

# Synthèse des zéolithes EMC-1 (FAU) et EMC-2 (EMT) en présence de dérivés d'aza-éther-couronnes

---

Ce dernier chapitre s'intéresse à la synthèse des zéolithes EMC-1 (FAU) et EMC-2 (EMT) en présence de nouveaux agents structurants de type mono- et di(aza-éther-couronne) conçus par modélisation moléculaire, selon une approche stérique. Ces composés ont été utilisés suivant un plan de criblage adapté, afin de favoriser la formation des phases cubiques (FAU) et hexagonales (EMT) pures. Leurs propriétés physico-chimiques ont été évaluées comparativement aux zéolithes classiques. Des composés bifonctionnels à base mono- et di(aza-éther-couronne) ont également été utilisés, dans des conditions de synthèse dites "favorables".

## V.1 Introduction

Les zéolithes sont largement utilisées dans les domaines de la pétrochimie et des procédés de raffinage du fait de leur haute stabilité thermique, de leur acidité de Brønsted ajustable ainsi que de leur porosité unique. En particulier, le type structural FAU, de symétrie cubique, constitue un des principaux composants des catalyseurs de craquage à l'échelle industrielle du fait de sa structure ouverte, adaptée à la diffusion des hydrocarbures.<sup>1-3</sup> Sa porosité est composée de supercages d'un diamètre de 1,16 nm interconnectées par le biais d'ouvertures de pores à 12 atomes tétraédriques.

La forte proximité des atomes d'aluminium de la charpente constituant la zéolithe Y (FAU) conventionnelle, de rapport molaire Si/Al inférieur à 2,5, entraîne une dégradation structurale partielle sous des conditions thermiques ou hydrothermales dures. De ce fait, la zéolithe Y est actuellement remplacée par la zéolithe USY (ultra-stable Y, de rapport molaire Si/Al supérieur à 4) pour le craquage des coupes pétrolières lourdes.<sup>4,5</sup> De plus, l'isolement des atomes d'aluminium permet d'augmenter leur acidité. Généralement, la zéolithe USY est obtenue après désalumination d'une zéolithe Y conventionnelle. Cette désalumination peut être observée en suivant différentes approches : sous injection continue de vapeur d'eau à une température proche de 400°C,<sup>6-8</sup> ou après lixiviation en milieu acide.<sup>9-11</sup> Une diminution de la cristallinité de la zéolithe désaluminée ainsi que la formation de mésopores intracristallins sont constatées. Une autre méthode, moins répandue, vise à substituer des atomes d'aluminium de la charpente par des atomes de silicium en présence du tétrachlorure de silicium ou de l'hexafluorosilicate d'ammonium.<sup>12</sup> Selon les conditions utilisées, ces traitements peuvent résulter en l'obtention d'une zéolithe USY très riche en silice.<sup>13-14</sup> Cependant, ces méthodes sont complexes à mettre en pratique à grande échelle. C'est pourquoi le domaine industriel reste demandeur de nouvelles méthodes de préparation de zéolithes hautement siliciques en une seule étape, notamment concernant les zéolithes de type structural FAU.

Dans cette optique, Delprato *et al.* ont rapporté la cristallisation de la zéolithe EMC-1 (Elf Mulhouse Chemistry One) de type structural **FAU** en utilisant un agent structurant spécifique, le 15-éther-couronne-5.<sup>15-19</sup> La zéolithe ainsi obtenue par voie directe possède un rapport molaire Si/Al compris entre 3 et 5. De la même manière, le 18-éther-couronne-6 (appelé également Kryptofix 21) leur a permis d'obtenir pour la première fois une zéolithe de symétrie hexagonale et apparenté au type structural **FAU** : la zéolithe EMC-2 (Elf Mulhouse Chemistry Two), de type structural **EMT**.<sup>15-19</sup> Il s'avère qu'en milieu sodique, les éther-couronnes forment un complexe éther-couronne/cation sodium, dirigeant la formation de ces zéolithes.<sup>19-21</sup> Il convient de noter que des intercroissances de ces deux zéolithes sont observées lorsqu'un mélange des deux éther-couronnes est utilisé.<sup>17-19,22-23</sup> Les différences structurales de ces deux zéolithes ont été exposées en détail, au cours du chapitre I.1.a.

Plusieurs études se sont attachées à comparer les propriétés catalytiques des zéolithes EMC-1 et EMC-2. Dans les cas de l'isomérisation des n-alcanes ainsi que du craquage du n-heptane, la zéolithe EMC-2 atteint des taux de conversion plus élevés que la zéolithe EMC-1 de même rapport molaire Si/Al = 4.<sup>17,24</sup> Cette différence d'activité est attribuée à une répartition hétérogène des atomes d'aluminium au sein de la charpente de la zéolithe EMC-2, ainsi qu'à la présence d'hypercages.<sup>24</sup> Une sélectivité de forme est également attribuée à la présence d'hypocages.<sup>24</sup> Dans le cadre du craquage d'essences sous vide, des performances catalytiques très similaires ont été observées entre une zéolithe USY et la zéolithe EMC-1 en terme de sélectivité de craquage en distillats moyens, cette dernière étant améliorée en présence de la zéolithe EMC-2.<sup>25</sup>

Bien que ces deux zéolithes aient d'intéressantes propriétés catalytiques, le surcoût engendré par l'utilisation d'agents structurants de type éther-couronne les rend peu compétitives dans le cas des procédés industriels de craquage catalytique face à une zéolithe USY désaluminée. Cependant, la découverte de nouvelles propriétés physico-chimiques ou texturales, telle qu'une zéolithe sous forme de nanofeuillets permettant d'obtenir des propriétés catalytiques ou d'adsorption uniques, pourrait s'inscrire dans le cadre d'applications à haute valeur ajoutée. En particulier, il est attendu que l'utilisation de nanofeuillets zéolithiques de type structural **FAU** permette d'exalter les propriétés des catalyseurs d'hydrocraquage.

À l'heure actuelle, la recherche de nouveaux composés organiques menant à la formation de zéolithes de type structural **EMT** n'ont pas permis d'obtenir une phase hexagonale pure.<sup>26-27</sup> Ceci est susceptible de provenir de la discordance entre la géométrie des composés organiques utilisés et la structure de la zéolithe. Ici, une approche stérique similaire à celle développée au cours du chapitre IV a été utilisée afin de concevoir de nouveaux agents structurants et texturants dérivés d'aza-éther-couronnes, favorables à la formation des zéolithes EMC-1 et EMC-2.

## V.2 Conception des dérivés d'aza-éther-couronnes

La stratégie développée au cours de cette étude est schématisée sur la **Figure 1**. Les agents structurants classiques des zéolithes EMC-1 et EMC-2 sont respectivement le 15-éther-couronne-5 (C5) et le 18-éther-couronne-6 (C6). À la manière du composé bifonctionnel développé par Choi *et al.* un composé comportant deux motifs structurants, reliés entre eux par un espaceur hydrogénéocarboné, ainsi qu'une chaîne alkyle hydrophobe a été développé et utilisé en synthèse. Les composés intermédiaires ont également été évalués, afin de former préférentiellement une zéolithe EMC-1 ou EMC-2.

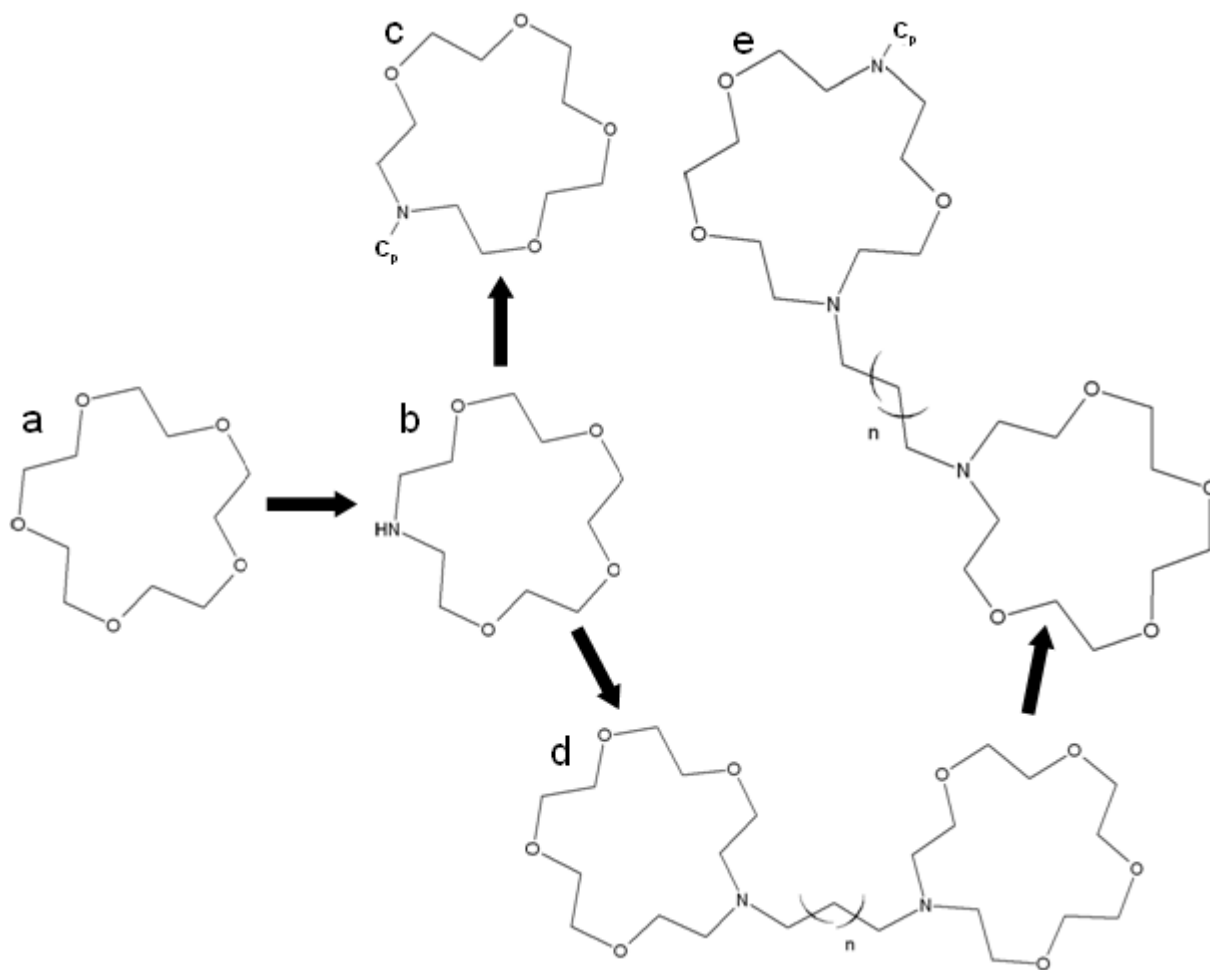


Fig.1: Représentation des composés utilisés au cours de l'étude, ici pour la synthèse de la zéolithe EMC-1 : C5 (a), AC5 (b),  $C_p$ -AC5 (c), AC5-m (d) et  $C_p$ -AC'5-m (e)

Il a été montré au cours du chapitre précédent que la modélisation moléculaire était un outil adapté à la conception de composés complexes permettant d'orienter préférentiellement la formation d'un type structural défini. Ainsi, la composition de divers di(aza-éther-couronnes) a été optimisée par modélisation moléculaire avant leur synthèse, selon une approche stérique. Plus précisément, la longueur de différents espaceurs et chaînes alkyles hydrophobes ont été comparées en termes d'énergie d'adsorption ( $E_{\text{adsorption}}$ ) et de contraintes stériques ( $E_{\text{déformation}}$ ) au sein d'une maille unique purement silicique de type structural **FAU** ou **EMT**.

Les dérivés d'aza-éther-couronnes doivent avoir une énergie d'interaction "host-guest" (autrement appelée énergie d'adsorption) d'un ordre de grandeur similaire à l'agent structurant classique de la zéolithe souhaitée, afin d'être considérés comme potentiellement structurants. En effet, l'absence d'interactions "host-guest" entrave l'action structurante du composé organique, ou dirige la formation d'autres structures.<sup>28</sup> De plus, ces composés doivent présenter une énergie de contraintes stériques aussi basse que possible, indiquant que leur géométrie est en adéquation avec la porosité de la structure.<sup>29</sup> Il convient de noter que l'approche stérique utilisée néglige la complexation de cations sodium par les composés, phénomène responsable de la structuration des zéolithes EMC-1 et EMC-2.<sup>19-21</sup>

### V.2.a Simulation de la longueur de l'espaceur pour la synthèse du type structural FAU

La **Figure 2** représente les énergies d'interaction obtenues pour différents di(aza-éther-couronnes), notés AC5-m (m étant le nombre de carbones composant l'espaceur reliant les deux motifs aza-éther-couronne), par optimisation de géométrie au sein de la structure **FAU**. Ces énergies sont comparées à l'agent structurant classique de la zéolithe EMC-1, le 15-éther-couronne-5 (noté C5), ainsi qu'à son dérivé azoté, le 1-aza-15-éther-couronne-5 (noté AC5).

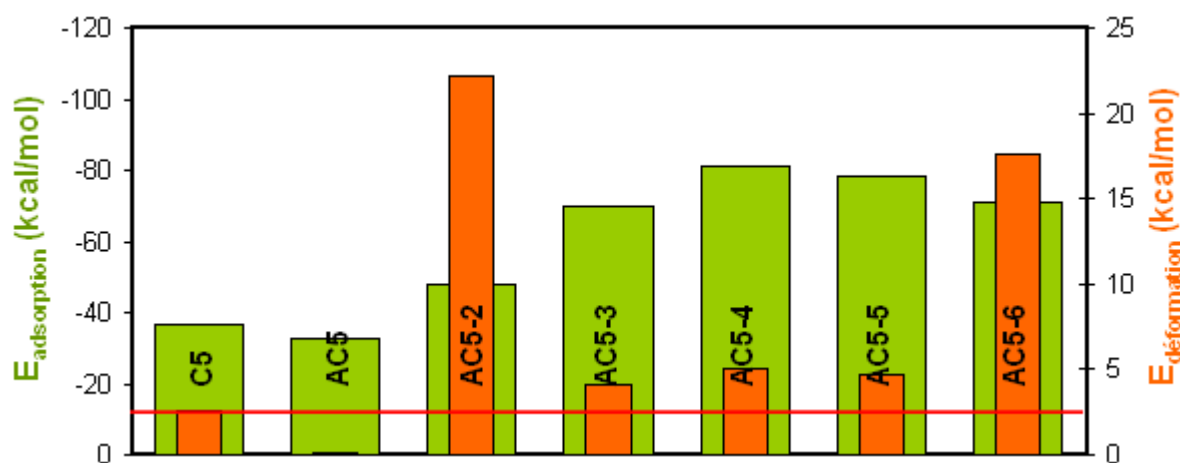


Fig.2: Énergies d'interaction des éther-couronne (C5), aza-éther-couronne (AC5) et di(aza-éther-couronnes) (AC5-m, m étant le nombre d'éléments carbone composant l'espaceur) au sein d'une maille unique de type structural **FAU**

Parallèlement aux observations réalisées dans le cas de la zéolithe ZSM-5, l'énergie d'adsorption est favorable pour tous les composés de type AC5-m évalués du fait de la composition chimique des espaceurs. En effet, la présence de groupements  $-(\text{CH}_2)_n-$  augmente l'énergie de liaison hydrogène entre les composés et la structure inorganique. De manière surprenante le composé C5, pourtant agent structurant très spécifique de la zéolithe EMC-1, possède une énergie de contraintes stériques de près de 2 kcal/mol. Ce n'est pas le cas de son dérivé azoté, le AC5, qui pourrait potentiellement être un meilleur agent structurant. Les énergies de contraintes stériques des composés de type AC5-m comprenant un espaceur de 3 à 5 atomes de carbone sont comparables à celle de l'agent structurant classique. Il convient néanmoins de noter que dans chaque cas, la valeur se situe au-dessus de la limite

empirique de 2 kcal/mol. Au-delà d'une taille d'espaceur comprise entre 3 et 5 atomes de carbone, l'énergie de contraintes stériques devient nettement défavorable, indiquant que les composés s'accrochent mal à la structure FAU.

### V.2.b Simulation de la longueur de l'espaceur pour la synthèse du type structural EMT

De manière similaire, la **Figure 3** représente les énergies d'interaction obtenues pour différents di(aza-éther-couronnes), notés AC6-*m*, par optimisation de géométrie au sein de la structure EMT. Ces énergies sont comparées à l'agent structurant classique de la zéolithe EMC-2, le 18-éther-couronne-6 (noté C6), ainsi qu'à son dérivé azoté, le 1-aza-18-éther-couronne-6 (noté AC6).

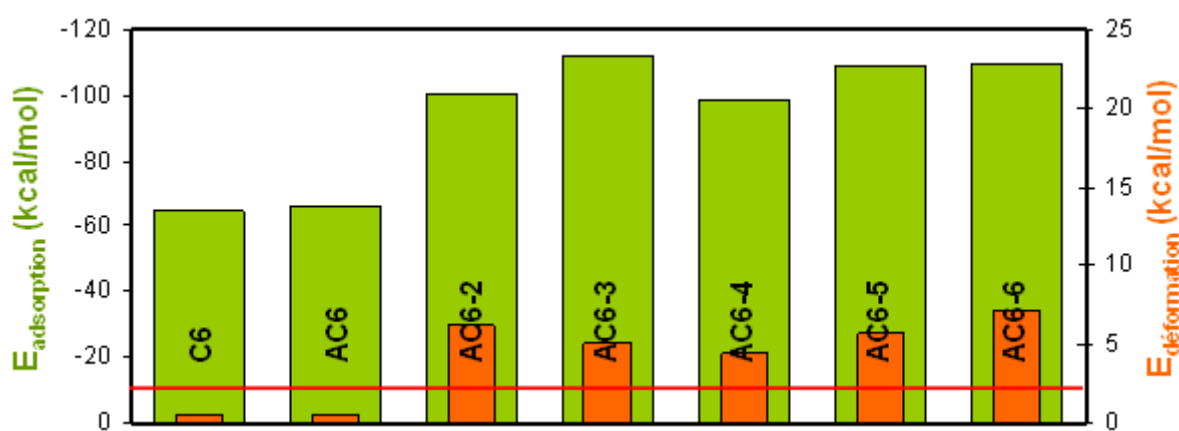


Fig.3: Énergies d'interaction des éther-couronne (C6), aza-éther-couronne (AC6) et di(aza-éther-couronnes) (AC6-*m*, *m* étant le nombre d'éléments carbone composant l'espaceur) au sein d'une maille unique de type structural EMT

Outre leur énergie d'adsorption, favorable, les composés de type AC6-*m* possèdent des énergies de contraintes stériques comparables, bien que la plus faible soit obtenue en présence d'un espaceur à 4 atomes de carbone. Cette absence de barrière énergétique entre les différents composés peut s'expliquer par une accommodation facilitée au sein des hypercages de la structure EMT. Les composés C6 et AC6 démontrent, quant à eux, des valeurs d'énergies d'interaction similaires et typiquement observées dans le cas d'agents structurants.

### V.2.c Simulation de la longueur de la fonction inhibitrice de croissance

Dans le cas de la zéolithe EMC-1, la longueur de chaîne alkyle nécessaire afin d'observer un saut d'énergie de contraintes stériques, et donc de favoriser l'inhibition de croissance du réseau cristallin, a également été explorée par modélisation moléculaire. La **Figure 4** représente les énergies d'interaction obtenues pour différents composés dérivés du 1-aza-15-éther-couronne-5 et comportant une chaîne alkyle (notés C<sub>*p*</sub>-AC5, *p* étant le nombre d'atomes de carbone composant la chaîne alkyle) par optimisation de géométrie au sein de la structure FAU.

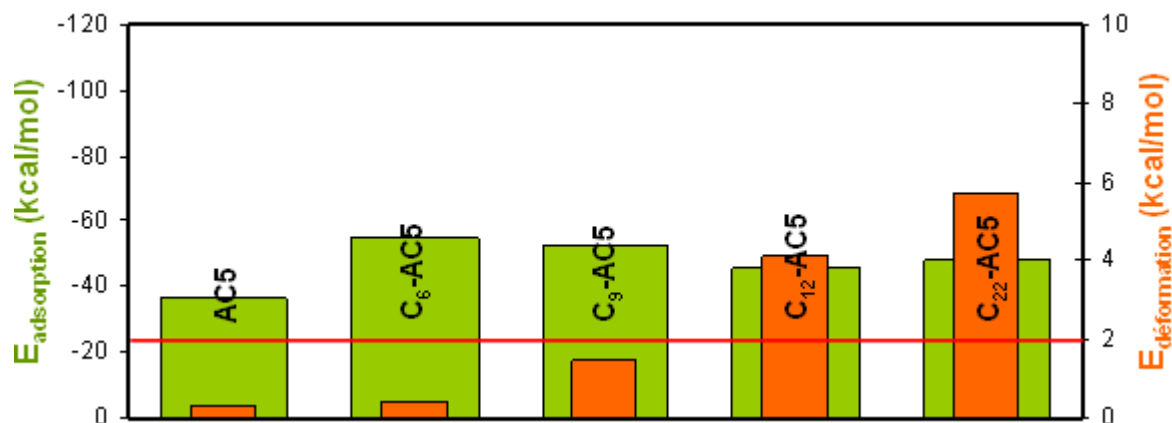


Fig.4: Énergies d'interaction de différents composés de type  $C_p$ -AC5, incluant une chaîne alkyle à  $p$  atomes de carbone, au sein d'une maille de type structural FAU

Une chaîne alkyle comportant jusqu'à 6 atomes de carbone n'entraîne pas de différence notable au niveau de l'énergie de contraintes stériques. Au-delà, un saut d'énergie correspondant à une augmentation des énergies de répulsion est observé. La limite empirique de 2 kcal/mol, au-delà de laquelle une molécule a rarement été observée comme étant un bon agent structurant, est franchie dès lors que la chaîne alkyle est composée de 10 atomes de carbone, et l'énergie de contraintes stériques est doublée lorsque cette même chaîne alkyle comporte 2 atomes de carbone supplémentaires. Il est donc suspecté qu'une chaîne alkyle de plus de 10 atomes de carbone entraîne l'inhibition de croissance de la zéolithe EMC-1. La présence d'une chaîne alkyle à 22 atomes de carbone, à la place de 12 atomes de carbone, n'entraîne que peu de variations supplémentaires au niveau des énergies d'interaction. Cette dernière, plus longue que le diamètre de la supercage, se place alors le long des larges canaux pseudo-linéaires de la zéolithe.

### V.2.d Détermination du descripteur LogP

La balance hydrophile/hydrophobe de différents composés de type  $C_p$ -AC5 et  $C_p$ -AC5-4 a été déterminée par modélisation moléculaire, selon une méthode décrite par Ghose *et al.*<sup>30</sup> À titre de comparaison, la valeur du LogP du composé bifonctionnel utilisé par l'équipe de Ryoo et déterminée au cours du Chapitre IV est également indiquée dans le **Tableau 1**.

Il est à noter que, dans le cas des composés  $C_{22}$ -AC5 et  $C_{22}$ -AC5-4, la balance hydrophile/hydrophobe est plus favorable à l'interaction avec le milieu réactionnel, comparativement au composé bifonctionnel de l'équipe de Ryoo. Les composés  $C_{12}$ -AC5 et  $C_{12}$ -AC5-4 sont compris dans le domaine de LogP généralement admis pour les agents structurants classiques : la chaîne alkyle n'est pas suffisamment hydrophobe pour entraîner la micellisation du système réactionnel. Ainsi, des composés comportant une chaîne alkyle à 22 atomes de carbone ont été utilisés en synthèse, dans le but de former des nanofeuillets de zéolithe selon des mécanismes similaires à ceux décrits au cours du chapitre IV.

Tab.1: Balance hydrophile/hydrophobe (LogP) de composés de type  $C_p$ -AC5 et  $C_p$ -AC5-m, avec  $p=12$  ou 22. Le composé bifonctionnel de l'équipe de Ryoo est présenté à titre de comparaison

Composé organique	LogP
$C_{12}$ -AC5	3,7
$C_{22}$ -AC5	7,7
$C_{12}$ -AC5-4	3,5
$C_{22}$ -AC5-4	7,4
$C_{22}$ -N(C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> N(C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	10,8

## V.2 Conclusion

À partir de la modélisation moléculaire, une adéquation optimale à la structure des deux zéolithes **EMC-1** et **EMC-2** est obtenue lorsque l'espaceur liant deux motifs aza-éther-couronnes est composé de 4 atomes de carbone. Ces composés sont notés AC5-4 et AC6-4. Un second composé dérivé du 1-aza-15-éther-couronne-5, constitué d'un espaceur comportant 5 atomes de carbone (noté AC5-5) au lieu de 4, a également été synthétisé afin d'évaluer l'influence de la longueur de l'espaceur sur les propriétés structurales et texturales du matériau.

## V.3 Démarche expérimentale

L'utilisation des composés de type ACn-m a nécessité la mise au point au préalable d'un protocole de synthèse compatible avec l'outil d'expérimentation à haut débit. L'influence de la composition du gel de départ a également été explorée, afin de définir un plan de criblage suffisamment fin pour détecter les phases cristallines **FAU** et **EMT**.

### V.3.a Définition du plan de criblage

Contrairement aux compositions équivalentes des milieux de synthèse d'une zéolithe Y classique, la synthèse de la zéolithe EMC-1 nécessite de travailler à partir d'hydrogels de plus faible teneur en soude. L'influence du rapport molaire  $Na_2O/Al_2O_3$  a été étudiée antérieurement, à partir d'une même composition de gel de départ ( $10 SiO_2:1 Al_2O_3:x Na_2O:1 C_5$  (ou  $C_6$ ): $140 H_2O$ ).<sup>32,33</sup> Il apparaît qu'à une température égale à 110°C, les durées de synthèse nécessaires pour deux valeurs de x choisies, 1,8 et 1,6, sont respectivement de 50 et 75 jours. La diminution de la concentration en agent minéralisateur, l'anion hydroxyde, entraîne un abaissement de la sursaturation en éléments aluminosiliciques en solution, résultant en un hydrogel moins réactif. À partir d'une valeur de x égale à 2,1 et jusqu'à 2,7, des zéolithes parfaitement cristallisées peuvent être obtenues après seulement 15 jours à 110°C. Il est à noter que dans le cas de l'agent structurant C6, une phase **FAU** co-cristallise pour des valeurs de x comprises entre 2,7 et 3,0. Une augmentation de la teneur en soude au-delà de cette valeur dirige la formation d'une zéolithe Y classique.

La variation de la teneur en eau au sein du gel de départ résulte en des observations diamétralement opposées à la variation de la teneur en soude : indirectement, cette teneur influence la concentration en agent minéralisateur, et donc la réactivité de l'hydrogel. Ainsi, le

critère permettant de contrôler sélectivement la formation des zéolithes EMC-1 et EMC-2 est le rapport molaire  $H_2O/Na_2O$ , traditionnellement compris entre 35 et 90.

De manière générale, l'augmentation de la température de synthèse hydrothermale favorise la formation de phases thermodynamiquement plus stables et de porosité moins ouverte que les structures **FAU** et **EMT**. Ainsi, de la gmélinite (**GME**) apparaît au sein du matériau dès 125°C et, à 150°C, un mélange de zéolithe P (**GIS**), gmélinite (**GME**), mordénite (**MOR**) et analcime (**ANA**) est obtenu. À l'inverse, diminuer la température en-deçà de 95°C résulte en un matériau amorphe après 2 semaines de synthèse hydrothermale. Une température de 110°C a été sélectionnée, pour un temps de synthèse de 15 jours afin de favoriser l'apparition de phases cristallines dans le cas de systèmes réactionnels peu réactifs.

Le rapport molaire Si/Al du gel de départ influence à la fois les phases cristallines formées mais également la cinétique de cristallisation. La **Figure 5** illustre son influence. Un rapport molaire Si/Al de 5 permet l'obtention de la phase **FAU**, pure ou en mélange selon les conditions de synthèse (**Fig 5.a**). L'augmentation de ce rapport (Si/Al = 10) résulte en un matériau complètement amorphe (**Fig 5.b**). Selon Dougnier *et al.*, en présence d'un rapport molaire Si/Al supérieur à 5 la concentration de l'agent minéralisateur doit être augmentée afin d'initier la cristallisation du matériau.<sup>33</sup> À l'inverse, la diminution de ce rapport favorise la formation d'autres phases cristallines, telle que la zéolithe P (**Fig 5.c**). Un rapport molaire Si/Al de 5 a été conservé au cours de l'étude afin de limiter la formation de phases cristallines indésirables et tout en assurant une bonne réactivité de l'hydrogel.

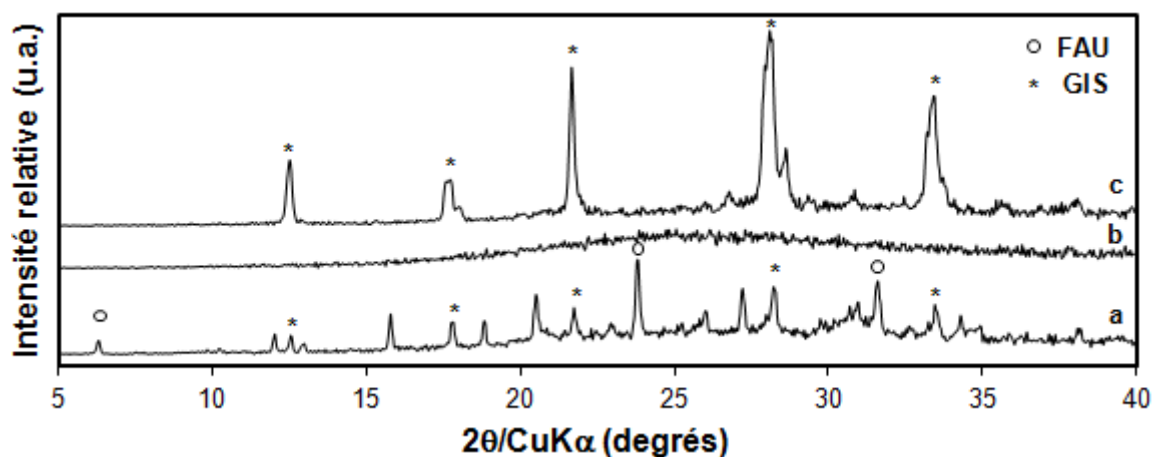


Fig.5: Diffractogrammes de rayons X de matériaux synthétisés après 15 jours à 110°C et à partir d'un gel de composition molaire  $10 SiO_2:x Al_2O_3:2,1 Na_2O:0,5 C_5:100 H_2O$ .  $x=1$  (a), 0,5 (b) et 2 (c). Les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

La teneur en agent structurant permet d'augmenter le taux de cristallisation d'un échantillon jusqu'à un seuil, au-delà duquel aucune évolution n'est observée. Cette teneur sera évaluée au préalable pour chaque composé, puis maintenue constante lors de l'exploration de la composition des gels de départ selon le plan de criblage présenté sur la **Figure 6**.



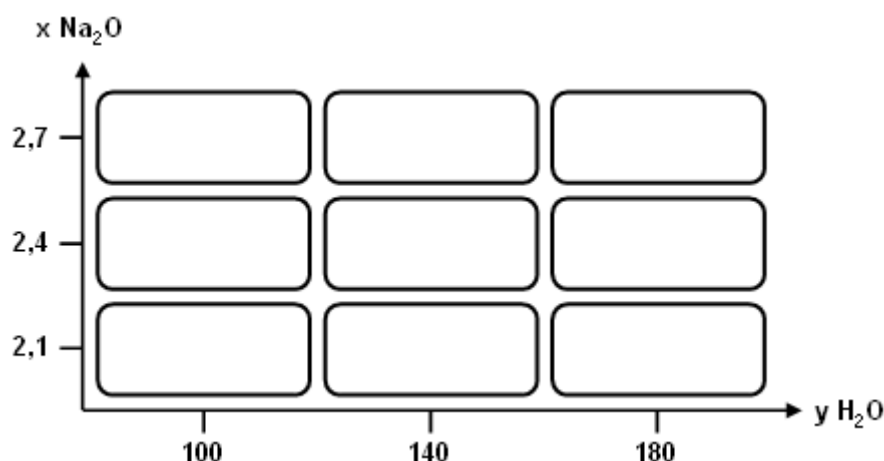


Fig.6: Plan de criblage relatif à l'exploration des gels de départ, de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}$ , en présence des différents composés

### V.3.b Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse décrit ci-dessous, adapté à l'outil d'expérimentation à haut-débit (EHD), est le résultat d'une pré-étude s'étant attachée à évaluer l'impact des différents paramètres réactionnels sur le matériau obtenu. L'utilisation de sources aqueuses d'aluminium et de soude résulte en l'obtention des phases cristallines **GIB** ou **LTA**. Ces deux sources ont alors été ajoutées manuellement, à l'état solide, avant que le robot de préparation ne prélève les sources liquides d'eau et de silice. Il convient de noter la forte propension à observer la formation d'une phase cristalline **GIS**. Il est avancé que le rapport surface/volume des réacteurs de l'outil EHD, d'un volume total de 5 mL, favorise sa formation en milieu statique.

Les composés organiques (CO) éther-couronnes (Cn) et aza-éther-couronnes (ACn) sont utilisés tels que fournis par Alfa Aesar. Les protocoles de synthèse des di(aza-éther-couronnes) (ACn-m) et des composés bifonctionnels (C<sub>p</sub>-ACn-m) sont donnés en Annexe I.

Typiquement, des quantités prédéfinies d'un des composés organiques cités ci-dessus, d'aluminate de sodium et d'hydroxyde de sodium sont pesées dans un sabot en verre puis ajoutées successivement dans chaque réacteur de 5 mL. Sous agitation continue, le robot de préparation ajoute alors un volume adéquat d'eau déionisée, puis de Ludox AS40. La composition molaire du gel est la suivante :  $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:z \text{ CO}$  ; avec  $x=2,1, 2,4$  ou  $2,7$ ,  $y=100, 140$  ou  $180$  et  $z=0,6$  (CO de type ACn-m) ou  $1$  (CO de type Cn ou ACn). Il convient de noter que dans le cas des composés de type Cn, une teneur molaire  $z$  égale à  $0,5$  suffit à obtenir un matériau parfaitement cristallisé dans des conditions de synthèse classiques. Ceci étant, une teneur supérieure doit être ajoutée au gel de synthèse de départ afin de pallier à la formation préférentielle de la phase cristalline **GIS** au sein de l'outil EHD. Le pH du gel formé est compris entre  $13,5$  et  $14$ . Les réacteurs sont alors retirés de leurs barres et placés sur des plaques d'agitation adaptées. Le gel est ainsi mûri à température ambiante durant 24 heures sous une vitesse d'agitation de 200 tours/minute, avant d'être placé dans l'unité de cristallisation sous conditions hydrothermales à une température de  $110^\circ\text{C}$

durant 15 jours. Après synthèse, le produit est filtré et lavé abondamment à l'eau, puis séché une nuit à 100°C.

Le protocole de synthèse présenté permet d'observer une très bonne répétabilité des résultats, illustrée sur la **Figure 7**. Deux lots d'une même synthèse de zéolithe EMC-2, connue pour être très sensible aux conditions expérimentales, résultent en des diffractogrammes superposables. L'erreur relative sur les intensités des pics est de  $\pm 5\%$ . Les zéolithes obtenues sont donc comparables.

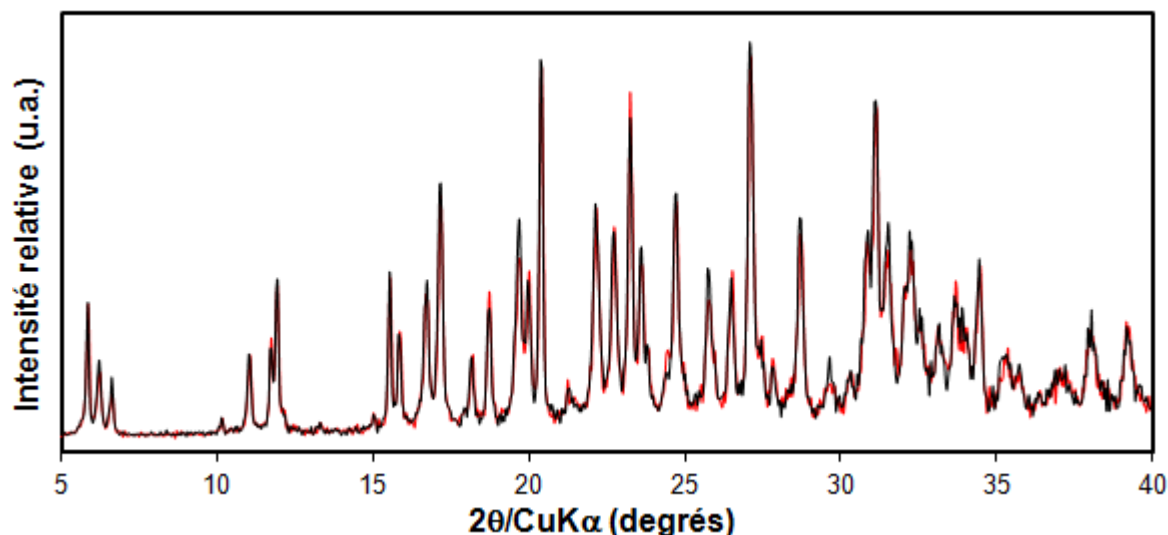


Fig.7: Superposition de diffractogrammes de rayons X de zéolithes de type structural *EMT* synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:2,4 \text{ Na}_2\text{O}:1 \text{ C6}:140 \text{ H}_2\text{O}$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

## V.4 Synthèse du type structural FAU

Cette première partie de résultats expérimentaux s'attache à évaluer le potentiel structurant des composés C5, AC5, AC5-4 et AC5-5. Pour chaque composé, les propriétés des matériaux synthétisés présentant le plus haut taux de cristallisation seront évaluées comparativement par la suite.

### V.4.a Exploration des compositions de gels de départ

L'exploration des compositions de gels de départ s'effectue suivant le plan de criblage défini au cours de la partie V.3.a.

#### V.4.a.1 Étude de l'agent structurant C5

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation de l'agent structurant C5 n'a pas fait l'objet d'une exploration large des compositions de gels de départ. Contrairement aux autres composés, plusieurs travaux précédents se sont d'ores et déjà attachés à évaluer l'influence des différents paramètres de synthèse et révèlent que cet agent structurant permet la formation de la zéolithe EMC-1 dans un large domaine de composition de gels, incluant le plan de criblage au complet.<sup>32,33</sup> La **Figure 8** présente les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les

synthèses réalisées dans la partie gauche du plan de criblage, proposé en **Figure 6**, en présence de l'agent structurant C5.

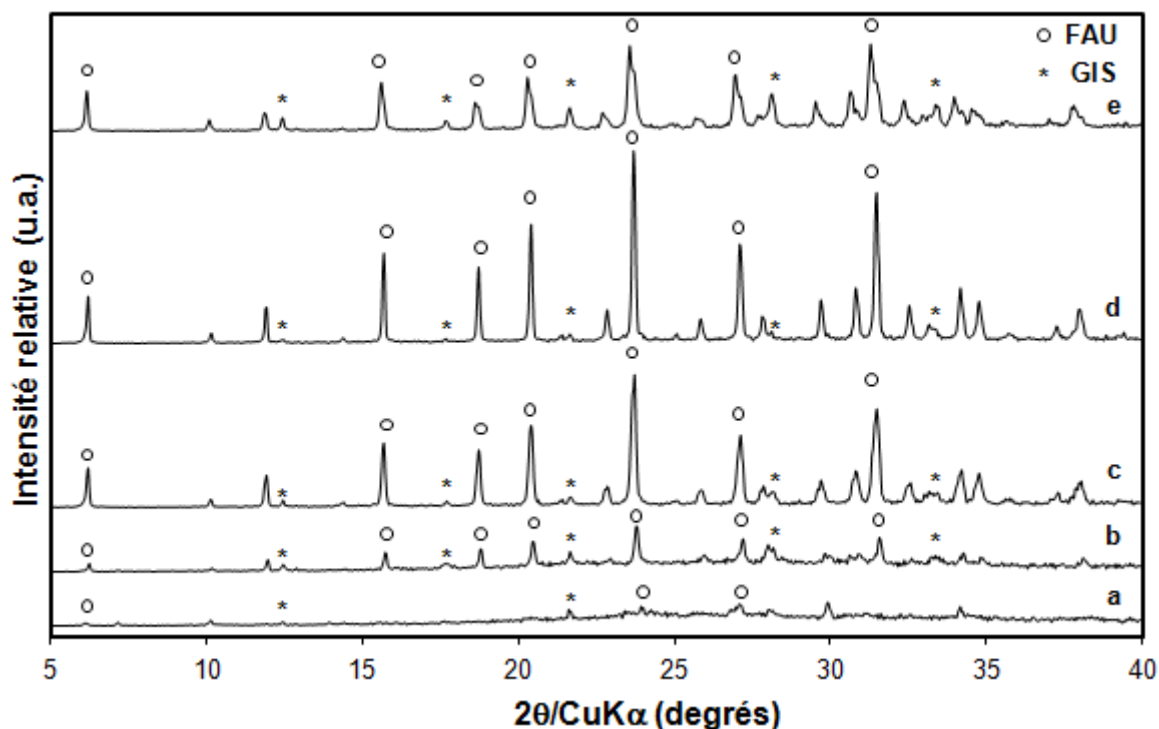


Fig.8: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:1 \text{ C5}$  pour  $x=2,1$  ;  $y=100$  (a),  $x=2,1$  ;  $y=140$  (b),  $x=2,4$  ;  $y=100$  (c),  $x=2,4$  ;  $y=140$  (d) et  $x=2,7$  ;  $y=100$  (e). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Parmi ces cinq compositions de gels de départ, une seule permet d'obtenir une phase **FAU** présentant un fort taux de cristallisation ainsi qu'une contribution négligeable de la phase **GIS** au matériau final (**Fig 8.d**). Ceci est contraire aux travaux antérieurs réalisés au laboratoire par Delprato et Dougnier,<sup>32,33</sup> mais peut être expliqué par la cristallisation favorable de la phase **GIS** dans ces conditions de synthèse à haut-débit. À haut rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ , le matériau récupéré est majoritairement amorphe du fait de la faible réactivité de l'hydrogel.

#### V.4.a.2 Étude du composé AC5

L'effet du dérivé azoté du composé C5, noté AC5, a été étudié suivant le plan de criblage proposé en **Figure 6**. Les diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus sont présentés sur la **Figure 9**.

Ce composé permet d'obtenir une phase cristalline **FAU** pratiquement pure à une teneur modérée en soude et élevée en eau (**Fig 9.d-e**), ce qui démontre son effet structurant. Néanmoins, cette phase **FAU** est généralement obtenue en mélange avec une phase **GIS**.

Cette observation peut être interprétée comme le résultat conjugué du rapport surface/volume des réacteurs de l'outil EHD et d'un potentiel de structuration moindre en comparaison avec le composé C5. Plusieurs études ont révélé que les agents structurants des zéolithes EMC-1 et EMC-2 ne sont pas les éther-couronnes C5 et C6 seules, mais plutôt les complexes cation sodium/éther-couronne. Ces complexes présentent une conformation planaire.<sup>19-21</sup> Dans le cas des dérivés azotés, le complexe cation sodium/AC5 présente préférentiellement une conformation incurvée.<sup>34</sup> Ce changement de conformation peut expliquer les différences de structuration observées entre les deux composés analogues, C5 et AC5. Cette observation va à l'encontre de l'analyse des énergies d'interaction réalisée par modélisation moléculaire, qui ne prend cependant pas en compte la complexation des cations sodium.

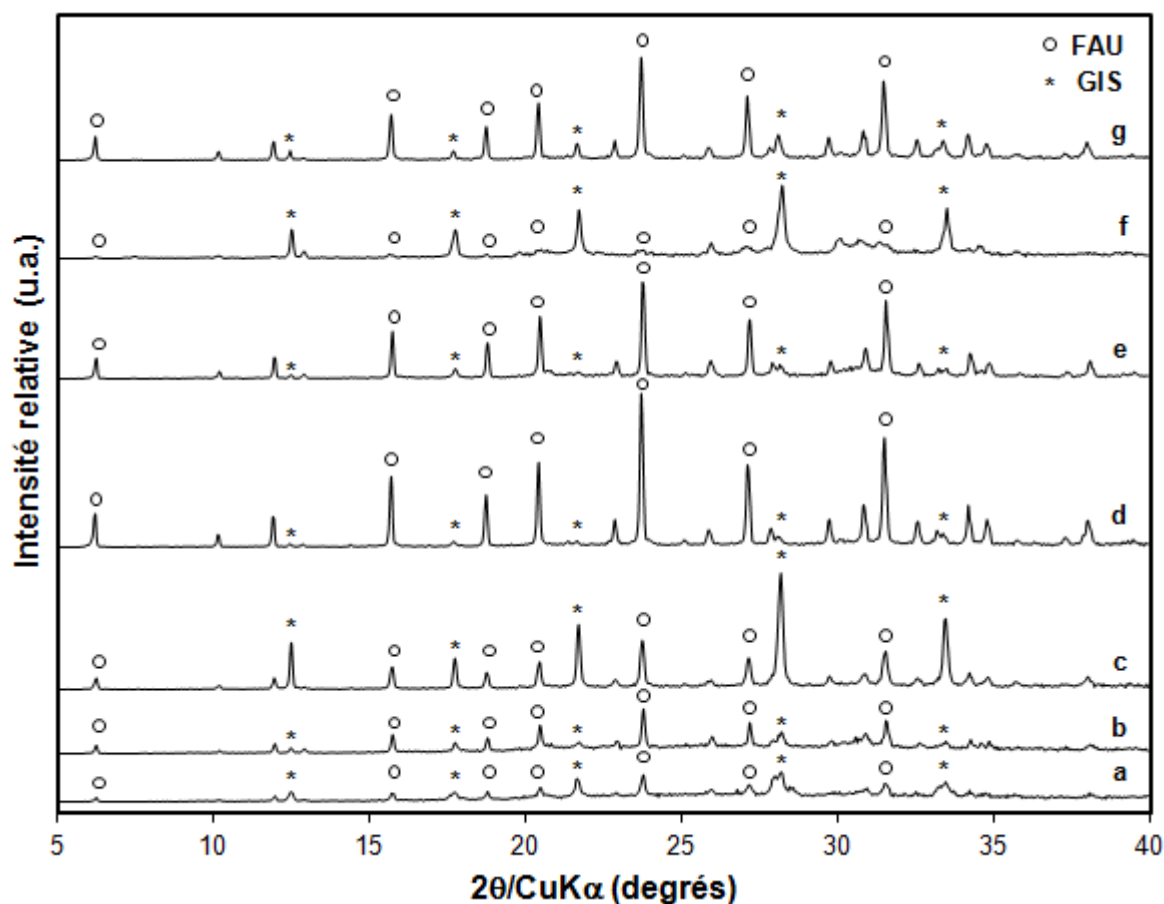


Fig.9: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : x \text{ Na}_2\text{O} : y \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ AC5}$  pour  $x=2,1$  ;  $y=100$  (a),  $x=2,1$  ;  $y=140$  (b),  $x=2,4$  ;  $y=100$  (c),  $x=2,4$  ;  $y=140$  (d),  $x=2,4$  ;  $y=180$  (e),  $x=2,7$  ;  $y=100$  (f) et  $x=2,7$  ;  $y=140$  (g). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

#### V.4.a.3 Étude du composé AC5-4

La synthèse du composé AC5-4, première réalisée parmi les trois composés AC<sub>n</sub>-m étudiés, mène à un rendement de l'ordre de 10 % à l'issue des deux étapes de synthèse organique. Cette faible masse de composé organique obtenue nous a contraints à adapter le plan de criblage, afin de travailler dans un domaine de compositions de gels présumé

favorable. En l'occurrence, 4 synthèses ont été réalisées à des rapports molaires  $H_2O/Na_2O$  intermédiaires. Les diffractogrammes de rayons X sont présentés sur la **Figure 10**.

Conformément aux résultats de modélisation moléculaire, ce composé comportant un espaceur à 4 atomes de carbone permet de former préférentiellement une phase cristalline **FAU**. La phase **GIS** se retrouve à l'état de traces dès lors que le rapport molaire  $H_2O/Na_2O$  est compris entre 67 et 75 ( $x=2,4$  ;  $y=180$  et  $x=2,7$  ;  $y=180$ ). Une meilleure sélectivité envers la phase **FAU** semble être obtenue, en comparaison avec le composé AC5. Ceci peut être dû à une action rigidifiante de l'espaceur alkyle sur les motifs aza-éther-couronne, adoptant alors préférentiellement une conformation planaire.

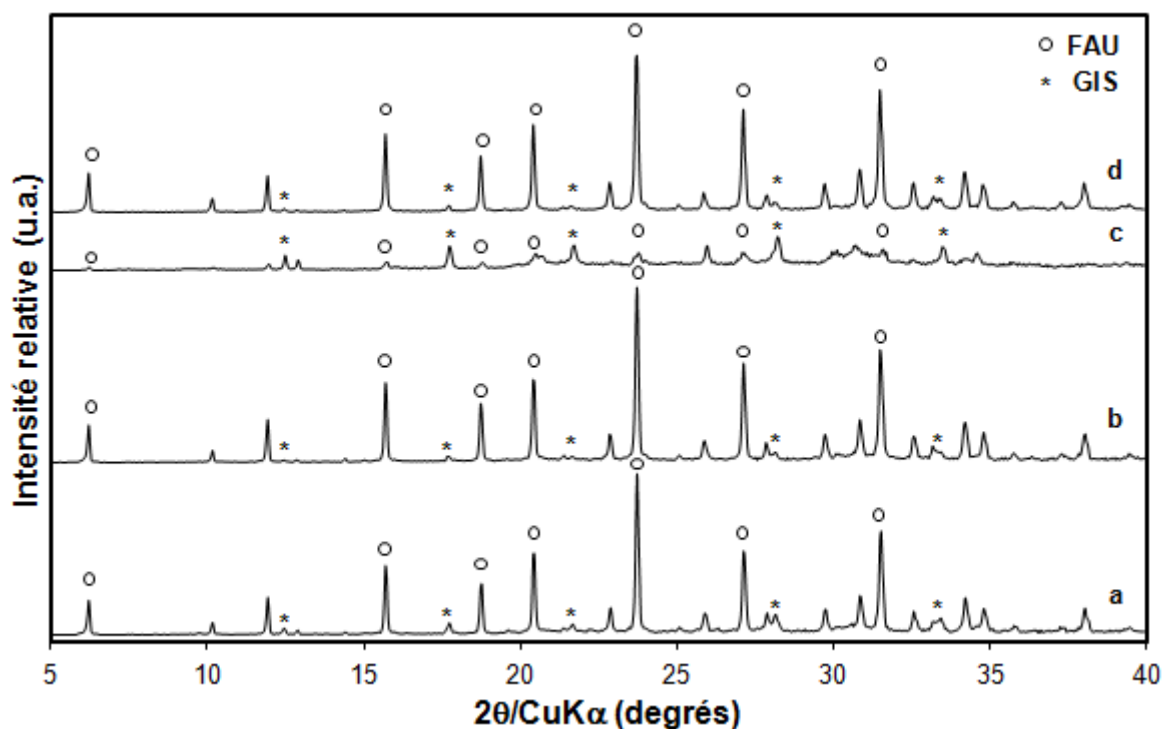


Fig.10: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes synthétisées après 15 jours à  $110^{\circ}C$  à partir d'un gel de composition molaire  $10 SiO_2:1 Al_2O_3:x Na_2O:y H_2O:0,6 AC5-4$  pour  $x=2,4$  ;  $y=140$  (a),  $x=2,4$  ;  $y=180$  (b),  $x=2,7$  ;  $y=140$  (c) et  $x=2,7$  ;  $y=180$  (d). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

#### V.4.a.4 Étude du composé AC5-5

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux formés en présence du composé AC5-5, explorant un large domaine de compositions de gels, sont présentés sur la **Figure 11**. Il convient de noter que sa synthèse organique a été réalisée à plus grande échelle, par rapport à son analogue AC5-4, ce qui a permis une exploration plus large du plan de criblage. Ce composé, bien que favorisant la cristallisation de la phase **FAU**, semble être moins spécifique que le composé AC5-4. En effet, une phase cristalline **GIS** émerge dès lors qu'un fort taux de cristallisation est obtenu. Le matériau choisi pour la suite de l'étude devra ainsi être un compromis entre la pureté de la phase **FAU** et son taux de cristallisation. Les faibles teneurs

en soude conduisent à un matériau amorphe, du fait de l'abaissement de la réactivité de l'hydrogel soulignée précédemment.

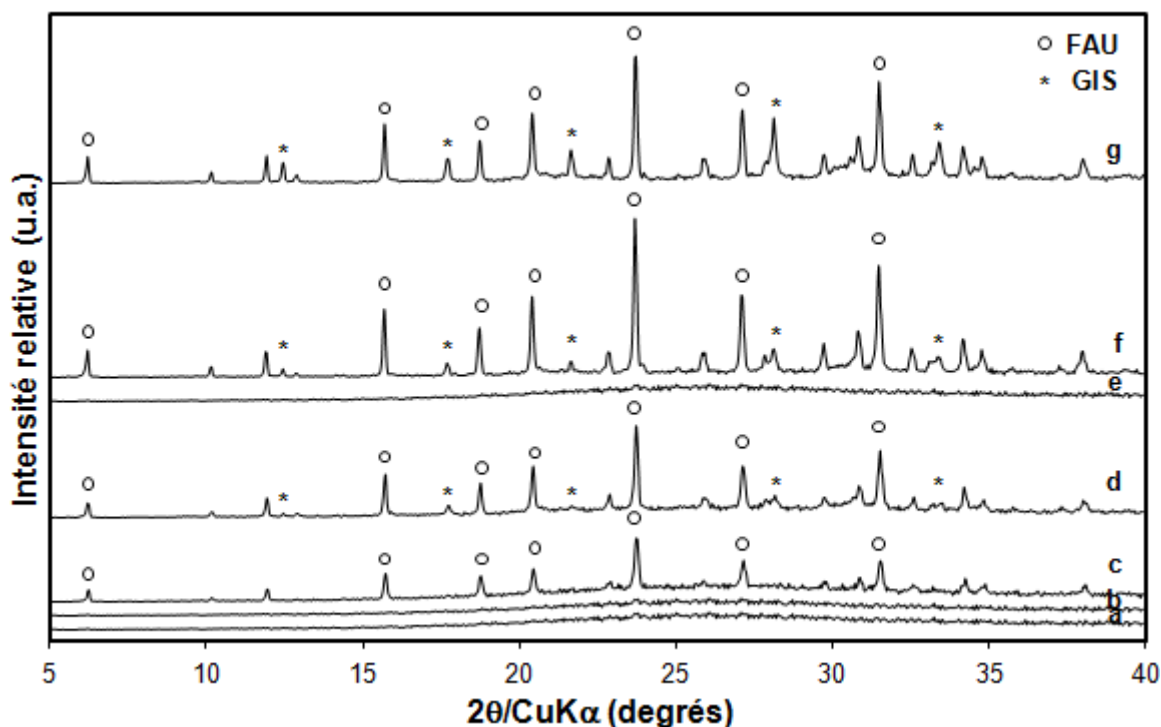


Fig.11: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:0,6 \text{ AC5-5}$  pour  $x=2,1$  ;  $y=140$  (a),  $x=2,4$  ;  $y=100$  (b),  $x=2,4$  ;  $y=140$  (c),  $x=2,4$  ;  $y=180$  (d),  $x=2,7$  ;  $y=100$  (e),  $x=2,7$  ;  $y=140$  (f) et  $x=2,7$  ;  $y=180$  (g). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

#### V.4.a.5 Sélection des meilleurs échantillons

À la suite de ces résultats, les observations ont été mises sous la forme d'un diagramme de phases, présenté sur la **Figure 12**. Dans le cas où l'intensité du pic de diffraction principal de la phase **GIS**, situé à un angle de réflexion  $2\theta = 28,1^\circ$ , est inférieure à 10 % de l'intensité du pic de diffraction principal de la phase **FAU**, situé à  $2\theta = 23,8^\circ$ , sa contribution au matériau formé est considérée comme négligeable.

	x Na <sub>2</sub> O								
	2,1			2,4			2,7		
	y H <sub>2</sub> O			y H <sub>2</sub> O			y H <sub>2</sub> O		
	100	140	180	100	140	180	100	140	180
<b>C5</b>			N.d.			N.d.		N.d.	N.d.
<b>AC5</b>			N.d.						N.d.
<b>AC5.4</b>	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.			N.d.		
<b>AC5.5</b>	N.d.		N.d.						

= Amorphe (+ε FAU, GIS)    
  = FAU (+ε GIS)    
  = FAU + GIS  
 N.d. Non déterminé

Fig.12: Diagramme de phases obtenu à la suite de l'exploration d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:z \text{ CO}$  ( $z=1$  lorsque  $\text{CO}=\text{C5}$  ou  $\text{AC5}$  et 0,6 lorsque  $\text{CO}=\text{AC5-4}$  ou  $\text{AC5-5}$ ). Les synthèses ont été réalisées à 110°C pendant 15 jours

Il apparaît que, de manière générale, une faible teneur en soude ne permet pas d'obtenir un matériau possédant un fort taux de cristallisation après 15 jours à 110°C. Un domaine de compositions de gels restreint favorise la formation d'une zéolithe EMC-1 (FAU) en présence des différents composés. Les teneurs molaires en soude et en eau sont alors respectivement comprises entre 2,4 et 2,7 et entre 100 et 180. Au-delà, un mélange de deux phases cristallines, FAU et GIS, est observé.

Pour chaque composé organique (CO), nous avons retenu les synthèses ayant conduit à la zéolithe de type structural FAU présentant le taux de cristallisation le plus élevé. La **Figure 13** présente une superposition de leurs diagrammes de diffraction respectifs.

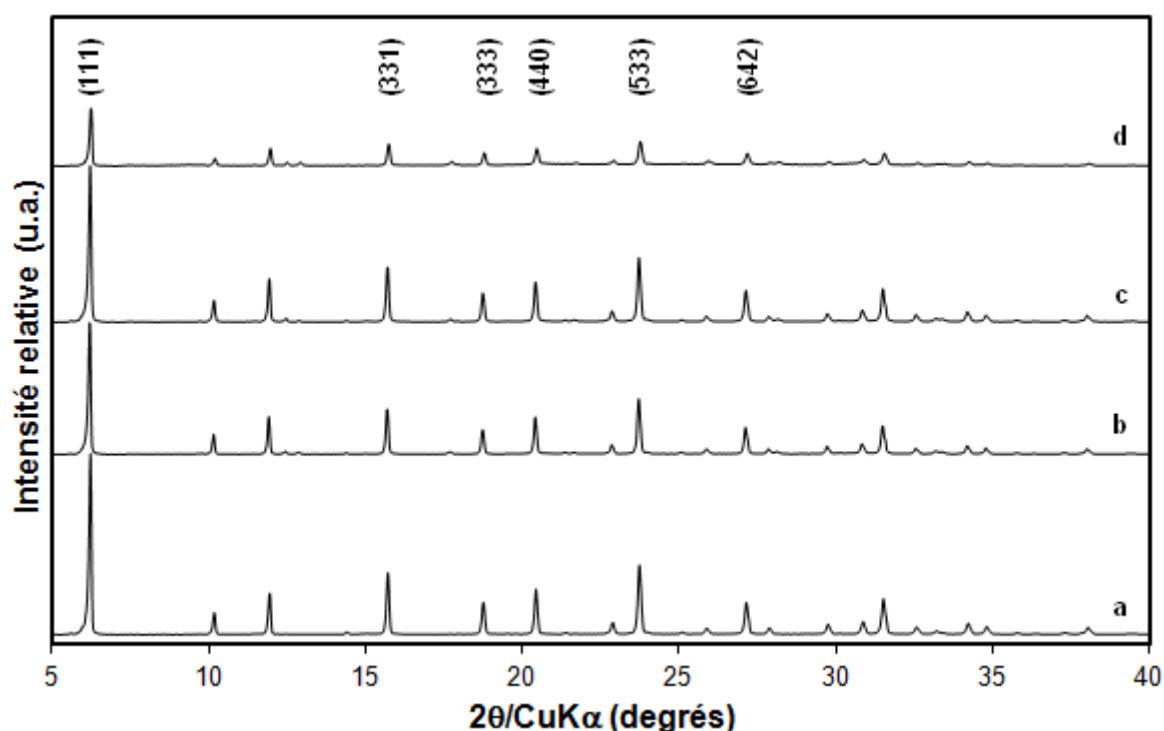


Fig.13: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes de type structural FAU synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : x \text{ Na}_2\text{O} : y \text{ H}_2\text{O} : z \text{ CO}$  en présence du composé C5 ( $x=2,4$  ;  $y=140$  ;  $z=1$ ) (a), AC5 ( $x=2,4$  ;  $y=140$  ;  $z=1$ ) (b), AC5-4 ( $x=2,4$  ;  $y=180$  ;  $z=0,6$ ) (c) et AC5-5 ( $x=2,7$  ;  $y=140$  ;  $z=0,6$ ) (d). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

Le taux de cristallisation relatif d'une zéolithe est défini comme le rapport de la somme des intensités des pics diffractés par les familles de plans (331), (333), (440), (533) et (642) sur la somme des intensités de ces mêmes pics de diffraction appartenant à la zéolithe EMC-1 la mieux cristallisée obtenue à partir du composé C5 ( $x=2,4$  ;  $y=140$ ). Un taux de cristallisation relatif de 50 % est ainsi obtenu pour la zéolithe EMC-1 synthétisée en présence du composé AC5-5 ( $x=2,7$  ;  $y=140$ ). Ce taux de cristallisation est nettement inférieur à celui des zéolithes EMC-1 synthétisée en présence des deux autres composés AC5 ( $x=2,4$  ;  $y=140$ ) et AC5-4 ( $x=2,4$  ;  $y=180$ ), qui présentent respectivement des taux de cristallisation de l'ordre de 85 % et 95 %. Ce résultat souligne que la simple différence d'un atome de carbone au niveau de l'espaceur rend le composé AC5-5 moins spécifique envers la phase cristalline FAU pour une durée de cristallisation donnée.

Ces zéolithes ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie, afin de déterminer l'influence des différents composés organiques sur les caractéristiques texturales et structurales obtenues. Par la suite ces échantillons seront notés Z-C5, Z-AC5, Z-AC5-4 et Z-AC5-5 selon le composé organique utilisé. La composition de leur milieu réactionnel, ainsi que leur taux de cristallisation, sont résumés dans le **Tableau 2**.

Tab.2: Taux de cristallisation des zéolithes de type structural FAU synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:z \text{ CO}$

Zéolithe	x Na <sub>2</sub> O	y H <sub>2</sub> O	z CO	Taux de cristallisation (%)
<b>Z-C5</b>	2,4	140	1,0	100
<b>Z-AC5</b>	2,4	140	1,0	85
<b>Z-AC5-4</b>	2,4	180	0,6	95
<b>Z-AC5-5</b>	2,7	140	0,6	50

#### V.4.b Caractérisations complémentaires

##### V.4.b.1 Distribution de taille des cristaux et morphologie

La morphologie, ainsi que l'étendue de la distribution de taille d'une population de 100 cristaux, ont été évaluées par MEB. La **Figure 14** présente des images issues des différents matériaux.

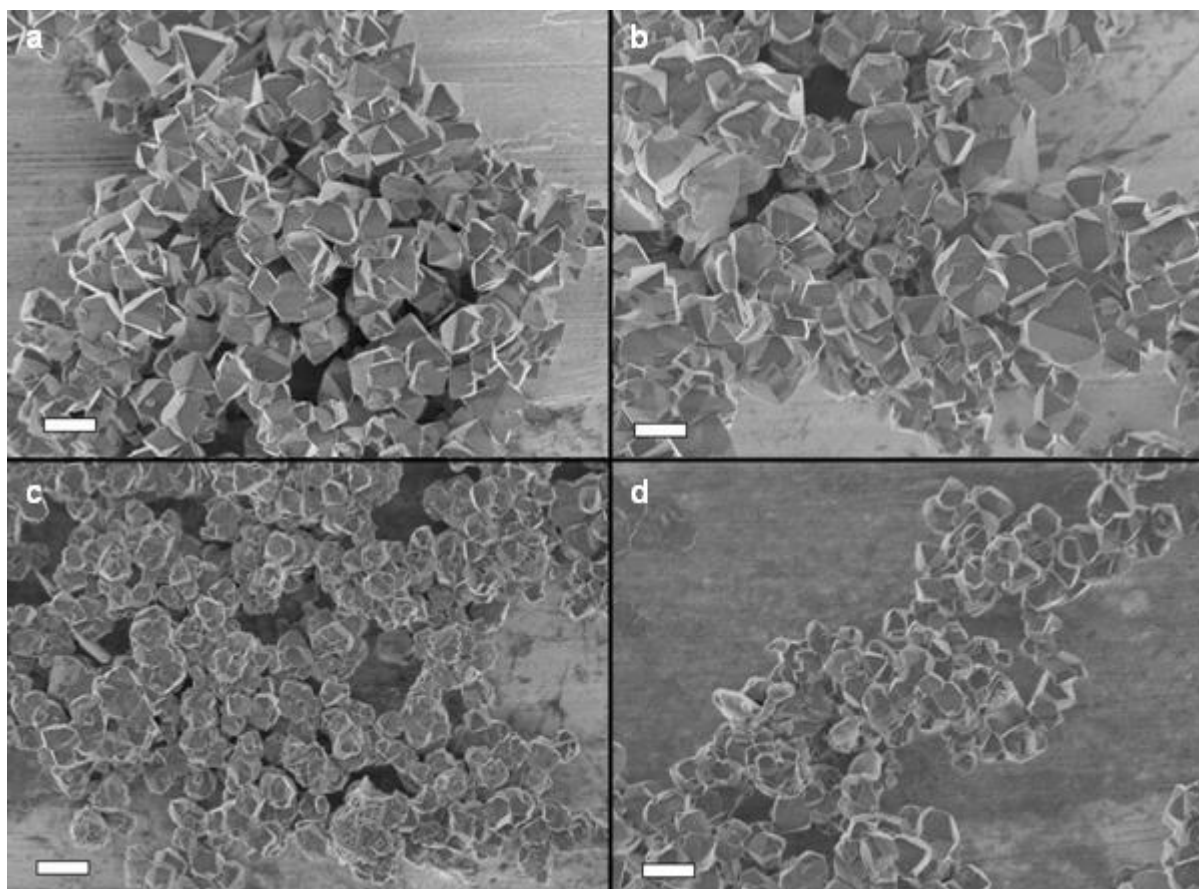


Fig.14: Clichés de MEB des zéolithes Z-C5 (a), Z-AC5 (b), Z-AC5-4 (c) et Z-AC5-5 (d) de type structural FAU synthétisées après 15 jours à 110°C. L'échelle représente 2  $\mu\text{m}$



Une morphologie octaédrique typique, également appelée bipyramidale et attribuée au type structural **FAU**, est observée dans chaque cas. Néanmoins, les arêtes des cristaux composants les matériaux Z-AC5-4 et de Z-AC5-5 paraissent moins nettes, signe d'une croissance non-uniforme du réseau cristallin au cours de la synthèse. Ceci peut s'expliquer par l'encombrement stérique des composés AC5-m. Il convient d'ailleurs de noter que les cristaux obtenus en présence de ces composés sont sensiblement plus petits, mais semblent également agglomérés.

Cette observation a été confirmée lors de l'étude de l'étendue de la distribution de taille de ces cristaux par l'analyse d'images de MEB, présentée dans le **Tableau 3**. Par rapport à la zéolithe Z-C5, la distribution de taille des cristaux de Z-AC5 est plus large. En outre, leur taille moyenne est près de 20% supérieure. À l'inverse, la zéolithe Z-AC5-4 possède une distribution de taille plus uniforme, ainsi qu'une taille moyenne 10% inférieure par rapport à la zéolithe Z-C5. Cette réduction de taille atteint les 30% dans le cas de Z-AC5-5. Ainsi, l'utilisation de composés de type di(aza-éther-couronne) semble conduire à la formation de cristaux de taille inférieure.

*Tab.3: Étendue de la distribution de taille et taille moyenne d'une population de 100 cristaux de zéolithes de type structural FAU synthétisées en présence des différents composés organiques, évaluées par MEB*

Zéolithe	Étendue de la distribution de taille des cristaux ( $\mu\text{m}$ )	Moyenne ( $\mu\text{m}$ )
Z-C5	0,7-1,9	1,30
Z-AC5	0,7-2,3	1,55
Z-AC5-4	0,7-1,7	1,16
Z-AC5-5	0,4-1,4	0,88

#### V.4.b.2 Composition chimique

La stabilité des composés AC5-m sous les conditions hydrothermales appliquées a été vérifiée par résonance magnétique nucléaire du proton en milieu liquide, après dissolution au préalable de la zéolithe Z-AC5-4 dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. La **Figure 15** compare les spectres du composé AC5-4 tel qu'initialement ajouté au milieu réactionnel et après son occlusion dans la porosité de la zéolithe Z-AC5-4. Les intégrations des pics caractéristiques des protons situés en  $\alpha$  et en  $\beta$  des éléments azotés, de déplacements chimiques respectifs 2,46 et 1,38 ppm, sont similaires au composé initial. Ceci indique que l'intégrité de l'espaceur, et donc du composé, a été préservée. Cette observation prévaut également pour le composé AC5-5.

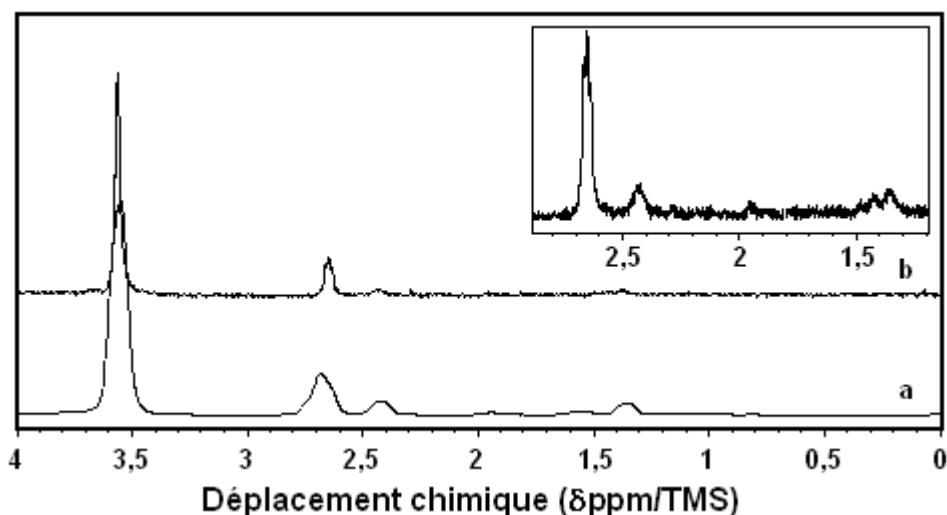


Fig.15: Spectres  $RMN_{(1)}^1H$  du composé AC5-4 tel qu'initialement ajouté au milieu réactionnel (a) et après son occlusion dans la porosité de la zéolithe Z-AC5-4 (b). Un agrandissement du spectre (b) entre 1,2 et 2,9  $\delta ppm/TMS$  est présenté

Le bruit de fond considérable des spectres ne permet pas la quantification précise des composés occlus au sein de la porosité des matériaux. Cette quantification a alors été réalisée par analyses thermogravimétriques. Les résultats pour les différents composés sont présentés sur la **Figure 16**. Un premier pic endothermique (ATD non représentées), présentant un extremum compris entre 110 et 120°C, correspond à près de 15% massique d'eau désorbée pour chacun des matériaux. Au-delà, la présence de plusieurs pics exothermiques indique une contribution majoritaire sur la perte de masse constatée de la décomposition thermique des composés organiques. En particulier, dans le cas de la zéolithe Z-C5, un pic exothermique à la fois intense et fin apparaît vers 200°C, caractérisant une décomposition thermique soudaine propre aux molécules de type éther-couronnes.<sup>33</sup> Une décomposition plus lente des composés AC5 et AC5-m est observée, entre 250°C et 600°C.

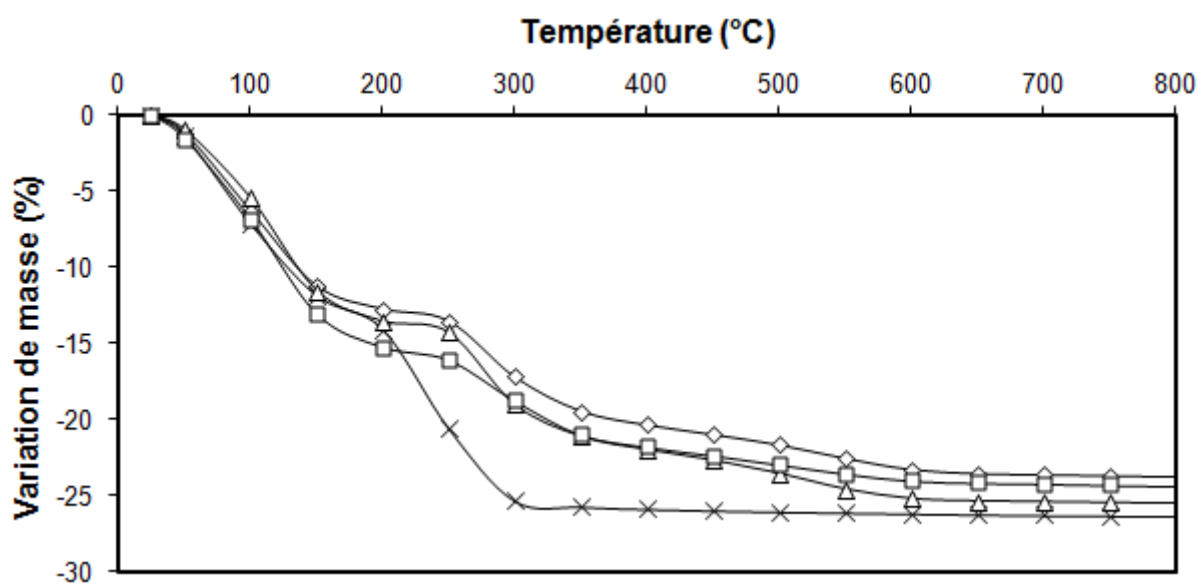


Fig.16: Courbes ATG des zéolithes non-calcinées Z-C5 (croix), Z-AC5 (losange), Z-AC5-4 (triangle) et Z-AC5-5 (carré) de type structural FAU

Une zéolithe EMC-1 parfaitement cristallisée comporte 8 molécules de 15-éther-couronne-5 par maille de FAU. En revanche, les composés de type AC5-m comportent 2 motifs aza-éther-couronnes par molécule : ainsi, il est attendu de n'en retrouver que 4 par maille de FAU. La pureté de la phase FAU peut être définie comme le rapport du nombre de composés organiques par maille de FAU déterminé expérimentalement sur le nombre théorique de composés organiques par maille de FAU. Le **Tableau 4** présente les pertes de masse théoriques et expérimentales des différentes zéolithes, ainsi que la pureté de la phase FAU calculée. Une bonne corrélation est observée entre la pureté déterminée à partir des résultats en ATG (**Tab.4**) et le taux de cristallisation déterminé par DRX (**Tab.2**). Ces analyses confirment également que la zéolithe Z-AC5-5 comporte une proportion non-négligeable de matière amorphe. En revanche, les zéolithes Z-AC5 et Z-AC5-4 sont comparables à une zéolithe EMC-1 classique.

Tab.4: Comparaison des pertes de masse relevées en ATG et des pertes de masse théoriques et détermination de la pureté des zéolithes non-calcinées Z-C5, Z-AC5, Z-AC5-4 et Z-AC5-5 de type structural FAU

Zéolithe	Z-C5	Z-AC5	Z-AC5-4	Z-AC5-5
<b>Nombre théorique de CO par maille de FAU</b>	8	8	4	4
<b>Masse molaire des composés (g/mol)</b>	220	219	492	506
<b>Perte de masse théorique anhydre (%)<sup>(1)</sup></b>	12,4	12,4	13,7	14,0
<b>Perte de masse observée (%)<sup>(2)</sup></b>	12,3	11,0	12,0	9,1
<b>Nombre expérimental de CO par maille de FAU</b>	7,9	7,1	3,5	2,6
<b>Pureté de la phase FAU (%)</b>	99	89	88	65

<sup>(1)</sup> Les pertes de masse théoriques ont été déterminées à partir d'une maille de zéolithe EMC-1 de composition chimique  $[Na_{40}Al_{40}Si_{152}O_{384}]$  et de masse molaire  $M_{EMC-1} = 12402$  g/mol

<sup>(2)</sup> La décomposition thermique de la matière organique a lieu dans le domaine de température compris entre 200 et 700°C

Dans le cas des zéolithes Y (FAU), de rapport molaire Si/Al supérieur à 1,5, deux relations linéaires établissent une corrélation entre le nombre d'atomes d'aluminium de charpente et la valeur du paramètre de maille élémentaire  $a_0$ .<sup>35,36</sup> Le rapport molaire Si/Al des matériaux obtenus en présence des différents composés a ainsi été déterminé à partir des diffractogrammes de rayons X présentés sur la **Figure 13**. Le paramètre de maille  $a_0$  est calculé au préalable à partir des pics diffractés par les familles de plans (440), (533), (642) et (555). Le **Tableau 5** présente les valeurs obtenues. Le rapport Si/Al déterminé pour chacune des zéolithes est compris entre 3 et 5, et appartient ainsi au domaine défini dans le cas des zéolithes EMC-1.

Tab.5: Détermination des rapports molaires Si/Al des zéolithes FAU non-calcinées Z-C5, Z-AC5, Z-AC5-4 et Z-AC5-5

Zéolithe	$a_0$ (Å)	Si/Al	
		Fitchner-Schmittler <i>et al.</i>	Breck et Flanigen
<b>Z-C5</b>	24,54	4,5	3,8
<b>Z-AC5</b>	24,57	4,2	3,5
<b>Z-AC5-4</b>	24,56	4,3	3,6
<b>Z-AC5-5</b>	24,53	4,8	4,0

Les relations linéaires de Fitchner-Schmittler *et al.* et de Breck et Flanigen présentent des résultats sensiblement différents. Leur validité a été vérifiée en analysant la composition chimique de la zéolithe Z-C5 par fluorescence X. Un rapport molaire Si/Al de 4,34 est observé. Ainsi, dans le domaine de rapports Si/Al étudié, la relation linéaire de Fitchner-Schmittler *et al.* permet d'obtenir une valeur plus conforme.

#### V.4.b.3 Caractéristiques texturales

Les zéolithes synthétisées en présence des différents composés organiques ont été analysées par physisorption d'azote après calcination. Les isothermes d'adsorption-désorption sont représentées, sur la **Figure 17**. Une isotherme d'adsorption de type I, typique des matériaux microporeux, ainsi qu'une hystérèse H4, représentant la porosité intercrystalline générée par l'agglomération des cristaux, caractérisent les zéolithes.

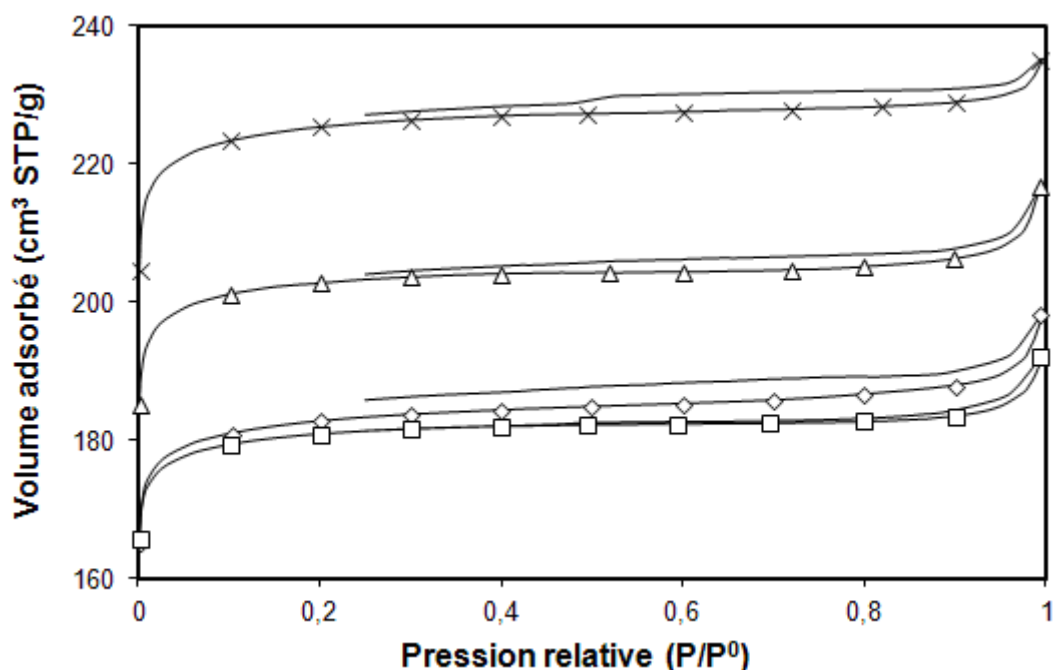


Fig.17: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des zéolithes calcinées Z-C5 (croix), Z-AC5 (losange), Z-AC5-4 (triangle) et Z-AC5-5 (carré) de type structural FAU

Le **Tableau 6** résume les caractéristiques texturales, déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption. Il est à noter que ces propriétés structurales sont fonction du taux de cristallisation des échantillons (**Tab.2**) et de leur pureté (**Tab.4**) respectifs. Les caractéristiques texturales des matériaux Z-C5 et Z-AC5 sont comparables aux données de la littérature.<sup>23,32</sup> La surface externe observée pour les deux zéolithes Z-AC5-4 et Z-AC5-5, dont les cristaux sont de plus petite taille, est inférieure à la zéolithe EMC-1 classique. Cette dernière observation peut résulter de l'agglomération partielle de leurs cristaux, comme il a été rapporté de l'analyse des images de MEB.

Tab.6: Caractéristiques texturales des zéolithes calcinées Z-C5, Z-AC5, Z-AC5-4 et Z-AC5-5 de type structural FAU

Zéolithe	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Z-C5	817	43	0,33
Z-AC5	660	40	0,27
Z-AC5-4	737	32	0,30
Z-AC5-5	747	30	0,26

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 et la surface externe sont déterminés par la méthode "t-plot"

Ces caractérisations permettent de confirmer que les différentes zéolithes synthétisées sont des zéolithes EMC-1, de type structural FAU. Les deux dérivés du 1-aza-15-éther-couronne-5 utilisés au cours de cette étude peuvent être considérés comme des agents structurants spécifiques à cette zéolithe, bien que le composé AC5-4 soit plus favorable.

#### V.4 Conclusion

Une approche stérique conduite par modélisation moléculaire a permis de mettre en évidence deux nouveaux composés de type di(1-aza-15-éther-couronne-5), susceptibles de favoriser la formation de la zéolithe EMC-1 (FAU) de manière spécifique. Un plan de criblage a été défini selon une approche d'expérimentation à haut-débit, dans le but d'optimiser la composition des gels de départ en fonction du composé utilisé. Les deux paramètres étudiés sont la teneur en soude et en eau. Leur variation a permis d'obtenir des zéolithes bien cristallisées et comportant une phase cristalline FAU unique, avec toutefois un taux de cristallisation moindre en présence du composé AC5-5. Un espaceur composé de 5 atomes de carbone semble ainsi moins favorable à la structuration d'une zéolithe de type structural FAU dans les conditions de synthèse explorées.

Les caractérisations complémentaires démontrent que ces zéolithes sont composés de cristaux de morphologie octaédrique, typiques de la phase cristalline FAU. La présence des composés AC5-m définis par modélisation moléculaire résulte en l'obtention de cristaux jusqu'à 30 % plus petits et agglomérés. L'intégrité de ces composés est préservée sous les conditions hydrothermales appliquées. Le rapport molaire Si/Al est compris entre 3 et 5. Les caractéristiques texturales observées sont globalement similaires à une zéolithe EMC-1 classiquement obtenue en présence de l'agent structurant C5. Ces observations permettent d'affirmer que les matériaux obtenus sont des zéolithes EMC-1 de type structural FAU.

À la suite de ces résultats un nouveau composé bifonctionnel, comportant une fonction structurante de type AC5-4 ainsi qu'une fonction inhibitrice hydrophobe à 22 atomes de carbone, a été développé. Les premiers résultats en synthèse inorganique, dans le but de synthétiser des nanofeuillets de zéolithe EMC-1, sont présentés au cours de la partie V.6.

## V.5 Synthèse du type structural EMT

Cette seconde partie expérimentale s'attache à évaluer le potentiel structurant des composés C6, AC6 et AC6-4 afin de synthétiser le type structural **EMT**. Il convient de préciser que la zéolithe EMC-2 est le polymorphe hexagonal de la zéolithe EMC-1. Ainsi, des intercroissances entre les deux types structuraux **EMT** et **FAU** peuvent être observés. La proportion des phases **FAU/EMT** est alors estimée à partir du coefficient  $\alpha$ , selon la méthode présentée au cours du chapitre II.3.a.5.

### V.5.a Exploration des compositions de gels de départ

L'exploration des compositions de gels de départ s'effectue suivant le même plan de criblage, défini au cours de la partie V.3.a.

#### V.5.a.1 Étude de l'agent structurant C6

Dans un domaine de gel restreint, inscrit dans le plan de criblage défini, le composé C6 a historiquement permis d'obtenir une zéolithe de type structural **EMT**.<sup>32-33</sup> La **Figure 18** présente les diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées en présence du composé C6.

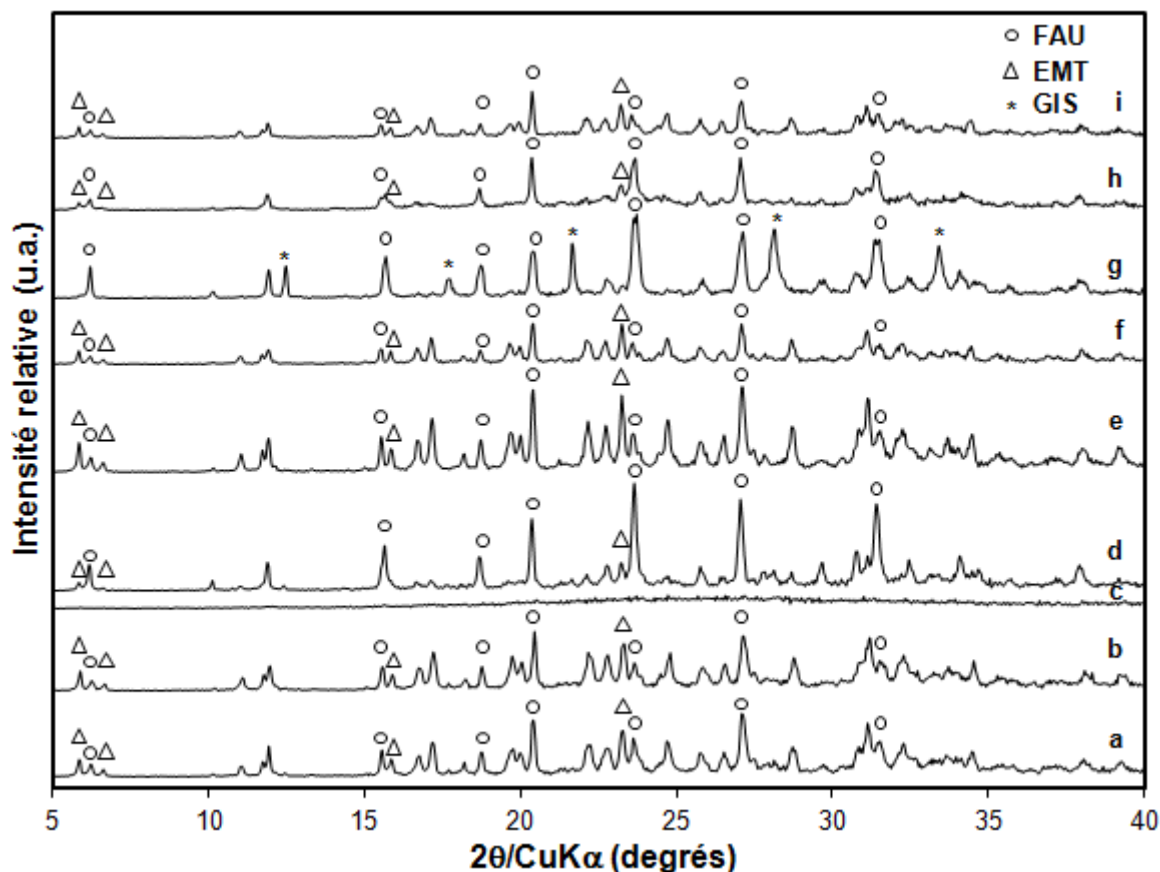


Fig.18: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : x \text{ Na}_2\text{O} : y \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ C6}$  pour  $x=2,1$  ;  $y=100$  (a),  $x=2,1$  ;  $y=140$  (b),  $x=2,1$  ;  $y=180$  (c),  $x=2,4$  ;  $y=100$  (d),  $x=2,4$  ;  $y=140$  (e),  $x=2,4$  ;  $y=180$  (f),  $x=2,7$  ;  $y=100$  (g),  $x=2,7$  ;  $y=140$  (h) et  $x=2,7$  ;  $y=180$  (i). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

À un rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  intermédiaire, compris entre 58 et 75, une phase **EMT** présentant un fort taux de cristallisation ainsi qu'une contribution négligeable de la phase **GIS** au matériau final est obtenue. Une composition de gel optimale est déterminée au centre du plan de criblage ( $x=2,4$  ;  $y=140$ ). Les rapports molaires  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  inférieurs à 58 favorisent la formation d'un mélange des phases **EMT** et **FAU** et, au rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  le plus faible étudié ( $x=2,7$  ;  $y=100$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=37$ ), la phase **EMT** disparaît au profit d'un mélange des phases **GIS** et **FAU** (**Fig 18.g**). À l'inverse, le rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  le plus élevé n'est propice à la cristallisation d'aucune phase cristalline ( $x=2,1$  ;  $y=180$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=86$ ), dû à la faible concentration en agent minéralisateur rendant l'hydrogel peu réactif (**Fig 18.c**).

### V.5.a.2 Étude du composé AC6

Le dérivé azoté du composé C6, noté AC6, a également été évalué dans l'ensemble du plan de criblage. Les diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées sont présentés sur la **Figure 19**.

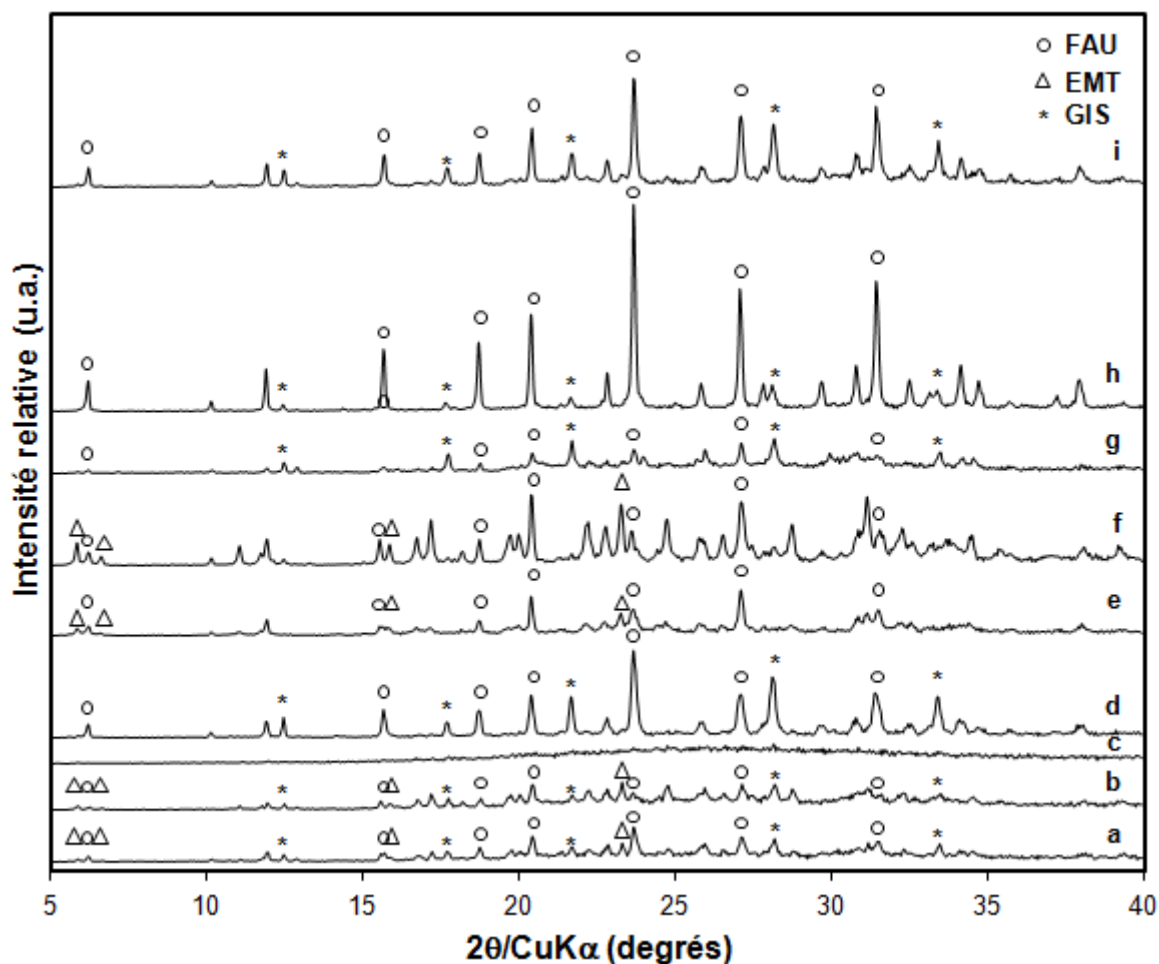


Fig.19: Diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées après 15 jours à  $110^\circ\text{C}$  à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{SiO}_2:1 \text{Al}_2\text{O}_3:x \text{Na}_2\text{O}:y \text{H}_2\text{O}:1 \text{AC6}$  pour  $x=2,1$  ;  $y=100$  (a),  $x=2,1$  ;  $y=140$  (b),  $x=2,1$  ;  $y=180$  (c),  $x=2,4$  ;  $y=100$  (d),  $x=2,4$  ;  $y=140$  (e),  $x=2,4$  ;  $y=180$  (f),  $x=2,7$  ;  $y=100$  (g),  $x=2,7$  ;  $y=140$  (h) et  $x=2,7$  ;  $y=180$  (i). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Dans un domaine de compositions de gels très restreint ( $x=2,4$  ;  $y=140$  et  $x=2,4$  ;  $y=180$ ), le composé AC6 favorise la cristallisation de la phase **EMT** (Fig 19.e-f). Parmi ces deux compositions de gel, une seule ( $x=2,4$  ;  $y=180$ ) présente un fort taux de cristallisation ainsi qu'une contribution négligeable des phases **GIS** et **FAU**. Ces deux phases sont observées pour la majorité des compositions de gels étudiées. À la manière du composé AC5, ce résultat semble provenir de la géométrie des réacteurs favorable à la co-cristallisation de la phase **GIS** ainsi que d'un potentiel de structuration moins favorable du composé AC6 envers la structure **EMT**. À la suite de la complexation des cations sodium, le composé AC6 adopte préférentiellement une conformation incurvée au lieu de la conformation planaire du composé analogue C6.<sup>19-21,34</sup> Cette modification de géométrie semble favoriser la cristallisation d'une phase **FAU** au détriment de la phase **EMT** pour les rapports molaires  $H_2O/Na_2O$  les plus faibles.

### V.5.a.3 Utilisation du composé AC6-4

La synthèse organique du dernier des composés de type ACn-m, noté AC6-4, a permis d'obtenir une masse suffisante pour explorer tout le domaine de compositions de gels défini selon le plan de criblage. Les diffractogrammes de rayons X sont présentés sur la **Figure 20**.

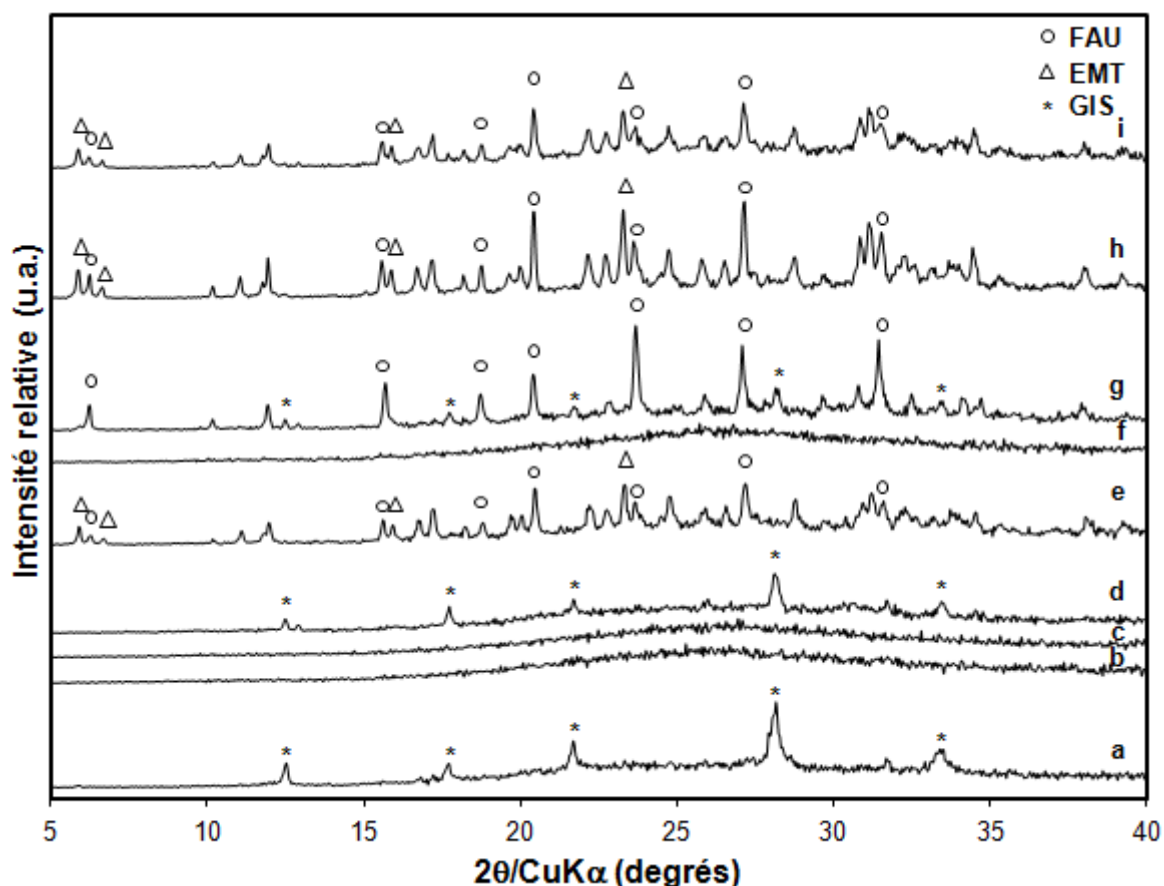


Fig.20: Diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire  $10 SiO_2:1 Al_2O_3:x Na_2O:y H_2O:0,6 AC6-4$  pour  $x=2,1$  ;  $y=100$  (a),  $x=2,1$  ;  $y=140$  (b),  $x=2,1$  ;  $y=180$  (c),  $x=2,4$  ;  $y=100$  (d),  $x=2,4$  ;  $y=140$  (e),  $x=2,4$  ;  $y=180$  (f),  $x=2,7$  ;  $y=100$  (g),  $x=2,7$  ;  $y=140$  (h) et  $x=2,7$  ;  $y=180$  (i). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables



Dans un domaine de teneurs en soude et en eau intermédiaires, une phase cristalline **EMT** est obtenue pure ( $x=2,4$  ;  $y=140$  et  $x=2,7$  ;  $y=180$ ) (**Fig 20.e,i**) ou en mélange avec une phase **FAU** ( $x=2,7$  ;  $y=140$ ) (**Fig 20.h**). Parallèlement aux observations réalisées en présence du composé **C6**, les rapports  $H_2O/Na_2O$  les plus élevés entraînent l'obtention de matière amorphe ( $x=2,1$  ;  $y=140$ ,  $x=2,1$  ;  $y=180$  et  $x=2,4$  ;  $y=180$ ), et une phase cristalline **GIS** apparaît très préférentiellement aux faibles rapports  $H_2O/Na_2O$  ( $x=2,1$  ;  $y=100$  et  $x=2,4$  ;  $y=100$ ). Le large domaine de teneurs en soude et en eau menant à l'obtention de matière amorphe indique que le composé **AC6-4** semble diminuer la réactivité de l'hydrogel.

Conformément aux observations réalisées dans le cadre du composé **AC5-4**, le composé **AC6-4** permet d'obtenir une meilleure sélectivité envers la phase cristalline **EMT**, par rapport à son précurseur (**AC6**). La présence d'une chaîne alkyle à 4 atomes de carbone entre les deux motifs **AC6** semble ainsi avoir une contribution positive, en rigidifiant l'ensemble selon une conformation planaire. Ceci conforte les prédictions réalisées par modélisation moléculaire.

#### V.5.a.4 Sélection des meilleurs échantillons

Un diagramme de phases, présenté sur la **Figure 21**, est établi à la suite de ces résultats. Dans le cas où l'intensité du pic de diffraction principal de la phase **GIS**, situé à un angle de réflexion  $2\theta = 28,1^\circ$ , est inférieure à 10 % de l'intensité du pic de diffraction principal de la phase **EMT**, situé à  $2\theta = 23,1^\circ$ , sa contribution au matériau formé est considérée comme négligeable. Il en est de même pour la phase **FAU** lorsque le coefficient  $\alpha$ , caractérisant le rapport des phases **FAU/EMT**, est inférieur à 0,1.

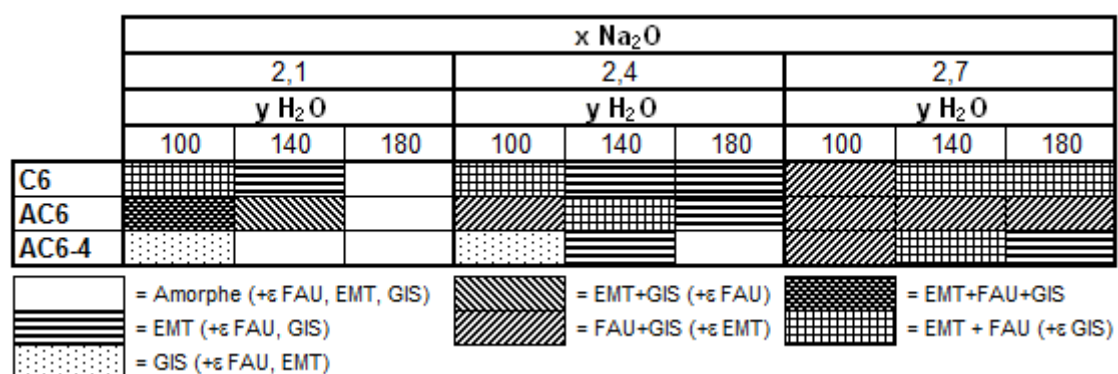


Fig.21: Diagramme de phases obtenu à la suite de l'exploration d'un gel de composition molaire  $10 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : x Na_2O : y H_2O : z CO$  ( $z=1$  lorsque  $CO=C6$  ou  $AC6$  et  $0,6$  lorsque  $CO=AC6-4$ ). Les synthèses ont été réalisées à  $110^\circ C$  pendant 15 jours

De manière générale, en présence d'un des composés utilisés et conformément aux observations réalisées au cours de la partie V.4.a.5, une faible teneur en soude et une forte teneur en eau (rapport  $H_2O/Na_2O$  élevé) mène à l'obtention d'un matériau amorphe ou de faible taux de cristallisation après 15 jours à  $110^\circ C$ . Un domaine de composition de gels restreint permet la cristallisation de la zéolithe EMC-2 (**EMT**) en présence des composés

AC6 et AC6-4. Les teneurs molaires en soude et en eau sont alors respectivement comprises entre 2,4 et 2,7 et entre 140 et 180. Au-delà de ces teneurs molaires, la phase **GIS** non désirée cristallise.

La zéolithe EMC-2 présentant le taux de cristallisation et la pureté les plus élevés a été retenue pour chaque composé organique introduit dans le milieu réactionnel. La **Figure 22** présente une superposition de leurs diagrammes de diffraction de rayons X respectifs. Le taux de cristallisation relatif des échantillons est défini comme le rapport de la somme des intensités des pics d'un matériau diffractés par les familles de plans (210), (204), (220) et (313) sur la somme des intensités de ces mêmes pics de diffraction appartenant à la zéolithe EMC-2 la mieux cristallisée obtenue à partir du composé C6 ( $x=2,4$  ;  $y=140$ ). Les taux de cristallisation relatifs des matériaux synthétisés en présence des composés AC6 ( $x=2,4$  ;  $y=180$ ) et AC6-4 ( $x=2,4$  ;  $y=140$ ) sont respectivement de 95% et de 50%. Ainsi, sous des conditions de synthèse strictement identiques, le composé AC6-4 implique un taux de cristallisation du matériau moitié moindre. Ceci peut s'expliquer par un encombrement stérique défavorable de ces composés au sein des hypocages de la structure **EMT**.

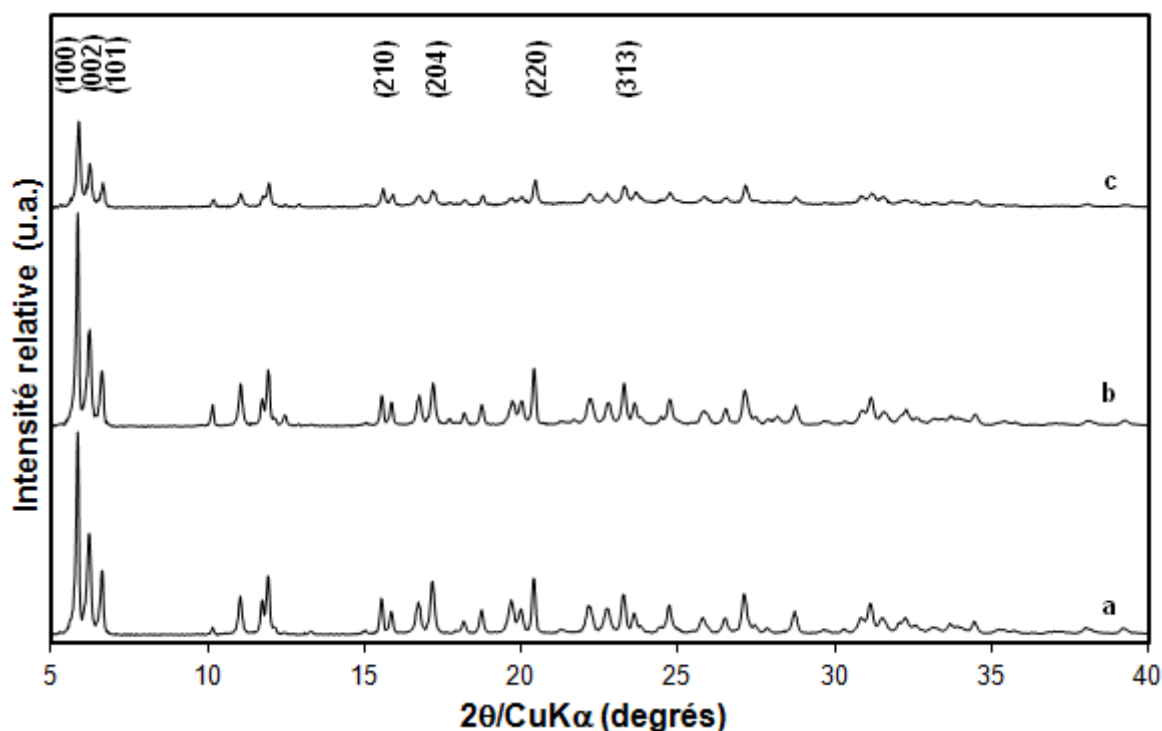


Fig.22: Diffractogrammes de rayons X de zéolithes de type structural **EMT** synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:z \text{ CO}$  en présence du composé C6 ( $x=2,4$  ;  $y=140$  ;  $z=1$ ) (a), AC6 ( $x=2,4$  ;  $y=180$  ;  $z=1$ ) (b) et AC6-4 ( $x=2,4$  ;  $y=140$  ;  $z=0,6$ ) (c). Les indices de Miller des principaux pics de diffraction sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

À la manière des zéolithes EMC-1 précédemment obtenues, ces échantillons ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique détaillée. Ils seront notés par la suite Z-C6, Z-AC6 et Z-AC6-4. La composition de leur milieu réactionnel ainsi que leur taux de cristallisation sont résumés dans le **Tableau 7**.

Tab.7: Taux de cristallisation des zéolithes de type structural **EMT** synthétisées après 15 jours à 110°C à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : x \text{ Na}_2\text{O} : y \text{ H}_2\text{O} : z \text{ CO}$

Zéolithe	x Na <sub>2</sub> O	y H <sub>2</sub> O	z CO	Taux de cristallisation (%)
<b>Z-C6</b>	2,4	140	1,0	100
<b>Z-AC6</b>	2,4	180	1,0	95
<b>Z-AC6-4</b>	2,4	140	0,6	50

## V.5.b Caractérisations complémentaires

### V.5.b.1 Distribution de taille des cristaux et morphologie

La technique de MEB a été utilisée afin d'explorer la morphologie et la distribution de la taille des cristaux obtenus en présence des différents composés organiques. Les images de MEB sont présentées sur la **Figure 23**. Pour chaque matériau, une morphologie de type plaquette hexagonale est observée. Cette morphologie est typique de la zéolithe EMC-2. Les arêtes des cristaux, nettes et régulières dans le cas des zéolithes Z-C6 et Z-AC6, apparaissent moins marquées dans le cas de Z-AC6-4. En outre, ces derniers semblent de dimensions différentes.

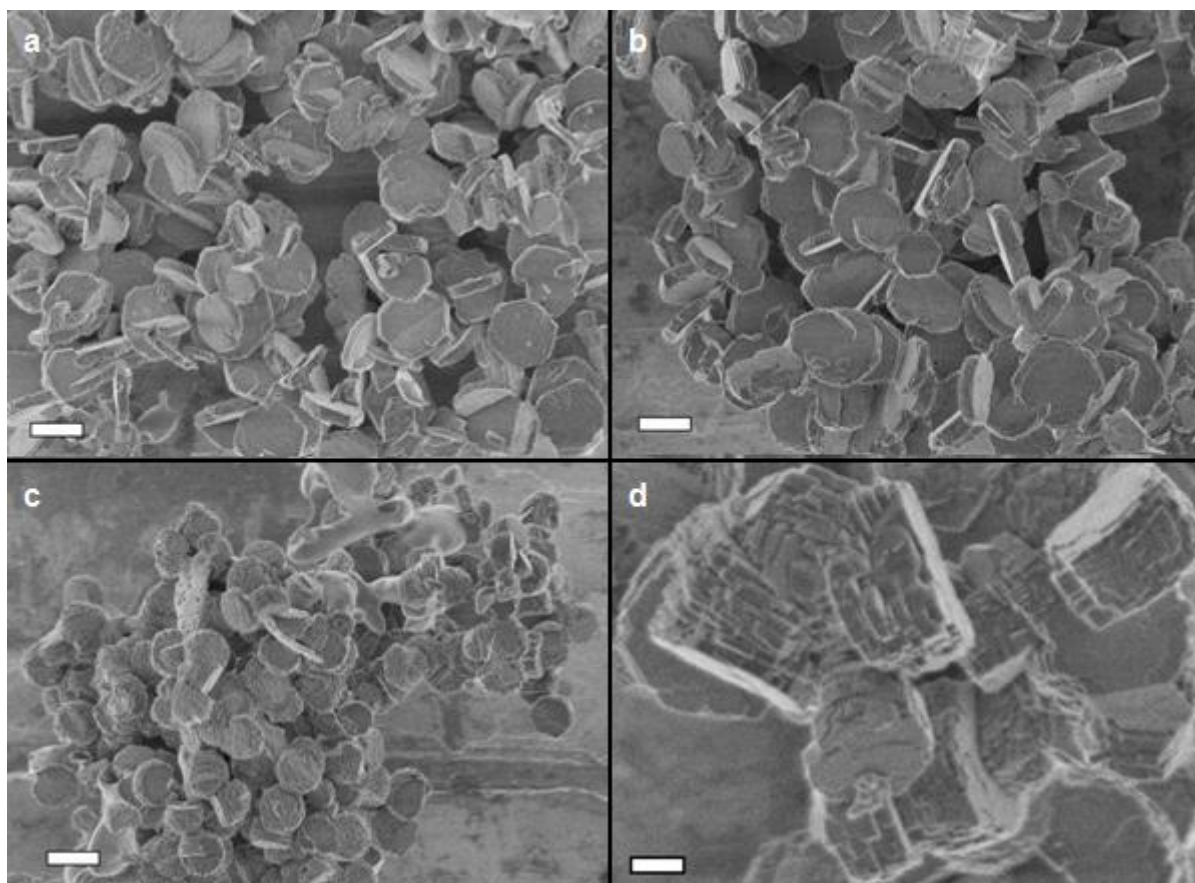


Fig.23: Clichés de MEB des zéolithes Z-C6 (a), Z-AC6 (b) et Z-AC6-4 (c-d) de type structural **EMT**. Les échelles représentent 2 µm (a-c) et 500 nm (d).

Une étude de l'étendue de la distribution des longueurs et des épaisseurs de ces cristaux plaquettaires a été réalisée sur une population de 100 cristaux par l'analyse d'images de MEB. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 8**.

Tab.8: Étendues de la distribution de la longueur et de l'épaisseur et tailles moyennes respectives d'une population de 100 cristaux de zéolithes de type structural **EMT** synthétisées en présence des différents composés organiques, évaluées par MEB

Zéolithe	Etendue de la distribution de la longueur des cristaux ( $\mu\text{m}$ )	Moyenne ( $\mu\text{m}$ )	Etendue de la distribution de l'épaisseur des cristaux ( $\mu\text{m}$ )	Moyenne ( $\mu\text{m}$ )
Z-C6	1,7-3,1	2,48	0,3-0,6	0,45
Z-AC6	1,7-3,4	2,60	0,4-0,9	0,62
Z-AC6-4	1,0-1,8	1,48	0,6-1,1	0,80

À la manière des composés C5 et AC5 précédemment utilisés, le composé AC6 entraîne à la fois une augmentation de la longueur et de l'épaisseur des cristaux obtenus comparativement au composé C6. Le composé AC6-4 semble impliquer, quant à lui, un mécanisme de croissance sensiblement différent. Ainsi, une réduction de 40% de la longueur des plaquettes, accompagnée d'une augmentation de 80% de leur épaisseur, est observée en sa présence. Une superposition de feuillets d'une épaisseur comprise entre 100 et 150 nm peut également être observée (**Fig 23.d**).

### V.5.b.2 Composition chimique

La stabilité du composé AC6-4 sous les conditions hydrothermales appliquées a été vérifiée par résonance magnétique nucléaire du proton en milieu liquide, après une dissolution au préalable de la zéolithe Z-AC6-4 dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. La **Figure 24** présente le spectre du composé AC6-4 après son occlusion dans la porosité de la zéolithe Z-AC6-4. Les intégrations des pics caractéristiques des protons situés en  $\alpha$  et en  $\beta$  des éléments azotés, de déplacements chimiques respectifs 2,42 et 1,35 ppm, sont similaires au composé initial. Ceci indique que l'intégrité de l'espaceur a été préservée.

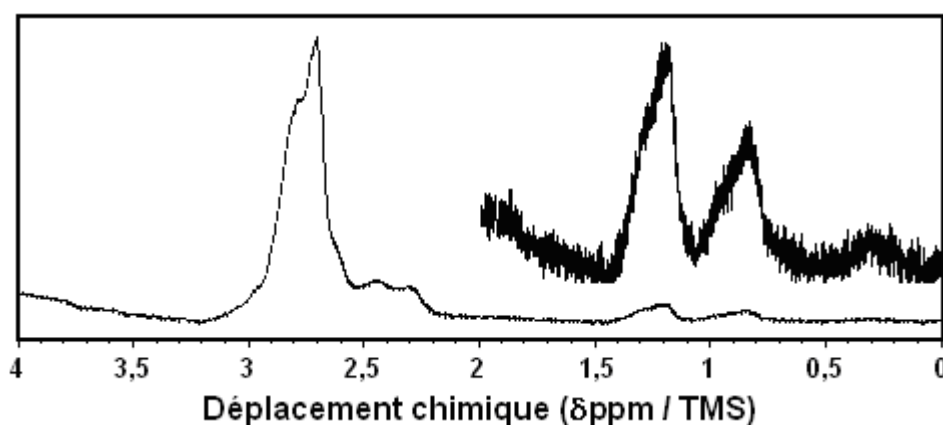


Fig.24: Spectre  $\text{RMN}_{(1)}^1\text{H}$  du composé AC6-4 après son occlusion dans la porosité de la zéolithe Z-AC6-4. Un agrandissement du spectre (b) entre 0 et 2  $\delta\text{ppm/TMS}$  est présenté

Tout comme pour les composés AC5-4 AC5-5, le bruit de fond du spectre ne permet pas la quantification précise des composés occlus au sein de la porosité de la zéolithe. Cependant, cette quantification a été réalisée par analyses thermogravimétriques pour les zéolithes Z-C6, Z-AC6 et Z-AC6-4. Les courbes ATG sont présentées sur la **Figure 25**. Une première perte de masse, située entre 50 et 200°C, correspond au départ de l'eau adsorbée au sein du matériau. Cette perte massique est comprise entre 9 et 11%. Il convient de noter que la teneur en eau de la zéolithe EMC-2 est inférieure à celle de la zéolithe EMC-1. Au-delà, la perte de masse observée correspond majoritairement à la décomposition thermique de la matière organique occluse dans la zéolithe, phénomène exothermique en ATD. Par analogie avec le composé C5, la décomposition thermique complète du composé C6 est obtenue en-deçà de 400°C. Cette décomposition soudaine est typique des éther-couronnes. Néanmoins, une décomposition plus lente est observée dans le cas des deux autres dérivés azotés, et une température de près de 650°C est nécessaire afin de parvenir à leur décomposition complète.

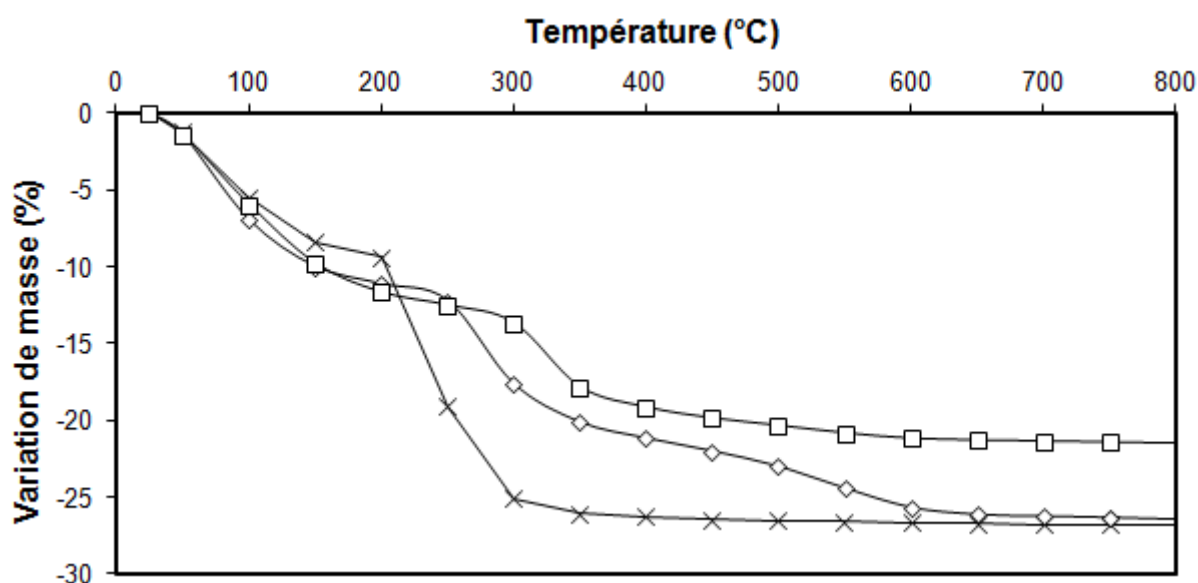


Fig.25: Courbes ATG des zéolithes non-calcinées Z-C6 (croix), Z-AC6 (losange) et Z-AC6-4 (carré) de type structural **EMT**

Les résultats sont reportés dans le **Tableau 9**. La pureté de la phase **EMT** peut être définie comme le rapport du nombre de composés par maille d'**EMT** déterminé expérimentalement sur le nombre théorique de composés organiques par maille d'**EMT**. Il est attendu de trouver 4 composés organiques par maille d'**EMT** parfaitement cristallisée (ou 2, dans le cas du composé AC6-4). Cependant, la faible stabilité thermique du composé C6 entraîne le début de sa décomposition avant que toute l'eau contenue dans le matériau ne soit désorbée. De ce fait, il n'est pas possible d'attribuer de manière précise une perte de masse relative à la matière organique. Pour les deux autres composés organiques, une excellente corrélation est observée entre la pureté de la phase **EMT** déterminée par cette technique (**Tab 9**) et le taux de cristallisation déterminé par DRX (**Tab 7**). Ces analyses confirment ainsi que la zéolithe Z-AC6-4 renferme un matériau cristallin structuré par le composé AC6-4 ainsi que de la matière amorphe, en des proportions similaires.

Tab.9: Comparaison des pertes de masse relevées en ATG et des pertes de masse théoriques et détermination de la pureté des zéolithes Z-C6, Z-AC6 et Z-AC6-4 de type structural **EMT**

Zéolithe	Z-C6	Z-AC6	Z-AC6-4
<b>Nombre théorique de composés organiques par maille d'EMT</b>	4	4	2
<b>Masse molaire des composés (g/mol)</b>	264	263	580
<b>Perte de masse théorique anhydre (%)<sup>(1)</sup></b>	14,5	14,5	15,7
<b>Perte de masse observée (%)<sup>(2)</sup></b>	(17,4)	14,1	8,9
<b>Nombre expérimental de composés organiques par maille d'EMT</b>	(4,8)	3,9	1,1
<b>Pureté de la phase EMT (%)</b>	100	98	55

<sup>(1)</sup> Les pertes de masse théoriques ont été déterminées à partir d'une maille de zéolithe EMC-2 de composition chimique  $[Na_{20}Al_{20}Si_{76}O_{192}]$  et de masse molaire  $M_{EMC-2} = 6223$  g/mol

<sup>(2)</sup> La décomposition thermique de la matière organique a lieu dans le domaine de température compris entre 200 et 700°C

Contrairement à la zéolithe Y (**FAU**), aucune loi empirique ne permet de relier directement les paramètres de maille d'une zéolithe de type structural (**EMT**) à son rapport Si/Al de charpente. Cependant, une bonne approximation peut être obtenue en définissant au préalable un paramètre de maille équivalent  $a_0$ . La détermination de ce paramètre théorique a été expliquée au cours du chapitre II.3.a.6. Ce paramètre permet alors d'évaluer le rapport molaire Si/Al de la phase **EMT** en suivant les relations linéaires de Breck et Flanigen et de Fichtner-Schmittler *et al.*

Le **Tableau 10** présente les rapports molaires Si/Al des différentes zéolithes, déterminés à partir des deux relations linéaires. La zéolithe Z-C6 a également été analysée par fluorescence X. Un rapport molaire Si/Al de 3,10 est obtenu, indiquant ainsi que la relation linéaire de Breck et Flanigen semble plus appropriée dans ce domaine de rapports Si/Al et pour le type structural **EMT**. Dans des conditions de synthèse strictement identiques, le composé AC6-4 permet d'obtenir un rapport Si/Al plus élevé. Néanmoins, ce rapport molaire Si/Al reste inclus dans l'intervalle des zéolithes EMC-2 obtenue en présence du composé C6, typiquement compris entre 3 et 5.<sup>32,33</sup>

Tab.10: Détermination des rapports molaires Si/Al des zéolithes Z-C6, Z-AC6 et Z-AC6-4 de type structural **EMT**

Zéolithe	a (=b) (Å)	c (Å)	$a_0$ (Å)	Si/Al Fichtner-Schmittler <i>et al.</i>	Si/Al Breck et Flanigen
<b>Z-C6</b>	17,38	28,47	24,61	3,6	3,0
<b>Z-AC6</b>	17,39	28,24	24,54	4,5	3,7
<b>Z-AC6-4</b>	17,34	28,32	24,53	4,8	4,0

### V.5.b.3 Caractéristiques texturales

Après calcination, ces mêmes matériaux sont analysés en physisorption d'azote. Les isothermes d'adsorption-désorption sont représentées, sur la **Figure 26**. Ces matériaux sont caractérisés par une isotherme d'adsorption de type I ainsi qu'une faible hystérèse H4. Il s'agit donc de matériaux majoritairement microporeux.

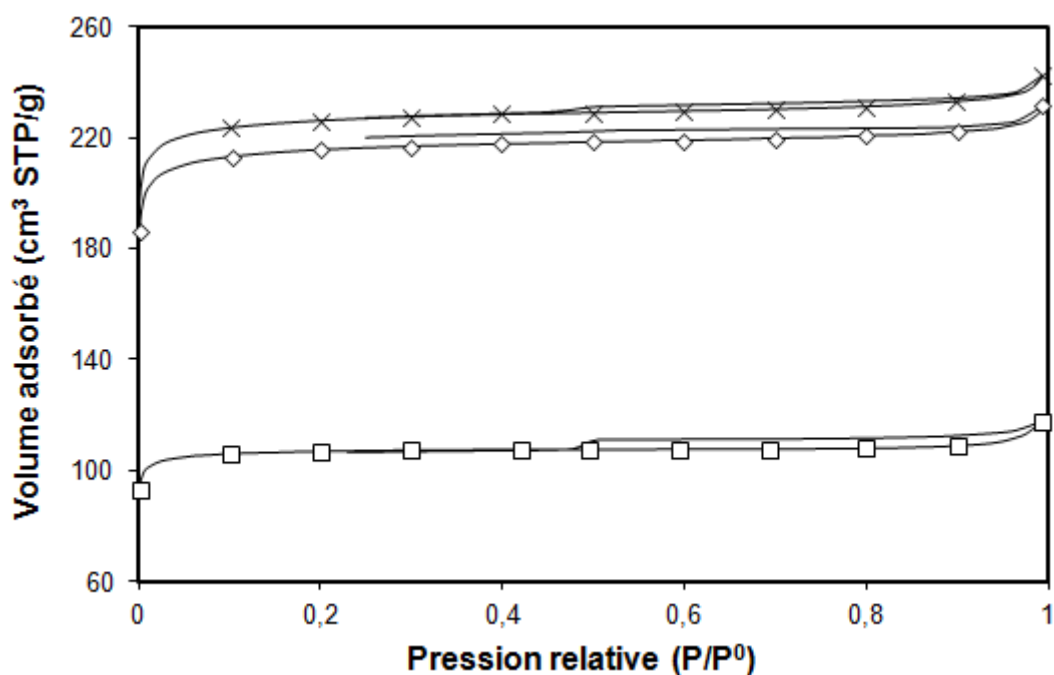


Fig.26: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des zéolithes calcinées Z-C6 (croix), Z-AC6 (losange) et Z-AC6-4 (carré) de type structural **EMT**

Le **Tableau 11** présente les caractéristiques texturales des matériaux, déterminées à partir de la branche d'adsorption. Des propriétés poreuses très similaires sont observées entre les zéolithes Z-C6 et Z-AC6, comparables aux données de la littérature.<sup>23,32</sup> Celles-ci sont, en revanche, nettement inférieures dans le cas de Z-AC6-4. La pureté de la phase **EMT** peut être évaluée approximativement par la simple comparaison de son volume microporeux à celui de la zéolithe Z-C6. Cette hypothèse n'est valable que dans le cas où seule la phase **EMT** démontre une microporosité au sein du matériau considéré. Ainsi, une pureté relative de près de 50% est déduite, corroborant les résultats obtenus en DRX et ATG.

Tab.11: Caractéristiques texturales des zéolithes calcinées Z-C6, Z-AC6 et Z-AC6-4 de type structural **EMT**

Zéolithe	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{ext}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{micro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)
<b>Z-C6</b>	822	51	0,33
<b>Z-AC6</b>	781	55	0,31
<b>Z-AC6-4</b>	433	17	0,16

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 et la surface externe sont déterminés par la méthode "t-plot"

L'ensemble de ces caractérisations confirme que les différentes zéolithes synthétisées sont des zéolithes EMC-2, de type structural **EMT**. Bien qu'il mène à une zéolithe dont le taux de cristallisation n'est que de 50% au bout de 15 jours, le composé AC6-4 défini par modélisation moléculaire peut être considéré comme un agent structurant spécifique de cette zéolithe.

## V.5 Conclusion

Par modélisation moléculaire, une simple approche basée sur l'encombrement stérique a permis de concevoir un nouveau composé de type di(1-aza-18-éther-couronne-6), les deux motifs AC6 étant reliés par un espaceur à 4 atomes de carbone, favorable à l'obtention d'une phase **EMT**. Ce composé, noté AC6-4, a permis d'obtenir une phase **EMT** unique dans un domaine de gel très restreint en suivant un plan de criblage expérimental dont les paramètres sont les teneurs en eau et en soude. Le taux de cristallisation de ce matériau après 15 jours est néanmoins deux fois inférieur à celui d'une zéolithe EMC-2 typiquement structurée par le composé C6. Il est avancé que le composé AC6-4 provoque un encombrement stérique ralentissant la cinétique de cristallisation de la zéolithe.

Les caractérisations complémentaires mettent en évidence que ces matériaux sont composés de cristaux de morphologie de type plaquette hexagonale, correspondant à une phase cristalline **EMT**. Le composé AC6-4 provoque une augmentation de l'épaisseur des plaquettes observées de 80%, ainsi qu'une réduction de 40% de leur longueur. Ce dernier est préservé de manière intacte au cours de la synthèse sous les conditions hydrothermales appliquées. Le rapport molaire Si/Al des différents matériaux est compris entre 3 et 5. Dans des conditions de synthèse identiques, la présence du composé AC6-4 induit un rapport Si/Al plus important par rapport au composé C6. Cependant, il reste inclus dans l'intervalle de valeurs classiquement observées pour la zéolithe EMC-2 obtenue en présence du composé C6. Les caractéristiques texturales observées correspondent à un mélange de zéolithe EMC-2 et de matière amorphe dans des proportions similaires.

## V.6 Synthèse en présence de composés bifonctionnels

Les deux parties expérimentales précédentes ont permis de mettre en avant qu'il était possible d'obtenir des phases **FAU** et **EMT** pures à partir de composés de type di(aza-éther-couronnes) en fonction de la composition de gel de départ utilisée. Conformément aux résultats de modélisation moléculaire, cette dernière partie expérimentale s'est attachée à utiliser divers composés bifonctionnels, représentés sur la **Figure 27**, dans le but de procéder au contrôle simultané de la structure et de la taille des cristaux formés. Les deux aza-éther-couronnes, AC5 et AC6, ainsi que le composé de type di(aza-éther-couronne) AC5-4 ont été choisis afin de constituer la fonction structurante de ces composés bifonctionnels. La fonction inhibitrice de croissance est assurée par la présence d'une chaîne alkyle hydrophobe à 22 atomes de carbone. Sa balance hydrophile/hydrophobe semble favorable à un mécanisme de formation passant par la micellisation initiale des composés bifonctionnels.



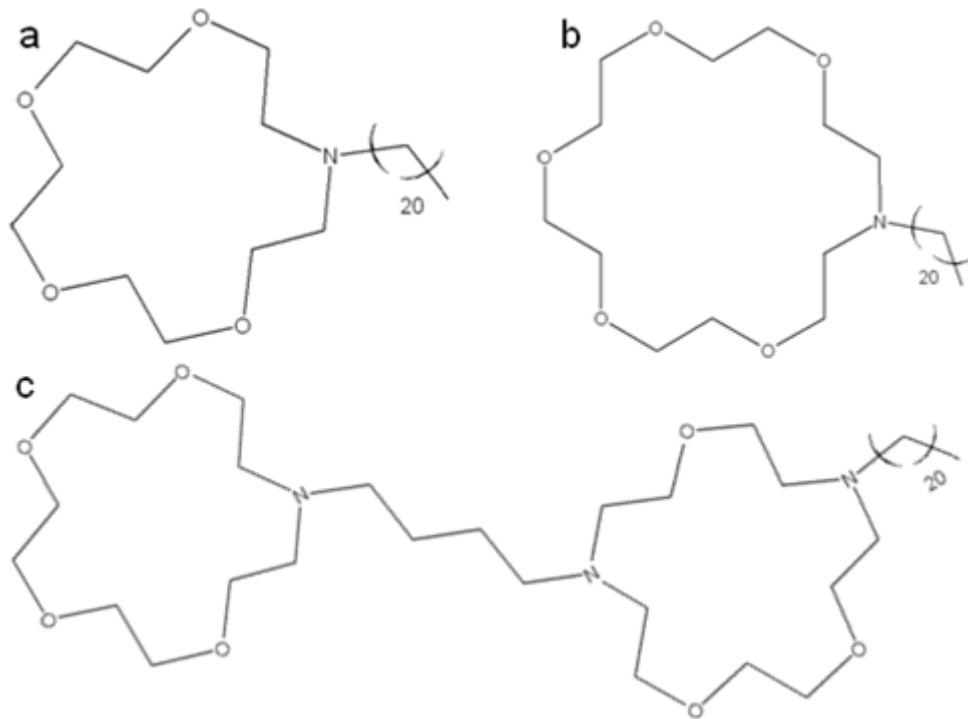


Fig.27: Représentation schématique des composés  $C_{22}$ -AC5 (a),  $C_{22}$ -AC6 (b) et  $C_{22}$ -AC'5-4 (c)

### V.6.a Étude du composé bifonctionnel $C_{22}$ -AC5

Le composé bifonctionnel  $C_{22}$ -AC5 a été ajouté à la composition de gel de départ de la zéolithe Z-AC5 ( $x=2,4$  ;  $y=140$ ), ainsi qu'aux extrêmes du plan de criblage. Les diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées sont présentés sur la **Figure 28**.

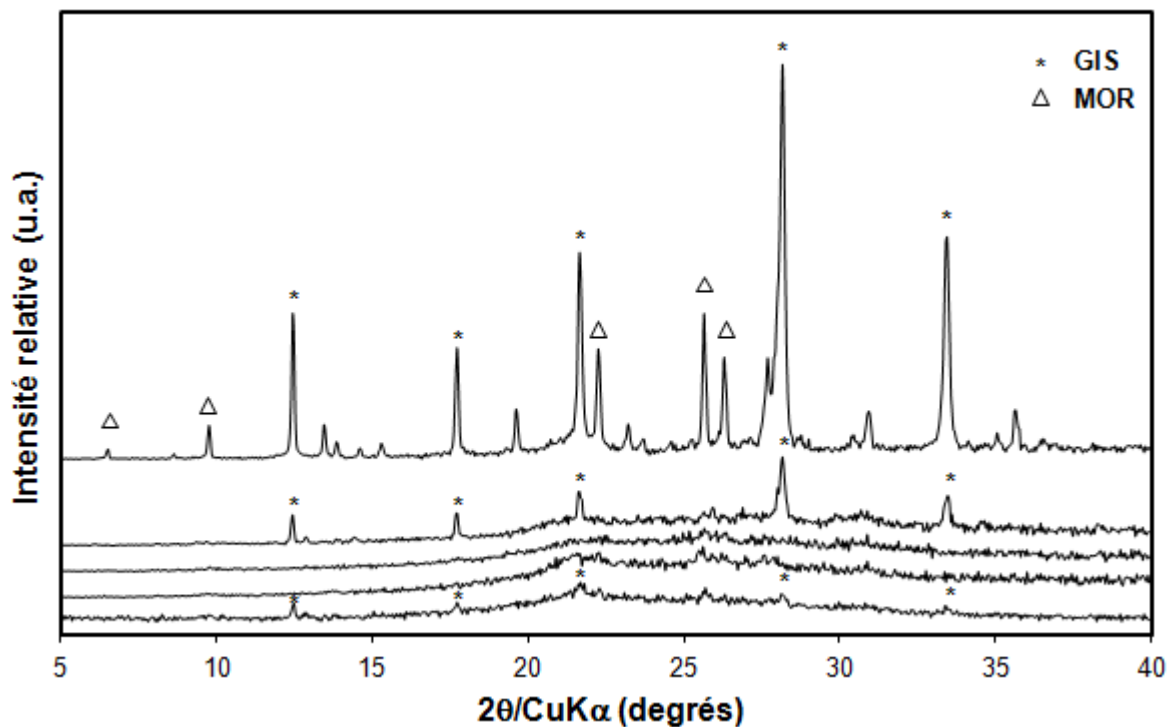


Fig.28: Diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : x \text{ Na}_2\text{O} : y \text{ H}_2\text{O} : 0,8 \text{ C}_{22}\text{-AC5}$  pour  $x=2,1$  ;  $y=100$  (a),  $x=2,1$  ;  $y=180$  (b),  $x=2,4$  ;  $y=140$  (c),  $x=2,7$  ;  $y=100$  (d) et  $x=2,7$  ;  $y=180$  (e). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Contrairement au composé AC5 seul, le composé bifonctionnel correspondant ne mène pas à l'obtention d'une phase cristalline **FAU** dans le domaine de compositions de gels considéré. La formation de la phase **GIS** est attribuée aux conditions de synthèse utilisées avec l'outil EHD, parallèlement aux observations menées en présence des autres composés organiques. Une phase **MOR** cristallise également aux plus hautes teneurs en soude et en eau ( $x=2,7$  ;  $y=180$ ) (**Fig 28.e**). Sa formation nécessite normalement d'atteindre des températures supérieures à  $150^{\circ}\text{C}$  dans ces compositions de gels de départ.<sup>32-33</sup> Ainsi, un effet structurant du composé  $\text{C}_{22}\text{-AC5}$  est envisagé. Sa présence au sein du matériau formé pourrait confirmer cet effet.

La charpente inorganique du matériau ( $x=2,7$  ;  $y=180$ ) est dissoute dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. Le spectre  $\text{RMN}_{(1)}^1\text{H}$  est présenté sur la **Figure 29**. Le composé  $\text{C}_{22}\text{-AC5}$  est caractérisé principalement par deux singulets apparaissant à 1,21 et 2,72 ppm, correspondants respectivement aux protons de la chaîne à 22 atomes de carbone et aux protons de l'éther-couronne. Ici, deux larges pics apparaissent à 0,88 et 3,35 ppm. Ces pics, bien que non attribués, ne correspondent ni au composé  $\text{C}_{22}\text{-AC5}$  ni au produit de dégradation envisagé, composé du 1-aza-15-éther-couronne-5 (AC5) et du docosanal ( $\text{C}_{22}=\text{O}$ ). Ainsi, le composé  $\text{C}_{22}\text{-AC5}$  ne semble pas diriger la formation de la phase **MOR**.

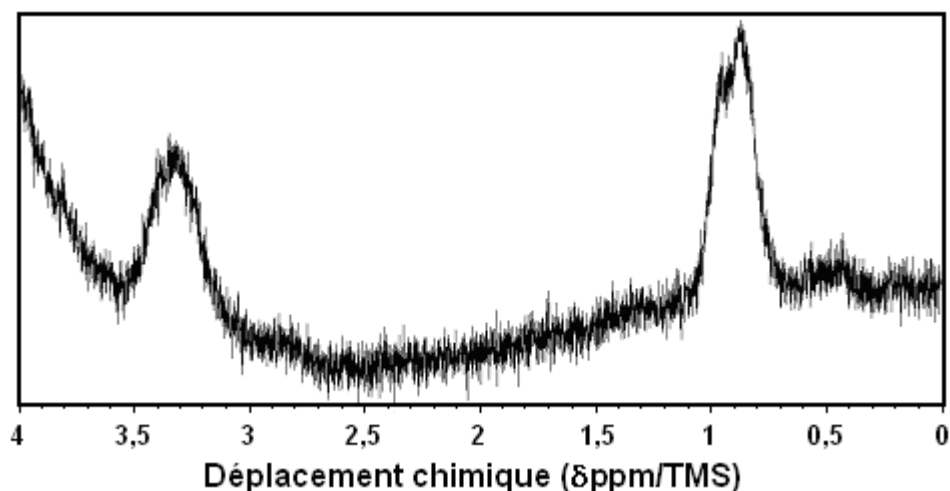


Fig.29: Spectre  $\text{RMN}_{(1)}^1\text{H}$  du matériau dissous synthétisé à partir d'un gel de composition molaire 10  $\text{SiO}_2$ :1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :2,7  $\text{Na}_2\text{O}$  :180  $\text{H}_2\text{O}$ :0,8  $\text{C}_{22}\text{-AC5}$  après 15 jours à  $110^{\circ}\text{C}$

### V.6.b Étude du composé bifonctionnel $\text{C}_{22}\text{-AC6}$

Le composé bifonctionnel dont la fonction structurante est dérivée du composé AC6, noté  $\text{C}_{22}\text{-AC6}$ , a également été évalué dans un domaine de composition de gels favorables à la cristallisation de la phase **EMT**. Les diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées sont présentés sur la **Figure 30**. Dans le domaine de compositions de gels considéré, le composé bifonctionnel  $\text{C}_{22}\text{-AC6}$  ne favorise pas la cristallisation d'une phase **EMT** ou **FAU**. Par contre, en plus de la phase cristalline **GIS**, il est possible d'observer la formation d'une phase **CHA** aux rapports molaires  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  inférieurs à 60. Tout comme la phase **MOR**

précédemment obtenue, la formation de cette phase est peu courante dans ces conditions de synthèse.

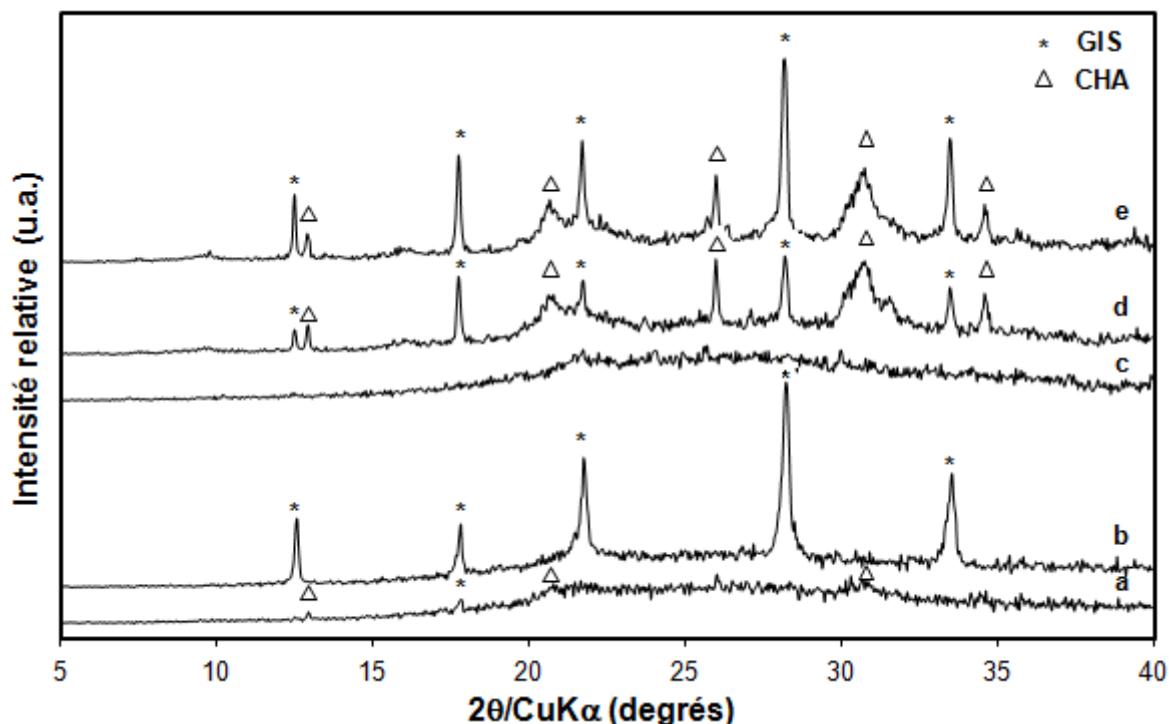


Fig.30: Diffractogrammes de rayons X des zéolithes synthétisées à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:x \text{ Na}_2\text{O}:y \text{ H}_2\text{O}:0,8 \text{ C}_{22}\text{-AC6}$  pour  $x = 2,1$  ;  $y = 100$  (a),  $x = 2,1$  ;  $y = 140$  (b),  $x = 2,1$  ;  $y = 180$  (c),  $x = 2,4$  ;  $y = 140$  (d) et  $x = 2,4$  ;  $y = 180$  (e). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

La charpente inorganique du matériau obtenu à des teneurs molaires en eau et en soude respectivement égales à 140 et 2,4 est dissoute dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique, afin de déterminer si cette phase cristalline est le résultat d'un effet structurant du composé bifonctionnel C<sub>22</sub>-AC6. Le spectre RMN<sub>(1)</sub><sup>1</sup>H est présenté sur la **Figure 31**.

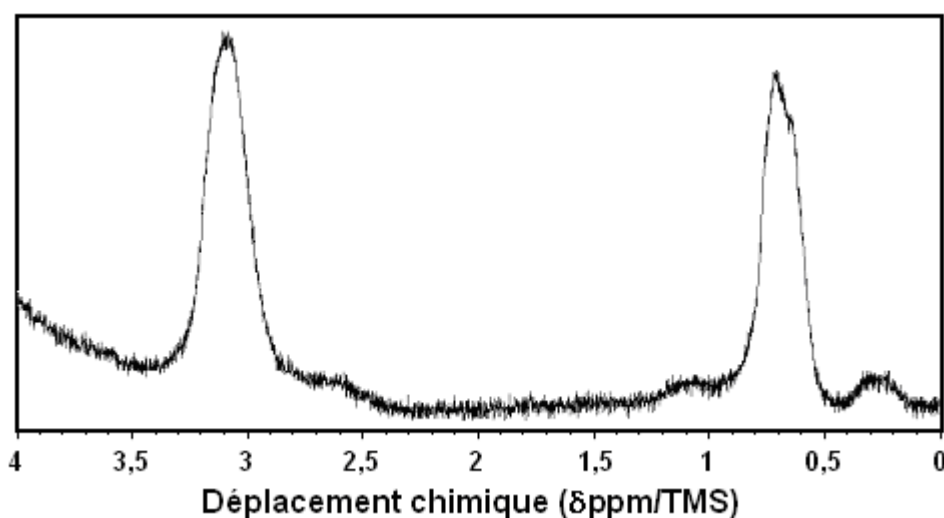


Fig.31: Spectre RMN<sub>(1)</sub><sup>1</sup>H matériau dissous synthétisé à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:2,4 \text{ Na}_2\text{O}:140 \text{ H}_2\text{O}:0,8 \text{ C}_{22}\text{-AC5}$  après 15 jours à  $110^\circ\text{C}$

Tout comme le composé C<sub>22</sub>-AC5, le composé C<sub>22</sub>-AC6 est caractérisé principalement par deux singulets apparaissant à 1,21 et 2,72 ppm, correspondant respectivement aux protons de la chaîne à 22 atomes de carbone et aux protons de l'éther couronne. Cependant, deux larges pics sont observés à 0,72 et 3,07 ppm. Ces massifs, comparables à ceux obtenus dans le cas du composé C<sub>22</sub>-AC5, ne semblent pas correspondre au composé C<sub>22</sub>-AC6 ni au produit de dégradation composé du 1-aza-18-éther-couronne-6 (AC6) et du docosanal (C<sub>22</sub>=O). Ainsi, le composé C<sub>22</sub>-AC6 ne semble pas diriger la formation de la phase **CHA**.

### V.6.c Étude du composé bifonctionnel C<sub>22</sub>-AC'5-4

L'utilisation de composés bifonctionnels mono(éther-couronne), notés C<sub>22</sub>-AC5 et C<sub>22</sub>-AC6, n'a pas permis de favoriser la cristallisation des phases **FAU** ou **EMT**. Au cours du chapitre précédent, il a été montré que des composés bifonctionnels incluant un (C<sub>22</sub>-N(C<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) et C<sub>22</sub>-N(C<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>) et deux (C<sub>22</sub>-N(C<sub>1</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>N(C<sub>1</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>) motifs structurants dirigeaient la formation d'un matériau final très similaire, à savoir des nanofeuillets de zéolithe ZSM-5. Cependant, les mécanismes réactionnels mis en jeu étaient différents : ainsi, une phase cristalline lamellaire intermédiaire, de la magadiite, était formée en présence des composés bifonctionnels monoazotés, alors que les composés bifonctionnels diazotés favorisaient la formation d'une phase amorphe de structure hexagonale. Par analogie, nous avons supposé qu'une fonction structurante comportant deux motifs aza-éther-couronne serait susceptible de favoriser la cristallisation d'une phase cristalline **FAU** pure.

Des trois composés de type AC<sub>n</sub>-m conçus par modélisation moléculaire, seul le composé AC5-4 a permis d'obtenir une zéolithe EMC-1 (**FAU**) parfaitement cristallisée. Ainsi, le composé bifonctionnel choisi, noté C<sub>22</sub>-AC'5-4, incluant une fonction structurante assez proche du composé AC5-4 (comportant 3 éléments azote au lieu de 2) ainsi qu'une chaîne alkyle à 22 atomes de carbone, a été synthétisé. Cependant, le très faible rendement obtenu après les 6 étapes de synthèse organique du composé C<sub>22</sub>-AC'5-4 nous a contraints à ne pouvoir réaliser qu'une synthèse avec l'outil EHD. Cette synthèse est réalisée à partir de la composition de gel de départ ayant permis d'obtenir une phase cristalline **FAU** pure à partir du composé AC5-4 (x=2,4 ; y=140). Un prélèvement est réalisé toutes les deux semaines, et analysé par diffraction de rayons X. La **Figure 32** présente l'évolution des diffractogrammes du matériau au cours du temps pour cette synthèse.

Après un mois sous conditions hydrothermales, le produit obtenu est un matériau amorphe. Après un mois et demi, un large pic non-attribué apparaît à un angle de diffraction  $2\theta = 21^\circ$ . Aux angles inférieurs, un faible massif émerge à  $2\theta = 5,8^\circ$ . Ce deuxième massif peut correspondre au pic de plus forte intensité de la zéolithe EMC-1 (**FAU**), diffracté par la famille de plans (111). Cependant, aucune évolution du diffractogramme n'est constatée au-delà d'un mois et demi, et cela même après l'augmentation de la température de synthèse jusqu'à 120°C.

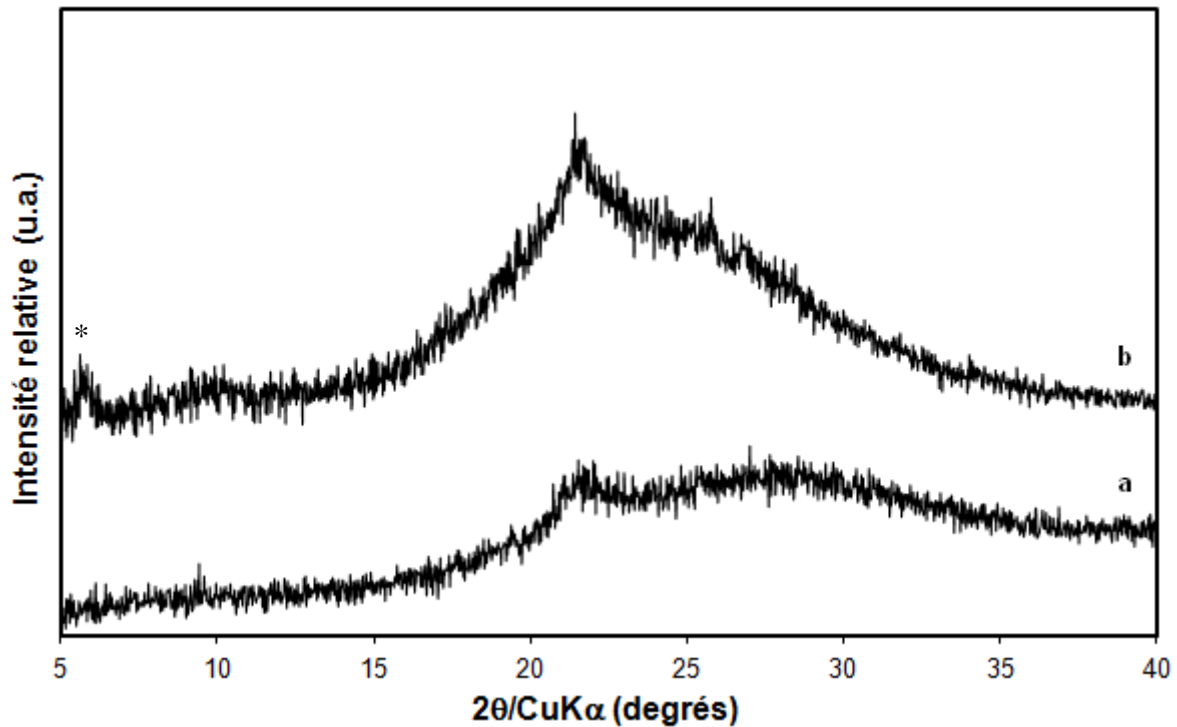


Fig.32: Diffractogrammes de rayons X du matériau synthétisé à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:2,4 \text{ Na}_2\text{O}:140 \text{ H}_2\text{O}:0,6 \text{ C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$  après un mois (a) et après un mois et demi (b) à  $110^\circ\text{C}$ . Le massif émergeant à  $2\theta=5,8^\circ$  et attribué à la formation d'une zéolithe de type structural FAU est indiqué par un astérisque

Malgré l'absence de phase cristalline, l'échantillon obtenu après un mois et demi de synthèse hydrothermale a été analysé par microscopie électronique en transmission. Cette technique permet de détecter précisément les phases cristallines au sein d'un échantillon. Deux clichés sont présentés sur la **Figure 33**.

Conformément à la DRX, le matériau observé ne présente qu'une phase amorphe. Cependant, cette phase amorphe inclut une mésoporosité répartie de manière relativement homogène, et d'une taille de pores comprise entre 20 et 50 nm (**Fig 33.a**). Des traces d'éléments carbone, révélées par EDX, sont présentes au niveau des mésopores. Ainsi, il semblerait qu'au cours de la synthèse hydrothermale le composé bifonctionnel  $\text{C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$  forme des micelles autour desquelles se dépose la matière amorphe. Il n'y a pas de matière cristallisée formée à l'interface entre ces mésopores et la matière amorphe. Il convient également de noter que l'échantillon analysé comporte de nombreux nanofeuillets d'une épaisseur inférieure à 1 nm (**Fig 33.b**). Leur composition est à ce jour inconnue.

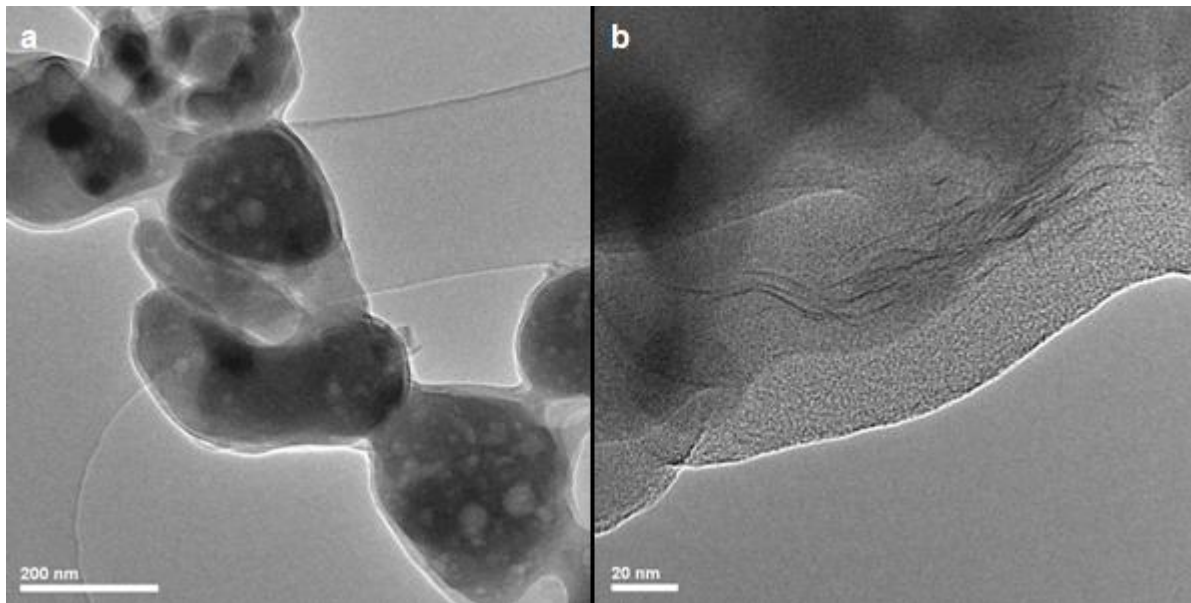


Fig.33: Images de MET du matériau synthétisé à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:2,4 \text{ Na}_2\text{O}:140 \text{ H}_2\text{O}:0,6 \text{ C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$  après un mois et demi à  $110^\circ\text{C}$

La charpente inorganique du matériau obtenu après 1 mois et demi a été dissoute dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique, afin de vérifier l'intégrité du composé bifonctionnel  $\text{C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$  sous les conditions hydrothermales appliquées. Le spectre  $\text{RMN}_{(1)}^1\text{H}$  obtenu est comparé à celui au composé initial, sur la **Figure 34**.

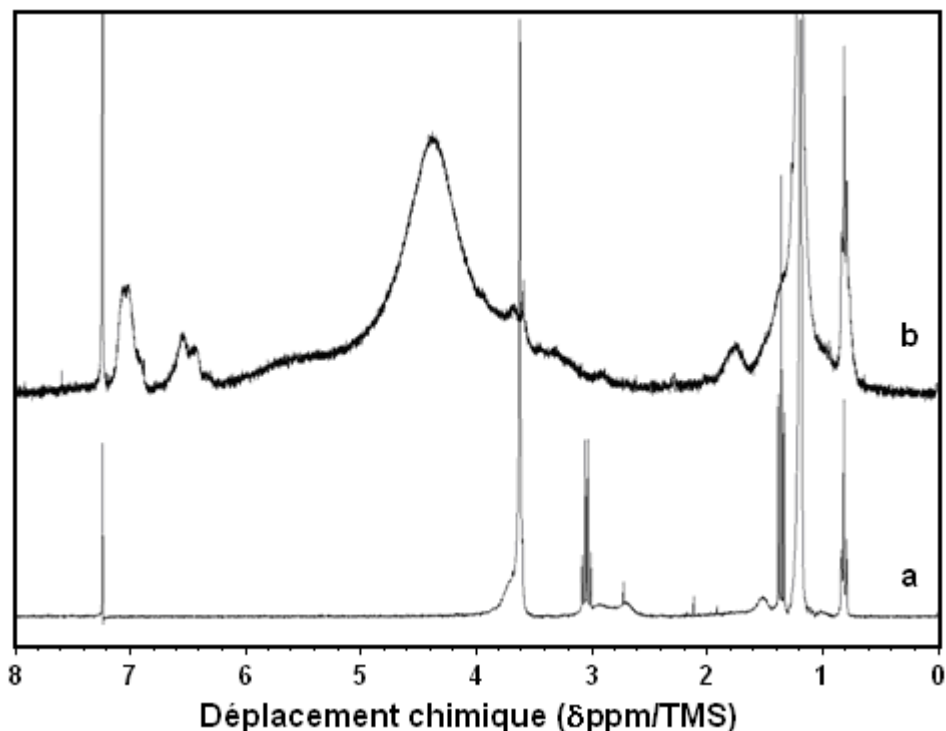


Fig.34: Spectres  $\text{RMN}_{(1)}^1\text{H}$  du composé  $\text{C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$  tel qu'initialement ajouté au milieu réactionnel (a) et après son occlusion dans le matériau synthétisé à partir d'un gel de composition molaire  $10 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:2,4 \text{ Na}_2\text{O}:140 \text{ H}_2\text{O}:0,6 \text{ C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$  après un mois et demi à  $110^\circ\text{C}$  (b)

Les deux spectres sont superposables. À 4,4 ppm, un pic intense attribué à la présence d'eau empêche l'analyse qualitative des protons des éther-couronnes. Cependant, un singulet émerge de ce massif à 3,7 ppm, attribué à la présence de ces protons. À 0,88 ppm, le triplet correspond au groupement  $-CH_3$  situé à l'extrémité de la chaîne alkyle à 22 atomes de carbone. Les autres protons de cette chaîne constituent le singulet intense visible à 1,25 ppm. À 1,82 ppm, le singulet représente les protons en  $\beta$  des éléments azote, appartenant à l'espaceur. Après intégration, le rapport du nombre de protons de la chaîne alkyle sur le nombre de protons en  $\beta$  des éléments azote est égal à 9,8, soit approximativement égal à celui du composé C<sub>22</sub>-AC5-4 initial (10,7). Ainsi, plus de 90% molaire du composé C<sub>22</sub>-AC5-4 initial est préservé au cours de la synthèse sous les conditions hydrothermales appliquées, et ce même après un mois et demi. Il convient de noter qu'à des déplacements chimiques supérieurs à 6 ppm, plusieurs pics apparaissent. Ils sont attribués à la présence d'impuretés issues du milieu réactionnel.

Cette première synthèse en présence du composé bifonctionnel C<sub>22</sub>-AC'5-4 n'a pas permis de favoriser la formation d'une phase cristalline **FAU**. Cependant, la détection de nanofeuillets associée à un pic de diffraction observé en DRX et pouvant concorder avec le pic de diffraction principal de la zéolithe EMC-1 sont des résultats encourageants. Ainsi, une deuxième synthèse pourrait être envisagée, à une composition de gel plus riche en soude. En augmentant la quantité d'agent minéralisateur, la volonté est d'accélérer la cinétique de cristallisation conformément aux observations faites dans le cas des composés C5 et AC5.

## V.6 Conclusion

Les composés bifonctionnels étudiés sont constitués d'un ou deux motifs aza-éther-couronnes favorisant la formation d'une phase cristalline **FAU** ou **EMT**, auxquels est greffée une chaîne alkyle à 22 atomes de carbone afin d'inhiber la croissance de ces zéolithes. Dans le cas des composés bifonctionnels mono(aza-éther-couronne), notés C<sub>22</sub>-AC5 et C<sub>22</sub>-AC6, aucune phase cristalline **FAU** ni **EMT** n'est détectée. Cependant, ces composés semblent favoriser la formation des phases **MOR** et **CHA**, respectivement. La présence des composés au sein de ces matériaux a été évaluée par RMN<sub>(1)</sub><sup>1</sup>H. Les spectres obtenus ne correspondent ni aux composés d'origine, ni aux produits de dégradation communément admis (l'aza-éther-couronne précurseur et un hydroxyde de docosane). Ainsi, ces composés ne sont pas occlus au sein des matériaux. La cinétique de dégradation des composés C<sub>22</sub>-AC5 et C<sub>22</sub>-AC6, comprenant un suivi par RMN<sub>(1)</sub><sup>1</sup>H des eaux-mères, pourrait faire l'objet d'une étude ultérieure.

Le composé bifonctionnel di(aza-éther-couronne), noté C<sub>22</sub>-AC'5-4, résulte en un matériau majoritairement amorphe, et ce même après un mois et demi à 110°C sous les conditions hydrothermales appliquées. Un pic de faible intensité, observé en DRX à un angle de diffraction  $2\theta = 5,8^\circ$ , pourrait correspondre au début de la cristallisation d'une phase **FAU**. Cependant, il n'est pas possible de l'affirmer avec assurance en se basant uniquement sur un

pic de diffraction, et aucune évolution n'est constatée au-delà d'un mois et demi. L'intégrité du composé, caractérisée par  $\text{RMN}_{(1)}^1\text{H}$ , est préservée sous les conditions hydrothermales appliquées et ce, même après un mois et demi. La formation de mésopores d'une taille comprise entre 20 et 50 nm au sein du matériau amorphe est observée par MET. Cette formation peut être attribuée à la micellisation du composé  $\text{C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$ . Aucune phase cristalline n'est observée à l'interface entre les mésopores et la matière amorphe. Cependant, des nanofeuillets d'une épaisseur inférieure à 1 nm sont visibles. Une synthèse complémentaire pourrait être envisagée, à une teneur en soude supérieure afin de favoriser la transformation de l'hydrogel amorphe en une phase cristalline.

Afin de parachever cette étude, il conviendra à l'avenir d'explorer l'utilisation de composés bifonctionnels analogues aux  $\text{C}_p\text{-ACn-m}$  précédemment décrits, en réduisant la longueur de la chaîne alkyle à 12 atomes de carbone uniquement. La balance hydrophile/hydrophobe de ces composés, notés  $\text{C}_{12}\text{-ACn-m}$ , semble plus favorable à l'homogénéisation du composé au sein de l'hydrogel, comme il a été montré lors de la détermination des descripteurs LogP respectifs. Ainsi, la micellisation observée dans le cas du composé  $\text{C}_{22}\text{-AC}'5\text{-4}$  devrait être limitée dans ces conditions de synthèse, favorisant l'interaction entre les fonctions structurantes des composés et le milieu réactionnel, et donc la formation d'une phase cristalline.

## V. Conclusion du chapitre

La zéolithe USY, de rapport molaire Si/Al supérieur à 4, est largement utilisée en catalyse pour sa haute stabilité thermique et hydrothermique ainsi que pour son acidité de Brønsted exaltée. Généralement, elle est obtenue après désalumination d'une zéolithe synthétisée au préalable. Mais cette méthode de synthèse en plusieurs étapes est complexe à mettre en pratique et consomme à la fois du temps et des ressources. De plus, elle ne permet pas de découpler facilement le rapport Si/Al et la mésoporosité générée. Ainsi, le développement de nouvelles méthodes de préparation de zéolithes Y en une seule étape, permettant de contrôler le rapport Si/Al ainsi que la mésoporosité intercrystallite, reste un enjeu important.

Les zéolithes EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**) sont obtenues en présence d'agents structurants spécifiques, des éther-couronnes, et en milieu sodique. Leur rapport Si/Al, compris entre 3 et 5, peut être ajusté en fonction des conditions de synthèse appliquées. Cependant, leurs propriétés catalytiques spécifiques ne permettent pas de pallier au surcoût engendré par l'utilisation des éther-couronnes. La découverte de nouvelles conditions de synthèse ou de nouveaux agents structurants, menant à des propriétés physico-chimiques ou texturales nouvelles, pourrait néanmoins permettre à ces zéolithes de s'inscrire dans le cadre d'applications à haute valeur ajoutée. À l'heure actuelle, seul le 18-éther-couronne-6 permet de favoriser la formation d'une zéolithe EMC-2 pure et parfaitement cristallisée, bien que différents composés organiques permettent d'obtenir une phase cristalline **EMT** en mélange.



Au cours de cette étude, l'approche stérique développée au cours du chapitre IV a été utilisée dans le but de concevoir divers composés favorables à la germination de zéolithes de type structural **FAU** et **EMT**. Ces composés consistent en deux motifs aza-éther-couronne, reliés par un espaceur de type alkyle. Une adéquation optimale aux structures est obtenue lorsque 4 atomes de carbone composent cet espaceur alkyle. Ainsi, deux composés de type di(aza-éther-couronnes) incluant un espaceur à 4 atomes de carbone, notés AC5-4 et AC6-4, ainsi qu'un second composé dérivé du 1-aza-éther-couronne-5, incluant un espaceur à 5 atomes de carbone et noté AC5-5 ont été synthétisés.

Ces composés ont été évalués dans le cadre d'un plan de criblage dont les paramètres sont les teneurs en soude et en eau du gel de départ, afin de favoriser la cristallisation des phases **FAU** et **EMT**. Un outil d'expérimentation à haut-débit composé d'un robot de préparation de gels et d'une unité multiautoclaves chauffés et agités (100 réacteurs de 5 mL) a été utilisé, afin de diviser les quantités de composés organiques utilisées ainsi que de multiplier le nombre de synthèses effectuées en parallèle et sous des conditions de synthèse similaires. Dans un domaine de compositions de gels restreint, les différents composés de type di(aza-éther-couronne) favorisent la cristallisation exclusive des phases cristallines souhaitées. Les composés AC5-4 et AC5-5 résultent en une inhibition de la taille des cristaux octaédriques respectivement égale à 10% et 30%. En prenant en compte le taux de cristallisation relatif, leurs caractéristiques texturales ainsi que leur composition chimique sont similaires à une zéolithe EMC-1 typique. Ainsi, les deux composés de type di(1-aza-5-éther-couronne-15) sont des agents structurants de cette zéolithe. L'utilisation du composé AC6-4 entraîne quant à lui une inhibition de la longueur des cristaux de morphologie plaquette hexagonale, de 40%, ainsi qu'une augmentation de leur épaisseur, de 80%. Une alternance de feuillettes d'une épaisseur comprise entre 100 et 150 nm est visible. Le taux de cristallisation relatif observé est de 50%, mais les caractéristiques texturales et la composition chimique sont comparables à celles d'une zéolithe EMC-2.

Divers composés bifonctionnels ont été réalisés et appliqués selon le même plan de criblage, à des compositions de gels de départ jugées favorables. Ces composés comportent une chaîne alkyle hydrophobe à 22 atomes de carbone, permettant l'inhibition de la croissance des cristaux parallèlement aux observations réalisées au cours du chapitre IV, ainsi qu'une fonction structurante de type mono- ou di(aza-éther-couronne). Dans le cas de la fonction structurante de type di(aza-éther-couronne), le composé AC5-4 a été sélectionné, ayant permis d'obtenir la zéolithe la mieux cristallisée parmi les trois composés évalués. Dans les compositions de gels explorées, ces composés bifonctionnels ne favorisent pas la cristallisation des phases **FAU** ou **EMT**. Néanmoins, en présence du C<sub>22</sub>-AC5 et du C<sub>22</sub>-AC6, des phases **MOR** et **CHA** sont observées, respectivement. Typiquement, leur formation n'est pas constatée dans ces conditions de synthèse : ainsi, il est avancé que ces composés ont un effet structurant indirect, n'étant pas occlus au sein de la porosité des zéolithes formées.

Le composé bifonctionnel C<sub>22</sub>-AC'5-4 inhibe toute cristallisation de phase, et ce même après plus d'un mois et demi à une température atteignant les 120°C. Néanmoins, un pic de diffraction à la fois large et peu intense est observé à un angle de détection  $2\theta = 5,8^\circ$ . Ce dernier peut être attribué à la présence de cristallites de type structural **FAU**. Ces cristallites ne sont pas observés par microscopie électronique en transmission : à la place, un matériau contenant des nanofeuillets d'une épaisseur inférieure à 1 nm, ainsi que des mésopores d'une taille comprise entre 20 et 50 nm est observé. Cette mésoporosité semble être générée par la micellisation du composé C<sub>22</sub>-AC'5-4. Il est avancé que la réduction de la longueur de la chaîne alkyle réduirait son hydrophobie, inhibant significativement la micellisation du composé, et pourrait ainsi favoriser son interaction avec le milieu réactionnel et accentuer la formation des nanofeuillets zéolithiques.