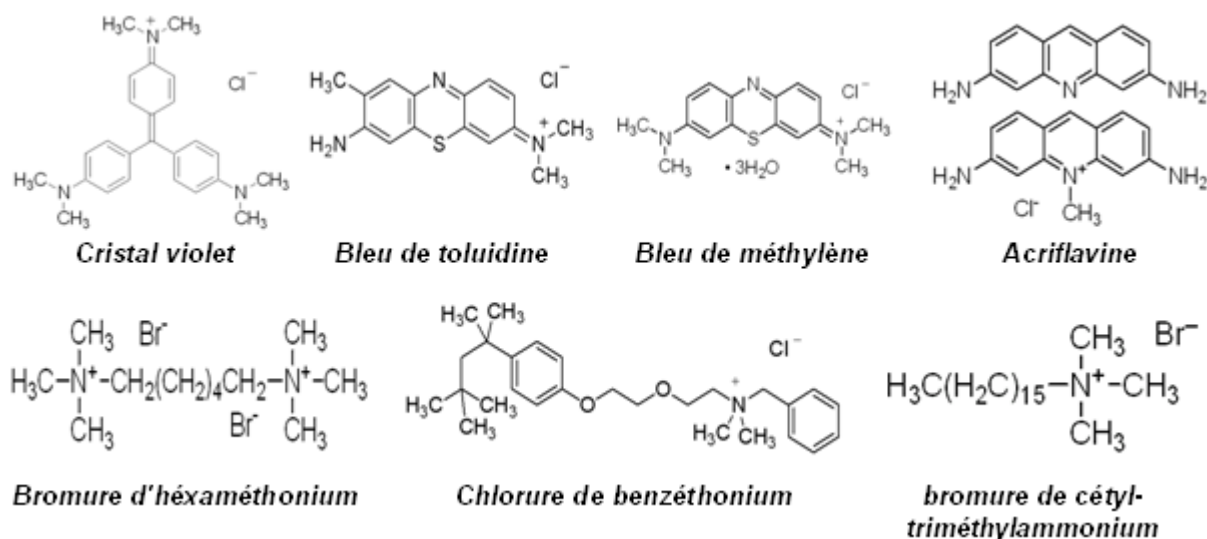


Fig.3: Représentation des 7 composés organiques utilisés lors de ces travaux. En haut, les 4 polyaromatiques basiques. En bas, les 3 ammoniums quaternaires linéaires

Lors d'une première série de synthèses les composés organiques ont été ajoutés, aux différentes concentrations définies, après l'étape de mûrissement. Le taux de cristallisation ainsi que la taille moyenne des cristaux observés sont présentés sur la **Figure 4**. Les différents polyaromatiques ajoutés dans l'hydrogel à une concentration égale à 10^{-2} M induisent la formation d'agglomérats, accompagnée d'une chute brutale du taux de cristallisation. Sous les conditions hydrothermales appliquées, les composés organiques semblent se dégrader au cours du temps.³⁵ Les produits de dégradation s'agglomèrent et précipitent alors.

Aux deux autres concentrations étudiées, égales à 10^{-6} M et 10^{-4} M, les polyaromatiques basiques provoquent une amélioration notable du taux de cristallisation de la zéolithe X, respectivement de +50 % et de +130 %. Ceci peut être en partie expliqué par l'adsorption préférentielle de ces composés à la surface des nucléi, provoquant leur séparation et promouvant ainsi l'étape de nucléation au dépend de la croissance des cristaux.^{34-36,38} Lorsque la dégradation des polyaromatiques s'initie, les cristaux peuvent alors croître.³⁵ En outre, Hoppe *et al.* ont démontré que jusqu'à 5.10^{-6} moles de bleu de méthylène peuvent être piégées au sein d'un gramme de zéolithe Y, à condition que celui-ci soit ajouté avant l'initiation de l'étape de cristallisation.³⁹ Ces molécules sont alors localisées dans la fenêtre reliant deux supercages. Un effet structurant des polyaromatiques basiques est ainsi suspecté dans le cas du bleu de toluidine, du bleu de méthylène et de l'acriflavine. Le cristal violet, quant à lui, ne peut pas diffuser au sein de la porosité de la zéolithe du fait de ses dimensions (1,6 x 1,6 nm). Sa seule possibilité d'interaction avec les cristaux est alors par adsorption sur leur surface. Une réduction de la taille des cristaux de l'ordre de 20 % est également observée dans le cas du bleu de méthylène, pour une concentration égale à 10^{-4} M. Cette observation corrobore une étude antérieure réalisée par Lew *et al.* sur la synthèse de la zéolithe Si-1 (MFI).³⁵ Les autres polyaromatiques basiques entraînent une augmentation de la taille des cristaux, jusqu'à 40 % supérieure.

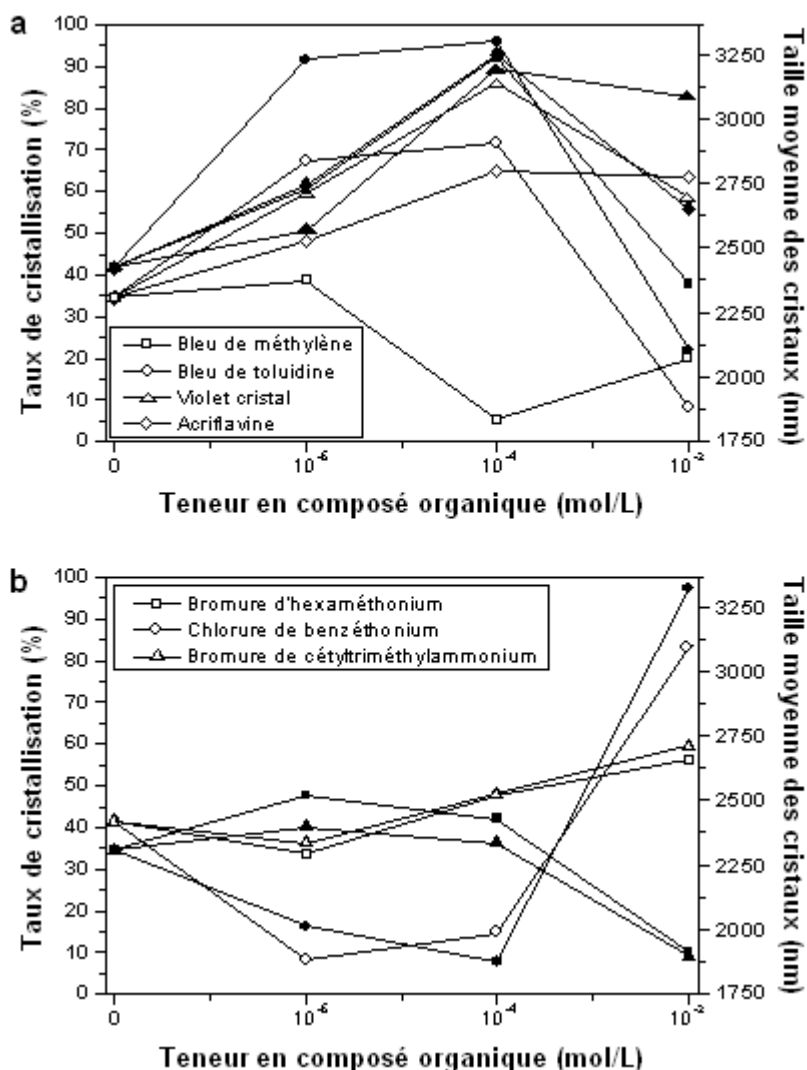


Fig.4: Évolution du taux de cristallisation (symboles pleins) et de la taille moyenne des cristaux (symboles vides) en fonction de la concentration du composé organique dans l'hydrogel et de sa nature : polyaromatique basique (a) ou ammonium quaternaire linéaire (b). Le composé est ajouté après l'étape de mûrissement de l'hydrogel

Dans le cas des ammoniums quaternaires linéaires, il est à noter que le chlorure de benzéthonium (BzCl) ralenti jusqu'à un facteur 4 la cinétique de cristallisation pour des concentrations égales à 10^{-6} ou 10^{-4} M. Les cristaux observés sont alors globalement plus petits. De plus, la co-cristallisation d'une phase de type **GIS** est observée dans le cas des deux plus fortes concentrations, en présence du bromure d'hexaméthonium (HmBr) et du bromure de cetyltriméthylammonium (CTMABr). La taille des cristaux obtenus est augmentée parallèlement à la teneur en ammonium quaternaire linéaire dans l'hydrogel.

Une deuxième série de synthèses s'est attachée à étudier l'effet de l'ajout des composés organiques après 3 heures 30' de synthèse hydrothermale, c'est-à-dire après la formation des premiers nucléi. Le flacon en polypropylène est alors retiré de l'étuve et refroidit rapidement dans un bain de glace avant l'ajout des composés. La **Figure 5** présente les résultats obtenus. Des taux de cristallisation inférieurs à 10%, voire des matériaux complètement amorphes dans

le cas des ammoniums quaternaires linéaires (non présentés), sont observés pour des concentrations égales à 10^{-6} M et 10^{-4} M. Cette forte inhibition de cristallisation a été attribuée à l'adsorption directe des composés organiques à la surface des nucléi déjà formés dans le milieu réactionnel. Cependant, ceci n'explique pas l'obtention d'une zéolithe mieux cristallisée lorsque la concentration en composé organique est égale à 10^{-2} M.

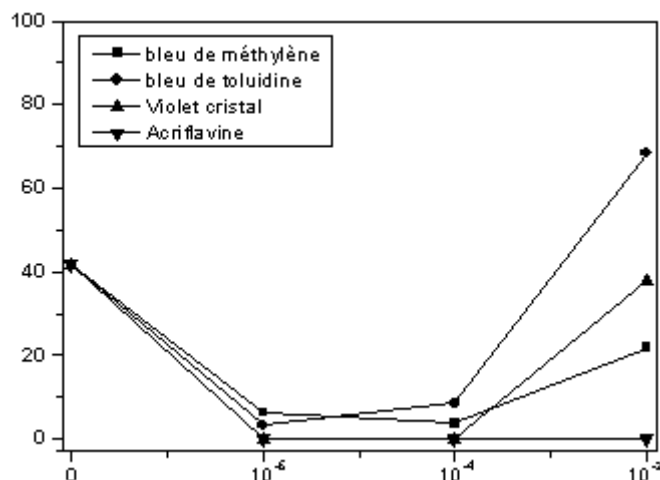


Fig.5: Évolution du taux de cristallisation en fonction du polyaromatique basique utilisé et de sa concentration dans l'hydrogel. Le composé est ajouté après 3h30' de synthèse hydrothermale

À la suite de cette étude, l'influence de l'étape de refroidissement survenant après 3 heures 30' de synthèse sur la cinétique de cristallisation de la zéolithe reste inconnue. Or, le chauffage d'un gel n'étant par essence pas instantané, le refroidissement brutal du flacon de polypropylène en cours de synthèse peut ralentir, voire bloquer cette cinétique de cristallisation.

III.2.c Influence de l'étape de refroidissement

Afin d'évaluer l'influence réelle de l'étape de refroidissement sur la cinétique de cristallisation de la zéolithe X, une série de synthèses a été réalisée sans composé organique. Après 3 heures 30' de synthèse hydrothermale à 90°C , les flacons sont sortis de l'étuve et refroidis dans un bain de glace durant 1 à 30 minutes. Ils sont alors replacés dans l'étuve, pour une durée de 2 heures 30'. Les diffractogrammes des zéolithes obtenues sont présentés sur la **Figure 6**. Il apparaît que, dès lors que le milieu réactionnel est refroidi par le biais d'un bain de glace, un taux de cristallisation inférieur est obtenu. Le **Tableau 1** fait état des taux de cristallisation déterminés à partir de l'intensité des pics diffractés par les familles de plans (331), (440), (533), (642) et (555). Cette observation indique qu'un ralentissement de la cinétique de cristallisation se produit. En prolongeant la durée de refroidissement jusqu'à 30 minutes, le taux de cristallisation devient négligeable.

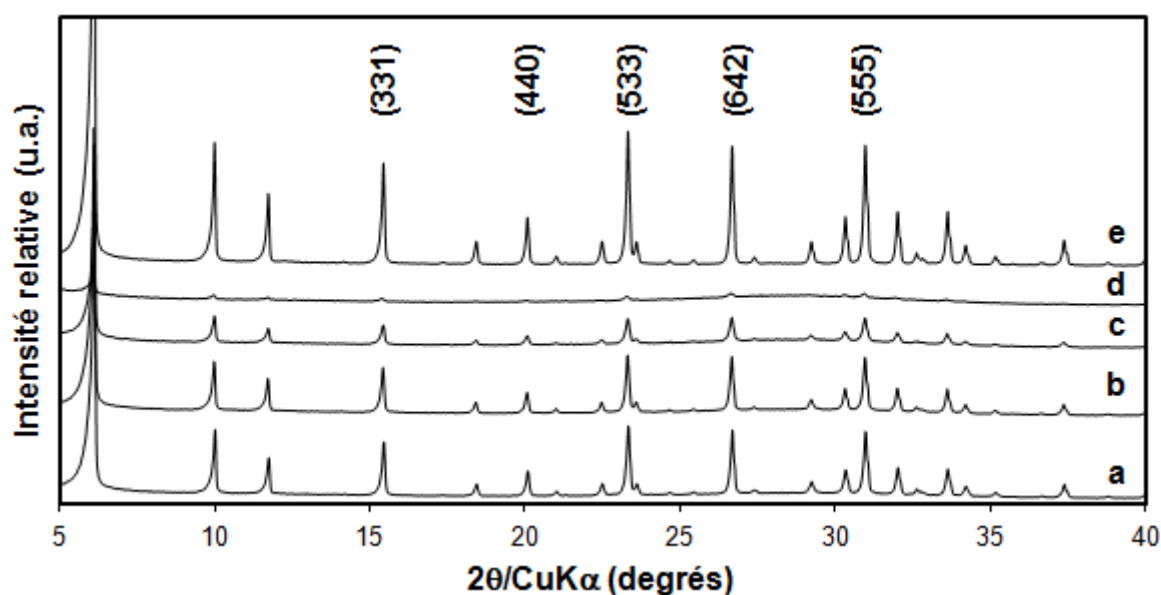


Fig.6: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes X synthétisées sans composé organique et sans étape de refroidissement (a) et après le refroidissement du milieu réactionnel durant 1 minute (b), 5 minutes (c) et 30 minutes (d-e). Le milieu réactionnel est alors placé à nouveau à 90°C durant 2h30 (b-d) et 5h30 (e). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

Une expérience complémentaire a consisté, après une période de refroidissement de 30 minutes, à prolonger la durée de synthèse hydrothermale de 3 heures supplémentaires. Une zéolithe X parfaitement cristallisée est alors obtenue, soulignant le ralentissement important de la cinétique de cristallisation uniquement durant les premières heures qui suivent l'étape de refroidissement.

Tab.1: Taux de cristallisation des zéolithes synthétisées sans composé organique et sans étape de refroidissement en fonction des conditions appliquées après 3h30' de synthèse hydrothermale à 90°C

Durée du refroidissement (min)	Prolongement de la synthèse hydrothermale (h)	Taux de cristallisation (%)
0	2h30	55
1	2h30	48
5	2h30	26
30	2h30	3
30	5h30	96

La température de synthèse hydrothermale étant de 90°C, cette étape de refroidissement n'apparaît pas indispensable : la durée d'ajout des composés organiques étant très brève, le volume d'eau évaporé peut être considéré comme négligeable au vu du volume d'eau initialement introduit. Les différents composés organiques seront ultérieurement directement ajoutés dans le milieu réactionnel à 90°C, à une concentration égale à 10^{-4} M (rapport massique zéolithe/composé = 400).

III.2.d Utilisation de polyaromatiques basiques

Parmi les différents polyaromatiques basiques utilisés lors du stage, le cristal violet et l'acriflavine sont les deux seuls à avoir provoqué une inhibition totale de cristallisation à une concentration égale à 10^{-4} M et lorsque l'ajout est réalisé après 3 heures 30' de synthèse

hydrothermale. Ces synthèses ont été reproduites, en supprimant l'étape de refroidissement. La **Figure 7** présente les diffractogrammes de rayons X des matériaux ainsi obtenus (**Fig 8.b-c**), comparés à une zéolithe synthétisée sans composé organique (**Fig 8.a**). Les taux de cristallisation des différents matériaux sont compris entre 55 et 60 %. Ainsi, l'inhibition de cristallisation précédemment observée en présence des polyaromatiques basiques est attribuée à l'étape de refroidissement. Ce résultat est positif, le but étant de contrôler la taille des cristaux de zéolithe tout en préservant une bonne cristallinité.

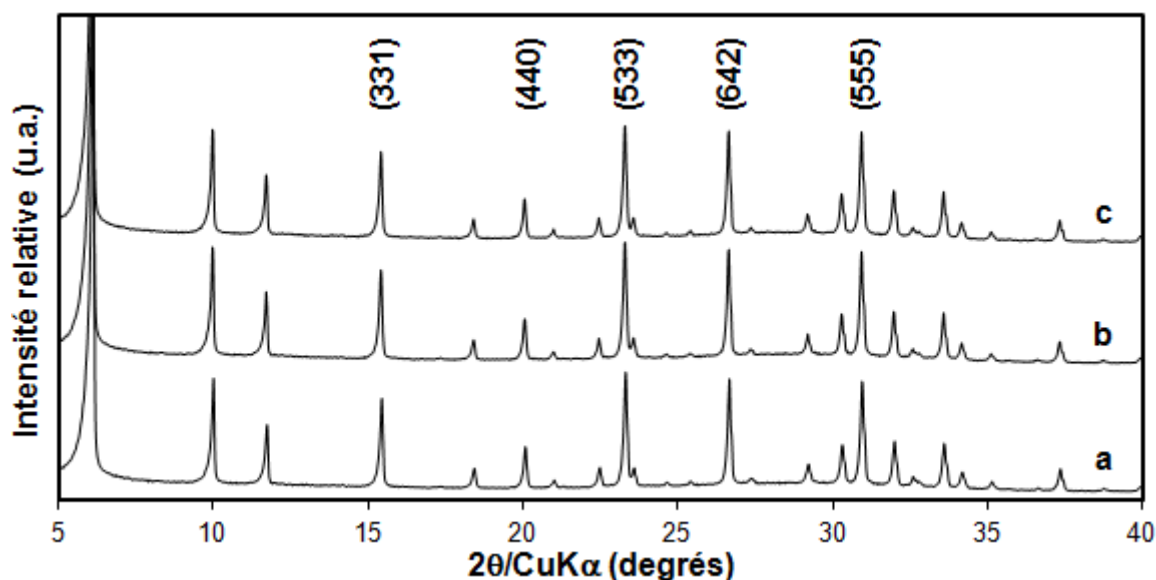


Fig.7: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes X synthétisées sans composé organique (a) et en présence de $10^{-4}M$ de cristal violet (b) et d'acriflavine (c) ajoutés à $t=3h30'$. Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

La morphologie ainsi que la taille des cristaux sont évaluées par microscopie électronique à balayage. La **Figure 8** présente des images des matériaux obtenus. Conformément aux diffractogrammes de rayons X, un mélange d'amorphe et de cristaux cubiques, dont la morphologie est attribuée à la phase cristalline FAU, sont observés dans chacun des cas.

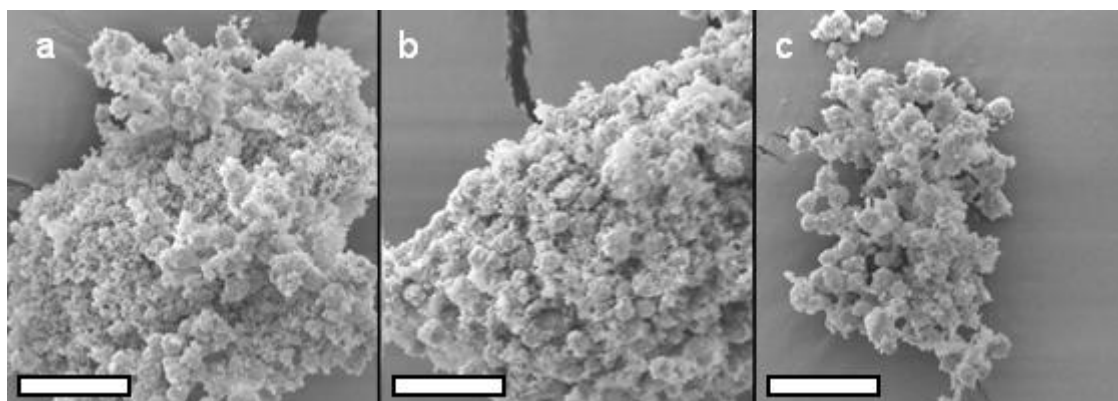


Fig.8: Images de MEB de zéolithes X synthétisées sans composé organique (a) et en présence de $10^{-4}M$ de cristal violet (b) et d'acriflavine (c) ajoutés à $t=3h30'$ sans étape de refroidissement. L'échelle représente $10\ \mu m$

L'étendue de la distribution de taille des cristaux obtenus ainsi que leur taille moyenne sont indiquées dans le **Tableau 2**. Les deux polyaromatiques basiques, ajoutés dans le milieu de synthèse au cours de l'étape de cristallisation, provoquent un léger élargissement de l'étendue de la distribution de taille des cristaux, pour une taille moyenne sensiblement identique. Ainsi et contrairement aux observations antérieures, ces composés n'ont que peu d'influence sur les cinétiques de cristallisation et de croissance de cristaux de zéolithe X dans ces conditions de synthèse.

Tab. 2: Étendue de la distribution de taille et taille moyenne d'une population de 100 cristaux de zéolithes X synthétisées sans composé organique, et en présence de cristal violet et d'acriflavine, évaluées par MEB

Composé organique	Teneur molaire x	Étendue de la distribution de taille des cristaux (μm)	Taille moyenne (μm)
Aucun	0	1,2-2,3	1,9
Cristal violet	3.10^{-4}	1,2-2,6	2,1
Acriflavine	3.10^{-4}	1,6-2,7	2,1

III.2.e Utilisation de cations ammonium quaternaire linéaire

À la manière du cristal violet et de l'acriflavine, l'ajout d'un des trois cations ammonium quaternaire linéaire (le bromure d'hexaméthonium HmBr, le chlorure de benzéthonium BzCl et le bromure de cetyltriméthylammonium CTMABr) à une concentration égale à 10^{-4}M après 3 heures 30' de synthèse hydrothermale ont mené à la formation d'un matériau essentiellement amorphe au cours du stage antérieur. Ces mêmes expériences ont été réalisées à nouveau, sans étape de refroidissement avant l'ajout des composés organiques. Les diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus sont présentés sur la **Figure 9**.

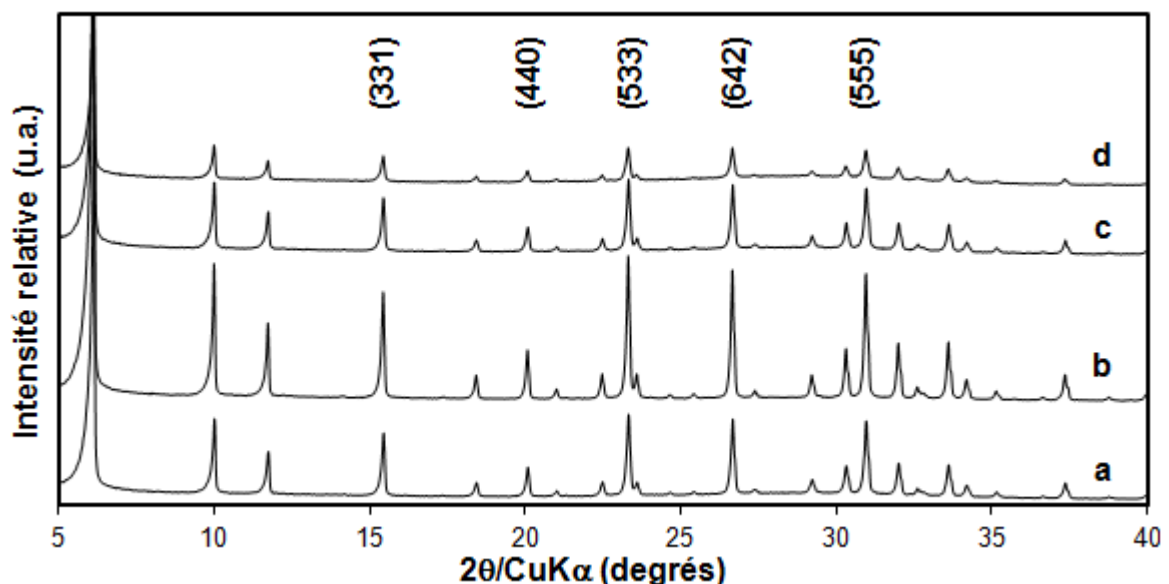


Fig.9: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes X synthétisées sans composé organique (a) et en présence de 10^{-4}M de HmBr (b), de BzCl (c) et de CTMABr (d) ajoutés à $t=3\text{h}30'$ sans étape de refroidissement. Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

Contrairement aux polyaromatiques basiques, deux des trois ammoniums quaternaires utilisés, le chlorure de benzéthonium et le bromure de cétyltriméthylammonium, entraînent un ralentissement de la cinétique de cristallisation du matériau (**Fig 9.c-d**). Ainsi, leur taux de cristallisation est respectivement égal à 28 et 32 %. Le dernier composé organique de cette catégorie, le bromure d'héxaméthonium, augmente quant à lui le taux de cristallisation du matériau jusqu'à 77 % (**Fig 9.b**). À titre de comparaison, la zéolithe X synthétisée sans composé organique présente un taux de cristallisation de 40 %. Les mécanismes réactionnels sont à ce jour inconnus : il peut s'agir d'un effet structurant ou partiellement bloquant de ces ammoniums quaternaires linéaires occlus dans la porosité des cristaux en formation, d'une forte adsorption à la surface des cristaux ou d'une gêne stérique des composés au sein du gel réactionnel lors des étapes de nucléation et de croissance.

La **Figure 10** présente des images des matériaux obtenus en présence de HmBr et de BzCl, présentant respectivement un taux de cristallisation supérieur et inférieur à la zéolithe X obtenue sans aucun composé organique. Des cristaux de morphologie octaédrique bien définis, en présence de quelques traces de matière amorphe, sont observés en présence du composé HmBr. À l'inverse, et conjointement aux diffractogrammes de rayons X, un matériau majoritairement amorphe et incluant quelques cristaux de morphologie octaédrique est obtenu en présence des composés BzCl et de CTMABr.

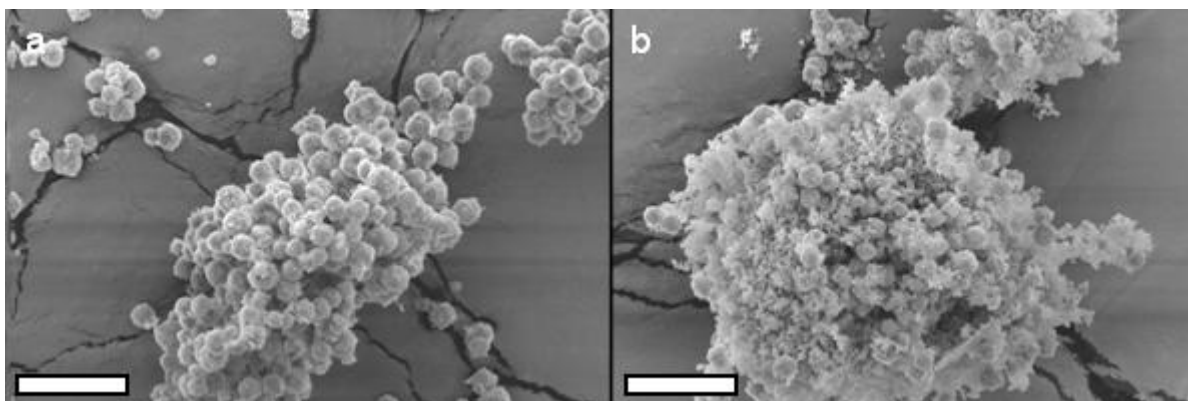


Fig.10: Images de MEB de zéolithes X synthétisées en présence de $10^{-4}M$ de HmBr (a) et de BzCl (b) ajoutés à $t=3h30'$ sans étape de refroidissement. L'échelle représente $10\ \mu m$

L'étendue de la distribution de taille des cristaux, ainsi que leur taille moyenne, sont indiquées dans le **Tableau 3**.

Tab.3: Étendue de la distribution de taille et taille moyenne d'une population de 100 cristaux de zéolithes X synthétisées sans composé organique, et en présence de $10^{-4}M$ de HmBr, de BzCl et de CTMABr

Composé organique	Étendue de la distribution de taille des cristaux (μm)	Taille moyenne (μm)
Aucun	1,2-2,3	1,9
HMBR	1,5-3,0	2,1
BzCl	1,1-2,4	2,1
CTMABr	1,2-2,7	2,0

Ainsi, les trois ammoniums quaternaires linéaires provoquent un léger élargissement de l'étendue de la distribution de taille des cristaux, par rapport à la synthèse sans composé organique. Cependant, la taille moyenne des cristaux est sensiblement identique. Ces composés semblent ainsi n'avoir qu'un effet sur la cinétique de nucléation de la zéolithe X, et non sur la cinétique de croissance cristalline contrairement à ce qui avait été indiqué initialement.

III.2 Conclusion

À la suite de ces résultats, il apparaît que les composés organiques étudiés, répartis en deux catégories, ne possèdent pas un potentiel d'adsorption suffisant afin de contrer la cinétique de croissance cristalline très rapide du système réactionnel (**Fig 2.b**). Ainsi, des tailles de cristaux de zéolithe très similaires sont observées pour tous les matériaux. Leur présence dans le gel de synthèse entraîne cependant une distribution de taille des cristaux généralement plus large. Leur influence sur la cinétique de cristallisation peut être positive (bromure d'héxaméthonium), négative (chlorure de benzéthonium et bromure de cétyltriméthyl-ammonium) ou neutre (polyaromatiques basiques). Il convient néanmoins de noter le résultat intéressant obtenu lorsque 10^{-4} M de bleu de méthylène sont ajoutés à la suite de la préparation du gel de synthèse. Des cristaux jusqu'à 20 % plus petits sont observés en moyenne, pour un taux de cristallisation du matériau augmenté de 130 %. Cet effet peut résulter de la combinaison d'une adsorption préférentielle du bleu de méthylène à la surface des nucléi, limitant la redissolution des petits cristaux (mûrissement d'Oswald), ainsi qu'un effet structurant par sa localisation dans la fenêtre reliant deux supercages.

La modélisation du système composé organique/zéolithe a permis de mettre en évidence qu'hormis le cristal violet, les différents composés organiques utilisés peuvent diffuser aisément au sein de la porosité des zéolithes de type structural **FAU**. Ce phénomène est compétitif à l'adsorption des composés à la surface des cristaux en formation, et donc à l'inhibition de croissance de ces cristaux. Ainsi, trois autres catégories de composés organiques ont été définies, avec comme critère des diamètres cinétiques nettement supérieures à 0,74 nm (ouverture de pores des zéolithes de type structural **FAU**) : des ammoniums quaternaires encombrants, des polycations et des copolymère-blocs doublement hydrophiles. Une quatrième famille composée d'un acide aminé basique, la L-lysine, sera également utilisée à forte teneur dans le gel de synthèse.

III.3 Synthèse de zéolithe Y (FAU) en présence de composés organiques à base azotée – Approche EHD

La zéolithe X (**FAU**) est un matériau d'intérêt pour les applications en adsorption et en séparation.⁴⁰⁻⁴¹ Néanmoins, ce travail de thèse vise avant tout le contrôle de la taille de cristaux de zéolithe Y (**FAU**) en présence de composés organiques, afin d'améliorer les performances du catalyseur utilisé en procédé d'hydrocraquage. La pré-étude initiée au sein

de l'équipe MPC sur la zéolithe X étant considérée comme finalisée, la poursuite de cette étude va s'intéresser aux interactions entre la zéolithe Y et 4 nouvelles catégories de composés organiques. Il convient de noter qu'au vu de l'absence d'effet des polyaromatiques basiques et des cations ammonium quaternaire linéaire sur la taille des cristaux de zéolithe X, comparables en de nombreux points aux cristaux de zéolithe Y, ces derniers ne seront pas évalués par la suite au profit de nouveaux composés organiques.

III.3.a Mise en place du protocole de synthèse

Au sein de IFP Energies nouvelles, trois protocoles de synthèse de la zéolithe Y ont été développés sur l'outil d'expérimentation à haut-débit (EHD) au cours de cette thèse. Parmi eux un protocole, dérivé des travaux de Kim *et al.*, permet d'obtenir une zéolithe Y bien cristallisée, pure et d'une distribution de taille de cristaux monomodale.⁴²

III.3.a.1 Protocole de synthèse

Les cations ammonium quaternaire encombrant sont utilisés tels que fournis par Sigma-Aldrich. Les protocoles de synthèse des copolymères à distribution statistique sont donnés en Annexe 1. Ils sont également utilisés tels quels.

Typiquement, une quantité prédéfinie de composé organique est ajoutée directement dans chaque réacteur de 5 mL. Sous agitation continue, le robot de préparation de l'outil EHD ajoute alors 0,37 mL d'eau déionisée, puis 1,057 mL d'une solution aqueuse à 20 % massique d'hydroxyde de sodium, 0,756 mL d'une solution aqueuse à 4 % massique d'aluminate de sodium, et enfin 0,817 mL de Ludox AS-40 sont ajoutés à la suite. La composition molaire du gel de départ est la suivante : $9 \text{ SiO}_2:0,4 \text{ Al}_2\text{O}_3:6 \text{ Na}_2\text{O}:150 \text{ H}_2\text{O}:x \text{ CO}$; avec x compris entre 10^{-4} et 2 et CO = composé organique. Ce gel est mûri à température ambiante durant 18 heures sous une vitesse d'agitation de 200 tours par minute sur une plaque d'agitation magnétique adaptée. Il est ensuite placé dans l'unité de cristallisation à une température de 100°C durant 6 heures et en condition statique. Il convient de noter que le prolongement de la synthèse au-delà de 14 heures mène à la formation d'une phase cristalline de type **GIS**. Après synthèse, le produit est filtré et lavé abondamment à l'eau froide, puis séché une nuit à 100°C.

III.3.a.2 Étude de la reproductibilité

La reproductibilité du protocole proposé ci-dessus a été étudiée sur l'ensemble d'une barre de 10 réacteurs en termes de taux de cristallisation, phases présentes dans le matériau final et distribution de taille des cristaux formés. Aucun composé organique n'est utilisé.

La **Figure 11** présente la superposition des diffractogrammes de rayons X des 10 matériaux obtenus. Une phase cristalline **FAU** pure est observable dans chaque cas. Aucun décalage n'est perceptible, synonyme d'un rapport silicium sur aluminium comparable pour chaque matériau. La variation d'intensité des pics de diffraction, valeur physique permettant d'évaluer le taux de cristallisation des échantillons, est de $\pm 5 \%$ ce qui correspond à

l'incertitude de l'appareil. Du point de vue de cette technique de caractérisation, les différentes zéolithes de type structural FAU obtenues sont donc parfaitement similaires.

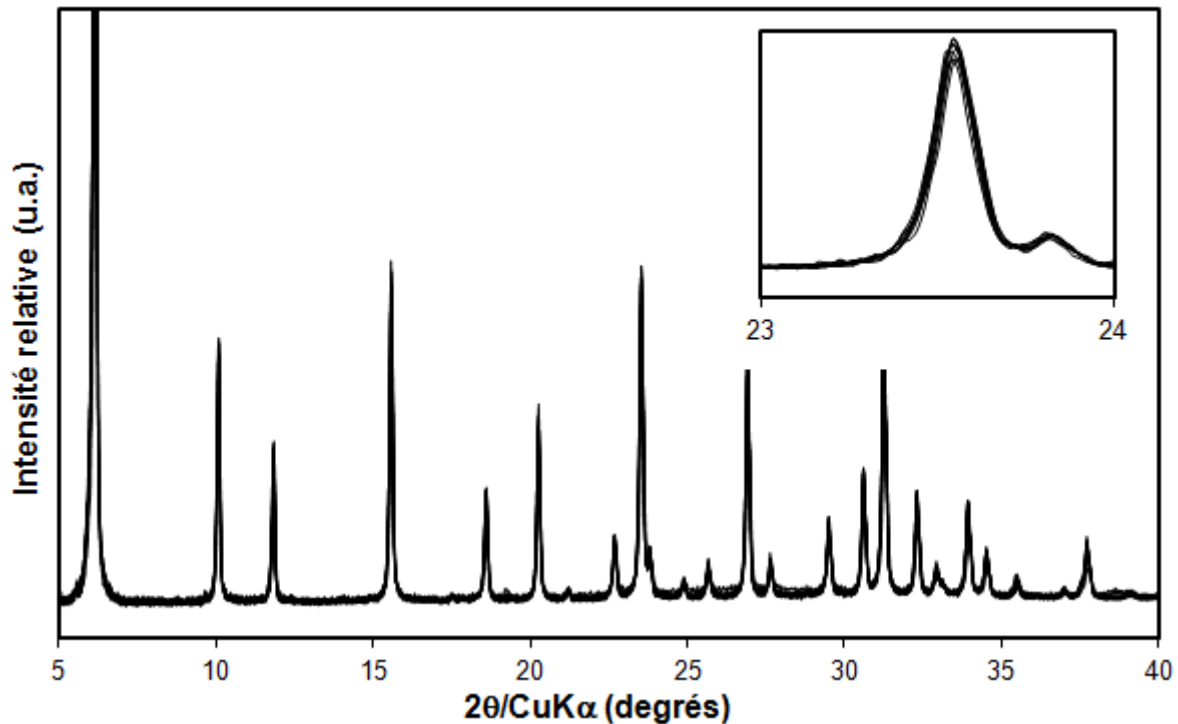


Fig.11: Diffractogrammes de rayons X superposés de zéolithes Y synthétisées sans composé organique et issues de 10 réacteurs différents d'une même barre EHD. Un agrandissement du domaine angulaire 2θ compris entre 23 et 24° est représenté dans l'encadré. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

Les distributions de taille des cristaux issus de 2 des 10 réacteurs d'une même barre sont présentées sur la **Figure 12**. Les réacteurs sélectionnés sont situés à l'extrémité de la barre, et donc de l'unité de chauffe de l'outil EHD, ainsi qu'en son milieu. Une distribution monomodale presque similaire est observée pour les deux échantillons, avec plus de 90 % de la taille des cristaux comprise entre 0,3 et 0,55 μm et une moyenne de 0,45 μm . Il convient cependant de noter qu'une distribution non gaussienne est obtenue dans le cas des cristaux issus du réacteur situé à l'extrémité de la barre, susceptible d'être chauffé différemment.

Ainsi, ce protocole de synthèse est parfaitement reproductible dans les conditions expérimentales proposées. La zéolithe Y issue de cette étude de reproductibilité présentant les pics de diffraction les plus intenses sera considérée par la suite comme la zéolithe Y de référence, possédant un taux de cristallisation de 100 %. Les écarts observés lors de l'ajout de composés organiques seront alors considérés comme une influence directe de ces derniers sur la zéolithe obtenue.

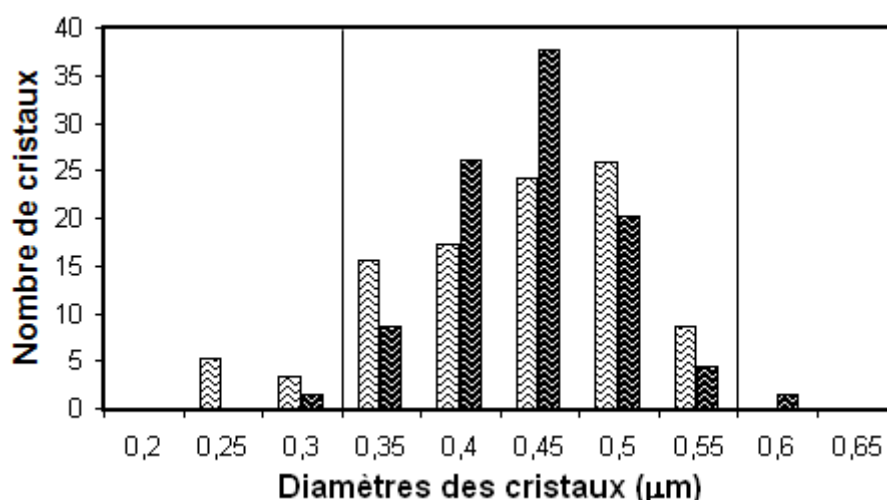


Fig.12: Distribution de taille réalisée sur une population de 100 cristaux de zéolithes Y synthétisées sans composé organique et issues du réacteur situé à une extrémité de la barre (clair) et en son milieu (foncé)

III.3.b Utilisation de cations ammonium quaternaire encombrant

Par modélisation moléculaire divers composés de type tétraalkylammonium, intégrant des longueurs de chaîne alkyle variées, ont été conçus de manière à ce qu'ils ne puissent pas rentrer dans les fenêtres de pores d'une zéolithe de type structural FAU. Il apparaît ainsi qu'au moins deux chaînes alkyles à 8 atomes de carbone sont nécessaires afin que la longueur de la molécule soit nettement supérieure au diamètre d'ouverture des pores de la zéolithe. Cependant, ces molécules monodimensionnelles peuvent facilement diffuser dans leur longueur au sein des canaux pseudo-linéaires de la zéolithe Y. Par contre, le greffage d'une troisième chaîne alkyle d'une longueur minimale de 8 atomes de carbone permet d'empêcher cette diffusion. Quatre composés organiques appartenant à la catégorie des ammoniums quaternaires encombrants ont ainsi été définis, présentés sur la **Figure 13**.

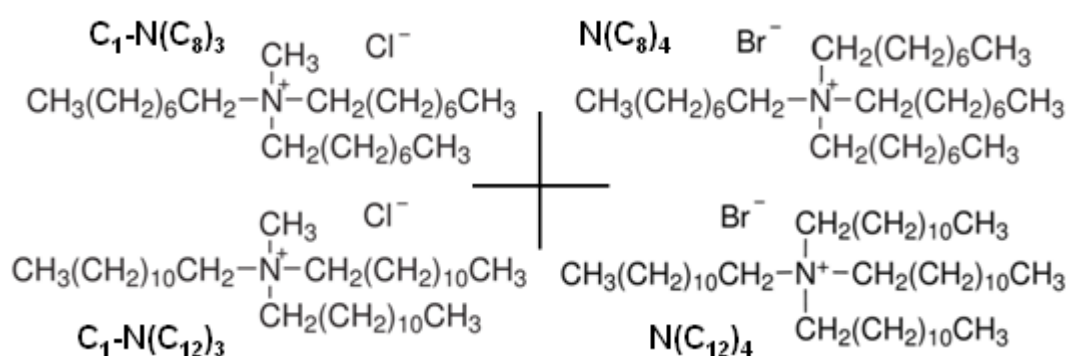


Fig.13: Représentation schématique des 4 composés organiques sélectionnés. Le chlorure de méthyltrioctylammonium ($\text{C}_1\text{-N}(\text{C}_8)_3$), le bromure de tétraoctylammonium ($\text{N}(\text{C}_8)_4$), le chlorure de méthyltridodécylammonium ($\text{C}_1\text{-N}(\text{C}_{12})_3$) et le bromure de tétradodécylammonium ($\text{N}(\text{C}_{12})_4$)

Deux longueurs de chaîne alkyle ont été retenues, à 8 et 12 atomes de carbone. La dernière chaîne alkyle peut être soit de longueur similaire, ce qui provoque un encombrement stérique très important du composé organique mais également une mauvaise accessibilité de la charge électronique du groupement ammonium, soit nettement plus petite (dans le cas

présent, un groupement méthyle) afin de favoriser une possible interaction électrostatique entre le composé organique et la charpente des cristaux en formation. Les trialkylamines ne disposent pas de charge positive en milieu basique : or, cette charge favorise les interactions électrostatiques entre les composés organiques et la charpente zéolithique, et donc l'adsorption des composés à la surface des cristaux en formation. Ainsi, ces composés ne seront pas étudiés.

III.3.b.1 Étude par diffraction de rayons X des matériaux

Les 4 composés organiques présentés sur la **Figure 14** ont été ajoutés à diverses teneurs molaires x comprises entre $5 \cdot 10^{-4}$ et 1 (composition du gel de synthèse initial : 9 SiO_2 :0,4 Al_2O_3 :6 Na_2O :150 H_2O : x CO) dans les réacteurs de l'outil EHD, avant la préparation du mélange réactionnel. Les **Figures 14 à 17** s'attachent à présenter l'influence de ces composés sur la zéolithe obtenue.

Ainsi, la **Figure 14** présente les diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus en présence du chlorure de méthyltrioctylammonium ($\text{C}_1\text{-N}(\text{C}_8)_3$), ajouté à différentes teneurs dans le gel de départ. Une légère diminution des intensités des pics de diffraction est observée à partir d'une teneur molaire x égale à 0,1 (**Fig 14.c**). Le taux de cristallisation est alors égal à 87 %. À une teneur molaire x égale à 1 (**Fig 14.d**), le taux de cristallisation chute à 64 %. Les pics de diffraction sont également légèrement plus larges, traduisant une diminution de la taille des cristaux, et décalés sensiblement vers les bas angles, indiquant un rapport Si/Al de la charpente zéolithique sensiblement plus faible.

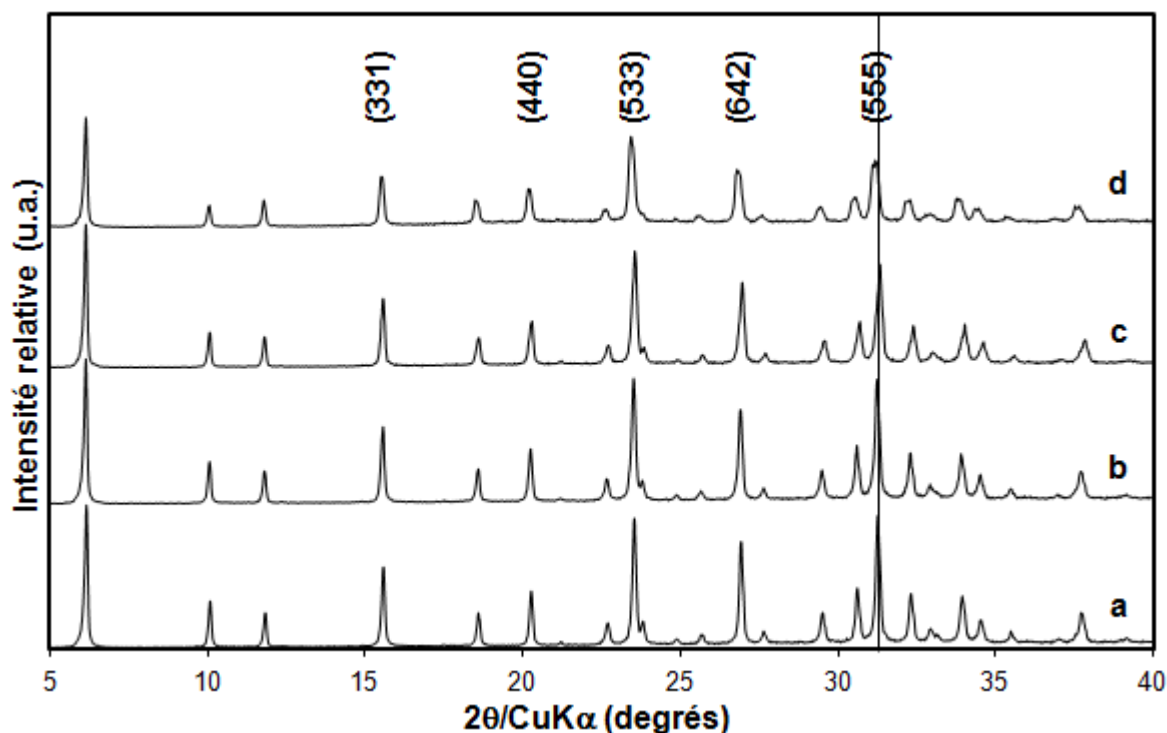


Fig.14: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence de $\text{C}_1\text{-N}(\text{C}_8)_3$ pour une teneur molaire $x=0,01$ (a), 0,05 (b), 0,1 (c) et 1 (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Des observations comparables sont réalisées en présence du bromure de tétraoctyl-ammonium ($N(C_8)_4$), dont les diffractogrammes de rayons X sont présentés sur la **Figure 15**. La teneur molaire x en composé organique la plus élevée, égale à 1 (**Fig 15.d**), provoque une forte diminution du taux de cristallisation, alors égal à 71 %. La largeur des pics de diffraction à mi-hauteur est sensiblement identique, cependant ces derniers sont décalés vers des angles 2θ plus bas, traduisant une diminution du rapport Si/Al. Plusieurs pics de diffraction supplémentaires apparaissent à la plus forte teneur molaire en $N(C_8)_4$. Ils sont attribués à la présence du composé organique cristallisé au sein de l'échantillon (**Fig 15.e**).

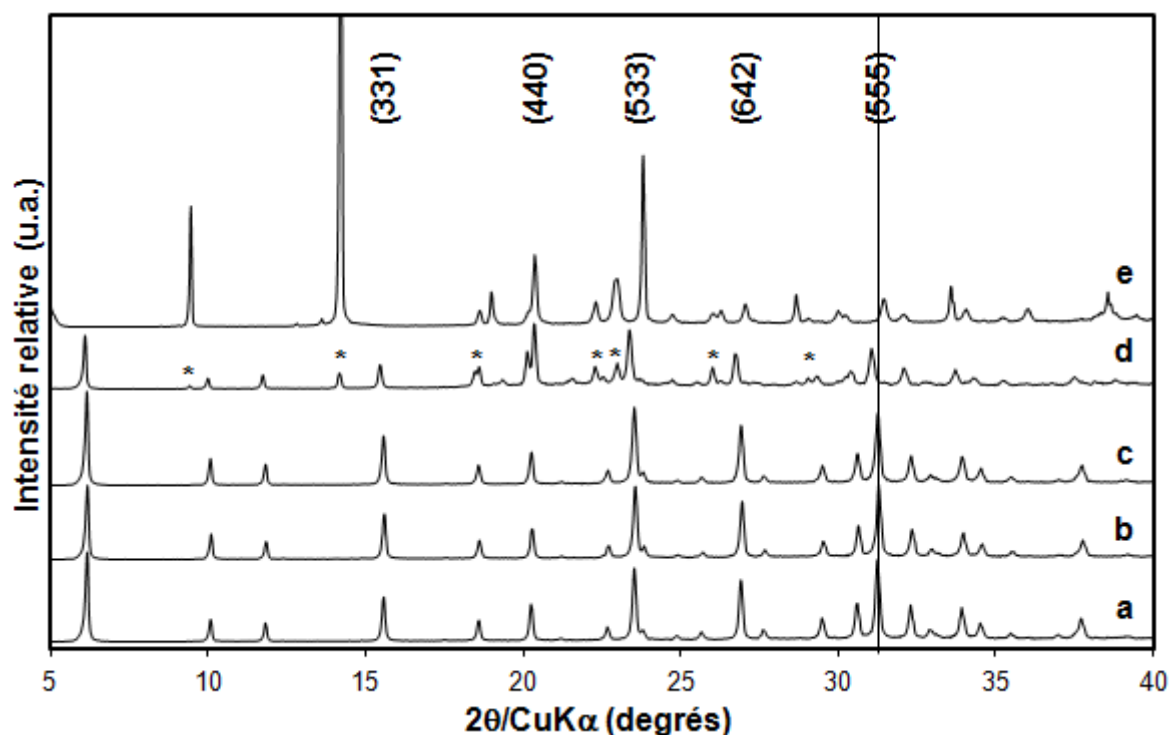


Fig.15: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence de $N(C_8)_4$ pour une teneur molaire $x=0,01$ (a), $0,05$ (b), $0,1$ (c) et 1 (d) ainsi que du composé $N(C_8)_4$ seul (e). Les pics de diffraction attribués au composé organique cristallisé sont indiqués par un astérisque. Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

La **Figure 16** présente les résultats de l'ajout du chlorure de méthyltridodécyl-ammonium ($C_{13}-N(C_{12})_3$) à différentes teneurs. À la manière de son analogue aux chaînes alkyles à 8 atomes de carbone, sa présence dans le gel de synthèse à partir d'une teneur molaire x égale à $0,05$ induit une diminution du taux de cristallisation, alors égal à 89 % (**Fig 16.c**). Cette diminution est d'autant plus marquée que la teneur x en composé organique est importante. Ainsi, le taux de cristallisation pour une teneur molaire x égale à $0,5$ atteint les 80 % (**Fig 16.d**). Les pics de diffraction sont légèrement plus larges à mi-hauteur, induisant une taille de cristaux sensiblement inférieure. Aucun décalage des pics de diffraction vers des angles 2θ plus bas n'est perceptible, signifiant que le rapport Si/Al est préservé.

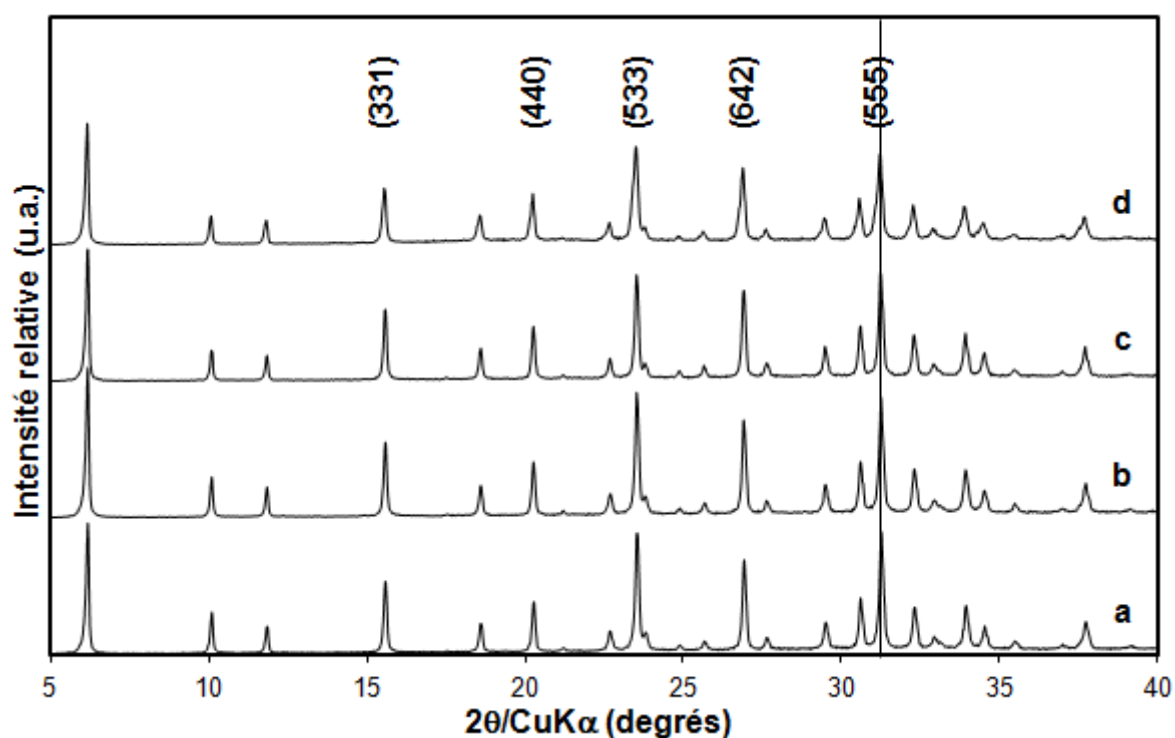


Fig.16: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence de $C_1-N(C_{12})_3$ pour une teneur molaire $x=5.10^{-4}$ (a), 5.10^{-3} (b), 0,05 (c) et 0,5 (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus en présence du bromure de tétradodécylammonium ($N(C_{12})_4$) à différentes teneurs sont présentés sur la **Figure 17**.

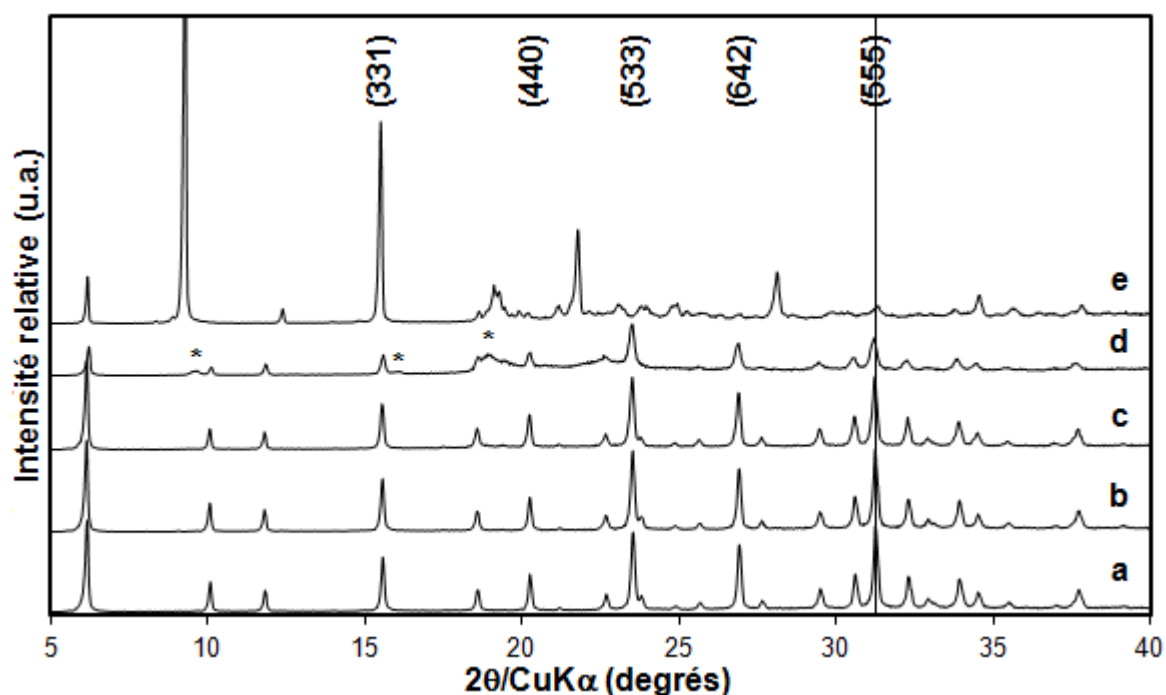


Fig.17: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence de $N(C_{12})_4$ pour une teneur molaire $x=5.10^{-4}$ (a), 5.10^{-3} (b), 0,05 (c) et 0,5 (d) ainsi que du composé $N(C_{12})_4$ seul (e). Les pics de diffraction attribués au composé organique cristallisé sont indiqués par un astérisque. Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Une teneur molaire x égale à 0,5 entraîne une forte chute du taux de cristallisation, alors égal à 50 % (**Fig 17.d**). Ces pics sont plus larges, indiquant que les cristaux issus du matériau sont de taille inférieure. Le rapport Si/Al de la charpente zéolithique semble constant malgré la présence du composé $N(C_{12})_4$ à forte teneur molaire x . En plus des pics de diffraction indexables dans le système cubique de la zéolithe Y de type structural FAU, plusieurs pics de diffraction supplémentaires apparaissent à la teneur en $N(C_{12})_4$ la plus élevée. Ces derniers caractérisent la présence du composé organique sous une forme cristallisée (**Fig 17.e**).

Les résultats présentés précédemment sont résumés dans le **Tableau 4** en termes de taux de cristallisation, de paramètre de maille a_0 ainsi que de rapport Si/Al. Généralement, une chute du taux de cristallisation est observée lorsque les cations ammonium quaternaire encombrant sont ajoutés au milieu réactionnel à des teneurs molaires x supérieures à 0,05. Cette chute est accompagnée d'une diminution du rapport Si/Al déterminé à partir du paramètre de maille selon la relation de Fitchner-Schmittler *et al.*⁴³ Ces observations conjointes sont attribuées au ralentissement de la cinétique de cristallisation induit par la présence de ces composés organiques. Il est également possible que ces cations ammonium quaternaire encombrant, chargés positivement, favorisent la formation ainsi que la stabilisation d'une charpente riche en aluminium.

Tab.4: Taux de cristallisation, paramètre de maille a_0 et rapport molaire Si/Al de zéolithes Y synthétisées sans composé organique et en présence des cations ammonium quaternaire encombrant ajoutés à différentes teneurs molaires x dans le gel de départ

Composé organique	Teneur molaire x	Taux de cristallisation (%)	a_0 (Å) ⁽¹⁾	Si/Al
Aucun	0	100	24,75	2,30
$C_1-N(C_8)_3$	0,01	98	24,76	2,24
$C_1-N(C_8)_3$	0,1	87	24,79	2,07
$C_1-N(C_8)_3$	1	64	24,85	1,77
$N(C_8)_4$	0,01	92	24,73	2,44
$N(C_8)_4$	0,1	95	24,76	2,24
$N(C_8)_4$	1	71	24,93	1,45
$C_1-N(C_{12})_3$	0,005	98	24,76	2,24
$C_1-N(C_{12})_3$	0,05	89	24,76	2,24
$C_1-N(C_{12})_3$	0,5	80	24,78	2,12
$N(C_{12})_4$	0,005	88	24,75	2,30
$N(C_{12})_4$	0,05	80	24,76	2,24
$N(C_{12})_4$	0,5	50	24,76	2,24

⁽¹⁾ Il convient de noter que la valeur moyenne de a_0 est approximée. En toute rigueur, a_0 est déterminée à la suite d'un raffinement du paramètre de maille ou à l'aide de logiciels ad-hoc

La taille ainsi que la morphologie des cristaux obtenus en présence des cations ammonium quaternaire encombrant ont été évaluées pour une teneur molaire x intermédiaire, égale à 0,1 dans le cas des composés organiques $C_1-N(C_8)_3$ et $N(C_8)_4$ et égale à 0,05 pour les composés organiques $C_1-N(C_{12})_3$ et $N(C_{12})_4$. En effet, les plus fortes teneurs induisent des matériaux comportant de la matière amorphe en forte quantité.

III.3.b.2 Distribution de taille des cristaux et morphologie

Des images de MEB sont présentées sur la **Figure 18**. Des cristaux de morphologie octaédrique, typique des zéolithes de type structural FAU, sont observés. Ces cristaux sont agglomérés au sein de larges dépôts de matière organique (**Fig 18.a,b,d**). Ces dépôts disparaissent après calcination : les matériaux calcinés sont alors uniquement composés de cristaux agglomérés (**Fig 18.c**).

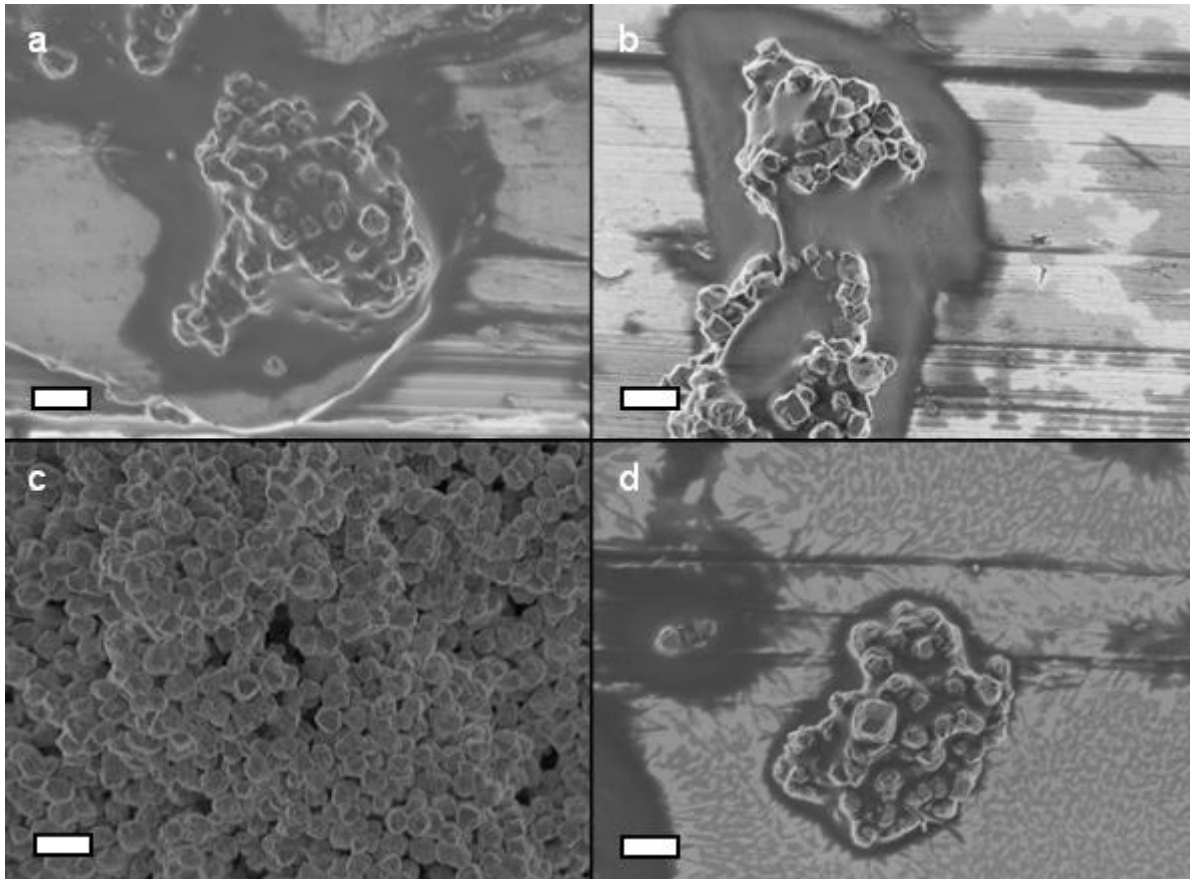


Fig.18: Images de MEB de zéolithes Y synthétisées en présence de $C_1-N(C_8)_3$ pour une teneur molaire $x=0,1$ (a), de $N(C_8)_4$ pour $x=0,1$ (b), de $C_1-N(C_{12})_3$ pour $x=0,05$ et après calcination (c) et de $N(C_{12})_4$ pour $x=0,05$ (d). L'échelle représente $1 \mu m$

Le **Tableau 5** présente l'étendue de la distribution de taille d'une population de 100 cristaux ainsi que leur taille moyenne. Une légère diminution de la taille moyenne des cristaux est observée, notamment en présence du composé $N(C_{12})_4$ (-20 %). Ceci est en adéquation avec l'élargissement des pics de diffraction observé par la technique de DRX.

Tab.5: Étendue de la distribution de taille et taille moyenne d'une population de 100 cristaux de zéolithes Y synthétisées sans composé organique, et en présence des cations ammonium quaternaire encombrant, évaluées par MEB

Composé organique	Teneur molaire x	Étendue de la distribution de taille des cristaux (μm)	Taille moyenne (μm)
Aucun	0	0,3-0,55	0,45
C ₁ -N(C ₈) ₃	0,1	0,2-0,55	0,41
N(C ₈) ₄	0,1	0,2-0,65	0,47
C ₁ -N(C ₁₂) ₃	0,05	0,25-0,55	0,42
N(C ₁₂) ₄	0,05	0,2-0,5	0,37

Globalement, la réduction de la taille moyenne des cristaux accompagne la diminution du taux de cristallisation des zéolithes. Ainsi, l'ajout de cations ammonium quaternaire encombrant à des teneurs molaires x élevées provoque un ralentissement de la cinétique de cristallisation de la zéolithe Y synthétisée selon le protocole utilisé. Ces cations ammonium quaternaire encombrant, chargés positivement, favorisent la formation d'une charpente zéolithique sensiblement plus riche en aluminium.

III.3.c Utilisation de copolymères à distribution statistique

La littérature fait état de l'utilisation d'une nouvelle catégorie de composés organiques, les copolymère-blocs doublement hydrophiles (DHBC), afin de contrôler finement la morphologie ou la taille de différentes particules minérales.³⁰ Ces copolymères sont composés, comme leur nom l'indique, de deux blocs hydrophiles : un premier améliore la solubilité du système dans le milieu réactionnel étudié, pendant que le second interagit fortement avec la surface des particules minérales en solution.

Cette catégorie de composés organiques n'a à ce jour jamais été utilisée en synthèse de zéolithe. Pour les besoins de cette étude, deux copolymères à distribution statistique ont été spécialement conçus en collaboration avec l'équipe CPCP du laboratoire COBM de l'Université de Haute-Alsace. Le premier bloc est issu d'un monomère de type poly(oxyde d'éthylène) (POE), typiquement utilisé afin d'améliorer la solubilité des DHBC en milieu basique. Le second bloc, quant à lui, découle d'un monomère de type alkyltriméthylammonium (TMA). Le choix s'est porté sur ce type de groupement terminal du fait de la forte affinité électronique existant entre les cations tétraméthylammonium et la charpente de la zéolithe Y.⁴⁴⁻⁴⁵

Une représentation schématique des copolymères à distribution statistique utilisés est proposée sur la **Figure 19**. La différenciation entre les deux copolymères à distribution statistique réside dans leur degré de polymérisation en nombre DP_n, caractérisant le nombre moyen d'unités monomères constituant les copolymères. Ainsi, les composés organiques appelés par la suite COP(37) et COP(86) possèdent respectivement un degré de polymérisation en nombre égal à 37 et 86.

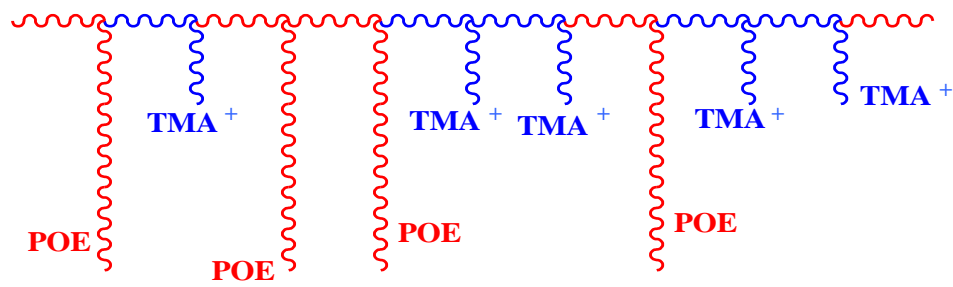


Fig.19: Représentation schématique des copolymères à distribution statistique utilisés au cours de cette étude⁴⁶

III.3.c.1 Étude par diffraction de rayons X des matériaux

Les deux copolymères, COP(37) et COP(86), ont été ajoutés à diverses teneurs molaires x comprises entre 1.10^{-3} et 0,5 (composition du gel de synthèse initial : $9 \text{ SiO}_2:0,4 \text{ Al}_2\text{O}_3:6 \text{ Na}_2\text{O}:150 \text{ H}_2\text{O}:x \text{ CO}$) dans les réacteurs de l'outil EHD, avant la préparation du mélange réactionnel. Les **Figures 20 et 21** présentent les diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées en présence des copolymères COP(37) et COP(86), respectivement. Des diffractogrammes comparables à la zéolithe Y synthétisée sans composé organique en termes de taux de cristallisation, de rapport Si/Al et de largeur de pics de diffraction sont obtenus jusqu'à une teneur molaire x égale à 0,1. Au-delà, une chute brutale du taux de cristallisation survient, atteignant alors moins de 10 %. Ce faible taux de cristallisation semble provenir de la forte augmentation de la viscosité du gel provoquée par les copolymères à cette teneur molaire x , représentant près de 1 g de copolymère sur un volume de gel de synthèse de 3 mL.

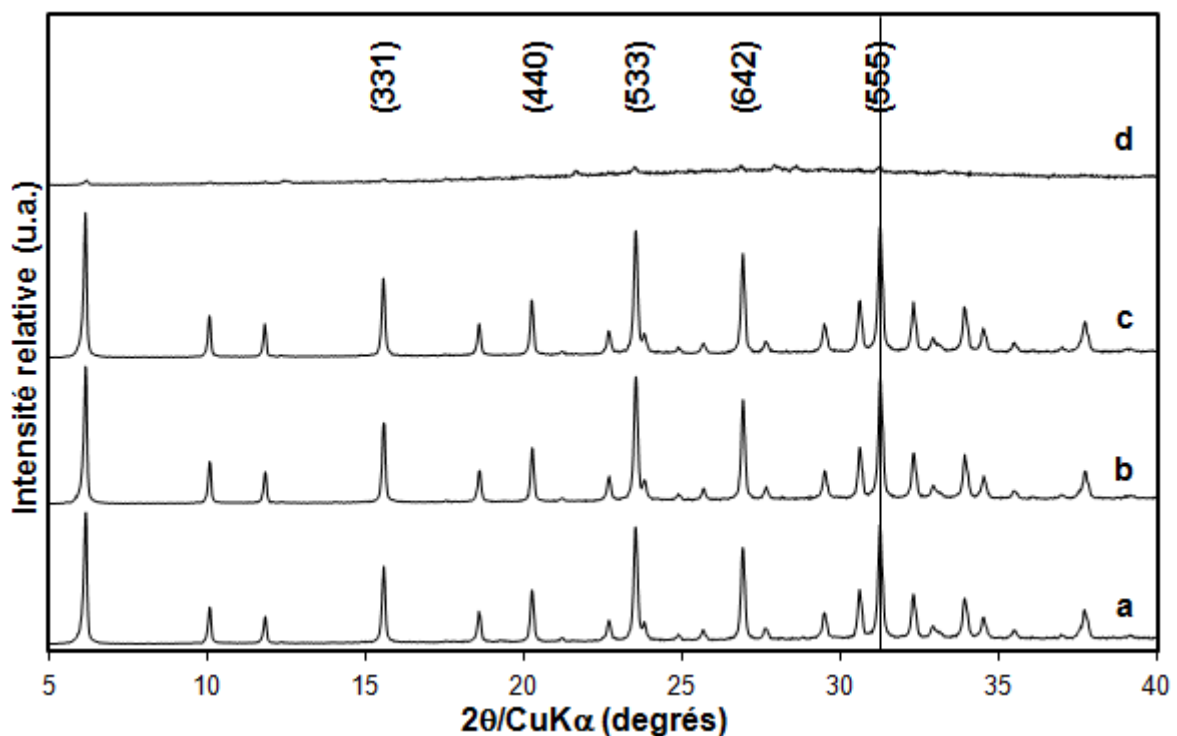


Fig.20: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence de COP(37) pour une teneur molaire $x=1.10^{-3}$ (a), 0,01 (b), 0,1 (c) et 0,5 (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

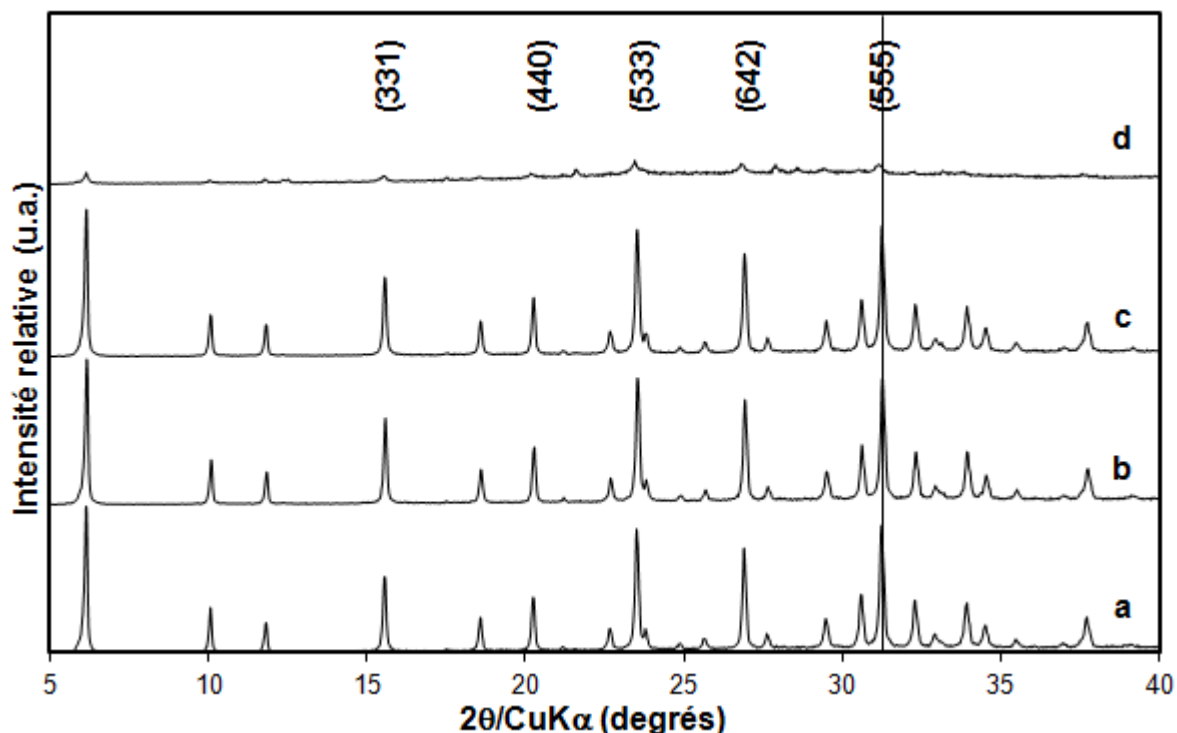


Fig.21: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes Y synthétisées en présence de COP(86) pour une teneur molaire $x=1.10^{-3}$ (a), 0,01 (b), 0,1 (c) et 0,5 (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline FAU sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Le **Tableau 6** regroupe les différentes données extraites des diffractogrammes de rayons X. Jusqu'à une teneur molaire x égale à 0,1, les taux de cristallisation observés sont comparables à un échantillon parfaitement cristallisé pour les deux copolymères. Les rapports Si/Al relevés sont comparables à la zéolithe Y de référence. Un matériau essentiellement amorphe est obtenu à une teneur molaire x en copolymères supérieure ou égale à 0,5. La faible résolution des pics de diffraction visibles empêche toute détermination précise du paramètre de maille a_0 et du rapport Si/Al.

Tab.6: Taux de cristallisation, paramètre de maille a_0 et rapport molaire Si/Al de zéolithes Y synthétisées sans composé organique et en présence des copolymères à distribution statistique ajoutés à différentes teneurs molaires x dans le gel de départ

Composé organique	Teneur molaire x	Taux de cristallisation (%)	a_0 (Å) ⁽¹⁾	Si/Al
Aucun	0	100	24,75	2,30
COP(37)	0,01	95	24,75	2,30
COP(37)	0,1	96	24,75	2,30
COP(37)	0,5	6	N.d.	N.d.
COP(86)	0,01	94	24,74	2,37
COP(86)	0,1	97	24,76	2,24
COP(86)	0,5	9	N.d.	N.d.

N.d. = non déterminé

⁽¹⁾ Il convient de noter que la valeur moyenne de a_0 est approximée. En toute rigueur, a_0 est déterminée à la suite d'un raffinement du paramètre de maille ou à l'aide de logiciels ad-hoc

Il conviendra par la suite de prolonger la durée de synthèse hydrothermale à une teneur molaire en copolymères COP(37) et COP(86) égale à 0,5, afin de vérifier s'il s'agit d'un ralentissement de la cinétique de cristallisation, ou de son blocage total.

III.3.c.2 Distribution de taille des cristaux et morphologie

L'influence de ces deux copolymères sur la taille des cristaux, à une teneur molaire x en copolymères égale à 0,1, a été étudiée par MEB. La **Figure 22** présente deux images de MEB des zéolithes obtenues. Des cristaux de morphologie octaédrique, bien définis et peu agglomérés sont obtenus. Il convient de noter l'absence d'agglomérats de matière organique au sein des matériaux.

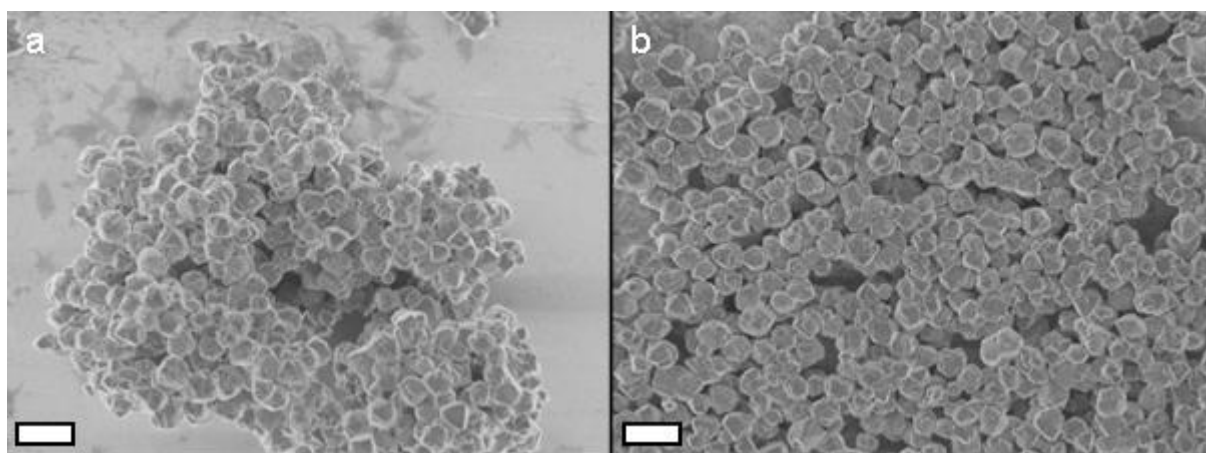


Fig.22: Images de MEB de zéolithes Y synthétisées en présence de COP(37) (a) et de COP(86) (b) pour une teneur molaire $x=0,1$. L'échelle représente 1 μm

Le **Tableau 7** dresse le bilan de l'étendue de la distribution de taille des cristaux formés en présence d'un des deux copolymères, ainsi que leur taille moyenne. Il apparaît que ces copolymères induisent une étendue de la distribution de taille plus large des cristaux, mais cette distribution reste centrée entre 0,45 et 0,5 μm . Ainsi, des tailles moyennes de cristaux comparables à la zéolithe Y synthétisée sans composé organique sont observées.

Tab.7: Étendue de la distribution de taille et taille moyenne d'une population de 100 cristaux de zéolithes Y synthétisées sans composé organique, et en présence des copolymères à distribution statistique, évaluées par MEB

Composé organique	Teneur molaire x	Étendue de la distribution de taille des cristaux (μm)	Taille moyenne (μm)
Aucun	0	0,3-0,55	0,45
COP(37)	0,1	0,25-0,65	0,48
COP(86)	0,1	0,15-0,65	0,46

Les techniques de MEB ainsi que de diffraction de rayons X mettent en évidence la faible influence des deux copolymères à distribution statistique sur la taille des cristaux de zéolithe Y formés, sur le rapport Si/Al de leur charpente zéolithique ainsi que sur leur taux de cristallisation jusqu'à une valeur seuil au-delà de laquelle un matériau majoritairement

amorphe est obtenu. Il semblerait ainsi que les groupements alkyltriméthylammoniums présents n'interagissent que peu avec les cristaux de zéolithe Y en formation. Lors d'une étude ultérieure il conviendra de définir d'autres copolymères possédant des groupes fonctionnels plus favorables à une interaction électrostatique avec la zéolithe Y.

III.3.d Caractérisations complémentaires

Les caractéristiques texturales ainsi que la teneur en matière organique occluse ont été évaluées pour trois des zéolithes préalablement synthétisées et comparées à la zéolithe Y de référence. Les zéolithes Y sélectionnées ont été synthétisées en présence des composés $C_1-N(C_8)_3$ à une teneur molaire x égale à 0,1 ; $N(C_{12})_4$ à une teneur molaire x égale à 0,05 et COP(37) à une teneur molaire x égale à 0,1.

III.3.d.1 Analyses thermiques

Les courbes issues des analyses thermogravimétriques des différents matériaux non-calcinés sont présentées sur la **Figure 23**. Une première perte de masse, de l'ordre de 25 % (à l'exception de la zéolithe Y synthétisée en présence du composé $N(C_{12})_4$) est caractérisée en analyse thermique différentielle (non présentée) par un massif endothermique en-deçà de 250°C et correspond à l'eau physisorbée. Au-delà de 250°C, plusieurs pics exothermiques démontrent une contribution majeure de la combustion de la matière organique sur la perte de masse observée.

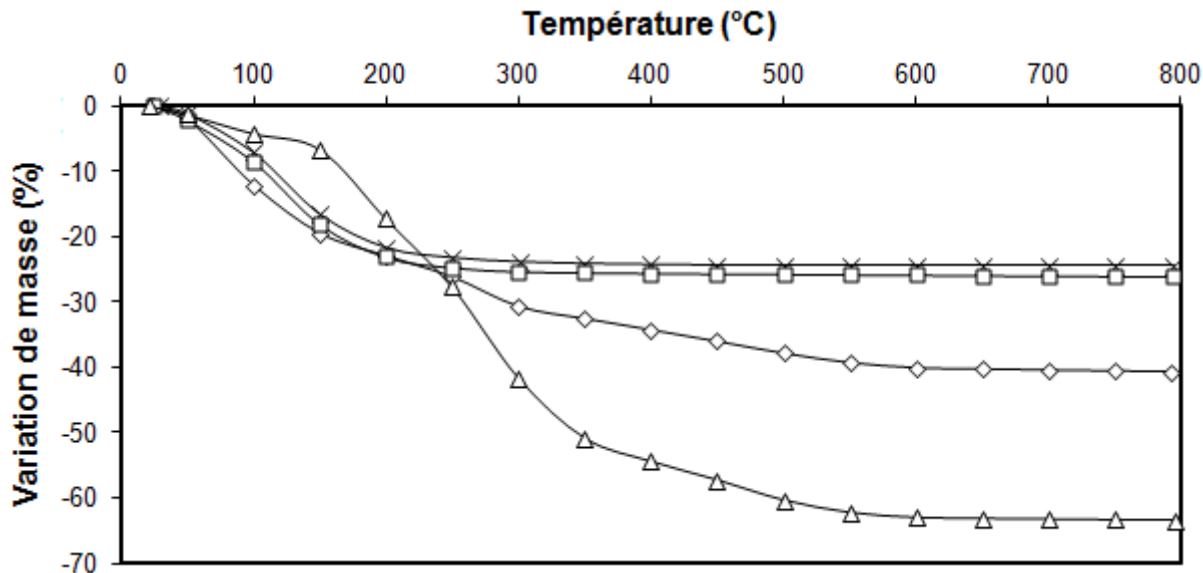


Fig.23: Courbes ATG de zéolithes Y non-calcinées synthétisées sans composé organique (croix) et en présence du composé $C_1-N(C_8)_3$ pour une teneur molaire $x=0,1$ (losange), $N(C_{12})_4$ pour $x=0,05$ (triangle) et COP(37) pour $x=0,1$ (carré)

Les analyses ATG-ATD de la zéolithe Y synthétisée en présence du copolymère COP(37) sont comparables à celles de la zéolithe Y synthétisée sans composé organique, à 0,5 % de perte de masse près. Ainsi, il n'y a pas de copolymère occlus dans la zéolithe, ou à des quantités négligeables. Ceci confirme l'absence d'influence des copolymères à distribution statistique. En revanche, d'importantes pertes de masse sont observées dans le cas des deux

cations ammonium quaternaire encombrant, conformément aux analyses effectuées par microscopie électronique à balayage qui ont révélé que les matériaux présentent une forte quantité d'agglomérats de matière organique. Ainsi, des pertes de masses de 15 et de 36 % massique sont respectivement observées pour les composés $C_1-N(C_8)_3$ ($x=0,1$) et $N(C_{12})_4$ ($x=0,05$).

III.3.d.2 Caractéristiques texturales

Après calcination, ces mêmes matériaux ont été analysés par physisorption d'azote. La **Figure 24** présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues. Des isothermes d'adsorption de type I, typique des matériaux microporeux, sont observées pour chacun des matériaux. Les caractéristiques texturales des matériaux synthétisés en présence des trois différents composés organiques sont comparables à une zéolithe Y synthétisée sans composé organique.

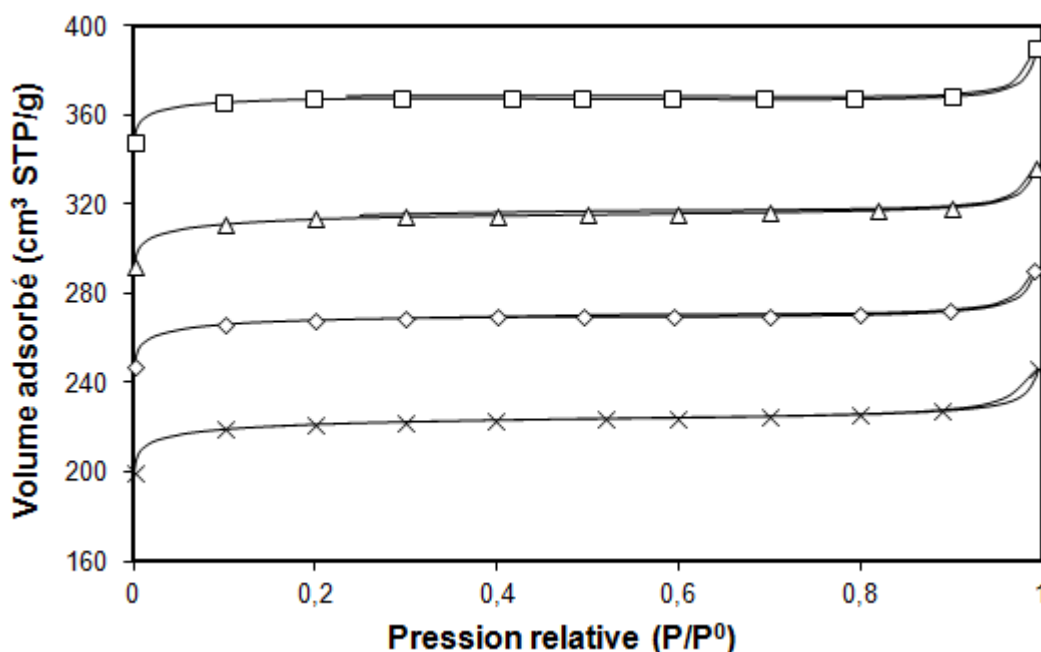


Fig.24: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de zéolithes Y calcinées synthétisées sans composé organique (croix) et en présence des composés $C_1-N(C_8)_3$ pour une teneur molaire $x=0,1$ (losange), $N(C_{12})_4$ pour $x=0,05$ (triangle) et COP(37) pour $x=0,1$ (carré). Les isothermes sont décalées verticalement de $50 \times n \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ ($n = 0, 1, 2 \text{ et } 3$)

Le **Tableau 8** présente les caractéristiques texturales des matériaux, déterminées à partir des isothermes d'adsorption. Comme la similarité des isothermes le laisse présager, ces propriétés sont similaires pour l'ensemble des zéolithes. Des surfaces spécifiques légèrement supérieures sont obtenues en présence des composés organiques. Ainsi, les composés organiques issus des deux catégories précédemment étudiées, les cations ammonium quaternaire encombrant et les copolymères à distribution statistique, ont peu d'influence sur les caractéristiques texturales des cristaux de zéolithe obtenus.

Tab.8: Caractéristiques texturales de zéolithes Y calcinées synthétisées sans composé organique, et en présence des composés $C_1-N(C_8)_3$, $N(C_{12})_4$ et COP(37)

Composé organique	Teneur molaire x	S _{BET} (m ² /g)	S _{externe} (m ² /g)	V _{micro.} (cm ³ /g)
Aucun	0	731	10	0,33
$C_1-N(C_8)_3$	0,1	792	3	0,33
$N(C_{12})_4$	0,05	774	9	0,33
COP(37)	0,1	792	5	0,33

La surface spécifique est évaluée à partir de la branche d'adsorption, à une pression relative P/P^0 comprise entre 0,1 et 0,3. Le volume microporeux ainsi que la surface externe sont déterminés par la méthode "t-plot"

III.3.e Utilisation de polycations et d'acides aminés

L'influence des deux dernières catégories de composés organiques définies, les polycations et les acides aminés, sur les caractéristiques texturales ainsi que sur la taille des cristaux de zéolithe Y a été étudiée en détail. Ces deux catégories ont permis d'obtenir des résultats intéressants, présentés dans le cadre d'un projet de publication. Cette publication est présentée ci-après.

III.3.e.1 Résumé et publication

Les films de zéolithes sont généralement synthétisés par la méthode d'ensemencement et de croissance secondaire. Dans un premier temps, le support est plongé dans solution aqueuse de polycations de façon à leur conférer une charge positive. À la surface de ce support chargé positivement, des nanocristaux de zéolithe (chargés négativement) sont déposés grâce à des interactions électrostatiques. La croissance de ces nanocristaux a lieu enfin par synthèse hydrothermale.⁴⁷⁻⁴⁸ Au cours d'une étude précédente un des polycations communément utilisés, le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (PDADMA) a également été utilisé lors de la synthèse d'une zéolithe X (FAU).⁴⁹ Les auteurs rapportent la génération d'une mésoporosité à la surface des cristaux, qui résulterait de l'auto-assemblage de nanocristaux de zéolithe X durant la synthèse hydrothermale (voir chapitre I.4.c.2.iii). Cependant, seule une preuve de la mésoporosité de surface est présentée, ne suffisant pas à elle seule à prouver le mécanisme de formation des mésopores.

La L-lysine est un acide aminé possédant deux groupements amine, ce qui en fait un des acides aminés les plus basiques parmi les 22 existants. Cet acide aminé a été utilisé avec succès afin d'inhiber la croissance de particules de silice au-delà de 10 nm, par adsorption sur leur surface.⁵⁰⁻⁵¹ Très récemment, la L-lysine a également été utilisée afin de contrôler finement la taille de cristaux de silicalite-1 (MFI) entre 50 et 100 nm.⁵² Cependant, ce composé organique n'a jamais été utilisé au cours de la synthèse d'une zéolithe aluminosilicate, telle que la zéolithe Y (FAU), malgré le fait qu'il démontre une forte interaction électrostatique avec cette zéolithe.⁵³⁻⁵⁴

Ainsi, cette étude a évalué l'influence de ces deux catégories de composés organiques, les polycations et les acides aminés, sur les caractéristiques texturales et sur la taille des cristaux de zéolithe Y formés. La L-lysine, ainsi que quatre polycations de type PDADMA et de différentes masses molaires ont été utilisés. Une représentation schématique est donnée sur la **Figure 25**. Ces composés organiques ont été ajoutés à diverses teneurs molaires x comprises entre 1.10^{-3} et 2 dans les réacteurs de l'outil EHD, avant la préparation du mélange réactionnel suivant le protocole indiqué antérieurement. La L-lysine conduit à une inhibition de croissance des cristaux de l'ordre de 30%, agglomérés sous forme d'objets zéolithiques sphériques de taille micrométrique. Le taux de cristallisation n'est pas impacté par la présence de cet acide aminé à cette teneur molaire. L'addition de PDADMA dans le gel de synthèse résulte en l'élaboration de particules mésoporeuses riches en silice, agglomérées sur la surface des cristaux de zéolithe et diminuant le taux de cristallisation du matériau. La taille des mésopores est comprise entre 3 et 5 nm.

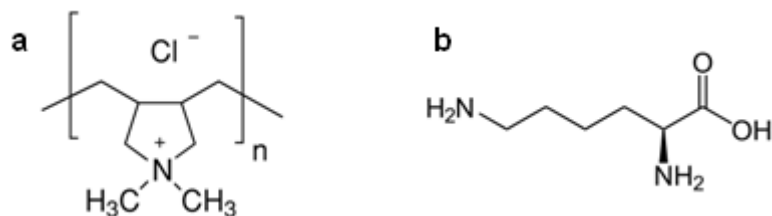


Fig.25: Représentation schématique des polycations de type PDADMA (a) et de la L-lysine (b)