



Université Claude Bernard



# DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : 18 septembre 2019

Nom de famille et prénom de l'auteur : **MORGADO PRATES Ana Rita**

Titre de la thèse : « *Encapsulation de nanoparticules en cristaux creux de zéolithe Beta* ».



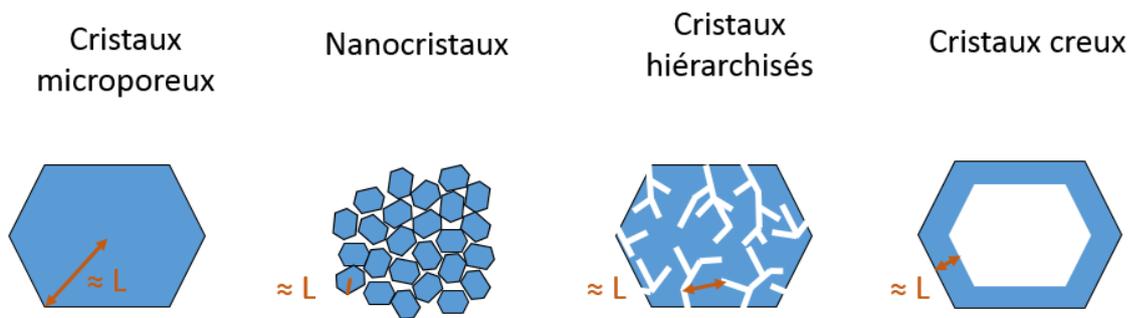
## Résumé

### 1. Introduction

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés dont la structure, formée de tétraèdres  $TO_4$  ( $T = Si$  ou  $Al$ ) joints par un sommet oxygène, contient des cavités et/ou canaux de taille moléculaire comprise généralement entre 0,4 et 1nm. Les nombreuses manières d'agencer ces tétraèdres dans l'espace génèrent tout un ensemble de structures avec des canaux de taille et de forme différentes. Chaque atome d'aluminium en coordination tétraédrique confère une charge négative au réseau, qui est compensée par un cation, généralement un cation alcalin ou alcalinoterreux. Ces cations, localisés dans la porosité de la zéolithe, sont facilement échangeables en milieu aqueux ; la capacité d'échange dépend alors directement de la composition du réseau, en particulier de son rapport  $Si/Al$ . Lorsque ce cation est un proton, la zéolithe possède alors des propriétés acides et peut être utilisée comme catalyseur dans de nombreuses réactions chimiques. Cette propriété, associée à une très forte surface spécifique et une bonne stabilité thermique fait que les zéolithes sont fortement utilisées en pétrochimie et raffinage.

La présence de pores de dimension nanométrique a cependant une forte influence sur les réactions catalytiques : outre le fait qu'ils jouent le rôle de tamis moléculaire en empêchant les « grosses » molécules de pénétrer dans le cristal, ils imposent une diffusion très lente des « petites » molécules. Ainsi, une molécule dont la taille est sensiblement la même que celle du pore peut diffuser si lentement qu'elle ne rencontrera jamais les sites catalytiques situés au centre du cristal ; seule la périphérie du cristal est alors « efficace » dans la réaction. L'effet des limitations diffusionnelles intra-crystallines peut être quantifié par le module de Thiele.

Différentes méthodes ont été développées ces dernières années pour tenter d'augmenter l'efficacité des zéolithes en conditions réactionnelles. L'une d'elles consiste à diminuer la longueur moyenne de diffusion «  $L$  » en utilisant de cristaux les plus petits possibles, par exemple de taille inférieure à 100 nm. D'autres proposent de modifier les cristaux existants en créant une marco-, mésoporosité additionnelle (zéolithes hiérarchisées) qui permet aux réactifs et produits d'accéder plus rapidement aux sites catalytiques internes (Figure 1). Ces méthodes, bien qu'efficaces, modifient néanmoins les propriétés structurales du catalyseur (développement de la surface externe par exemple) et souvent également sa composition chimique (comme l'acidité).



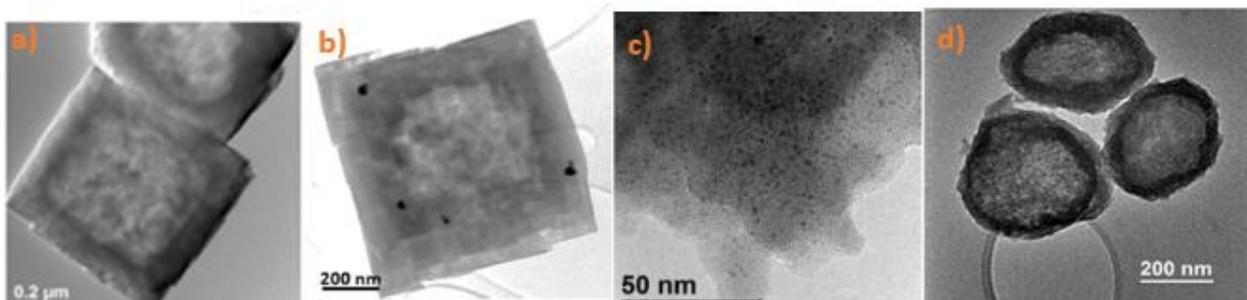
**Figure 1** Différente stratégie de synthèse permettant de diminuer la longueur de diffusion moyenne  $L$  dans les cristaux zéolithiques

Plus récemment, le développement des cristaux creux ou « nano-boîtes » zéolithiques a permis de diminuer la longueur de diffusion (qui devient alors l'épaisseur des parois du cristal) sans modifier la surface externe. L'avantage de cette morphologie particulière a été montré dans l'hydrogénation du cyclohexène sur Pt déposé sur des nano-boîtes de zéolithe Y. D'autre part, ces cristaux creux peuvent également servir à emprisonner et stabiliser des particules métalliques ; les nano-réacteurs ainsi obtenus allient les propriétés de la particule à celle de la zéolithe.

Au commencement de ce travail, les seuls exemples de nano-boîtes rapportées dans la littérature concernaient les zéolithes de structure **MFI**, c'est-à-dire la ZSM-5 et la silicalite-1. Le but de la thèse est de préparer des nano-boîtes analogues avec des zéolithes de structure **\*BEA**, une des 5 zéolithes les plus utilisées en industrie. Deux modes de synthèse différents ont été suivis : l'un utilisant un zéolithe CIT-6 de même structure que la zéolithe Beta comme gabarit sacrificiel et l'autre consistant à dissoudre sélectivement le cœur de nanocristaux de zéolithe Beta. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques, en particulier par des méthodes de microscopie électronique. L'étude de la diffusion du cyclohexane dans des cristaux creux par ZLC a permis de corrélérer la longueur de diffusion à la morphologie. Enfin, l'impact de la morphologie sur l'activité catalytique a été étudié dans le craquage du cyclohexane et l'hydro-isomérisation du  $nC_{16}$ .

## 2. Synthèse de cristaux creux

La synthèse utilisant les cristaux sacrificiels de CIT-6 a permis d'obtenir des nano-boîtes de zéolithe Beta avec un rapport Si/Al d'environ 8 et des parois d'environ 150 nm d'épaisseur (Figure 2-a). L'incorporation de nanoparticules de platine dans la cavité du cristal ne se fait pas en une seule étape : les particules sont tout d'abord déposées sur la surface des cristaux de CIT-6 puis incorporées dans les cristaux creux lors de leur croissance. Malheureusement, ce mode de synthèse conduit à très faibles dispersions (Figure 2-b) et également à la formation de particules à l'extérieur des cristaux qui peuvent nuire à la sélectivité du catalyseur (effet membrane de la paroi zéolithique). Afin de s'affranchir de la présence de particules extérieures, nous avons développé une méthode originale basée sur la dissolution du platine par un mélange bromure de tetraalkylammonium/ $Br_2$  dans l'acétonitrile. La très grande dispersion et l'absence de nanoparticules sur la surface externe des cristaux creux a pu être confirmée par microscopie électronique en transmission (MET) et tomographie (Figure 2-b). Ces techniques ont montré que les particules sont en fait localisées à la fois sur la surface interne de la cavité et dans les murs de la zéolithe.



**Figure 2** Cristaux creux de zéolithe Beta obtenus en utilisant des cristaux de CIT-6 comme gabarit sacrificiel (a), les mêmes cristaux avec des nanoparticules de Pt dans la cavité et dans les murs (b) les cristaux creux avec des nanoparticules de Pt dans les murs obtenus par traitement de bromure (c) et cristaux creux obtenus par dissolution sélective de nanocristaux en présence d'espèces aluminiques (d)

L'encapsulation des nanoparticules a également été vérifiée par l'hydrogénation de molécules aromatiques de taille croissante. Alors que le toluène, qui peut passer à travers la paroi zéolithique, est hydrogéné en méthylcyclohexane par les particules de platine, le mésitylène (ou 1,3,5-triméthylbenzène), plus volumineux, ne l'est pas.

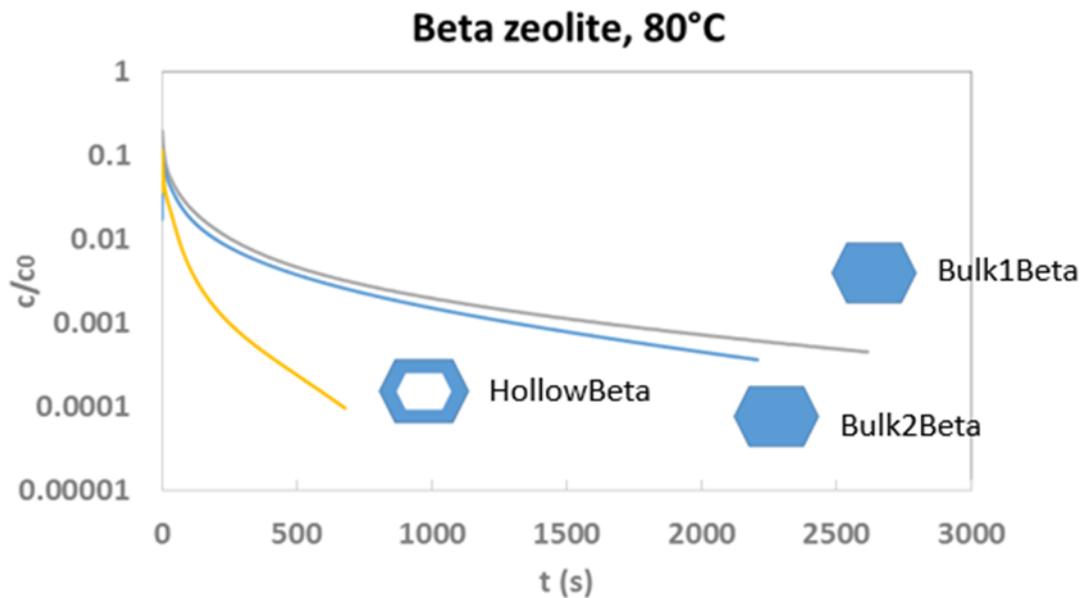
L'autre voie de synthèse de nanoboîtes de BEA qui consiste à dissoudre sélectivement le cœur de nanocristaux de zéolithe Beta se base sur les méthodes utilisées avec succès pour la ZSM-5. Cependant, si la ZSM-5 qui possède un gradient de composition permettant la dissolution préférentielle du cœur riche en silicium, ce n'est pas le cas de la zéolithe Beta. Les nanocristaux possèdent une composition plutôt homogène et leur structure s'effondre totalement lorsqu'ils sont soumis à un traitement alcalin à température modérée. Il est néanmoins possible d'obtenir des solides creux (Figure 2-d) en ajoutant des espèces aluminiques lors de la désilication. Ces espèces vont alors ré-aluminer la surface des cristaux et créer un gradient de composition artificiel similaire à celui de la ZSM-5. Les solides obtenus, même s'ils possèdent une morphologie intéressante (paroi homogène de quelques dizaines de nm d'épaisseur) ne sont malheureusement jamais purs et toujours contaminés par une phase amorphe. L'étude de nombreux paramètres de synthèse (température, alcalinité, agitation ...) a permis de mieux comprendre la formation ainsi que la nature des objets obtenus. En outre, l'ajout d'une molécule structurante comme le cation tétraéthylammonium dans la solution alcaline permet de minimiser la proportion de phase amorphe.

### 3. Impact de la morphologie sur la diffusion

Les cristaux creux obtenus à partir de CIT-6 ont été utilisés pour mesurer l'impact de la morphologie sur la diffusion du cyclohexane. Pour cela, les cristaux creux ont été comparés avec des cristaux pleins de zéolithe Beta, avec des propriétés structurales et des compositions assez similaires. Les temps caractéristiques de diffusion  $\tau = R^2/D_{eff}$  du cyclohexane ont été mesurés par la méthode dite ZLC (ou Zero Length Column) qui consiste à mesurer la désorption d'une molécule sonde en fonction du temps, où  $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion apparent et R le rayon du cristal de zéolithe. La méthode a tout d'abord été optimisée sur des cristaux creux et pleins de silicalite-1 en utilisant le toluène comme molécule sonde. Ces cristaux possèdent en effet la même composition et ne diffèrent entre eux que par leur longueur moyenne de diffusion. En admettant que  $D_{eff}$  est identique dans les cristaux pleins et creux (la structure de la zéolithe est identique dans les deux cas), alors le rapport des temps de diffusion  $\tau_H/\tau_B$  entre les cristaux creux et pleins permet de calculer le rapport  $R_H/R_B$  :

$$\frac{\tau_H}{\tau_B} = \frac{\frac{R_H^2}{D_{eff}}}{\frac{R_B^2}{D_{eff}}} = \left(\frac{R_H}{R_B}\right)^2$$

Pour les deux structures zéolithiques (**MFI** et **\*BEA**), nous avons trouvé un bon accord entre le rapport  $R_H/R_B$  mesuré par ZLC et le rapport  $L_H/L_B$  estimé à partir des clichés de microscopie électronique. Ces études ont également permis de confirmer que le coefficient de diffusion apparent ne dépend que de la structure de la zéolithe, et peu de sa composition et de sa morphologie. Elles ont également montré que le temps caractéristique de diffusion  $\tau$  est réduit d'environ 60-80% lorsque l'on passe d'une zéolithe Beta pleine à une zéolithe creuse (Figure 3).



**Figure 3** Courbe de désorption du cyclohexane pour des cristaux de zéolithe Beta conventionnels (Bulk1Beta et Bulk2Beta) et creux (HollowBeta)

#### 4. Impact de la morphologie sur l'activité catalytique

L'impact de la morphologie a été évalué dans deux réactions catalytiques modèles : le craquage du cyclohexane et l'hydro-isomérisation du  $nC_{16}$ . Pour ces deux réactions, la présence d'une cavité centrale dans les cristaux ne conduit pas à une augmentation de l'activité catalytique. La présence ou l'absence de limitation diffusionnelle est discutée en regard avec les résultats de la littérature, notamment avec ceux de la zéolithe Y. En se basant que l'estimation des constantes d'adsorption du  $nC_{16}$  à température de réaction, nous proposons l'absence de limitation diffusionnelle. Pour le craquage du cyclohexane, les modules du Thiele ont été estimés à partir des mesures catalytiques et les mesures de diffusion de ZLC. On propose également à l'absence de limitation diffusionnelle.

#### 5. Conclusions

Lors de ce travail de thèse, des cristaux creux de zéolithe Beta ont pu être préparés selon deux voies très différentes. La voie de désilication sélective de nanocristaux a conduit à la morphologie attendue ; néanmoins les solides montrent une cristallinité et une porosité faibles, particulièrement après calcination. Ces travaux liminaires ont malgré tout permis de mieux comprendre les mécanismes de désilication sélective et de sélectionner les paramètres les plus pertinents. En revanche, l'approche qui utilise des cristaux de CIT-6 comme gabarit sacrificiel, a été totalement optimisée et maîtrisée. Les cristaux obtenus, riches en aluminium et qui possèdent des parois d'environ 150 nm d'épaisseur, ont pu être utilisés pour caractériser l'influence de la morphologie sur les propriétés catalytiques et de diffusion.

L'étude ZLC a montré que le temps caractéristique de diffusion  $\tau$  du cyclohexane à 80°C est réduit d'environ 60-80% pour une zéolithe Beta creuse par rapport à une zéolithe analogue pleine, en très bon accord avec les dimensions des cristaux.

Contrairement aux résultats en diffusion, l'activité catalytique pour les deux réactions modèles n'est pas augmentée pour les cristaux creux. Les estimations de modules de Thiele indiquent l'absence de limitation diffusionnelle.

En conclusion, ce travail exploratoire pose des bases pour l'élaboration de zéolites acides creuses ainsi que des éléments de discussions nouveaux pour établir la présence/absence de régime diffusionnel en catalyse acide.