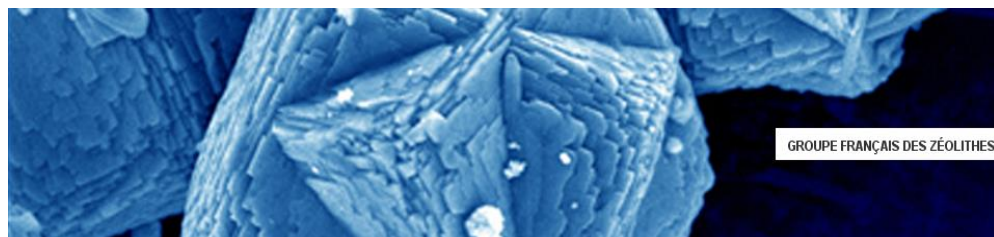


GFZ 2022



PROGRAMME



37^{ème} réunion annuelle du GFZ

du 29 mars au 31 mars 2022 au domaine LOU CAPITELLE de Vogüé (Ardèche du sud)



Mardi 29 mars**Mercredi 30 mars****Jeudi 31 mars**

09h00	Plénière M. Dusselier	09h00	Keynote B. Coasne
09h45	O1.1 M. Fahda	09h30	O3.1 J. Rey
	O1.2 T. Aumond		O3.2 V. Girelli Consolaro
	O1.3 J. Reboul		O3.3 J.D. Comparot
10h30	Pause		O3.4. M.A. Benchaabane
11h00	O1.4 M. Carboni	10h45	O3.5. W. Kellouai
	O1.5. Y. Gao		Clôture de la réunion
11h30	Flashs thèmes 2 et 3	11h15	Départ
12h15	Déjeuner		
13h45	Plénière S. Valable		
14h30	O2.1. Y. Zhang		
	O2.2. A. Omran		
	O2.3. E. Oheix		
15h15	Session poster		
16h00	Accueil des participants à la réunion annuelle du GFZ et installation des posters	16h00	Pause
16h30	Cérémonie d'ouverture	16h30	O2.4. A. Beuque
16h45	Plénière N. Bats		O2.5. C. Simao
17h30	Flashs thème 1 et Exposants		O2.6. J. Bachir
18h15	Session poster	17h15	Assemblée générale / remise des prix
19h30	Apéritif de bienvenue	18h45	Dégustation
20h00	Dîner	20h00	Banquet

37^{ème} réunion du GFZ 2022

Programme Scientifique de la réunion annuelle	
<i>Mardi 29 mars 2022 après midi</i>	
16h00	Accueil des participants et installation des posters
16h30	Ouverture du congrès
Chairmen : Christophe Bouchy et Jean Daou	
16h45	Conférence plénière : "From zeolite powder to industrial catalyst for sustainable industry: an overview of the scale-up and industrialization process" Nicolas Bats (JM)
17h30	Présentations flash Thème 1 (Synthèse et mise en forme) et présentations Exposants
P1-1	Zeolites of CHA and GIS Topology for Gas Storage and Separations <u>I.E. Golub</u> , J. Al-Atrach, V. Valtchev, R. Guillet-Nicolas
P1-2	Relation entre propriétés microstructurales d'une zéolithe et son mode de dopage pour un piégeage optimisé du xénon <u>A. Millet</u> , A. Gossard, A. Hertz, D. Farrusseng
P1-3	Synthesis of Alkaline Earth Metal-Organic Frameworks in Deep Eutectic Solvents <u>M. Teixeira</u> , R. A. Maia, L. Karmazin, B. Louis, S.A. Baudron
EXP-1	Présentation de la société Equilabo O. Leclercq
EXP-2	Présentation de la société Mercer Instruments (BEL Europe GmbH & Hiden Isochema) M. Mercer
EXP-3	Présentation de la société Courtage Analyses Services / 2S-Instruments S. Sigrist
EXP-4	Présentation de la société Ribori instrumentation M. Faryssy
EXP-5	Présentation de la société KEP Technologies (SETARAM) G. Lebourleux
EXP-6	Présentation de la société Anton Paar R. Behling
EXP-7	Présentation de la société Micromeritics O. Picard
18h15	Session poster
19h30	<i>Apéritif de bienvenue et dîner</i>

Mercredi 30 mars 2022

Chairmen : Nicolas Brun et Nicolas Bats

09h00	Conférence plénière : "On the key role of aluminum during interzeolite conversion synthesis: Al-pairing, acid site mobility, ozone calcinations and a highly siliceous FAU." Michiel Dusselier (CSCE)
09h45	Oral 1 Thème 1 : M. Fahda , L. Lakiss, K. Goldyn, J.-P. Gilson, V. Valtchev: "Pressure promoted downsizing of micron-sized to nanosized zeolite particles"
10h00	Oral 2 Thème 1 : T. Aumond , A. Le Person, A. Moissette, H. Vesin, Y. Pouilloux, I. Batonneau-Gener, A. Sachse: "L'acidité : un paramètre clé pour la synthèse des Zeolite-Templated Carbons"
10h15	Oral 3 Thème 1 : J. Reboul , L. Karam, A. Miglio, S. Specchia, M.C. Bacariza, C. Henriques, P. Massiani, N. El Hassan: "(Al)MOF-derived catalysts: a promising strategy for the synthesis of highly stable and active catalysts for methane reforming and CO ₂ methanation"
10h30	<i>Pause</i>

Chairmen : Julien Reboul et Michiel Dusselier

11h00	Oral 4 Thème 1 : F. Lorignon, A. Gossard, M. Carboni , D. Meyer: "Assemblage Monolithique de Metal-Organic Frameworks (MOFs) par émulsion de Pickering pour le traitement d'effluents"
11h15	Oral 5 Thème 1 : Y. Gao , Y. Zhang, J. Lalevée, A. Simon-Masseron: "Photopolymerization of hierarchical zeolite composites and ion exchange application"
11h30	Présentations flash Thème 2 (Applications pour l'environnement, l'énergie et la santé) et Thème 3 (Caractérisation et modélisation)
P2-1	Synthesis and characterizations of Bacteria and Metal-Organic Frameworks based biohybrids A. Permyakova, <u>I. Christodoulou</u> , E. Gkaniatsou, N. Steunou, T. Coradin, F. Fernandes, C. Sicard
P2-2	Adsorption d'azote, de méthane et d'argon à température ambiante sur des faujasites échangées à différents cations <u>S. Pernet</u> , J. Daou, B. Lebeau, R. Gadiou, H. Nouali, C. Vaultot, A. Beda
P2-3	Catalyst design for ethane oxidative dehydrogenation in presence of CO₂ <u>V. Bikbaeva</u> , N. Nesterenko, V. Valtchev
P3-1	Isomorphous Substitution of Al by Zr in ZSM-5 zeolite: Approaches in Synthesis and Characterization <u>B. Yeskendir</u> , J. Dhainaut, J.-P. Dacquin, Y. Lorgouilloux, H. Vezin, C. Courtois, S. Royera
P3-2	Etude des mécanismes d'adsorption/dégradation des matériaux dopés à l'argent pour la séparation des gaz rares <u>C. Courtney</u> , S. Topin, D. Farrusseng, G. Couchaux, B. Siberchicot
P3-3	Study of heterogeneity of ZSM-5 zeolite crystals using AFM-IR technique D.V. Benedis, A. Dazzi, M. Rivallan, G.D. Pirngruber
P3-4	Rational design of silver-exchanged zeolites for selective adsorption of iodine species in case of severe nuclear accident <u>T. Ayadi</u> , S. Lebègue, M. Badawi
12h15	<i>Déjeuner</i>

Chair(wo)men : Louwanda Lakiss et Ludovic Pinard	
13h45	Conférence plénière : "Nanozéolithes et santé : exemple d'utilisation pour les tumeurs cérébrales" Samuel Valable (ISTCT)
14h30	Oral 1 Thème 2 : Y. Zhang , B. Louis: "Macroporous System ZSM-5 Zeolite Crystals for MTO application"
14h45	Oral 2 Thème 2 : A. Omran , N. Nesterenko, V. Valtchev: "Revealing Acidic Zeolites Role as New Kinetic Hydrate Promoters: A Combined Computational and Experimental Study"
15h00	Oral 3 Thème 2 : E. Oheix , L. Pieuchot, H. Nouali, L. Michelin, C. Marichal, L. Josien, J. Daou: "Activité antibactérienne de Zéolithes contenant des ions métalliques"
15h15	Session poster / <i>Pause</i>
Chairmen : Benoît Louis et Samuel Valable	
16h30	Oral 4 Thème 2 : A. Beuque , H. Hao, E. Berrier, A. Sachse, J-F. Paul, L. Pinard: "How the products in methane dehydroaromatization process impact its stability?"
16h45	Oral 5 Thème 2 : C. Simão Marta , D. Berthout, B. Harbuzaru, S. Raux, C. Pichon: "Effect of the Si/Al ratio on the NH ₃ -SCR Performance and N ₂ O selectivity of Cu-SSZ-13"
17h00	Oral 6 Thème 2 : J. Bachir , B. Fan, E. Gkaniatsou, N. Steunou, O. David, C. Sicard: "Synthesis and characterizations of Bacteria and Metal-Organic Frameworks based biohybrids"
17h15	Assemblée Générale / Remise des prix thèse et poster / Renouvellement partiel du bureau du GFZ
18h45	<i>Dégustation de produits de pays</i>
20h00	<i>Banquet</i>
Jeudi 31 mars 2022 matin	
Chair(wo)men : Emily Bloch et Benoît Coasne	
09h00	Keynote : "Adsorption and Transport in Nanoporous Materials" Benoît Coasne (LIPhy)
09h30	Oral 1 Thème 3 : J. Rey , P. Raybaud, C. Chizallet, M. Chagas da Silva, D. Rocca, M. Badawi, T. Bučko.: "Isomerization of alkenes catalyzed by zeolites: from ab initio molecular dynamics to machine learning perturbation theory"
09h45	Oral 2 Thème 3 : V. Girelli Consolaro , W. Baaziz, V. Rouchon, O. Ersen: "3D insight into the hierarchical structure of mesopores via a quantitative TEM analysis of FAU-Y"
10h00	Oral 3 Thème 3 : J.-D. Comparot , N. Batalha, A. Le Valant, L. Pinard: "In-situ FTIR to unravel the bifunctional nature of aromatics hydrogenation synergy on zeolite / metal catalysts"
10h15	Oral 4 Thème 3 : M.A. Benchaabane , G. T. Goncalves, E. Bloch, S. Bourrelly, J.-L. Paillaud, G. Chaplais, J. Daou, P. Llewellyn: "Kinetics and Adsorption Equilibria on Cation Exchange LTA Zeolites for Propane/Propylene Adsorptive Separation"

10h30	Oral 5 Thème 3 : W. Kellouai , P. Judeinstein, M. Plazanet, S. Baudoin, M. Drobek, A. Julbe, B. Coasne: "Gas adsorption in zeolite and thin zeolite layers: molecular simulation, experiment and adsorption potential theory"
10h45	Clôture de la réunion
11h15	Départ pour Valence TGV

PLENIERES



THEME

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- ☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- ☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

From zeolite powder to industrial catalyst for sustainable industry: an overview of the scale-up and industrialization process

N. Bats

nicolas.bats@matthey.com, Johnson Matthey, PO Box 1, Belasis Avenue,
Billingham, TS23 1LB, United Kingdom

Zeolites are natural or synthetic microporous crystalline oxides widely used in industry as catalysts or adsorbents. The past decade has witnessed a continuous expansion in the application of zeolites for various applications in the field of the production of petrochemicals (i.e. alkylation, isomerization) and fuel (i.e. FCC, hydrocracking) but also in the post-treatment of exhaust gas.

Synthetic zeolites are usually prepared by hydrothermal treatment of a reactive gel under autogenous pressure. The resulting product is a powder containing crystals with sizes in the micrometer range. To be used in an industrial process, these crystals will usually have to be modified but also will have to be shaped into a suitable form for any specific application.

This presentation will show how zeolites could be used as heterogeneous catalyst for exhaust gas treatment and the steps needed to move a zeolite from a lab scale synthesis to an industrial product.

**THEME**

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

**On the key role of aluminum during interzeolite conversion synthesis:
Al-pairing, acid site mobility, ozone calcinations and a highly siliceous FAU.**

Prof. dr. ir. Michiel Dusselier

Center for Sustainable Catalysis and Engineering (CSCE), KU Leuven, Celestijnenlaan 200F,
3001 Heverlee, Belgium.

* michiel.dusselier@kuleuven.be

Little is known on the genesis of acid sites and their behavior during hydrothermal zeolite synthesis. Many recent findings suggest that zeolite catalysts are influenced by synergistic effects derived from acid site proximity in particular, or Al distribution, in general. (1) This can be heavily steered from synthesis. In this work we focus on interzeolite conversion (IZC) as particular synthesis route, using single-parameter variations, and assess the unique properties of the obtained zeolites (acidity, Al distribution, size, ...). IZC is a potent strategy, not just for achieving shorter synthesis times.

An extensive study of five crystallization systems yielding ZSM-5 (MFI) and SSZ-13 (CHA) was performed, using IZC and other routes.(2,3) Aluminum was identified as key component during all aspects of synthesis: (FAU) dissolution, nucleation, assembly and maturation.(4) Based on the distinct crystallization behaviors of various systems and the direct probing of local Al (acid sites) via 'divalent cation capacity' analysis, our studies will showcase i) the pivotal (charge-balancing) role of Al during nucleation and assembly; ii) how to create proximate Al sites ('pairs'); iii) the influence of prolonged synthesis times on acid site distributions; and iv) aspects causing Al mobility during and after synthesis. For the latter, we engineered a low-temperature ozone activation (calcination) process for bulk zeolites.(5)

The talk will conclude with a related topic, i.e. a novel cooperative OSDA blueprint for making highly siliceous FAU zeolites and their use in plastic cracking.(6)

(1) Bickel, E., Nimlos, C., Gounder, R. (2021) Developing quantitative synthesis-structure-function relations for framework aluminum arrangement effects in zeolite acid catalysis. *Journal of Catalysis*, 399, 75-85.

(2) Devos, J., Robijns, S., Van Goethem, C., Khalil, I., Dusselier, M. (2021). Interzeolite Conversion and the Role of Aluminum: Toward Generic Principles of Acid Site Genesis and Distributions in ZSM-5 and SSZ-13. *Chemistry of Materials*. 33 (7), 2516–2531.

(3) Devos, J., Bols, M., Plessers, D., Van Goethem, C., Seo, J.W., Hwang, S.-J., Sels, B., Dusselier, M. (2020). Synthesis–Structure–Activity Relations in Fe-CHA for C–H Activation: Control of Al Distribution by Interzeolite Conversion. *Chemistry of Materials*, 32 (12), 4884-4919.

(4) Devos, J., Shah, M., Dusselier, M. (2021). On the key role of aluminum and other heteroatoms during interzeolite conversion synthesis. *RSC Advances*. 11, 26188-26210.

(5) Devos, J., Borms, R., Robijns, S., Ivanushkin, G., Khalil, I., Dusselier, M. (2022). Engineering low-temperature ozone activation of zeolites: Process specifics, possible mechanisms and hybrid activation methods. *Chemical Engineering Journal* 431, 133862

(6) Ke, Q., Khalil, I., Smeyers, B., Li, Z., de Olivera-Silva, R., Sels, B., Sakellariou, D., Dusselier, M. (2021). A Cooperative OSDA Blueprint for Highly Siliceous Faujasite Zeolite Catalysts with Enhanced Acidity Accessibility. *Angewandte Chemie International Edition* 133 (45), 24391-24399

**THEME**

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Nanozéolithes et santé : exemple d'utilisation pour les tumeurs cérébrales.

S. Valable ^a; S Mintova ^b

^a Normandie Univ, UNICAEN, CNRS, ISTCT, GIP CYCERON, 14000 Caen, France

^b Normandie Univ., UNICAEN, CNRS, ENSICAEN, LCS, 14000 Caen

Pour les tumeurs cérébrales et notamment les glioblastomes (GBM), les propriétés des nanoparticules ouvrent de nombreuses perspectives allant du diagnostic à la thérapie. Les GBM restent en effet difficiles à traiter car ils se développent dans un environnement pauvre en oxygène, élément essentiel pour assurer l'efficacité des traitements actuels. En collaboration avec le LCS@Caen, nous avons évalué l'intérêt des nanocristaux de zéolithes comme vecteurs de gaz permettant de réoxygéner les tumeurs. Dans ces travaux, nous avons montré qu'alors qu'une simple inhalation d'un gaz riche en oxygène et/ou CO₂ ré-oxygène seulement les tissus sains du cerveau, ces nanoparticules que l'on peut suivre en imagerie et que l'on peut facilement doper en oxygène et/ou en CO₂ [1], permettent de cibler spécifiquement la tumeur se traduisant par une réoxygénation spécifique de la tumeur [2].

Pour des applications biomédicales une question importante est ensuite de s'assurer de l'innocuité des NP. Par l'utilisation de modèles cellulaires mais également sur des animaux allant du rongeur au primate non humain, nous avons démontré que les nanozéolithes sont dénuées d'effets néfastes et ce, que ce soit des zéolithes préparées de novo ou dopées en cations de type Gd ou Fe. Précédemment, nous avons pu montrer que les résultats sont différents si de l'Ag est utilisée comme cation [3].

Plus récemment, nous avons initié des travaux visant à suivre le devenir des nanozéolithes lorsqu'elles sont en contact avec des cellules. Ces travaux réalisés avec des zéolithes fluorescentes ont montré que les zéolithes sont incorporées dans les cellules tumorales rapidement [4] et nous avons montré que ceci se fait via des phénomènes d'endocytose se traduisant par une accumulation dans des vésicules à proximité des noyaux. Les résultats concernant l'incorporation intracellulaire ouvrent de nombreuses perspectives quant à l'utilisation des zéolithes comme traitement ou comme agent de sensibilisation aux thérapies conventionnelles.

Références

- [1] S Komaty, A Daouli, M Badawi, C Anfray, M Zaarour, S Valable, S Mintova. *Incorporation of trivalent cations in NaX zeolite nanocrystals for the adsorption of O₂ in the presence of CO₂* **22**, 9934 (2020). [2] C Anfray, S Komaty, A Corroyer-Dulmont, M Zaarour, C Helaine, H Özcelik, C Allieux, J Toutain, K Goldyn, E Petit, K Bordji, M Bernaudin, V Valtchev, Touzani O, Mintova S, Valable S., *Nanosized zeolites as a gas delivery platform in a glioblastoma model*. *Biomaterials* **257**, 10249 (2020). [3] C Anfray, B Dong, S Komaty, S Mintova, S Valable, *Acute Toxicity of Silver Free and Encapsulated in Nanosized Zeolite for Eukaryotic Cells*. *ACS Appl Mater Interfaces* **26**;9(16):13849-13854 (2017). [4] S Komaty, H Özcelik, M Zaarour, A Ferre, S Valable, S Mintova. *Ruthenium tris(2,2'-bipyridyl) complex encapsulated in nanosized faujasite zeolite as intracellular localization tracer*. *JCIS* **581**, 919-927 (2021).

Acknowledgements: Région Normandie/FEDER, INCA-PLBIO (11699) and CNRS Innovation.

KEYNOTES



THEME

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Adsorption and Transport in Nanoporous Materials

Benoit Coasne

Laboratoire Interdisciplinaire de Physique
 Université Grenoble Alpes, CNRS, 38058 Grenoble, France

<https://www-liphy.univ-grenoble-alpes.fr/benoit-coasne/>

Nanoporous materials are at the heart of numerous important applications: adsorption (gas sensing, drug delivery, chromatography), energy (hydrogen storage, fuel cells and batteries), environment (phase separation, water treatment, nuclear waste storage), Earth science (exchange between the soil and the atmosphere), etc. Among these materials, Angstromporous solids, which have pores $\lesssim$ nm (e.g. zeolites, active carbons), are particularly interesting as ultraconfinement in their porosity leads to novel adsorption and transport phenomena. In this talk, I will present how statistical physics allow developing models on adsorption and transport in these extremely confining materials.^{1,2} I will first discuss the different adsorption regimes encountered when a fluid is set in contact with a porous material: from irreversible adsorption/capillary condensation for the largest pores to reversible/continuous filling for the smallest pores. We will see how simple thermodynamic modeling allows rationalizing these different regimes by considering reminiscent capillarity at vanishing lengthscales. Then, we will show how transport in subnanoporous media can be described without having to rely on macroscopic concepts such as hydrodynamics.^{3,4,5} Using parameters and coefficients available to experiments, we will see how transport coefficients can be rigorously obtained from simple models in the framework of Statistical Mechanics using models such as free volume theory and intermittent brownian motion.

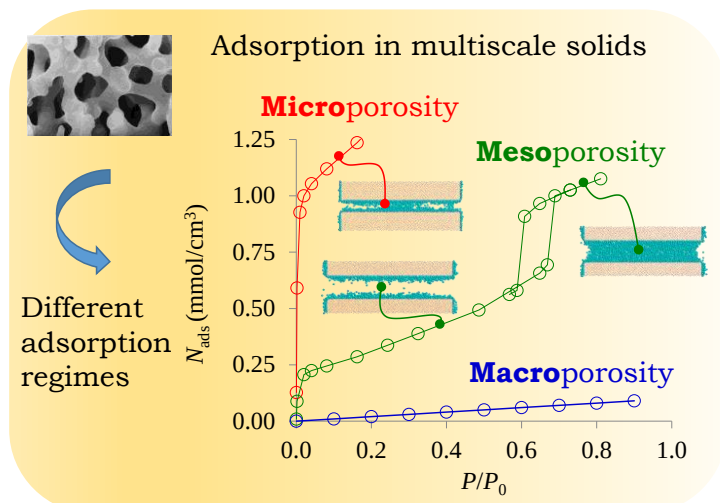


Figure 1. Adsorption in cylindrical silica pores of different sizes. Most real porous materials exhibit a broad pore size distribution with pore voids ranging from the nm scale to the macroscopic scale. These different pore sizes will be considered as well as the case of hierarchical porous solids combining all these different scales.

¹ B. Coasne et al., Chem. Soc. Rev. 42, 4141 (2013), ² I. Deroche et al., Nature Comm. 10, 4642 (2019), ³ K. Falk et al., Nature Comm. 6, 6949 (2015), ⁴ T. Lee et al., Nature Comm. 7, 11890 (2016), ⁵ C. Bousige et al., Nature Comm. 12, 1043 (2021).

ORAUX

**THEME**

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Pressure promoted downsizing of micron-sized to nanosized zeolite particles

Mohammad Fahda , Louwanda Lakiss , Kamila Goldyn , Jean-Pierre Gilson , Valentin Valtchev*

Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Normandie University, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, F-14050 Caen, France.

This work highlights a novel post-synthetic approach to overcome diffusion limitations during catalysis. It consists in applying a constant pressure to downsize micron-sized zeolites to nanosized particles. The method is exemplified by the treatment of medium-pore zeolites, ZSM-5 (MFI) and ZSM-22 (TON-type), using a hydraulic pressure of 10 tons (10T). The physicochemical characterization of the resulting material shows a substantial reduction of the size of the crystals with retention of their original properties (crystallinity, micropore volume, etc.). The zeolite processed in such a way exhibits better acid sites accessibility and remarkably improved catalytic activity in isooctane cracking. The enhancement of catalytic performance is ascribed to an increased number of pore mouths and shorter diffusion path lengths in the treated zeolite. This is the first example of chemical- and heating-free post-synthesis modification of a zeolite, an attractive and environmentally benign alternative to multistep chemical treatments, often under harsh conditions.

Références :

[1] V. Valtchev, K. Goldyn, S. Mintova, J.-P. Gilson

Post-synthetic downsizing zeolite-type crystals and/or agglomerate thereof to nanosized particles

WO 2020/099604 A1.



THEME

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

L'acidité : un paramètre clé pour la synthèse des Zeolite-Templated Carbons

T. Aumond,^a A. Le Person,^b A. Moissette,^b H. Vesin,^b Y. Pouilloux,^a
 I. Batonneau-Gener,^a A. Sachse*,^a

^a IC2MP, UMR 7285 CNRS, 4 rue Michel Brunet, 86073, Poitiers Cedex 9, France

^b LASIR, UMR-CNRS 8516, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Les Zeolite-Templated Carbons (ZTCs) sont des composés carbonés nanostructurés et hautement microporeux obtenus par réplique négative de zéolithes, très prometteurs en électrocatalyse dû à leurs propriétés de conductivité remarquables. [1] Bien que différents aspects de la synthèse de ZTCs aient été étudiés, l'impact des propriétés acido-basiques des zéolithes a suscité peu d'attention. Dans cette communication nous présentons pour la première fois l'impact de la concentration des sites acides de Brønsted sur la qualité des ZTCs formés. Ceci a permis de mettre en évidence différents mécanismes de formation des ZTCs.

La quantité de carbone présente dans la porosité de la zéolithe (SPD) en fonction de l'acidité de la zéolithe de départ et de la température de synthèse, permet d'observer trois comportements différents (Figure 1). A plus faible température (690 °C), la SPD augmente de façon linéaire avec l'acidité, ce qui suggère un mécanisme de formation gouverné par la catalyse acide. En revanche, pour la température la plus élevée (840 °C), la SPD montre un comportement opposé ce qui indique un mécanisme indépendant des sites acides et gouverné par la texture des zéolithes (présence de mésoporosité) explicable par un mécanisme purement radicalaire. Avec l'utilisation d'une température intermédiaire (790 °C), la SPD est indépendante de l'acidité de la zéolithe, ce qui laisserait penser à un mécanisme radicalaire se produisant qu'à l'intérieur des micropores. Des techniques de caractérisation telles que le Raman, la physisorption d'azote, la microscopie électronique et la RPE confirment les différents mécanismes de synthèse des ZTCs mis en évidence.

Ce travail montre que le rôle de la zéolithe est beaucoup plus qu'un simple « template » dans le sens classique, mais que les propriétés acides jouent un rôle crucial dans la qualité structurale et chimique des ZTCs obtenus.

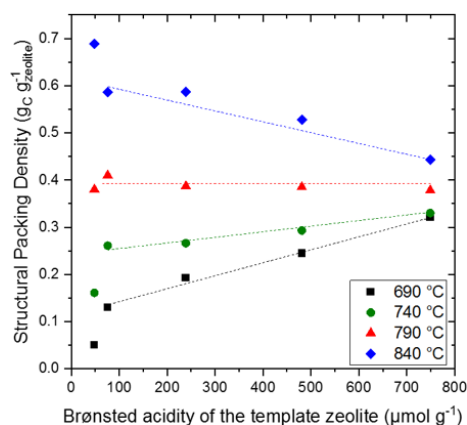


Fig. 1: Quantité de composé organique déposé en fonction de l'acidité de la zéolithe et de la température de synthèse

[1] H. Nishihara, T. Kyotani, , *Chem. Commun.*, 54, 5648 (2018)

**THEME**

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

(Al)MOF-derived catalysts: a promising strategy for the synthesis of highly stable and active catalysts for methane reforming and CO₂ methanation

Julien Reboul,^a Leila Karam,^a Arianna Miglio,^b Stefania Specchia,^b Maria C. Bacariza,^c Carlos Henriques,^c Pascale Massiani,^a Nissrine El Hassan,^d

^a Sorbonne Université, Laboratoire de Réactivité de Surface

^b Politecnico di Torino, Department of Applied Science and Technology

^c Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa

^d School of Engineering, Lebanese American University

Because of its lower cost, nickel tends to replace noble metals in the formulation of catalysts for dry reforming of methane (DRM) a reaction that transforms CO₂ and CH₄ into CO and H₂ (a key syngas mixture for the further production of sustainable energy) and CO₂ methanation (CM), a chemical process which involves reacting renewable H₂ (electrically produced by water splitting) with CO₂ to produce CH₄ as energy storage system. Although promising, the application of Ni⁰ as active phase for DRM and CM is however hampered by stability issues related to nickel sintering and to the formation of carbonaceous deposit. In this contribution, we will present a new way of synthesizing highly stable Ni/alumina catalysts made of nickel active phases dispersed on a lamellar porous alumina with high surface area. The strategy relies on the use of an Al-containing MIL-53 metal-organic framework used as sacrificial template.[1-3] The physicochemical characteristics and performances of the new MOF-derived materials for DRM and CM will be compared to those of more conventional catalysts of similar Ni content supported on various oxides. Finally, we will show how it is possible to reduce the ecological impact of the synthesis of these new catalysts by using depolymerized PET trash as organic linkers source in the synthesis of the sacrificial (Al)MIL-53.[4]

[1] L. Karam, J. Reboul, S. Casale, N. El Hassan, P. Massiani, *ChemCatChem*, **12**, 373 (2019).

[2] L. Karam, J. Reboul, N. El Hassan, J. Nelayah, P. Massiani, *Molecules*, **24**, 4107 (2019).

[3] L. Karam, M. C. Bacariza, J. M. Lopes, C. Henriques, J. Reboul, N. El Hassan, P. Massiani *J. of CO₂ Util.*, **51**, 10165 (2021).

[4] L. Karam, A. Miglio, S. Specchia, N. El Hassan, P. Massiani, J. Reboul *Mater. Adv.*, **2**, 2750 (2021).



THEME

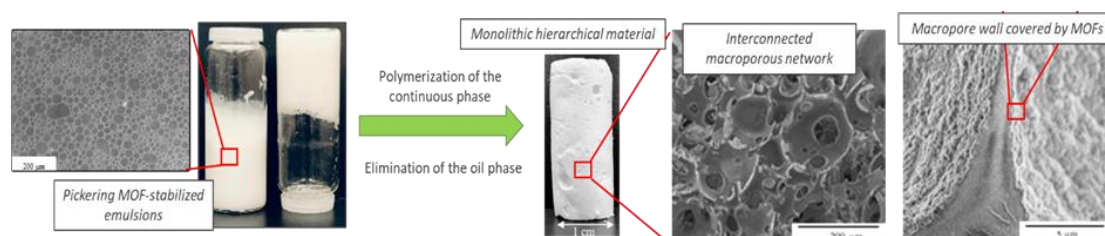
- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Assemblage Monolithique de Metal-Organic Frameworks (MOFs) par émulsion de Pickering pour le traitement d'effluents

F. Lorignon,^a A. Gossard,^b M. Carboni,^a D. Meyer^a

^a ICSM, CEA, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Marcoule, France

^b CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France



Les MOFs sont des matériaux hybrides présentant des propriétés intéressantes, telles que la stabilité thermique et une surface spécifique élevée, pour la catalyse, la séparation des composés ou la purification des gaz. Cependant, le résultat de la synthèse est une poudre cristalline, et la mise en forme en matériaux poreux des MOFs est nécessaire pour un mode d'application plus large en dehors du procédé en batch. Le templating par émulsions de Pickering stabilisées par des MOFs est une technique utilisée dans la littérature pour incorporer des particules dans des matériaux à porosité hiérarchisée (monolithe) [1]. Dans la littérature, les propriétés finales des monolithes sont mises en avant tandis que les microstructures des émulsions sont rarement décrites avec précision. L'étude consiste dans un premier temps à la caractérisation des propriétés microstructurales et rhéologiques des émulsions de Pickering stabilisées uniquement par des particules de MOFs [2]. La phase continue de l'émulsion est ensuite polymérisée pour la formation de monolithes poreux (polyHIPEs) dont les macropores sont une réplique des gouttelettes. La mesure hydrodynamique des pertes de charges montre une bonne circulation des fluides à travers les pores des polyHIPEs [3]. La dernière étape de cette étude est donc l'optimisation de la mise en forme. Il a été démontré qu'il est possible d'augmenter la surface accessible des MOFs dans le polyHIPE tout en maintenant une macroporosité interconnectée.

[1] F.Lorignon, A.Gossard, M. Carboni, *Chem. Eng. J.*, **393**, 124765 (2020)

[2] F.Lorignon, A.Gossard, M. Carboni, D.Meyer, *J. Colloid Interface Sci.*, **586**, 305 (2021)

[3] F.Lorignon, A.Gossard, M. Carboni, D.Meyer, *Mater. lett.*, **296**, 129931 (2021)



THEME

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Photopolymerization of hierarchical zeolite composites and ion exchange application

Yuanyuan Gao^{a,b}, Yijun Zhang^{a,b}, Jacques Lalevée^{a,b}, Angélique Simon-Masseron^{a,b}

^a Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M-CNRS), Université de Haute-Alsace - Mulhouse, 68100

^b Université de Strasbourg - Strasbourg, 67081

In this work, a method based on photopolymerization under mild condition (visible LED irradiation, at room temperature and under air) [1,2] was reported to prepare LTA zeolite/polymer/binder based composites (zeolite content above 53% in volume). Colloidal silica was used as permanent binder to improve the mechanical property after the removal of polymer part under 600 °C. The calcinated composites with high BET surface and easy sample handling retained zeolite porosity and the process created extra mesoporosity. The adsorption kinetics of Ni²⁺ and Sr²⁺ for composites with or without polymer were also studied (Fig.1).

This work is expected to open the door to a new process of zeolite shaping via high filled photocomposites and expand their potential applications for 3D printing of high-performance lightweight materials, adsorption and ion exchange for example.

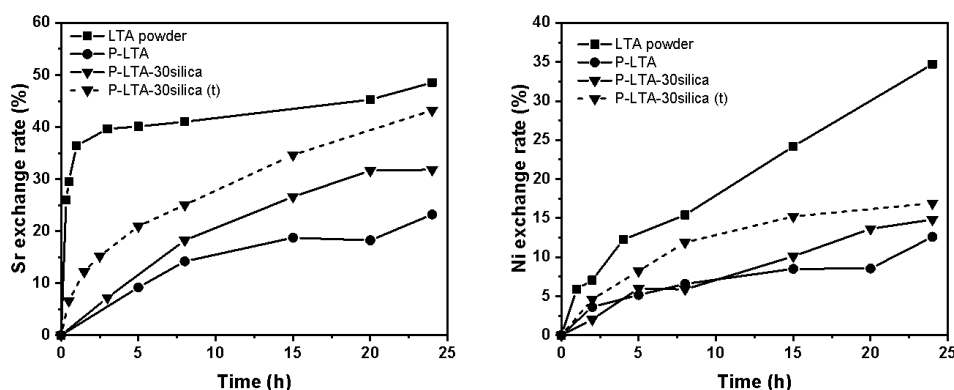


Fig. 1. Exchange rate for (left) Sr²⁺ and (right) Ni²⁺ on LTA powder, zeolite/polymer composite (P-LTA), zeolite/polymer/binder composite (P-LTA-30silica) and calcined (600°C) zeolite/polymer/binder composite (P-LTA-30silica (t)).

[1] Xu, Y., Jambou, C., Sun, K., Lalevée, J., Simon-Masseron, A., & Xiao, P. *ACS Appl. Polym. Mater.* 1(11), 2854-2861 (2019).

[2] Zhang, Y., Gao, Y., Josien, L., Nouali, H., Vaulot, C., Simon-Masseron, A., Lalevée, J., *Adv. Mater. Technol.* 2100869 (2021).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Macroporous System ZSM-5 Zeolite Crystals for MTO application.

Yu Zhang, Benoit Louis*

Energy and Fuels for a Sustainable Environment Team, Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, ICPEES, UMR 7515 CNRS - Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg cedex, France

*Email: blouis@unistra.fr

ZSM-5 with high external specific surface area and suitable acidity has been successfully prepared using biochar from algae as a template. Firstly, for the pores-forming ability, biochar with rich content of hydrophilic groups greatly improves the external surfaces area of ZSM-zeolite. When the biochar was treated by HCl, the surface functional groups were removed, the pores-forming ability shown clear decrease. The hydrophobic carbon black, without surface functional groups, exhibited worse pore-forming ability, similar to acid treated biochar. These results indicate that the participation of hard templates in the synthesis of zeolite closely related to the content of hydrophilic functional groups on its surface reinforces the compatibility to zeolite crystals, which is because of formation of hydrogen bonds between -OH (biochar) and -SiOH groups (zeolite nuclei). In addition, various inorganic salts from algae cells seem to regulate the acidity of ZSM-zeolite. With increase of biochar addition, the acidity of zeolite gradually reduces, especially the content of strong acidic sites. For the acid treated biochar and carbon black, since their components are pure carbon, the acidity of modified ZSM-5 is not clearly affected, which is both higher than that of 400 TRA-C/ZSM-5 catalysts. 400 TRA-C/ZSM-5 catalyst with high external surface area and low acidity not only has high selectivity of light olefin, but also exhibits long lifetime.

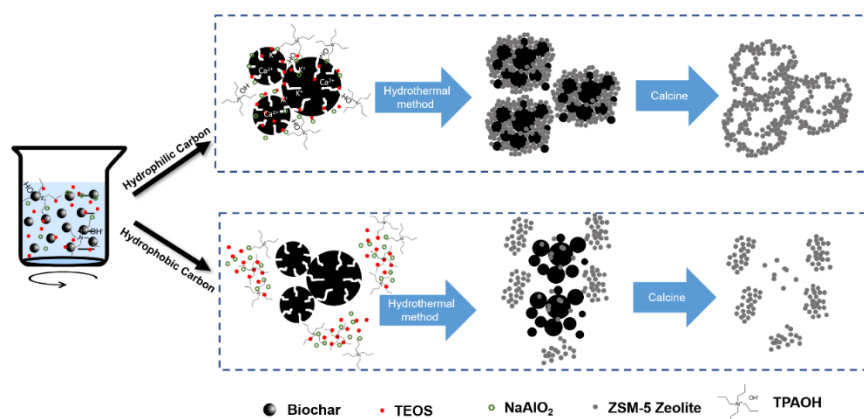


Figure 1. Schematic diagram of ZSM-5/Perlite synthesis process



Revealing Acidic Zeolites Role as New Kinetic Hydrate Promoters:

A Combined Computational and Experimental Study

A. Omran,^aNikolai Nesterenko,^bValentin Valtchev^a

^a*Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Normandie University, ENSICAEN,
UNICAEN, CNRS, 14000 Caen, France*

^b*TotalEnergies OneTech Feluy, Zone Industrielle C, 7181 Feluy, Belgium*

The EU move towards a low-carbon economy, and implementation of its commitments under the Paris Agreement increased the demand for natural gas as a transition clean fuel between fossil and renewable energy sources. Solidified natural gas (SNG) is a promising technology that can store natural gas in the form of gas hydrates under safe and mild conditions. However, the industrial applicability of SNG is hindered by slow hydrate nucleation and kinetics, which may require high energy to overcome¹. Porous zeolites can reduce induction time and provide a heterogeneous surface that can enhance the gas uptake.² Kim *et al.* show that zeolite a basic zeolites (13X, FAU-type) in concentrations as low as 0.01 wt% showed its relative effectiveness compared to other zeolites (5A and 13A) as kinetic hydrate promoter (KHP).³ However, a significant kinetic and gas uptake performance drop upon increasing the zeolite concentration above 0.01 wt% was observed.

In this study, we assessed the performance of the acidic zeolite H-Y-54 (FAU-type) to 13X in different concentrations and pressures as KHP for binary CH₄-THF clathrate hydrate. In addition to characterizing the synthesized hydrate using Raman spectroscopy, the kinetic study results showed that the acidic zeolite (H-Y-54) showed superior performance over zeolite 13X at 0.5 wt% and 6 MPa. The methane conversion reached as high as 91% at this concentration and relatively mild pressure. Both the induction time and t_{90} (time to reach 90% of conversion) are reduced by 20% and 27%, respectively. Moreover, our DFT calculations showed that despite the outperformance of zeolites as nucleation sites to enhance the kinetics of hydrate formation, the presence of sodium extra framework cation in 13X destabilized the clathrate cages and could have an inhibiting effect which has been avoided by using an acidic zeolite. Our results open the door for a better understanding of the role of acidic zeolites as possible environmental benign KHPs that can help the utilization of water as a medium for green energy storage and transportation.

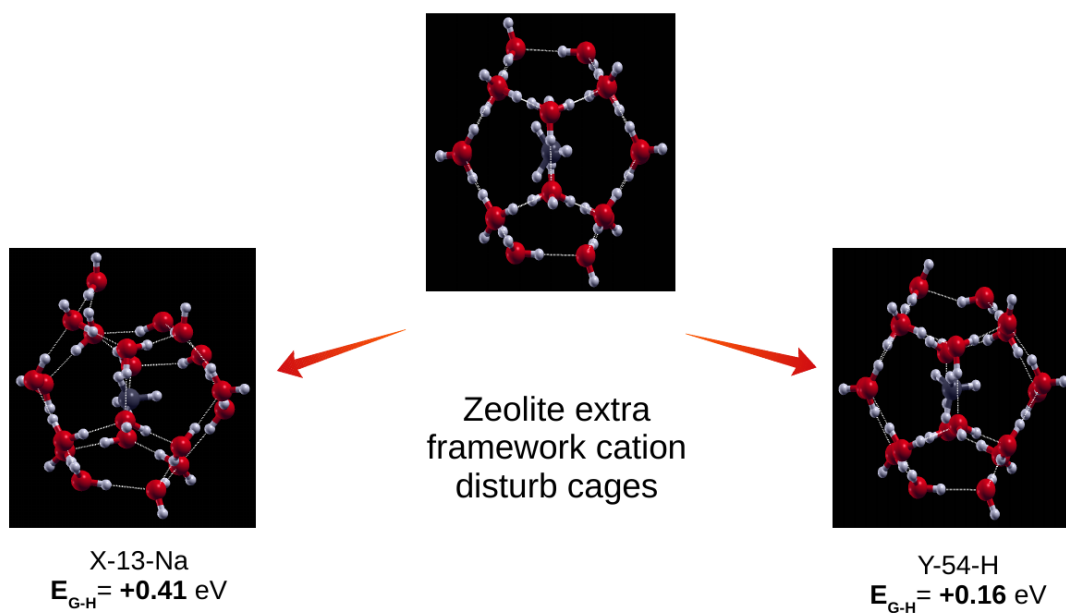


Figure 1. DFT calculation of guest-host interaction energy of relaxed methane clathrate 5¹² cage in the presence of 13X and protonated Y-54. The presence of extra framework cations disturbs the destabilize the cage.

Acknowledgements:

This work was supported by Industrial Chair ANR-TOTAL “Nanoclean Energy”. The computational part was performed on computing resources provided by CRIANN Supercomputer at Normandy, France.

References:

- [1] Veluswamy HP, Kumar A, Seo Y, Lee JD, Linga P, *Appl Energy*, 216(C):262-285(2018).
- [2] Borchardt L, Casco ME, Silvestre-Albero J. *ChemPhysChem*, 19(11):1298-1314 (2018).
- [3] Jun-Ho Hyun Nam-Jin Kim, Sung-Seek Park, Sang-Woong Shin and Wongee Chun. *Int. J. Energy Res.*, 39:26–32, 2015.



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Activité antibactérienne de Zéolithes contenant des ions métalliques

E. Oheix,^{a,b} L. Pieuchot,^{a,b} H. Nouali,^{a,b} L. Michelin,^{a,b} C. Marichal,^{a,b} L. Josien,^{a,b} J. Daou^{a,b}

^a Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, IS2M UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

^b Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg, France

L'utilisation des métaux de transitions comme agents antibactériens précède de plusieurs millénaires la découverte des bactéries. L'Argent (Ag) et le Cuivre (Cu) notamment, peuvent être utilisés sous forme ionique, métallique, ou de nanoparticules pour préserver l'eau ou les surfaces des micro-organismes. Néanmoins, la teneur en métaux dans les boissons et les surfaces exposées aux nourritures est fortement régulée. Pour cette raison, une stratégie avantageuse consiste à insérer les ions métalliques dans des matériaux zéolithiques par échange cationique, afin de servir de réservoir permettant un relargage progressif.[1] Le but de notre projet est d'évaluer l'impact de la nature des matériaux zéolithiques et de la teneur en ions métalliques (Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+}) sur l'activité antimicrobienne afin d'en optimiser l'activité.[2] Par échange cationique de la zéolithe de type Linde type A (LTA), une gamme de zéolithes contenant un ou plusieurs cations (parmi Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+}) à teneur variable a pu être obtenue. La distribution de ces cations échangés dans les micropores des zéolithes échangées ainsi que la teneur en métaux et les propriétés structurales de ces dernières ont été évaluées par Fluorescence X, MEB- EDX et DRX respectivement. Enfin, leur activité antimicrobienne a été testée sur E. Coli par mesure d'absorbance et par méthode de dilution sur AGAR (Fig. 1). Les résultats obtenus indiquent que les zéolithes LTA contenant les ions Ag^+ sont actifs à plus basse concentration que ceux contenant Cu^{2+} ou Zn^{2+} , de plus une synergie Cu/Ag a été observée. L'impact de la nature du matériau zéolithique sur cette tendance sera ensuite évalué.

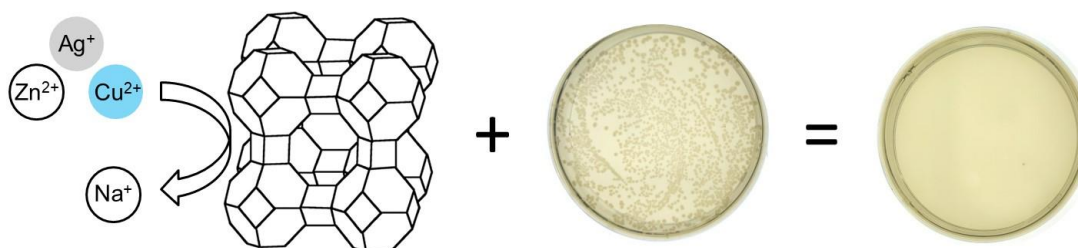


Fig. 1. Représentation de l'activité antimicrobienne de la zéolithe LTA échangée avec des ions Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} .

Références :

[1] P. Dutta, B. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, **383**, 1 (2019).

[2] T. J. Daou, T. Dos Santos, H. Nouali, L. Josien, L. Michelin, L. Pieuchot, P. Dutournie, *Molecules*, **25**, 3414 (2020).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

How the products in methane dehydroaromatization process impact its stability?

A. Beauque,^a H. Hao^b, E. Berrier^b, A. Sachse^a, J-F. Paul^{b*}, L. Pinard^{a*}

^a Université de Poitiers, IC2MP-CNRS UMR 7285, 86073 Poitiers, France.

^b Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), UMR 8181 CNRS, 59650 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Methane dehydroaromatization reaction at 700 °C over Mo/ZSM-5 involves numerous changes of the molybdenum species from the catalyst preparation and throughout the catalyst lifetime, composed of four successive steps: calcination, activation, induction, and deactivation. [1]

This work includes a comprehensive study of the transformation phenomena undertaken by the catalyst during each stage of the reaction. First, MoO₃ reacts stoichiometrically during the calcination ($\Delta_r H = 0.86$ eV) with bridged hydroxyl pairs yielding [Mo₂O₅]²⁺ (calcination), after which, Mo₂O₅²⁺ is slowly reduced by methane to Mo₂C₂²⁺ (activation). The latter converts methane to ethylene ($E_A = 1.49$ eV), which dimerizes two times faster to butene through a hydrocarbon pool than on Brønsted acid sites (induction). The catalyst deactivates through a strong inhibition effect of aromatics, which adsorbs strongly onto Mo₂C₂²⁺ ($\Delta H_{ads} \sim 0.7$ eV) (deactivation) (**Figure 1**). The autogenous hydrogen allows preventing the recovery of the active species.

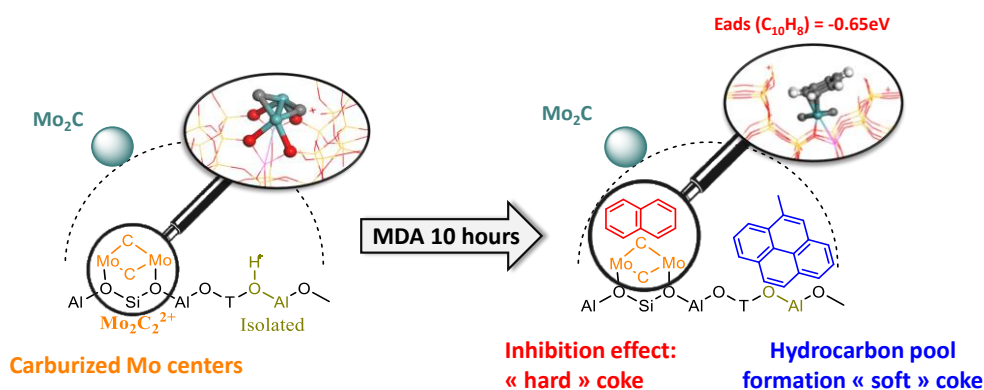


Fig. 1. Catalyst evolution after 10 hours of MDA reaction supported with DFT modelling

[1] N. Kosinov, E.J.M. Hensen, *Advanced materials* **2002565**, 1-14 (2020).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

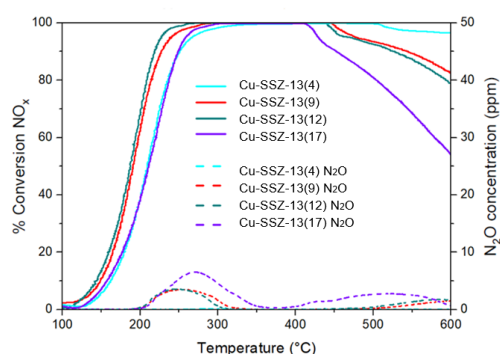
Effect of the Si/Al ratio on the NH₃-SCR Performance and N₂O Selectivity of Cu-SSZ-13

Catarina Simão Marta^a, David Berthout^a, Bogdan Harbuzaru^a, Stéphane Raux^a,
 Christophe Pichon^a

^a IFP Energies Nouvelles-Etablissement de Lyon, Rond-point de l'échangeur de
 Solaize, 69360, Solaize, France

NH₃-SCR is the preferred deNO_x strategy for lean-burn engines to comply with the European NO_x emissions guidelines. Cu-exchanged small pore zeolitic structures, such as CHA, are some of the best since they provide high NO_x conversions over a wide range of temperatures, low selectivity towards N₂O and high hydrothermal stability. The objective of this study is to determine the effect of the Si/Al ratio on the catalytic performance and N₂O selectivity by using commercial SSZ-13 zeolites (CHA type): SSZ-13(4), SSZ-13(9), SSZ-13(12) and SSZ-13(17), value in parenthesis refers to the respective Si/Al ratio. All samples were ion-exchanged with ~ 2 wt. % of copper using [Cu(NH₃)₄]²⁺.

Cu-SSZ-13(4) showed the same light-off temperature as Cu-SSZ-13(17), but the highest NO_x conversion at T > 400 °C opposed to the significant decrease seen on Cu-SSZ-13(17). No formation of N₂O was observed on Cu-SSZ-13(4), whereas Cu-SSZ-13(17) formed the most N₂O at low and high temperatures. H₂-TPR confirmed a different distribution of Cu species – the loss of catalytic performance at T > 400 °C on Cu-SSZ-13(17) and the formation of N₂O was caused by the presence of CuO_x species, these originated by the poorer distribution of Cu ions resulting from the lower content of Al present in this sample [1]. Cu-SSZ-13(9) and Cu-SSZ-13(12) showed the best light-off temperature (~180 °C), as well as



similar deNO_x performance and N₂O selectivity, despite their differing Si/Al ratios and H₂-TPR profiles. In conclusion, for equal testing conditions and Cu ion-exchange procedures, the different deNO_x efficiencies and quantities of formed N₂O observed in Figure 1 can be directly related to the samples Si/Al ratio and the different speciation of Cu resulting from different distributions and amounts of Al available in each sample.

Fig. 1. Standard SCR NO_x conversion and N₂O formation of different CHA zeolites according to the Si/Al ratio.

Références :

- [1] F. Gao, N. M. Washton, Y. Wang, M. Kollár, J. Szanyi, C. H. Peden, *J. Catal.* **331**, 25–38 (2015).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Synthesis and characterizations of Bacteria and Metal-Organic Frameworks based biohybrids

Jonathan Bachir,¹ Benhui Fan,¹ Effrosyni Gkaniatsou,¹ Nathalie Steunou,¹ Olivier David,¹ Clémence Sicard¹

¹Institut Lavoisier de Versailles, UVSQ, CNRS UMR 8180, Univ. Paris-Saclay, Versailles, Fr

Alginate is a well-known polysaccharide used in a diversity of applications such as immobilization of biomolecules. It has the property of forming a hydrogel upon crosslinking with di- or trivalent cations. Alginate is an efficient bio-immobilisation matrix since it allows the control of the final shape of the bio-composite and is inherently biocompatible. However, it can suffer from low mechanical stability which can be overcome by association with inorganic materials, such as silica, but then low porosity of the latter can hamper reactants diffusion.

In this work, we propose to solve this by the use of porous crystalline hybrid materials: Metal-Organic Frameworks (MOFs).¹ To achieve this goal, a water stable MOF, namely the microporous aluminum polycarboxylate, MIL-53(Al)-FA (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier) was selected. The optimized synthetic conditions of MOF-Alginate hybrid materials and the characterization of the obtained materials will be presented (Figure 1). The hybrid material was then successfully used for the immobilization of a laccase enzyme. Laccase catalysis occurs due to the reduction of one oxygen molecule to water accompanied with the oxidation of one electron with a wide range of aromatic compounds. Those reactions are of great interest for many industrial applications and in particular in the perfume industry, such as for the oxidation of patchouli-wastes into new fragrant molecules.² The catalytic activity of the laccase upon immobilization was investigated, first toward a model substrate, and then in patchouli-wastes oxidation, showing promising results in terms of yields, stability and recyclability.

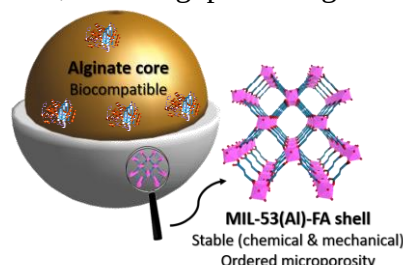


Figure 1: schematique representation of bio-hybrid material

(1) Zhu, H. Zhang, Q.; Zhu, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 17395–17401, (2016).

(2) Givaudan, 1 -hydroxy – octahydroazulenes as fragrances, WO 2012/001018 Al, (2012).



THÈME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☒ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Isomerization of alkenes catalyzed by zeolites: from *ab initio* molecular dynamics to machine learning perturbation theory

J. Rey,^{a,b} P. Raybaud,^b C. Chizallet,^b M. Chagas da Silva,^a D. Rocca,^a M. Badawi,^a T. Bučko,^{c,d}

^a Université de Lorraine and CNRS, LPCT, F-54000 Nancy, France

^b IFP Energies Nouvelles, Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France

^c Comenius University in Bratislava, Ilkovičova 6, SK-84215 Bratislava, Slovakia

^d Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, SK-84236 Bratislava, Slovakia

Isomerization reactions via cationic intermediates are building blocks of many chemical transformations in petroleum refining or biomass conversion. We have performed the first quantification of the free energy barriers of type B isomerization reactions (with an increase of the branching degree) starting from C₇ alkenes in acidic chabazite at T = 500 K by enhanced *ab initio* molecular dynamics, at the PBE+D2 level of theory (with the VASP code). A free energy barrier of $\Delta A^\ddagger = 83.4$ kJ/mol was found for the isomerization of di- to tri-branched tertiary cations.¹ The complexity of the system, with a non-classical cation as transition state (Fig 1.a) may require more accurate levels of theory that are computationally more expensive. Higher levels of theory have been made affordable by the application of Machine Learning Perturbation Theory (MLPT).^{2,3} Low variations of the free energy barriers are found (Fig 1.b) and confirm the accuracy of the previous predictions. Current efforts are devoted to the investigation of the effect of the level of theory for cracking reaction barriers.

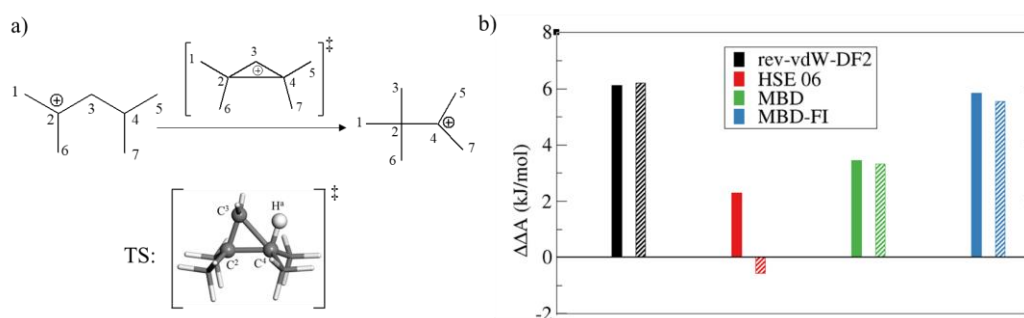


Fig. 1. a) Mechanism and transition state of the isomerization reaction. b) Correction by MLPT of the free energy of activation at different levels of theory (hatch symbols: with consideration of the systematic error of the ML model).

[1] J. Rey, A. Gomez, P. Raybaud, C. Chizallet, T. Bučko, J. Catal. **373**, 361-373 (2019)

[2] B. Chehaibou, M. Badawi, T. Bučko, T. Bazhiron, D. Rocca, J. Chem. Theory Comput, **15**, 6333-6342 (2019)

[3] T. Bučko, M. Gešvandtnerova, D. Rocca, J. Chem. Theory Comput, **16**, 6049-6060 (2020)



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- ☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- ☒ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

3D insight into the hierarchical structure of mesopores via a quantitative TEM analysis of FAU-Y.

V. Girelli Consolaro,^{a,b} W. Baaziz^b V. Rouchon^a and O. Ersen^b

^a Institut de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg, UMR 7504 CNRS - Université de Strasbourg, 23 rue du Loess BP 43, F-67034 Strasbourg, France.

^b IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP3, 69360 Solaize, France

One of the most used methods for introducing a hierarchical porosity into a FAU Y zeolite is provided by the dealumination process. In this framework a 3D TEM characterization via the (S)TEM electron tomography is performed in order to obtain direct 3D information on the characteristics of the porous network [1], in relation with the dealumination process, with a focus on the mesopores (2-50 nm of diameter). The local Si/Al ratio and the elemental mapping is also analyzed by STEM-EDX for monitoring the Al atoms distribution into the grain at different steps of the dealumination process. The study aims indeed to relate the morphological, structural and chemical parameters which characterize the zeolite-based materials after each hydrothermal treatment of step-wise dealumination. The size and shape distribution of the mesopores, as well as their accessibility and orientation into the zeolite, the modification of the surface roughness and of the specific surface area are investigated and compared. Based on the results, a mechanism of mesopores evolution is also proposed.

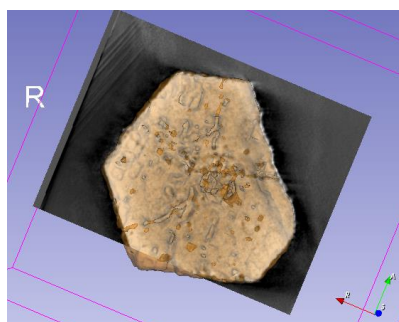


Fig. 1. 3D model of a dealuminated Y zeolite after a 620°C steaming

Références:

- [1] J. Zecevic *et al*, Angew. Chem. Int. Ed. 51, p. 4213 (2012)



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☒ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

In-situ FTIR to unravel the bifunctional nature of aromatics hydrogenation synergy on zeolite / metal catalysts

Jean-Dominique Comparot, Nuno Batalha, Anthony Le Valant and Ludovic Pinard

Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, CNRS, 86000 Poitiers, France

Acid sites, in particular Brønsted sites, are often reported to enhance the catalytic performance of metal catalysts, like platinum, in hydrogenation. The significant boost in catalytic performance suggests a bifunctional mechanism takes place under such conditions¹. Therefore, aiming to unravel the mechanism behind the synergy effect in hydrogenation reaction observed on bifunctional zeolite/metal catalysts, the hydrogenation of pyridine adsorbed on *BEA (HBEA) and γ -Al₂O₃ (Al₂O₃ - A) promoted by platinum at low pressure, i.e., $P \leq 150$ mbar. The hydrogenation reaction was followed by FTIR aiming to identify the different phenomena linked to pyridine coordinated on Lewis (PyL) and protonated on Brønsted sites (PyH⁺), the formation of the reaction products, and modifications on the catalyst.

Three series of catalysts with different levels of intimacy between the active sites, an important parameter for bifunctional reactions, were used: PtHBEA < PtA+HBEA < PtA|HBEA $\approx$ PtAl₂O₃ $\approx$ ∞ . The experimental results indicate a link between the enhanced hydrogenation activity to intimacy between zeolites acid sites and the metal sites. The lack of desorption of pyridine and piperidine from HBEA during reaction clearly indicates diffusing hydrogen species, i.e., H_{SP}, are responsible for the conversion of pyridine adsorbed on HBEA acid sites. Indeed, larger diffusion length between Pt and zeolite led to slower conversion of the adsorbed pyridine, indicating a bifunctional mechanism is at play. Hence, when zeolite and metal are in close intimacy an hydrogenation mechanism, complementary to the standard metal hydride and involving H_{SP} and an adsorbed unsaturated molecule, occurs leading to an enhanced catalytic performance.

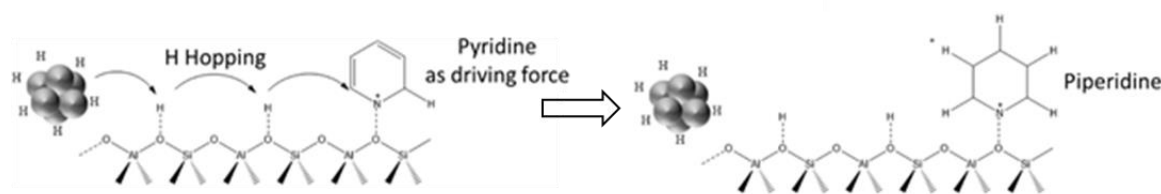


Fig. 1. Reaction scheme highlighting the mechanism for the hydrogenation of pyridine adsorbed on zeolites via H_{SP}

Reference : [1] N. Batalha, L. Pinard, C. Bouchy, E. Guillon and M. Guisnet, *J. Catal.*, **307**, 122–131(2013).

**THEME**

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☒ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Kinetics and Adsorption Equilibria on Cation Exchange LTA Zeolites for Propane/Propylene Adsorptive Separation

M. A. Benchaabane,^a G. T. Goncalves,^b E. Bloch,^a S. Bourrelly,^a J.-L. Paillaud,^b G. Chaplais,^b J. Daou,^b P. Llewellyn^c

^a *Université d'Aix-Marseille & CNRS, Laboratoire MADIREL, UMR7246, Marseille*

^b *Université de Haute-Alsace, IS2M UMR-7361, Mulhouse*

^c *TOTAL E&P, CSTJF, Pau, France*

Separation of propane/propylene mixtures is of great commercial importance in petrochemical industries. Currently, this separation is accomplished by cryogenic distillation under complex conditions which make it one of the highest capitals and high energy-intensive separation process today. As an alternative, adsorption separation techniques based on porous materials have drawn a keen interest due to the potential for tremendous energy savings. In this context, zeolites, often described as molecular sieves, are the widely used adsorbents in the area of separation and purification due to their inherent ability to separate molecules depending on differences in size and polarity [1]. In the literature, many studies have been conducted on Linde Type A (LTA) zeolites [2]-[4], nevertheless, studies dealing with the effect of partially substituted cations in cationic zeolite on the propane/propylene separation-effectiveness are scarce [5].

In our work, the separation mechanisms of propylene from propane in LTA type-structure zeolites have been investigated. In the beginning, these adsorbents were subjected to textural and structural characterizations using various techniques such as the nitrogen (N₂) adsorption measurement at 77K, X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). Then, to study the usefulness of the adsorbents for an efficient separation of propylene from propane, kinetics and adsorption equilibria measurements were carried out, and for the first time the pseudo differential enthalpies of adsorption were measured for both gases at 303K and up to 5 bar utilizing an in-house manometric dosing setup coupled with Tian-Calvet type microcalorimeter. Finally, several models were tested to fit isotherm data, which are also closely analyzed through the virial plot, with the aim to estimate the IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory) selectivity of the above adsorbents towards propylene.

- [1] M. W. Ackley, S. U. Rege, and H. Saxena, *Microporous Mesoporous Mater* 61, 25 (2003).
[2] C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *Chemical Engineering Research and Design* 82, 1604 (2004).
[3] C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *Industrial & engineering chemistry research* 44, 8815 (2005).
[4] F. A. Da Silva, A. E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 2051 (1999).
[5] J. Padin, S. U. Rege, R. T. Yang, L. S. Cheng, *Chemical engineering science* 55, 4525 (2000).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☒ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

GAS ADSORPTION IN ZEOLITE AND THIN ZEOLITE LAYERS: MOLECULAR SIMULATION, EXPERIMENT AND ADSORPTION POTENTIAL THEORY

W. Kellouai^a, P. Judeinstein^b, M. Plazanet^a, S. Baudoin^c, M. Drobek^d, A. Julbe^d,
B. Coasne^a

^a Université Grenoble Alpes, CNRS, LIPhy, 38000 Grenoble, France

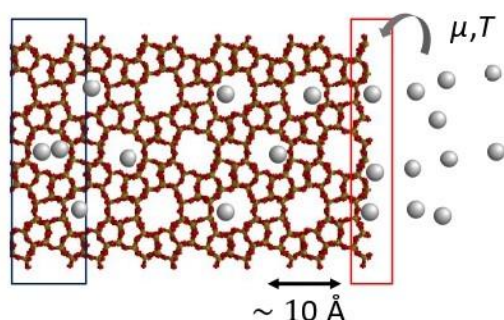
^b Université Paris Saclay, CNRS, LLB, 91190 Gif-sur-Yvette, France

^c Institut Laue Langevin, 71 Av. des Martyrs, 38000 Grenoble, France

^d Institut Européen des Membranes, CNRS, ENSCM, Univ Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France

Gas sorption in zeolites has been the subject of numerous investigations because of the specific characteristics of these materials: large internal surface, confinement effects... However, the effect of the external surface on adsorption still remains to be fully established.

The present work investigates methane adsorption in bulk and thin layers of MFI zeolite (silicalite-1) using molecular simulations and experiments. After comparing the theoretical adsorption data obtained using Grand Canonical Monte Carlo simulations for bulk silicalite-1 (MFI) zeolite at various temperatures with experimental data, zeolite layers with different crystalline orientations and levels of surface flexibility were considered. The data obtained for such prototypical systems allow us to rationalize both the qualitative and quantitative impact of external surface in nanoporous solids.



Using Polanyi's adsorption potential theory, which is derived here from the Frenkel-Halsey-Hill approximation, we provide a simple thermodynamic formalism to predict consistently methane adsorption both in the internal porosity and at the external surface of nanoporous solids above its critical condition.

Fig. 1. MFI zeolite structure in contact with an ideal bulk reservoir filled with methane which imposes its temperature and chemical potential μ , T . The adsorption isotherms are computed at different regions of the layer: the core (blue box) and the external surface (red box).

POSTERS

THEME 1



THEME

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- ☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- ☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Zeolites of CHA and GIS Topology for Gas Storage and Separations

Igor E. Golub, Jaouad Al-Atrach, Valentin Valtchev, Rémy Guillet-Nicolas

ENSICAEN, 6 Boulevard Maréchal Juin, Caen, France

Unprecedented global challenges and stagnation of the global economy require an appearance of the new type materials that contribute to sustainable development and the formation of the circular economy, relying on the renewable energy sources. In this regard, zeolites, as materials with developed porous infrastructure, built from the most abundant elements in the Earth's crust, could be one of the cheap and effective solutions to respond to emerging challenges of our time.

Small-pore zeolites have a size of 8MR pore apertures comparable with kinetic diameters of small gas molecules (such as CO₂, N₂, H₂, CH₄ etc.) making them ideal materials for gas separation membranes and gas storage (Fig. 1).

In current work we present result of synthesis and characterization of various ion-exchanged zeolites of CHA and GIS topology (micron- and nano-sized) with different Si/Al ratio. The effect of zeolite topology, Si/Al ratio, particle size and types of the extraframework cations on (CO₂/N₂/H₂/CH₄) gas adsorptive capacity and gas separation efficiency was investigated systematically.

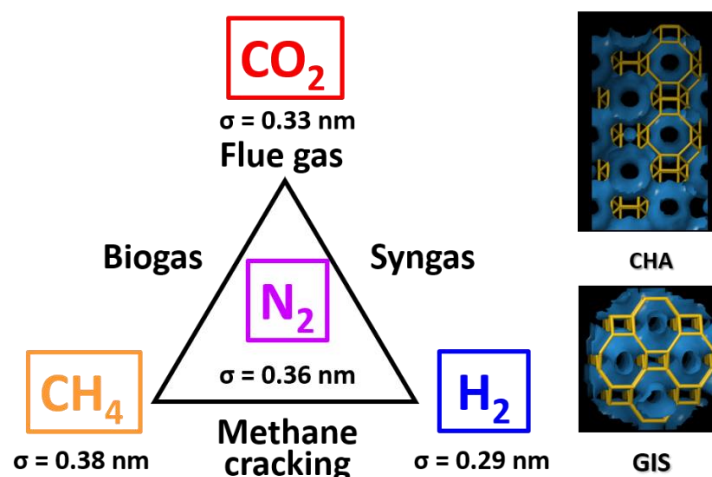


Fig. 1. Small gas separations and the structure of pores channels of CHA and GIS zeolites

**THEME**

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Relation entre propriétés microstructurales d'une zéolithe et son mode de dopage pour un piégeage optimisé du xénon

A. Millet^a, A. Gossard^a, A. Hertz^a, D. Farrusseng^b

^aCEA, DES, ISEC, DMRC, Univ. Montpellier, Marcoule, France

^bIRCELYON, UMR 5236 CNRS/UCBLI 2 – Avenue Albert Einstein, F-69626
Villeurbanne, France

Le combustible nucléaire utilisé comporte après irradiation un grand nombre d'éléments chimiques comme le xénon ou le krypton, qui pourraient être valorisés après séparation et purification.

Plusieurs travaux ont permis d'identifier les zéolithes ZSM-5 échangées à l'argent comme d'excellents matériaux pour l'adsorption du Xe par un procédé de traitement de gaz en lit fixe [1][2]. Cependant, ce type de procédé possède encore quelques inconvénients comme la reproductibilité difficile des matériaux (granulométrie, porosité, composition, dépendance de l'Ag aux conditions de synthèse), le coût de production élevé de ces matériaux mais également leur dégradation suite à leur réutilisation [3].

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est de mieux comprendre la relation entre la microstructure d'une zéolithe ZSM-5 et son mode de dopage en vue de synthétiser des matériaux plus stables grâce à un protocole mieux maîtrisé. Pour cela, des zéolithes avec plus ou moins de défauts de structure ont été réalisées par désilication sur une zéolithe ZSM-5 de référence. L'élimination contrôlée du silicium se traduit en pratique par une création de défauts de structure de type silanols, liés à l'acidité de surface, et la formation de micro et mésopores. Ces matériaux ont ensuite été dopés à l'argent par échange cationique selon un protocole standard bien détaillé dans la littérature puis caractérisés (taille des NPs, répartition, stabilité...) [4].

Ce travail présente les résultats de l'étude de la microstructure de zéolithes ZSM-5 en lien avec leur dopage à l'Ag, de l'affinité entre le matériau et le xénon ainsi que la capture de ce dernier par un procédé colonne de traitement de gaz en lit fixe.

[1] L. Deliere, B. Coasne, S. Topin, C. Gréau, C. Moulin and D. Farrusseng, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 1-8

[2] A. Monpezat, S. Topin, L. Deliere, D. Farrusseng and B. Coasne, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58, 4560-4571

[3] A. Monpezat, G. Couchaux, V. Thomas, A. Artheix, L. Deliere, C. Gréau, S. Topin, B. Coasne, L. Roiban, L. Cardenas and D. Farrusseng, *Catalysts* **2019**, 9, 686

[4] A. Monpezat, « Développement d'un procédé compact pour le traitement des gaz rares », p. 220.



THÈME

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Synthesis of Alkaline Earth Metal-Organic Frameworks in Deep Eutectic Solvents

M. Teixeira,^a R. A. Maia,^a L. Karmazin,^b B. Louis,^{c,*} S. A. Baudron^{a,*}

^a Université de Strasbourg, CNRS, CMC UMR 7140, 4 rue Blaise Pascal, F-67000, Strasbourg, France. E-mail: sbaudron@unistra.fr

^b Fédération Chimie Le Bel, FR 2010, BP296R8, 1 rue Blaise Pascal, F-67008, Strasbourg cedex, France

^c Université de Strasbourg, CNRS, ICPEES UMR 7515, 25 rue Becquerel, F-67087, Strasbourg, France. E-mail: blouis@unistra.fr

Recent efforts have been devoted to the development of Metal-Organic Frameworks (MOFs) based on alkaline earth metal ions such as Mg(II) and Ca(II) as they are inexpensive naturally abundant elements, have a lower toxicity and show low density, particularly favourable for gas sorption. These interesting features of Mg- and Ca-based MOFs however come with a catch, since the coordination number and geometry of these cations are hard to predict and their oxophilicity makes them prone to coordination by water molecules at the expense of ligand binding, potentially leading to architectures of low dimensionality. Therefore, synthetic approaches are currently sought for the preparation of materials while preventing competing coordination by water. In this context, we have investigated the ionothermal synthesis of Mg- and Ca-based MOFs using the emerging class of green media, Deep Eutectic Solvents (DES), and report herein their impact on the materials properties regarding gas sorption, crystallinity, morphology, and water stability. [1]

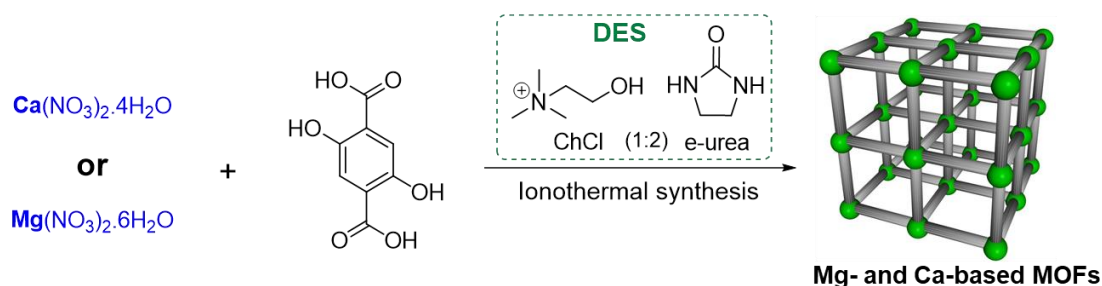


Fig. 1. Schematic representation of Mg- and Ca-based MOFs synthesis in deep eutectic solvents.

Reference:

[1] M. Teixeira, R. A. Maia, L. Karmazin, B. Louis, S. A. Baudron, *CrystEngComm*, DOI: 10.1039/D1CE01497H (2021).

**THEME**

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Nanosized zeolite for biomedical applications

Abdallah Amedlous^a, Charly Hélaïne^b, Rémy Guillet^a, Samuel Valable^{b,*}, Svetlana Mintova^{a,*}

^a *Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), Caen, France.*

^b *Normandie Université, UNICAEN, CEA, CNRS, ISTCT/CERVOxy group, GIP Cyceron, Caen, France.*

Zeolite are used for a broad range of applications, and particularly the nanosized zeolites have been considered for biological uses including carriers for drug and gases, imaging, biosensing, antimicrobial, etc. Previous studies by our group have shown that non-toxic and biocompatible nanosized zeolite in colloidal suspensions are excellent candidate for O₂/CO₂ delivery [1,2].

The aim of present work is to develop a synthesis methodology for nanosized zeolites in physiological solutions with desired framework structure, crystal sizes, dispersion stability and high capacity for oxygen. The oxygen sorption capacity of the nanosized zeolites through a partial ionic exchange of alkali metal ions (Fe³⁺, Gd³⁺) under hypoxia conditions has been evaluated.

Références:

- [1] C. Anfray, S. Komaty, A. Corroyer-Dulmont, M. Zaarour, C. Helaine, H. Ozcelik, C. Allieux, J. Toutain, K. Goldyn, E. Petit, K. Bordji, M. Bernaudin, V. Valtchev, O. Touzani, S. Mintova and S. Valable, *Biomaterials*, **257**, 120249 (2020).
[2] H. Awala, J.-P. Gilson, R. Retoux, P. Boullay, J.-M. Goupil, V. Valtchev and S. Mintova, *Nat. Mater.* **14**, 447–451 (2015).

**THEME**

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

GIS-NaP1 synthesis for gas adsorption/separation purposes

J. Al Atrach, R. Guillet-Nicolas, V. Valtchev

Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), 14000 Caen, France

The small-pore zeolites have established themselves as an import sub-class of molecular sieves, which will play a central role in the energy transition as adsorbents for purifying and separating small molecules, such as hydrogen (H₂), methane (CH₄), nitrogen (N₂), carbon dioxide (CO₂) and water (H₂O) ^[1]. Hence, small pore zeolites' *in situ* and post-synthesis design is essential for their applications.

NaP1 has a gismondine (GIS) type topology with eight-member ring pores of about 3.0 Å size, making it an ideal material for separating small molecules ^[2]. Here, we present a template-free synthesis of NaP1 zeolite particles prepared in hydrothermal conditions followed by ion exchange performed on several cations such as Zn²⁺, K⁺, Ca²⁺ to tune its adsorption properties. The synthesized materials were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray (EDX), Inductively Coupled Plasma (ICP), and gas physisorption.

The synthesis parameters affecting the zeolite's size, morphology, and purity were studied. The zeolite adsorption capacity towards different gases was evaluated. The prospects of using GIS-type zeolite in the key adsorption/separation processes will be discussed.

Références

[1] M. Dusselier & M. E. Davis, Chemical Reviews 2018, 118 (11), 5265-5329.

[2] Sharma, Pankaj, et al. Journal of Materials Chemistry A, vol. 1, no 7, 2013, p. 2602.



THEME

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Hierarchisation de TS-1 par fluorure d'ammonium

T. AKKAL^{a,c}, N. CHAOUATI^b, A. SOUALAH^a, A. SACHSE^c

^a Université Abderrahmane Mira, Campus Targa Ouzemmour Béjaia 06000- Algérie

^b Université Saad Dahlab, Ouled Yaïch Blida 09000 -Algérie

^c IC2MP, 4 rue Michel Brunet, 86073 Poitiers CEDEX 9, France.

Depuis sa découverte en 1983,[1] la titanosilicate TS-1 (MFI) est avérée très prometteuse comme catalyseur d'oxydation en chimie fine et pétrochimie et montre des excellentes performances dans l'époxydation d'oléfines, l'hydroxylation d'aromatiques et en désulfuration. Son importante activité catalytique qui est due à la présence de Ti^{+4} dans la charpente zéolithique décompose facilement les molécules oxydantes (comme H_2O_2) dans des conditions douces.

Cependant, des inconvénients majeurs résultent de la taille étroite des micropores (environ 0.54 nm) ce qui impose des chemins diffusionnels très longs qui souvent réduisent leurs performances catalytiques (c'est-à-dire : perte d'activité et désactivation rapide). Le développement de zéolithes à porosité hiérarchisée permet de diminuer le chemin diffusionnel et d'augmenter l'accessibilité de molécules volumineuses aux sites actifs.[2]

Dans la présente communication nous présentons une nouvelle méthode d'hiérarchisation de TS-1, basée sur un post-traitement en utilisant le fluorure d'ammonium. Les propriétés texturales obtenues dépendent fortement des propriétés initiales de TS-1 parent. Les TS-1 hiérarchisées présentent des activités supérieures dans les réactions de sulfoxydation dues à leurs meilleures propriétés texturales.

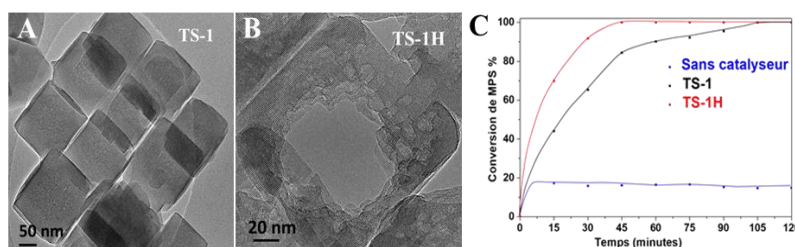


Fig. 1. Images MET de la TS-1 parent (A), TS-1 hiérarchisée avec le fluorure d'ammonium (B) et (C) Conversion de thioanisole pour la TS-1 parent et TS-1 hiérarchisée.

[1] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari B, US 4410501 (1983).

[2] A. Sachse, J. Garcia Martinez, *Chem. Mater.* 2017, 29, 9, 3827–3853.

**THEME**

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Composites « Zéolithe-géopolymère » utilisables pour l'extraction et le confinement du Cs

V. Proust^{a,c}, **A. Gossard^{a,c}**, T. David^{b,c}, J. Schaeperkoetter^c, S. Misture^c, J. Amoroso^c,
H.C. zur Loye^c, A. Grandjean^{a,c}

^aCEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France

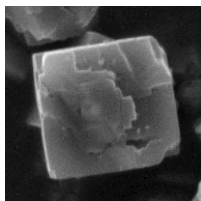
^bCEA, DRT, LITEN, DTNM, Grenoble, France

^cCtr Hierarch Waste Form Mat, Columbia, SC 29208 USA

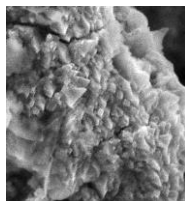
Le Center for Hierarchical Waste Form Materials (CHWM) regroupe différentes équipes internationales en vue de développer des matériaux hiérarchiques pour immobiliser efficacement certains radionucléides [1]. Dans ce contexte, des matériaux composites « zéolithe-géopolymère » sont étudiés pour l'extraction du Cs et son confinement. Les géopolymères sont des matériaux aluminosilicatés amorphes présentant une importante mésoporosité tout en étant très robuste mécaniquement [2]. En dispersant des particules de zéolithes particulièrement sélectives du Cs dans une matrice géopolymère, on obtient des matériaux monolithiques très performant pour la capture sélective du Cs et disposant d'une cinétique rapide, permettant ainsi une utilisation optimisée dans des procédés de d'extraction en colonne.

Suite à l'opération d'extraction, un traitement par voie hydrothermale du matériau va permettre la cristallisation la phase géopolymère ainsi qu'un effondrement de sa mésoporosité et, par conséquent de piéger le Cs de manière irréversible [3]. En fonction du rapport Si/Al du géopolymère et des conditions du traitement hydrothermal, différentes phases zéolithiques (LTA, Na-P1, Analcime, Pollucite) peuvent ainsi être obtenues sous la forme de monolithes facilement conditionnables et possédant une importante résistance à la lixiviation.

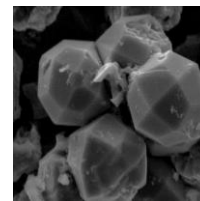
Zéolithe LTA



Zéolithe Na-P1



Analcime



[1] zur Loye, *et al.*, *Chemistry of Materials* **30** (2018) 4475-4488.

[2] Steins, *et al.*, *Langmuir* **28** (22) (2012) 8502-8510

[3] Fu, *et al.*, *Journal of Cleaner Production* **248** (2020) 119240

**THEME**

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Hydrothermal crystallization of clathrasils in acidic medium

H. Zhao,^{a,b} Q. Lang,^b G. Fu,^b R. Ding,^b X. Yang,^{b,*} V. Valtchev,^{a,*}

^a *Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Normandie University, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, F-14050 Caen, France.*

^b *The ZeoMat Group, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technologies, CAS, Laoshan District, CN-266101 Qingdao, China.*

Clathrasils are inclusion compounds with guest species encapsulated in a crystalline framework. They contain cage-like voids with windows built of 6- or smaller TO₄-member rings, which distinguishes clathrasils from zeolites, the latter exhibits an open framework structure with channels bigger than 6-member rings.¹

Recently Valtchev et al. reported a route for high silica and pure silica MFI zeolites crystallization in strongly acidic fluoride media.² This work expands the chemical field of zeolite formation. Those chemical elements and template molecules, which are inert in the traditional basic and near-neutral system, are expected to be incorporated in zeolite structure in an acidic medium. Thus new structure types and compositions are expected to emerge from the syntheses in acidic media.

In the present work, we illustrate the routes to synthesize MFI in strongly acidic fluoride media are also applicable to the syntheses of clathrasils. With the general gel composition 1 SiO₂: 0.3-0.5 SDA: 0.1-0.5 F⁻: 0-0.3 HBr: 10-50 H₂O in the pH range of 2-5, the crystallization of clathrasils including **AST**, **DOH**, **MTN** topologies and the zeolite of **DDR** type were studied. Complementary characterization techniques such as XRD, SEM, TG/DTA, and NMR are employed for exploring the crystallographic features of products. Some general aspects encountered during the slow nucleation and crystal growth processes are also elaborated. From the obtained results, one may conclude that protocol for the acidic synthesis of **MFI**-type zeolite also works in the clathrasils preparation in acidic medium, which points out that it can be employed as a universal method for the syntheses of various framework topologies. Besides, the isosteric heats of the formation of SDA@Framework-SiO₂ compounds are developed as a measure to predict the crystallization probability.

Références :

[1] F. Liebau, H. Gies, R.P. Gunawardane, B. Marler, *Zeolites* **6**, 373 – 377 (1986).

[2] D. Shi, K.-G. Haw, C. Kouvatas, L. Tang, Y. Zhang, Q. Fang, S. Qiu, V. Valtchev, *Angew. Chem. Int. Edit.* **59**, 19576-19581 (2020).

**THEME**

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Defect engineered molybdenum - ZSM-5 zeolites for MDA application

M. Cheng,^a Z. Qin,^{a,*} E. Dib,^b H. Crushade,^b X. Liu,^a S. Mintova,^{a,b,*}

^aState Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), No. 66, West Changjiang Road, Huangdao District, Qingdao, China, 266580.

^bLaboratoire Catalyse et Spectrochimie, Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, 6 Bd Marchal Juin, Caen, France, 14000.

*Email: zhengxing.qin@upc.edu.cn; svetlana.mintova@ensicaen.fr

Keywords: Zeolite; Seeded synthesis; Defect; Demetallation; Methane Dehydro-aromatization

Methane dehydro-aromatization is one of the most intensively investigated reactions for the direct conversion of methane to value-added chemicals[1]. It has been reported that zeolite supported metal catalysts, such as Mo-ZSM-5, are promising materials for this reaction[2]. It is known that the location and nature of the Mo species is dependent on the location and density of the Brønsted acid sites, but the impact of defects on the speciation and location of Mo species has been addressed little.

In the present work, ZSM-5 zeolites with different type of defects were prepared to support the Mo and the catalysts were used for Methane dehydro-aromatization. The properties of the Mo-containing zeolites will be discussed in detail.

Acknowledgements: We acknowledge the financial support from the National Natural Science Foundation of China (22178389) and PetroChina (KYWX-21-021, PRIKY21084).

References

- [1] A. I. Olivos-Suarez, Á. Szécsényi, E. J. M. Hensen, et al. *ACS Catal.* **6**, 2965-2981(2016).
[2] N. Kosinov, E. J. M. Hensen. *Adv. Mater.* **32**, 2002565(2020).



THÈME

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

NEW INSIGHTS OF TEMPLATE REMOVAL AT LARGE SCALE PROCESSES WITHIN MESOPOROUS MATERIALS

Palencia Ruiz, S.,^a Sachse, A.,^a Gucuyener, C.,^b Bats, N.,^b Batalha, N.,^a Pinard, L.^a

^a Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (ICM2P), UMR 7285 CNRS, 4 Rue Michel Brunet, Bâtiment B27, Cedex 9, 86073 Poitiers, France

^b Johnson Matthey, PO Box 1 Chilton site Belasis Avenue Billingham TS23, England

An exhaustive study of the thermal detemplation of the MCM-41 was carried out in a designed setup running with a high sample loading. Mapping the temperature along the catalyst bed during calcination provides an understanding of the heat transfer phenomena involved under aerobic and anaerobic environments. Comparison between the results obtained at low (TG/DTA study) and high sample loadings (fixed-bed reactor) suggest that presence of oxygen modifies the detemplation mechanism and high flows increases the local temperature in the bed due to the exothermic nature of hydrocarbon oxidation. Thermal cracking products detected during calcination may be considered as a benchmark to infer the local conditions in the bed. Despite the differences in detemplation processes revealed for inert atmosphere, both environments lead to solids with identical structural properties. The use of advanced analytic techniques, such as 2D GC a detailed reaction scheme of detemplation is proposed.

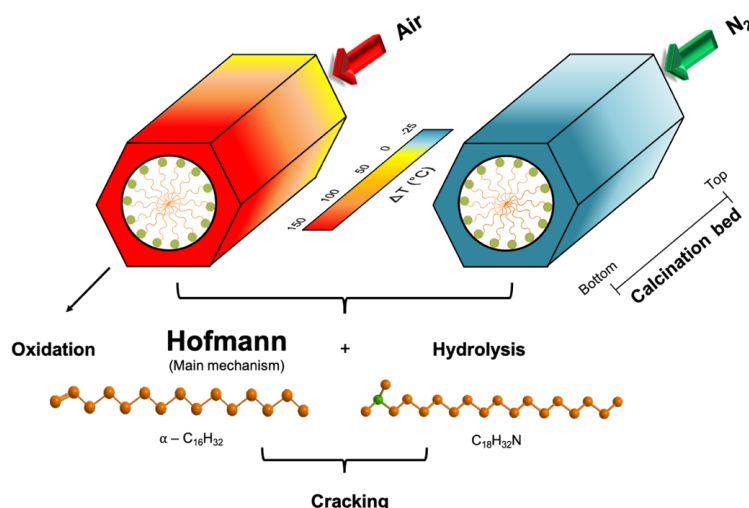


Figure 1. Schematic representation of heat transfer phenomena and detemplation mechanism during calcination at high sample loadings



THEME

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Vers de nouveaux matériaux à porosité hiérarchisée pour la capture de produits de fission (Sr)

^a T. Tratnjek, ^a J. Causse, ^a X. Deschanel, ^b A. Hertz

^a Univ Montpellier, ICSM, CEA, CNRS, ENSCM, Marcoule, France

^b CEA Marcoule, DES/ISEC/DE2D/SEAD/LPSD, Marcoule, France

Le strontium est présent dans le cycle du combustible nucléaire, notamment suite aux étapes de recyclage de l'uranium et du plutonium après lesquelles de grands volumes de solutions aqueuses contenant du Sr^{90} sont générées. Ce dernier, nécessite une attention toute particulière quant à la manière dont il sera séparé, concentré et stocké dans le futur. Dans ce travail, des nanomatériaux de silicotitanates cristallins (CST) de structure sitinakite, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui peuvent être utilisés pour l'encapsulation du Sr^{2+} en milieux aqueux, ont été synthétisés et caractérisés. Les analyses DRX ont démontré qu'avec l'augmentation du ratio Ti/Si dans le gel précurseur de la réaction, une augmentation de la cristallinité a été observée, jusqu'à un point où la formation de nonatitanate de sodium ($\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}$) a été mise en évidence. Les analyses d'adsorption/désorption de N_2 ont montré des surfaces spécifiques comprises entre $56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $290 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les tests de cinétique d'extraction ont montré qu'au-delà d'une valeur estimée comprise entre 50 et $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, la surface spécifique n'influence plus le taux de sorption des CST.

Les principales conclusions des expériences de sorption sont que, sans Ca^{2+} , les CST et le nonatitanate présentent des capacités de sorption élevées d'environ $200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Lorsque le Ca^{2+} est ajouté, une chute drastique des capacités de sorption a été observée pour le nonatitanate, et dans une moindre mesure pour toutes les CST. Ainsi, en variant le rapport Ti/Si dans le gel précurseur, il est possible d'adapter les propriétés des CST. De plus, les CST ont montré une grande affinité vis-à-vis du Sr^{2+} , même lorsqu'un cation compétiteur (Ca^{2+}) a été ajouté en excès, ce qui en fait un candidat prometteur pour la décontamination du Sr^{90} .



THEME

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Elaboration de matériaux multifonctionnels, application à l'hydrogénation catalytique du CO₂ en méthanol et DME

V. Gautier ^a, A. Chaise ^a, A. Hertz ^b, A-C. Roger ^c

^a Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTCH, LRP, F-380000 GRENOBLE

^b CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France

^c ICPEES, UMR CNRS, Strasbourg, France

En couplant l'hydrogénation du CO₂ à une production d'hydrogène vert (issu de l'électrolyse de l'eau alimenté par une énergie renouvelable), il est possible de transformer le CO₂ en une multitude de produits valorisables pour la chimie et l'énergie. Parmi ces solutions, la réaction d'hydrogénation de CO₂ vers le méthanol ou le diméthyle éther (DME) a été identifiée pour remplir plusieurs objectifs : (1) apporter une matière première renouvelable pour une industrie chimique durable, (2) produire des carburants de synthèse neutres en carbone pour alimenter des transports ne pouvant s'affranchir des hydrocarbures liquides (aviation, maritime, etc...). Toutefois, cette réaction possède une forte limite thermodynamique.

L'utilisation d'un réacteur membranaire a déjà fait ses preuves dans la littérature pour améliorer les rendements en méthanol et DME. L'idée est de séparer l'eau (produit de la réaction d'hydrogénation) du mélange réactionnel afin de tirer la conversion du CO₂, selon le principe de Le Chatelier. Le projet qui sera présenté vise à évaluer et optimiser les nouvelles techniques en synthèse de membranes zéolitiques sélectives (LTA, ZSM-5) et de catalyseurs (poudres ou supportés) afin de développer des réacteurs innovants. L'exploration de ces concepts conduit à mettre en œuvre des matériaux multifonctionnels, capables de gérer les aspects de catalyse et de séparation, adaptables à différentes géométries de supports membranaires et de réacteurs, pour mieux gérer les flux de matières et thermiques. Dans cette étude, une attention particulière est portée sur l'impact environnemental lié à la fabrication des différents composants.

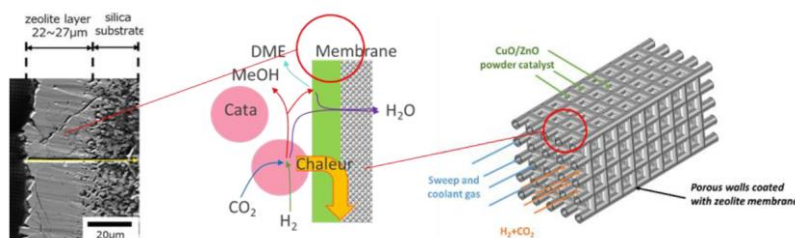


Fig. 1. Membranes zéolitiques pour l'hydrogénation du CO₂ en Méthanol et DME

**THEME**

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

The impact of initial gel properties on zeolites

Yanfeng Shen^a, Zhengxing Qin^a, Antoine Beauque^b, Ludovic Pinard^b, Shunsuke Asahina^c, Natsuko Asano^c, Zifeng Yan^a, Xinmei Liu^a, Svetlana Mintova^{a,c}

^a State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, China, 266580.

^b Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (ICM2P), UMR 7285 CNRS, Poitiers, France

^c SEM Application Team, JEOL Ltd., 3-1-2 Musashino, Akishima, Tokyo, Japan, 196-8558.

⁴Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Caen, France, 14000.

The performance of zeolite catalysts intrinsically depends on the structure of and chemical composition crystals. Great efforts have been put into the investigation of the factors that can affect the properties of zeolite crystals, including the size, morphology, acidity and porosity, etc., of zeolite crystals¹. However, less attention was paid to the properties of the initial gel that play a decisive role in the formation of the final zeolite products².

Here, we report the synthesis of ZSM-5 zeolites using the ‘top-down’ approach; the ubiquitous inner heterogeneity structure, including defect-zoning and Al-zoning phenomenon was revealed³. The zeolite crystallization was described with a three-stage process involving (i) nucleation resulting in the innermost core formation, (ii) fast aggregate growth leading to defect-rich zones, and (iii) layer-by-layer growth shaping the final morphology of the zeolite crystals. The distinct heterogeneous crystal structure and crystallization behavior were determined by the different nature of aluminum and Si species in precursor gel and sequence of their addition to the initial precursor mixtures.

Acknowledgements

We acknowledge the financial support from the National Natural Science Foundation of China (22178389) and PetroChina (KYWX-21-021, PRIKY21084).

Reference

- [1] M. Dusselier, M.E. Davis, *Small-pore zeolites: synthesis and catalysis*, Chem. Rev., **118**(11), 5265, 2018.
[2] C. S. Cundy, P. A. Cox, *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism*, Microporous and mesoporous mater., **82**(1-2), 1, 2005.
[3] Y. Shen, Z., Qin, S., Asahina, *The inner heterogeneity of ZSM-5 zeolite crystals*, J. Mat. Chem. A, **9**(7), 4203, 2021.

POSTERS

THEME 2



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Synthesis and characterizations of Bacteria and Metal-Organic Frameworks based biohybrids

Anastasia Permyakova,^a Ioanna Christodoulou,^a Effrosyni Gkaniatsou,^a Nathalie Steunou,^a Thibaud Coradin,^b Francisco Fernandes,^b and Clémence Sicard^a

^aInstitut Lavoisier de Versailles, UVSQ, CNRS UMR 8180, Univ. Paris-Saclay, Versailles, Fr

^bLaboratoire de chimie de la matière condensée de Paris, Sorbonne Univ., Paris, Fr

Microorganisms have developed remarkable mechanisms to handle high concentrations of organic pollutants in their environment. However, the use of microorganisms as biocatalytic entities often requires immobilization within solid-supports, in order to provide protection and to minimize leaching of exogenous strains. Compared to enzymes, preservation of cellular activity within solid hosts is more challenging. Metal-Organic Frameworks (MOFs) have recently arisen as an alternative strategy to answer the limitations of traditional immobilization matrices, resulting in the design of novel functional biomaterials with promising properties.[1] We will present our latest findings on the synthesis and characterization of MOFs-based living materials. The key parameters for the preservation of the cellular integrity during the synthesis will be highlighted. A panel of characterization techniques, essential for fully characterizing the prepared biohybrid materials, will be presented. In particular, high resolution microscopic techniques (TEM, STEM-XEDS) were applied on cross-sections to study the interface between the two components (Fig.1). These studies could bring new insights on the design of novel MOF based living materials with unique properties.

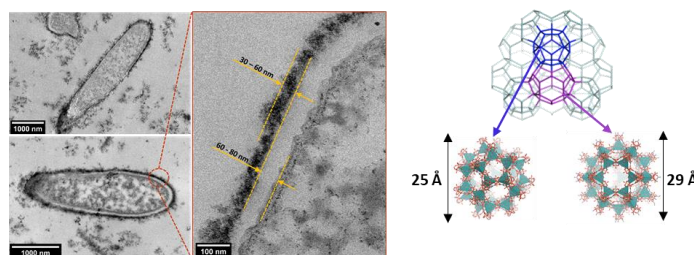


Fig. 1 TEM of MOF-coated bacteria cross-sections (left) and schematic representation of MOF assembly (right).

- [1] (a) K. Liang, J.J. Richardson, J. Cui, F. Caruso, C.J. Doonan, P. Falcaro, *Adv. Mater.* **28**, 7910 (2016); (b) E. Gkaniatsou, C. Sicard, R. Ricoux, J. P Mahy, N. Steunou, C. Serre, *Mater. Horiz.* **4**, 55 (2017); (c) W. Liang, P. Wied, F. Carraro, C. J. Sumby, B. Nidetzky, C.K Tsung, P. Falcaro, C.J. Doonan, *Chem. Rev.* **128**, (2021).



P2-2

THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Adsorption d'azote, de méthane et d'argon à température ambiante sur des faujasites échangées à différents cations

S. Pernet^a, J. Daou^a, B. Lebeau^a, R. Gadiou^a, H. Nouali^a, C. Vaulot^a, A. Beda^a

^a IS2M, 3 bis rue Alfred Werner / 15 rue Jean Starcky, 68100 Mulhouse

Les zéolithes sont des objets très prisés dans des applications telles que la catalyse, la séparation ou le stockage de gaz. Leur intérêt dans ces cas pratiques est éminent : ce sont des objets très versatiles, dont les propriétés peuvent être finement ajustées afin de s'adapter au mieux à l'utilisation prévue [1]. Une des manières dont les propriétés des zéolithes peuvent être ajustées est l'échange cationique : un traitement servant à permuter les cations de compensation présents dans une zéolithe. En fonction du cation utilisé, il est possible de modifier le volume accessible dans la zéolithe, ou même d'induire des interactions spécifiques entre les molécules adsorbées et les cations de compensation présents au sein de la zéolithe [2]. L'étude menée ici permet de mettre en évidence l'effet du cation de compensation sur l'adsorption de trois gaz (l'azote, le méthane et l'argon) par différentes faujasites X échangées à différents cations (K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Les mesures d'adsorption ont été menées à température ambiante, entre 0 et 100 kPa.

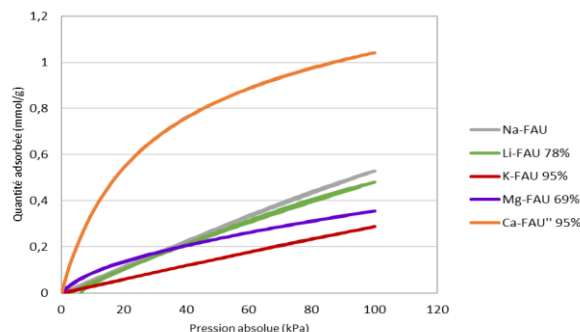


Figure 1 : Isothermes d'adsorption de diazote sur des faujasites X échangées à différents cations

Références :

- [1] G. Maurin, P. L. Llewellyn, T. Poyet et B. Kuchta, «Adsorption of argon and nitrogen in X-faujasites: relationships for understanding the interactions with monovalent and divalent cations,» *Microporous and Mesoporous Materials*, pp. 53-59, 2005.
- [2] Z. Tahraoui, H. Nouali, C. Marichal, P. Forler, J. Klein et J. T. Daou, «Influence of the Compensating Cation Nature on the Water Adsorption Properties of Zeolites,» *Molecules*, vol. 4, n° 1944, pp. 20-25, 2020.

**THEME**

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Catalyst design for ethane oxidative dehydrogenation in presence of CO₂

V. Bikbaeva,¹ N. Nesterenko,² V. Valtchev¹

¹*Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Université de Caen, CNRS, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen, France*

²*TotalEnergies One Tech Belgium, Zone Industrielle C, 7181 Feluy, Belgium*

In the last decade, the growing demand for light olefins, especially ethylene, and the urgent reduction of carbon emissions and of energy consumption in chemical plants requires the development of new processes. Oxidative ethane dehydrogenation (ODH) [1] with greenhouse gas CO₂ used as oxidant presence is an attractive option that significantly reduces carbon footprint.

We report on the use metal sulphides decorated embryonic zeolite [2] (counterpart of zeolite ZSM-5) as the catalyst ODH in the presence of carbon dioxide. The basic characteristics of embryonic MoS₂-containing samples were studied by complementary physicochemical methods such as ²⁹Si, ²⁷Al MAS NMR, RAMAN and IR spectroscopy, powder X-ray diffraction, and N₂ physisorption.

MoS₂-containing samples demonstrate CO₂ hydrogenation properties and much better performance than the crystalline zeolite counterpart. Catalytic conversion of carbon dioxide is 8 times higher than thermal conversion at 700 °C on MoS₂-embryonic zeolites. The utilization of sulfides leads to selective CO₂ conversion to CO; also, it improves ethane conversion to ethylene (98% selectivity). The catalyst's properties and performance will be discussed in detail.

Acknowledgment: Industrial Chair ANR-TOTAL “NanoClean Energy” (ANR-17-CHIN-0005-01) for financial support.

Références:

- [1] C. A. Gärtner, A. C. van Veen, J. A. Lercher, *ChemCatChem* **5**, 3196, 2013,.
[2] K.-G. Haw, J.-P. Gilson, N. Nesterenko, M. Akouche, H. El Siblani, J.-M. Goupil, B. Rigaud, D. Minoux, J.-P. Dath, V. Valtchev, *ACS Catal* **8**, 8199, 2018.

**THÈME**

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Élimination du formaldéhyde par adsorbants recyclables de type MOFs

Nicolas Sadovnik^a, Farid Nouar^b, Christian Serre^b, Marco Daturi^a

^a Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, 14000 Caen, France

^b Institut des matériaux poreux de Paris, Ecole normale supérieure, ESPCI Paris, CNRS, PSL University, 75005 Paris, France

Le formaldéhyde est un composé organique volatil hautement toxique et cancérigène, très présent dans les espaces clos. Au vu des travaux antérieurs à disposition et de l'efficacité limitée des procédés actuels (absorption par charbons actifs), notre choix s'est porté sur les MOFs (Metal-Organic Frameworks)¹. Par conséquent, les performances de capture du formaldéhyde de MOFs commerciaux ou spécifiquement conçus en laboratoire, en comparaison avec des charbons actifs de référence, ont été étudiées au moyen de tests (i) de percée (adsorption dynamique), (ii) en chambre environnementale, (iii) de caractérisation (DRX, physisorption du N₂ à 77 K et adsorption *in situ* de formaldéhyde).

D'un point de vue fondamental, des études spectroscopiques FTIR *in situ* et *operando*² ont été menées pour caractériser les différents modes d'adsorption des espèces moléculaires en jeu lors de l'adsorption de formaldéhyde afin de comprendre les interactions site-molécule. Des précisions mécanistiques ont été apportées avec une chimisorption du formaldéhyde favorisée par un effet synergique entre les groupes pyrazoles libres (N-NH) et les sites acides de Brønsted de la charpente minérale du MOF. Des études de régénération de ces matériaux au moyen d'un protocole simple et applicable à un usage domestique ont également été effectuées, démontrant ainsi leur stabilité au cyclage et leur grand potentiel sur le plan applicatif dans une logique de transition écologique et de développement durable³.

- [1] Serre, C. Millange F, Thouvenot C, Noguès M, Marsolier G, Louër D, Férey G. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III)-Based Solids: MIL-53. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13519–13526 (2002).
- [2] Daturi, M. Infrared Characterisation of Metal Organic Frameworks. *Curr. Phys. Chem.* **2**, 178–188 (2012).
- [3] Daturi, M., Guitton, P., Nouar, F., Sadovnik, N., Serre, C. Regenerable VOC filters with improved selectivity and efficacy. WO2021089629, (2021).

**THEME**

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

On the role of alkali metal cations on CO₂ adsorption capacity of nanosized chabazite: combining classical modeling, adsorption and *in-situ* FTIR

S. Ghojavand^a, B. Coasne^{b*}, R. Guillet-Nicolas^a, P. Bazin^a, M. Desmurs^a, E. B. Clatworthy^a, L. J. Aguilera^a, V. Ruaux^a, S. Mintova^{a*}

^a Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), 14000 Caen, France

^b Université Grenoble Alpes, CNRS, LIPhy, 38000 Grenoble, France

The CO₂ adsorption behavior of nanosized chabazite (CHA) crystals containing different extra framework alkali cations (Na, K, Cs and a mixture of them) with a constant Si/Al ratio of 2.2 was investigated experimentally and theoretically by Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) modeling. The adsorption isotherms measured are in a good agreement with the GCMC modeling performed for a single CO₂ gas adsorbed in the pressure range of 0 - 120 KPa for all zeolite samples except for the Cs-containing CHA. The GCMC modeling did not consider the kinetic of adsorption and thus the CO₂ capacity for the Cs-CHA sample was overestimated; the partial blockage of the pores and inaccessibility of CO₂ molecules to the free voids of the CHA structure was experimentally observed by *in-situ* FTIR. The FTIR results revealed the presence of both physisorbed and chemisorbed bicarbonates species of CO₂ in all samples. The CO₂ sorption capacity was found to decrease in the following order of Na-CHA $\approx$ K-CHA > Cs-CHA. The Na-containing CHA nanocrystals presented the highest micropore volume compared to the other samples as measured by N₂ physisorption; the micropore volume of the samples changed in the following order Na-CHA > K-CHA $\approx$ Cs-CHA. The results suggested that the different alkali forms of the nanosized CHA zeolite could be of interest for flue gas purification where a high CO₂/N₂ selectivity is required.

**THEME**

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Kinetics and oxygen dependence of uptake of nanozeolites by human glioblastoma cells

**C.Helaine^a, H.Özçelik^a, S.Komaty^b, A.Amedlous^b, S.Ghojavand^b, D.Goux^{c,d},
R.Retoux^d, S.Mintova^b, S.Valable^a**

^a Normandie Univ., UNICAEN, CNRS, ISTCT/CERVOxy group, GIP CYCERON.

^b Normandie Univ., UNICAEN, CNRS, ENSICAEN, LCS.

^c Normandie Univ., UNICAEN, CMABio3, US EMerode.

^d Normandie Univ., UNICAEN, CNRS, ENSICAEN, Laboratoire CRISMAT.

While the use of nanozeolites for hypoxic cancer treatment holds a great promise [1], it also requires a better understanding of the interaction between these nanoparticles and cancer cells [2] and notably the internalization and the biodistribution processes. It is particularly important in situation of hypoxia, which may change the energetic processes required for cellular uptake.

Herein, we studied, *in vitro*, the kinetics of the internalization process and the intracellular localization of nanosized zeolite X (FAU-X) into glioblastoma (GBM) cells using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and flow cytometry.

In normoxic conditions, SEM shows a rapid cell membrane adhesion of FAU-X (< 5 min following application), occurring before an energy-dependent uptake which appears between 1 h and 4 h. As attested by TEM and flow cytometry analyzes, the FAU-X zeolites accumulate over the time mostly into the cytoplasm and mainly located into zeolite-containing vesicles that are visible at least up to 6 days. Interestingly, the uptake of FAU-X is dependent on oxygen concentration, with an increase in internalization in severe hypoxia (0.2% of O₂). No toxicity of FAU-X was detected at 24 h and 72 h.

Altogether, these data show that FAU-X nanosized zeolites are rapidly internalized via energy-dependent mechanism by cancer cells and even more in hypoxic conditions. Once into cells, it appears to be safe and stable and could, therefore, be used as carrier of various compounds to target cancer cells.

References:

- [1] C Anfray, S Komaty, A Corroyer-Dulmont, *Nanosized zeolites as a gas delivery platform in a glioblastoma model. Biomaterials* **257**, 10249 (2020).
[2] S Komaty, H Özçelik, M Zaarour, *Ruthenium tris(2,2'-bipyridyl) complex encapsulated in nanosized faujasite zeolite as intracellular localization tracer. JCIS* **581**, 919-927 (2021).

Acknowledgements: Région Normandie/FEDER, INCA-PLBIO (11699) and CNRS Innovation.



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Compositions and structures of new MOFs and their potential applications.

N. Israfilov^{a,c}, K. Soukup^b, B. Louis^c, J. M. Planeix^a

^a CNRS, CMC UMR 7140, Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg, France.

^b Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czech Academy of Sciences, Rozvojová 135, 16502 Prague 6, Czech Republic.

^c CNRS, ICPEES UMR 7515, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg, France.

Three new ligands and four different metals were used to synthesise a family of new MOFs. These 3 ligands were synthesised on the base of terphenyl tetracarboxylic ligand (famous for NOTT-101 MOF). [1]. They are distinguished by the size of their side chain -R_n-X. Ligand with n=0 was already reported (see fig.1) and another modification of this ligand were used in chiral separation [2].

Interesting results reported here are with ligand n=3. MOF's with Ni, Ca, Mg and Cu were synthesised and characterized. MOFs with Mg and Ca are stable in air but not in water. 3-D structures are observed and CO₂ uptake have been measured using classical volumetric methods. Ca-MOF present a moderate uptake and Mg seems to have a high adsorption despite low surface area.

Ni and Cu-MOFs are stable in water. These important properties was used in case of Cu, to extract organic pollutants using cationic dyes as model (methylene blue). As example 194 mg of MB was extracted for 1g of Cu-MOF at 30°C.

In case of n=3 for these four metal cations (Mg Ca, Ni,Cu) CO₂ adsorption varies in between 1 to 38 mmol/g in the range of 1 to 10 atm at 273 K. For Cu-MOF we observe significant increase of the uptake comparing to NOTT-101 references.

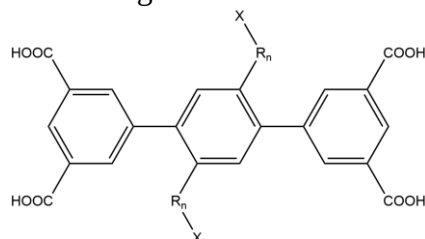


Fig.1. General structure of the ligands

European patent was deposited for all ligands and MOF's (N° 21306902.4)

Références :

[1] N.R. Champness, M. Schröder and al., *JACS* **131**, 6, 2159-2171 (2009).

[2] P.Larpent, M.W. Hosseini and al., *Chem Commun* **53**, 5740-5743 (2017).



THEME

- ☒ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Élaboration de catalyseurs hybrides poreux pour la catalyse photo-redox hétérogène

N. Mahmoud^{a,b,c,d}, B. Lebeau^{b,c}, M. Cormier^a, J. Toufaily^d, T.J. Daou^{b,c}, J.P. Goddard^a

^a Université de Haute-Alsace, Université de Strasbourg, CNRS, LIMA UMR 7042, 68100 Mulhouse, France.

^b Université de Haute Alsace (UHA), Université de Strasbourg, CNRS, Axe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, 68100 Mulhouse, France

^c Université de Strasbourg, 67000 Strasbourg

^d Laboratory of Applied Studies for Sustainable Development and Renewable Energy (LEADDER), Doctoral School for Science and Technology(EDST), Faculty of Sciences I, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beyrouth, Lebanon

La catalyse photorédox est un outil moderne pour générer des intermédiaires radicalaires réactifs. Ainsi, la conversion de la lumière visible de faible énergie en énergie chimique via la catalyse photorédox est un moyen efficace de réduire l'impact environnemental et d'assurer la sécurité des utilisateurs. [1] Pour renforcer ces aspects, l'hétérogénéisation du photocatalyseur sur un support solide permet un recyclage rapide de ce dernier en réduisant les déchets et les coûts. [2] Grâce à leur stabilité et leur polyvalence, les matériaux poreux à base de silice ont été choisis pour immobiliser les photocatalyseurs utilisés. [3] Ces matériaux ne sont pas considérés uniquement comme un support mais peuvent également jouer un rôle dans la modulation des réactivités et des sélectivités des réactions testées.

Notre travail consiste en la préparation d'une nouvelle génération de photocatalyseurs hybrides (inorganiques/organiques) et l'évaluation de leurs performances en synthèse organique. Dans ce contexte, l'éosine Y est liée de manière covalente à divers matériaux de silice mésoporeux pour obtenir un système photocatalytique hétérogène.

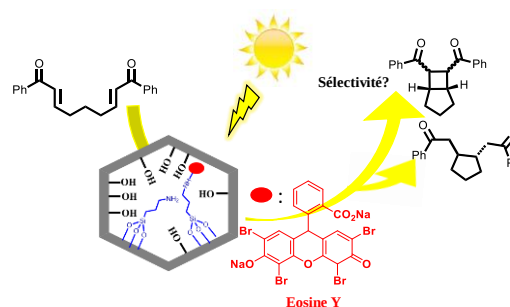


Fig. 1. Catalyse photorédox dans les pores de SBA-15

[1] H. Shi, Z. Li, J. Kou, J. Ye, & Z. Zou, *J. Phys. Chem. C* **115**, 145–151(2010)

[2] E.V. Kandratenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 13182 (2017)

[3] X.S. Zhao, X.Y. Bao, W. Guo, & F.Y. Lee, *Mater*, **9**, 32-39(2004)



THÈME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Catalytic fast pyrolysis on H-ZSM-5: Activity and stability of Next Nearest Neighbours pairs of Al atoms during anisole transformation

N. Pichot,^a L. Pinard^a A. Dufour,^b

^a Université de Poitiers, CNRS UMR7285, IC2MP, B27, TSA 51106, 4 rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 9 (France)

^b LRGP, CNRS, Université de Lorraine, ENSIC, 1 rue Grandville, 54000 Nancy (France)

Transformation of anisole was carried out over H-ZSM-5 (Si/Al=40) catalyst at 400 °C under 1atm, with partial anisole pressure of ≈ 0.048 atm. Experiments were performed at different contact times (W/F) ranging from 0.02 to 0.17h to evaluate the deactivation and coking rates. In addition, the kinetic losses of porosity and acidity are evaluated by N₂ and pyridine adsorption, respectively. Anisole transformation, occurring mainly by disproportionation reactions, follows an apparent 1st order rate equation. Regardless of the reaction time, the plot of $|\ln(1-X)| = f(W/F)$ gives a linear function (**Figure 1a**). Yet, the kinetic constants (k_r) decrease with time on stream (TOS) owing to coke formation. The deactivation function and coke deposit initially follow an exponential law, then reach a steady-state (**Figure 1b**). After 2min of reaction time, initial activity is reduced by four, and coke content is already more than 4 wt. %. After 1h, regardless of W/F, the coke amount is less than 8 wt.% and causes losses of μ pore volume and concentration of Brønsted acid sites (BAS) of only 50-65%, and 14-24%, respectively. These results suggest that a large part of framework Al is resistant to coking. The proportion of deactivated BAS corresponds to Al atom fraction in the NNN position in H-ZSM-5 with a Si/Al of 40, i.e., 0.25¹. From the activity loss and the percentage of residual acid sites, it is possible to assess that NNN pairs of Al are 10 times more active in disproportionation reactions than isolated Al.

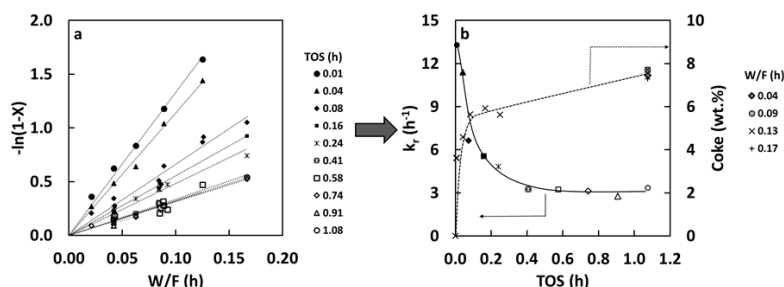


Fig. 1. (a) Linear determination of reaction rate (k_r) for different TOS.

(b) Reaction rate decrease, compared to coke formation, as a function of TOS

[1] M.J. Rice, A.K. Chakraborty, A.T.Bell, J.Catal **186**, 222-227 (1999)



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Immobilisation de complexes moléculaires métalliques dans des zéolithes hydrophobes pour la dimérisation de l'éthylène

Mathieu Lions^{a*}, Dr. Alain Tuel^b et Dr. David Farrusseng^c

^{a, b, et c} Université Lyon 1, CNRS, IRCELYON – UMR 5256, 2 Avenue Albert Einstein,
69626 Villeurbanne Cedex, France

Le développement de procédés catalytiques en phase aqueuse est un enjeu important dans le cadre du développement durable [1]. En effet, contrairement aux solvants organiques, l'eau a un faible impact environnemental, des coûts de production réduits, limite les risques d'explosion et d'inhalation de produits toxiques. Classiquement, les complexes moléculaires à base de métaux de transition sont utilisés comme catalyseurs dans certains procédés industriels en raison de leur grande sélectivité vis-à-vis des alphas oléfines linéaires (C₄, C₈ et C₁₀) qui sont les principaux produits d'intérêt. Cependant, leur stabilité en présence d'eau est un obstacle à leurs utilisations car ils peuvent s'hydrolyser et perdre leur activité. Dans ce contexte, nous rapportons ici la conception de matériaux supports poreux hydrophobes protégeant un catalyseur moléculaire sensible à l'eau et actif envers la dimérisation de l'éthylène.

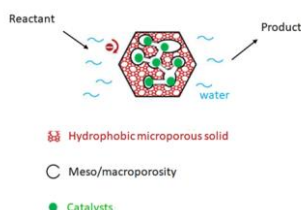


Fig. 1. Schéma du concept au coeur du projet : matériaux support hydrophobes contenant des catalyseurs

Dans ce but, nous avons synthétisé une série de zéolithes microporeuses avec différentes topologies et nous avons adapté les conditions de synthèse pour obtenir des zéolithes avec peu de défauts. Certaines zéolithes ont subi des traitements post-traitements pour créer des cavités mésoporeuses afin de faciliter l'accueil des complexes moléculaires. Ensuite, nous avons immobilisé un catalyseur à base de complexe moléculaire de Ni dans les cavités des zéolithes [2]. Enfin, les différents catalyseurs ont été testés en mode batch pour la dimérisation de l'éthylène.

Références :

- [1] T. Kitanosono, K. Masuda, P. Xu, S. Kobayashi, Chem. Rev., 2018, 118, 679–746.
 [2] A. Corma, H. Garcia, Eur. J. Inorg. Chem., 2004, 1143-1164



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

METAL INFLUENCE OVER IODINE ADSORPTION IN Zr/Hf BASED UiO-66 MOFs

P. H. M. Andrade,^a N. Henry,^b C. Volkringer,^b T. Loiseau,^b M. Hureau,^a A. Moissete,^a

^a LASIRE, Univ. Lille – FST, 59655 - Villeneuve d'Ascq, France.

^b UCCS, Univ. Lille – FST, CNRS, Centrale Lille, 59655 - Villeneuve d'Ascq, France

Zr-based UiO-66 is a well-established family of MOF that are known for their chemical stability and possibility to be modified by either changing the linker or the metal [1]. Among their possible applications, they can be used in the iodine adsorption. Although the influence of replacing the linker in UiO-66 on the capture of I₂ was already discussed in the literature [2], the metal influence remains slightly studied. In this context, this work focuses in the synthesis of a series of Hf containing UiO-66 (0, 19, 41, 70, and 100%) and their characterization using PXRD, FTIR, Raman spectroscopy, UV-Vis, N₂ sorption measurements, and SEM coupled with EDS analysis. After exposure to iodine gas, it was verified by Raman spectroscopy that I₂ transforms into I₃⁻, which is the most stable species. The Hf-based UiO-66 showed the best adsorption capacity for I₂ (verified by UV-vis spectroscopy) alongside with a faster I₂ to I₃⁻ transformation (verified by Raman spectroscopy). This feature might be explained by the reduction of the bandgap when replacing Zr by Hf atoms and also by the higher acidity of Hf compared to Zr.

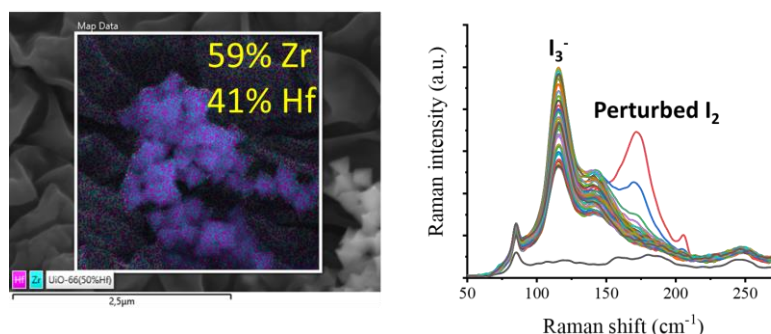


Fig. 1. EDS mapping of UiO-66(41% Hf) and FT-Raman spectra of I₂@UiO-66(41% Hf).

Références :

- [1] Bai Y, Dou Y, Xie LH, et al., Chem Soc Rev, **45**, 2327–2367 (2016).
 [2] Leloire M, Dhainaut J, Devaux P, et al., J Hazard Mater, **416**, 125890 (2021)

**THEME**

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Capture of α -pinene traces by Metal-Organic Frameworks

P. P. Conti,^a P. Iacomi,^a K. Batra,^a S. Dasgupta,^b S. Biswas,^b N. Steunou,^b A. Lattuari-Derrieux,^{c,d} N. Timbart,^c J. Remy,^c G. Maurin,^a M. Nicolas^e and S. Devautour-Vinot^a

^a*Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), UMR 5253 - CNRS/UM/ENSCM, Pôle Chimie Balard Recherche, 34293 Montpellier cedex 5, France*

^b*Institut Lavoisier de Versailles (ILV), Université de Versailles St Quentin en Yvelines, Université Paris Saclay, 78035 Versailles Cedex, France*

^c*Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), Ministère de la culture, University Paris Sciences et Lettres, Paris, France*

^d*UMR CNRS 8247 PCMTH Chimie ParisTech - PSL, Paris, France*

^e*Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), 38000 Grenoble, France*

The pollution of indoor air is a major worldwide concern in our modern society for people's comfort, health and safety. Among the wide array of hazardous pollutants, volatile terpenes issued from fragranced housecleaning products, air fresheners and pure essential oils, are source of secondary organic aerosols (SOAs), which strongly impacts indoor air quality even at ppm levels¹. To abate pollutant concentration in air phase, adsorption process presents various advantages, including the selection of sorbents according to target contaminant and reusability of sorbents via regeneration. Up to date, a very few conventional porous solids, mostly mesoporous silica², activated carbons³ and zeolites⁴, have been reported for terpene capture, however their potential use in real conditions, i.e. for trapping terpene traces, is far to be demonstrated. In this context, we scanned a series of metal-organic frameworks (MOFs) for the capture of α -pinene at ppm levels, one of the major terpenes emitted in indoor air, by combining volumetric adsorption experiments and molecular simulations. We revealed that these MOFs show distinct affinity for α -pinene, depending on their pore size/shape and chemical features. Remarkably, MIL-125(Ti)-NH₂ displays the best performance for trapping ppm levels of α -pinene in gas phase at 303 K ($C_{\alpha\text{-pinene}} < 2$ ppm), with a capacity of ca. 25 wt % combined with a complete regeneration achieved at 393 K under vacuum. *Ab initio* calculations evidenced the microscopic origin of the optimal α -pinene/MIL-125(Ti)-NH₂ affinity associated with a high host/guest interaction energy (93 kJ/mol), which largely exceeds the enthalpy vaporization of α -pinene (~ 45 kJ/mol).

References:

- [1] Milhem, S. A., Verrielle, M., Nicolas, M., Thevenet, F., Environ Sci Pollut Res 14366 (2020). [2] Berenguer-Murcia, A., Fletcher, A. J., García-Martínez, J., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Thomas, K. M., J. Phys. Chem. B 107 (2003). [3] Hov, O., Schjoldager, J., and Wathne, B. M. J. Geophysical Research 88 (1983). [4] Raso, R. A., Stoessel, P. R., Stark, W. J., J. Mater. Chem. A 2 (2014).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

CuO/Cu(OH)₂ supported on ZIF-8 as nanocomposite catalyst for aerobic alcohol oxidation under mild reaction conditions using TEMPO as co-catalyst

Yifan Zan,^a Julien Reboul,^a Claude Jolival.^a

^a Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR7197, Sorbonne Université, 75005, Paris

Cu-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO) has been extensively studied as a classical catalyst system for the aerobic oxidation of alcohols ¹. Herein, we report for the first time a CuO/Cu(OH)₂ nanocomposite supported on the Zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8, a stable and highly porous zinc-imidazolate MOF, as a heterogeneous catalyst for the aerobic oxidation of alcohols in the presence of TEMPO. The catalyst was prepared by a simple impregnation of ZIF-8 followed by a reduction step. A CuO/Cu(OH)₂ composite with nanowire morphology is generated during the oxidation reaction (Figure 1a). These nanowires are believed to be at the origin of the activity as the performances of the catalyst are maintained after several subsequent oxidation cycles (Figure 1b). The CuO/Cu(OH)₂ catalyst exhibited good activities and selectivity to aldehyde. The yield of benzaldehyde obtained from benzyl alcohol oxidation can reach up to 29.4% after 6 hours (Figure 1b) and complete conversion is achieved after 24 hours without any overoxidation side product. The catalyst could be recycled 7 times without any loss of activity. The formation of the CuO/Cu(OH)₂ nanowires were shown to be a prerequisite to the catalyst stability. The catalyst was characterized by XRD, N₂ adsorption, XPS, and TEM.

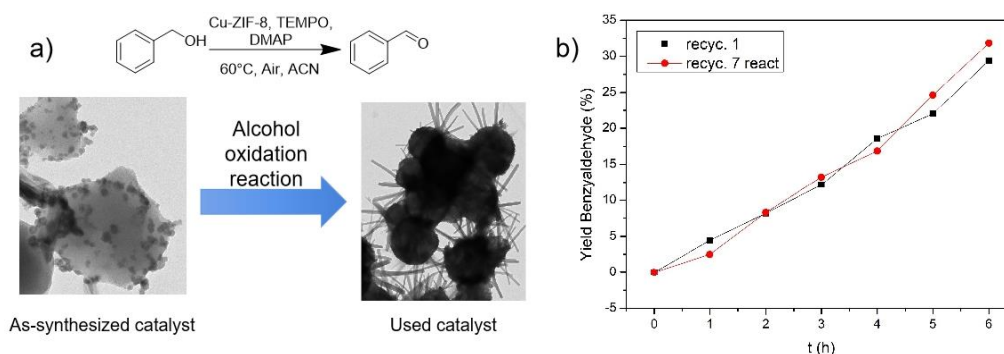


Fig. 1. (a) TEM images of the catalyst before and after the first oxidation cycle and (b) Benzaldehyde conversion as a function of time for the first and the seventh oxidation cycles

Références : [1] Jiang, N.; Ragauskas, A. J. *J. Org. Chem.*, **71** (18), 7087–7090 (2006).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Influence of H₂O vapor on the activity of a CuO/SBA-15 SO_x adsorbent in a cyclic desulfurization process (DeSO_x)

G. Guicheney^{a,b,c,d}, H. Nouali^{b,c}, S. Dorge^{a,c}, B. Lebeau^{b,c}, J-F. Brillhac^{a,c},
 A-C. Houdon^d, J. Patarin^e, M. Soulard^e, M. Molière^f, M. Vierling^f

^a Université de Haute-Alsace, LGRE UR 2334, F-68100 Mulhouse, France

^b Université de Haute-Alsace, IS2M-CNRS UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

^c Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg, France

^d ADEME, F-49004 Angers, France

^e Zéphir Alsace, F-68350 Brunstatt-Didenheim, France

^f GE Energy, F-90007 Belfort, France

Improving air quality is nowadays a crucial challenge for our future and that of the planet. For more than forty years, European and national legislations constrain the energy industry to develop DeSO_x processes but also make them environmentally more responsible. Thus, a cyclic DeSO_x process using regenerable SO_x adsorbent based on copper oxide supported on an organized mesoporous silica type SBA-15 (CuO/SBA-15) seems promising [1]. However, inherent in the composition of combustion fumes, H₂O vapor affects the CuO/SBA-15's adsorption properties along the adsorption/regeneration cycles. The present work shows the behavior of the CuO/SBA-15 adsorbent to trap SO_x in wet conditions. It appears that H₂O vapor impacts in an inhibitory and permanent way the SO_x adsorption properties (Fig. 1). Nevertheless, this negative effect is strongly reduced at higher temperature with a promoting effect of the presence of water vapor.

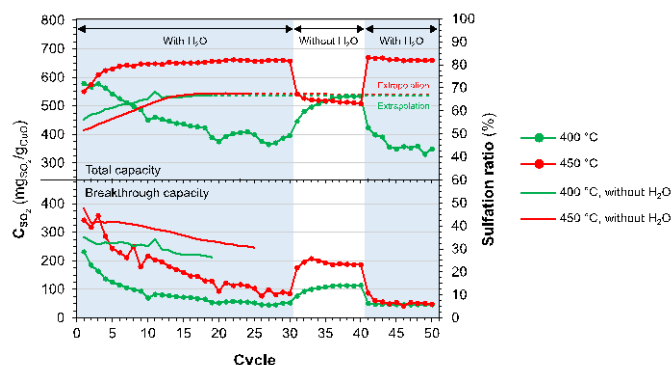


Fig. 1. Evolution the breakthrough and total SO₂ adsorption capacity of a CuO/SBA-15 adsorbent, submitted to adsorption/regeneration cycles with alternating of wet and dry stages during adsorption step

Référence : [1] M. Berger et al., Chemical Engineering Journal, 384, 202–213 (2020)

**THEME**

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Ultra stable single site Mo-MFI catalysts for the methane dehydroaromatization reaction

H. Cruchade^a, E. El Hayek^a, E. Dib^a, M. Debost^b, I. Medeiros Costa^c, J.-P. Gilson^a, N. Nesterenko^c, S. Mintova^a

^a Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), 14050 Caen, France

^b Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux (CRISMAT), 14050 Caen, France

^c Total Research and Technologies, Feluy, B-7181 Seneffe, Belgium

The methane dehydroaromatization reaction (MDA) is an attractive way to produce high-value chemicals, such as aromatics, from abundant natural gas resources. It offers a direct and efficient route to produce benzene and hydrogen, while industrial aromatics production from methane occurs through multi-step processes based on syngas chemistry [1]. The MDA reaction is typically carried out under non-oxidative conditions, at temperatures above 650 °C on bi-functional catalysts Mo-impregnated H-ZSM-5. However, the industrial application of this process encounters some stability hurdles. The coke formation leads to the deactivation of the catalyst and involves a regeneration step to burn the solid carbon. The activity of impregnated catalysts is then partially recovered due to their irremediable deactivation by Mo sintering or dealumination by extra-framework $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ species formation [2].

The strategy developed in the laboratory is to synthesize stable single site Mo-MFI by Mo incorporation in the framework of the zeolite through defects healing. Previous results on a single site Mo-MFI (Si/Al = 112) showed the high structural stability of these materials during cycles experiments of MDA reaction and regeneration [3]. From this proof of concept, we recently synthesized single site Mo-MFI with different Si/Al molar ratios (25 and 45) and higher amounts of Mo by defects creation to optimize the activity for the MDA reaction. The XRD characterizations confirmed the crystallinity of these materials, obtained with a monoclinic symmetry. In addition, Mo loading was confirmed by STEM-EDS, with evidence of Mo insertion in the framework provided by ²⁹Si NMR and IR spectroscopy. We observed a positive effect of the increase of aluminium content of the zeolite on the aromatics yields obtained during the MDA reaction.

References :

- [1] A. Galadima *et al.*, Nat. Gas Sci., **25**, 303-316 (2015).
[2] N. Kosinov *et al.*, ACS Catal., **7**, 520-529 (2017).
[3] S. V. Konnov, F. Dubray *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., **59**, 2-11 (2020).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Study of the kinetic intrusion-extrusion of water in ZIF-8 under pressure

A. Astafan^{a,b}, H. Nouali^{a,b}, A. Ryzhikov^{a,b}, T. J. Daou^{a,b}, C. Marichal^{a,b}, G. Chaplais^{a,b}

^a Université de Haute-Alsace, CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, Axe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), F-68100, Mulhouse, France

^b Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg, France

Zeolitic Imidazolate Frameworks (so called ZIFs), a sub-class of Metal-Organic Frameworks (MOFs), include in their network divalent metal ions (e.g., Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , ...) connected by imidazolate-type linkers. Their zeolite-related frameworks with high variety of chemical composition make them highly porous with tunable surface properties [1]. Such materials have been shown of high interest in their use in Heterogeneous Lyophobic Systems (HLS) as a porous matrix, combined with water or electrolyte aqueous solutions as non-wetting liquids to store and restore the mechanical energy [2].

The purpose of the present work is to evaluate the impact of kinetic of water intrusion-extrusion on the energetic performances of the standard “ZIF-8–water” system [3]. To address this point, several experiments with different experimental duration (9 hours, 2 days, 4 days and 9 days) were carried out. The physico-chemical characterizations (XRD, TGA, SEM and N_2 sorption) of post-intruded materials reveal significant change of energetic performances from 4 days of experimental duration owing to the gradual and partial transformation of ZIF-8 starting materials into mainly ZIF-dia(Zn), a denser polymorph. Complementary study undertaken with oil as non-wetting liquid has shown that the properties of starting ZIF-8 sample remains unchanged even after 9 days of experimental duration and a maximal pressure of 100 MPa. This study clearly demonstrates *i*) the crucial role of water into the ZIF-8 $\rightarrow$ ZIF-dia(Zn) transformation and *ii*) the energetic performances of a given system can be affected by kinetic parameters.

References:

- [1] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Urbie-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keefe, O. M. Yaghi, *ACC. Chem. Res.*, **43**, 1, 58-67 (2010).
 [2] I. Khay, G. Chaplais, H. Nouali, G. Ortiz, C. Marichal, J. Patarin, *Dalton. Trans.*, **45**, 4392-4400 (2016).
 [3] G. Ortiz, H. Nouali, C. Marichal, G. Chaplais, J. Patarin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 4888-4891 (2013).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Evolution of Mo/ZSM-5 catalyst through three successive steps during methane dehydroaromatization

J. Akil,^a A. Beuque,^a L. Pinard,^a

^a Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (ICM2P), Poitiers–France

The readily natural gas resources constituted mostly of methane appears to be the most appealing hydrocarbon feedstock to fulfil worldwide increasing energy demands. Methane dehydroaromatization (MDA) under non-oxidative conditions received tremendous interests over the past three decades. It is established that its process occurs through three successive steps: (i) activation where no aromatic production is observed corresponding to the reduction of the molybdenum oxide into molybdenum carbide centers (ii) the latter converts methane to olefin intermediates initiating aromatic formation during the induction step (iii) once the catalyst achieves is operational activity, it begins to deactivate. The complex nature of the involved mechanisms is still matter of discussion and further insight into the MDA key steps are required. Probing the Mo/ZSM-5 catalyst surface and internal channel through combination of characterization technics XPS, N₂-physisorption, IR chemisorption of pyridine and HF coke extraction has allowed us elucidate the evolution of the different species from preparation and throughout the catalyst lifetime. Special consideration were devoted to the nature of carbon deposition which is essentially responsible for catalyst deactivation. [1]

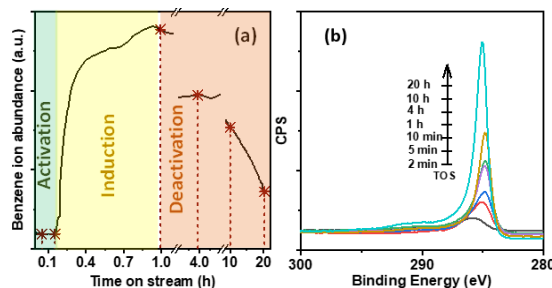


Fig 1. a) Ion abundance of benzene as a function of time on stream, corresponds to the sample recovery, b) XPS spectrum of C1s after 2min, 5min, 10 min, 1h, 4h, 10h and 20h of reaction.

The results show that, once the methane is introduced in the reactor, benzene production starts after ~10min (Fig 1.a). During this short period, molybdenum moieties evolve physically and chemically. Indeed, Mo surface concentration decreases due to its migration into zeolite channels meanwhile Mo(VI) is partially reduced to Mo(II), Mo(IV) and Mo(V). Then, benzene reaches its maximum production, coke accumulation appears and deactivates the catalyst. Strong increase of C1s signal evidences coke deposition on the external surface (Figure 1.b). The narrow peaks shape indicates the presence of aromatic carbon, partially blocking the access of the zeolite channels. Same chemical coke nature over Brønsted acid site was also recovered as indicated by chemisorption of pyridine and HF carbon extraction. Thus attesting two different localization along with one coke nature.

References : 1. Gu, Y.; Chen, P., Yan, H., and al. *Applied catalysis A. General* **613**, 118019 (2021).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Optimizing Porosity and Acidity of Faujasite Zeolites for The Transformation of Sugars to Platform Chemicals

Y. Han,^a K. Larmier,^a G. Pirngruber^a

^a IFPEN, Etablissement de Lyon, Rond-point de l'échangeur de Solaize – BP 3
69360 Solaize, France

Microporous zeolites have diffusion limitation problems with bulky substrates such as sugars, well-known intermediates in the conversion of biomass into added value chemicals.^[1] With the aim of making hierarchical zeolite, we study post-modification of 3 commercial USY zeolite with high Si/Al bulk ratio (6, 16 and 27 respectively) by acid or/and base leaching^[2] using oxalic acid and/or tetraalkylammonium hydroxide (TAAOH) varying alkyl chain length C1 to C4. We analyze alterations of porosity, acidity, structure, and Si/Al distribution and conduct catalytic test with dehydration of fructose to 5-HMF.

We find that the ideal Si/Al ratio of USY zeolite for base leaching using TAAOH is between 15 and 30 where TAAOH tailors pore size and protects zeolite structure differently depending on alkyl chain length. Among TAAOH, C3 chain is the best creating large volume of mesopores and preserving micropores on zeolite with Si/Al=27. However, it is not effective for Si/Al=6. Thus, acid treatment must previously be applied to increase the Si/Al ratio. We show that the modified zeolite with optimized properties have an increased catalytic activity for fructose dehydration to HMF (Figure 1b).

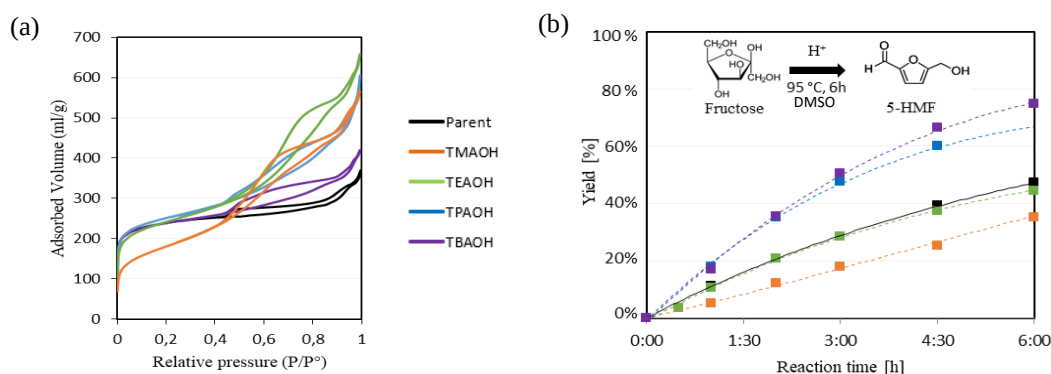


Fig. 1. N₂ isotherms (a) and yield of 5-HMF from fructose dehydration (b) of TAAOH treated USY samples (Si/Al=30)

References:

- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **107**, 2411-2502 (2007).
 [2] J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3972-3979 (2009).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Influence de la nature du cation sur l'intrusion-extrusion de solutions salines dans la Silicalite-1 à haute pression

A. Astafan^{a,b}, T. J. Daou^{a,b}, H. Nouali^{a,b}, G. Chaplais^{a,b}, C. Marichal^{a,b}, A. Ryzhikov^{a,b}

^a Axe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR CNRS 7361, Université de Haute-Alsace, France.

^b Université de Strasbourg, France.

Les zéolithes purement siliciques (zéosils) à caractère hydrophobe présentent un grand intérêt pour les applications dans le domaine de l'absorption et du stockage d'énergie mécanique par intrusion-extrusion d'eau et de solutions salines sous haute pression. L'utilisation de solutions salines concentrées permet d'augmenter considérablement les performances énergétiques de ces systèmes [1]. La nature de l'anion de ces solutions salines a une influence drastique sur le comportement énergétique du système « zéosil – solution saline » et la valeur de la pression d'intrusion [2].

Ce travail porte sur l'intrusion-extrusion de solutions concentrées de chlorures de métaux différents dans le zéosil de type MFI (Silicalite-1) afin d'étudier l'impact de la nature du cation. Les performances énergétiques des systèmes "Silicalite-1 – solutions aqueuses de $M^{n+}Cl_n$ ", où $M^{n+} = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$, sont considérablement influencées par la nature du cation. En comparant l'intrusion des solutions ayant un rapport H_2O/M^{n+} de 12 et 18, on observe que la pression d'intrusion augmente avec la diminution de la taille du cation et l'augmentation de sa charge. Ces tendances sont également dépendantes de l'enthalpie d'hydratation des cations pour les métaux alcalins et alcalinoterreux, mais aucune corrélation ne peut être mise en évidence dans le cas des métaux de transition. Les valeurs maximales de la pression d'intrusion ont été obtenues pour les solutions les plus concentrées telles que $LiCl \cdot 2,8 H_2O$ et $ZnCl_2 \cdot 4,5 H_2O$. La majorité des systèmes présente un comportement de type ressort, où l'intrusion est entièrement réversible sauf dans le cas de l'intrusion de solutions de $CsCl \cdot 5 H_2O$ et $ZnCl_2 \cdot 4,5 H_2O$. Pour ces systèmes l'intrusion est partiellement irréversible au premier cycle d'intrusion-extrusion, ce qui correspond à une combinaison des comportements de type pare-chocs et ressort. L'intrusion de ces solutions devient entièrement réversible avec leur dilution.

Références :

- [1] L. Tzanis, M. Trzpit, M. Souillard, J. Patarin, *J. Phys. Chem. C* **116**, 20389 (2012).
 [2] A. Ryzhikov, H. Nouali, T. J. Daou, J. Patarin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 6462 (2018).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- ☒ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- ☐ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Adsorption de colorant Cristal Violet dans le traitement des eaux polluées par des matériaux apparentés aux zéolites synthétisés par méthode ionothermale

W. FORTAS,^{a, b} M. A. HASNAOUI,^a A. DJELAD,^a A. BENGUEDDACH,^a
M. SASSI,^a

^a Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-chimiques (CRAPC), BP384, Bou-Ismaïl, RP 42004, Tipaza, Algérie

^b Laboratoire de Chimie des Matériaux, BP1524 El Menouar 31000 Université d'Oran-1, Ahmed Ben Bella, Algérie

Récemment, des techniques d'adsorption utilisant des phosphates d'aluminium ont été développées dans les procédés de traitement des eaux des déchets. Dans ce travail, nous rapportons une nouvelle méthode à l'adsorption du colorant Cristal Violet (CV) qui est la synthèse ionothermale pour la préparation de tamis moléculaires mise au point par Morris et ses collaborateurs [1], qui implique l'utilisation des liquides ioniques (LI) comme structurant et solvant au même temps. Les matériaux synthétisés de type zéolitique chabazite (CHA) ont été préparés en utilisant le 1-ethyl-3-methyl imidazolium Chloride [EMIMCl]. Les solides obtenus ont été caractérisés par diffraction de rayons X sur poudre (XRD) et par adsorption/désorption d'azote à 77.3 K.

Echantillon	Rapport molaire					Temps (jours)	Température (°C)	Phase(s)
	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Structurant (LI)	HF	H ₂ O			
FOR-140	1	1	10	0	10	7	180	AlPO-34
FOR-141	1	1	20	1	10	7	180	AlPO-34
FOR-142	1	1	40	1	10	7	180	AlPO-34

Table 1. Composition molaire des échantillons préparés en milieu ionothermal.

Les résultats du tableau 1 montrent que la variation de la composition molaire (LI) conduit à la formation de matériaux de type AlPO-34 bien cristallisés avec succès. Le solide AlPO-34 peut être utilisé par la suite comme adsorbant efficace pour éliminer le colorant Cristal Violet des solutions aqueuses. Le maximum d'adsorption est observé à pH=6. L'étude montre que les résultats correspondent bien au modèle de Langmuir et l'adsorbant utilisé affiche une capacité d'adsorption élevée de 46.08 mg/g.

[1] M. Musa, D. M. Dawson, E. Sharon, E. Ashbrook and E. R. Morris, J. Microporous and Mesoporous Materials 239, 336-341 (2017).

POSTERS

THEME 3



P3-1

THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☒ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Isomorphous Substitution of Al by Zr in ZSM-5 zeolite: Approaches in Synthesis and Characterization

B. Yeskendir,^{a,b} J. Dhainaut,^a J.-P. Dacquin,^a Y. Lorgouilloux^b, H. Vezin,^c
C. Courtois,^b S. Royer^a

^a Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

^b Univ. Polytechnique Hauts-de-France, EA 2443 – LCMPS, 59600 Maubeuge, France

^c Univ. Lille, CNRS UMR 8516 - LASIRE - Laboratoire Avancé de Spectroscopie pour les Interactions la Réactivité et l'Environnement, F-59000 Lille, France

ZSM-5 is one of the most famous zeolites known so far. In its proton form it possesses both Brønsted and Lewis acid sites which are described by acid site density and acid site strength. One of the advantages of ZSM-5 is a possibility to tune its acid properties either by varying the Si/Al ratio or by replacing Al with another 3- or 4-valent element (B, Ga, Sn or other).¹ Therefore, the goal of this work is to show the possibility to isomorphously substitute Al by Zr to yield [Zr]-ZSM-5 i.e. silica-zirconia with MFI topology. Two different approaches were employed in order to form [Zr]-ZSM-5 with framework and extra framework Zr species. This was followed by surface (XPS, ToF-SIMS, SEM-EDS) and bulk (EPR) studies in order to better understand the chemical environment of Zr atoms in [Zr]-ZSM-5. Lastly, when applied in glucose isomerization into fructose, [Zr]-ZSM-5 with most Zr inserted in the framework showed no conversion. In contrast, [Zr]-ZSM-5 with most Zr as an extra-framework species demonstrated 91 % fructose selectivity at 26 % glucose conversion. This might be attributed to an increased number of defects (Zr^{3+}) on extra framework Zr species which give rise to Lewis acid sites capable of isomerization reactions. The defects on Zr-oxide species in [Zr]-ZSM-5 were confirmed by EPR measurements (Fig. 1) while the presence of Lewis acid sites was proven by Py-FTIR.

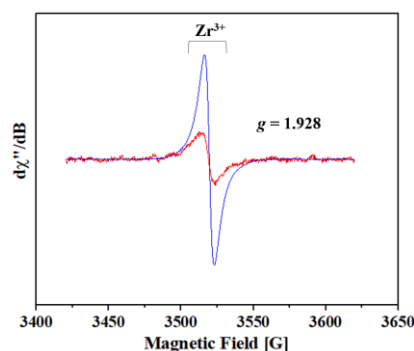


Fig. 1 EPR spectra of Zr-[ZSM]-5 with most Zr inside (red) and outside (blue) the framework.

Références :

- [1] M. Yabushita, R. Osuga, A. Muramatsu, *CrystEngComm* **23**, 6226-6233 (2021).

**THEME**

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☒ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Etude des mécanismes d'adsorption/dégradation des matériaux dopés à l'argent pour la séparation des gaz rares

C. Courtney^a, S. Topin^a, D. Farrusseng^b, G. Couchaux^a, B. Siberchicot^a

^a CEA/DAM/DIF, F-91297 Arpajon, France

^b IRCELYON, Université Lyon-1, CNRS, F-69626 Villeurbanne, France

Depuis quelques années, le CEA/DAM s'intéresse aux **zéolithes fonctionnalisées à l'argent sous forme de nanoparticules** – et notamment Ag@ZSM-5 – pour remplacer les charbons actifs dans l'étape de purification du procédé **SPALAX**, utilisé dans la détection des isotopes radioactifs du xénon à la suite d'essais nucléaires. Ces zéolithes à l'argent présentent des **capacités d'adsorption du xénon à basse pression remarquables** et ont déjà remplacé les tamis moléculaires carbone dans l'étape de concentration du procédé. Cependant, leur **manque de stabilité** les empêche ce jour d'être utilisées dans l'étape de purification.

Les études précédentes [1] laissent supposer que les zéolithes **contenant le plus de « défauts »** sont les plus performantes car elles favorisent une **bonne dispersion de la phase métallique**. Le défi est maintenant d'identifier les paramètres structuraux qui confèrent aux nanoparticules une **stabilité** accrue, de manière à orienter la synthèse d'un **matériau fonctionnalisé alliant performances et robustesse**.

Le **coût** de l'argent et sa **réactivité avec certains polluants** poussent également le CEA/DAM à identifier d'autres métaux qui pourraient à terme **remplacer l'argent** en tant que phase active dans les matériaux. L'adsorption du xénon sur d'autres métaux de transition est étudiée par **simulation *ab initio*** : tout l'intérêt est de trouver un/des candidat(s) potentiel(s) pour fonctionnaliser les zéolithes.

Références:

- [1] A. Monpezat et al. *ACS Applied Nano Materials*. **2(10)** :6452-6461 (2019).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☒ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Study of heterogeneity of ZSM-5 zeolite crystals using AFM-IR technique

D. V. Benedis,^{a, b} A. Dazzi,^a M. Rivallan,^b G. D. Pirngruber^b

^a Institute of Chemical Physics, Université Paris-Saclay, 91400, Orsay, France

^b IFP Energies nouvelles, Rond-Point de l'Echangeur de Solaize, BP 3 69360 Solaize, France

Micro-spectroscopic techniques (micro-IR, micro-Raman) are not capable to distinguish differences in crystal structure smaller than several micrometers [1]. In our work, we studied intra- and inter-crystals heterogeneity of ZSM-5 zeolite (H-form, Si/Al = 25, 200 nm) using atomic force microscopy coupled with infrared spectroscopy (AFM-IR). This emerging technique [2] is able to obtain spectra with spatial resolution up to 1 nm. Local analysis on the surface of zeolite crystal (Fig. 1) showed that different contributions are present below the maxima at ca. 1094 cm⁻¹. Band at 1223 cm⁻¹ that represents inter-tetrahedral asymmetric stretching framework vibration showed less sensitivity than the intra-mode [3]. Structure ordering on the surface is higher for the left agglomerate, the concentration of surface defects [4] is higher on edges of the agglomerates. These spectroscopic features could be at the origins of specific surface reactivity and are of interest from a catalytic point of view and / or zeolite crystal design / modification.

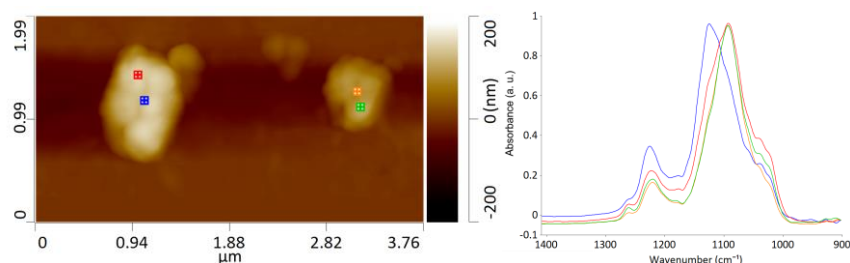


Fig. 1. Left: Topography AFM image of Z-25calc sample agglomerates; right: comparison of AFM-IR spectra

Références:

- [1] W. Schwieger, A.G. Machoke, B. Reiprich, T. Weissenberger, T. Selvam, M. Hartmann, *Chapter 4 Hierarchical Zeolites*, in *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*. The Royal Society of Chemistry, 103-145 (2017).
- [2] D. Kurouski, A. Dazzi, R. Zenobi, A. Centrone, *Infrared and Raman chemical imaging and spectroscopy at the nanoscale*, *Chemical Society Reviews*, **Vol 49**, 3315-3347 (2020).
- [3] H.G. Karge, E. Geidel *Vibrational Spectroscopy*, in H.G. Karge, J. Weitkamp (eds) *Characterization I. Molecular Sieves, Science and Technology*, **Vol 4**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1-200 (2004).
- [4] B. Mihailova, V. Engström, J. Hedlund, A. Holmgren, J. Sterte, *A vibrational spectroscopic study of the growth of silicalite-1 films on seeded gold surfaces*, in *Porous materials in environmentally friendly processes*, *Proceedings of the 1st international FEZA conference*. Elsevier, 221-228 (1999).

**THEME**

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- ☐ Thème 2 : Applications des matériaux poreux
- ☒ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Rational design of silver-exchanged zeolites for selective adsorption of iodine species in case of severe nuclear accident

T. Ayadi, S. Lebègue and M. Badawi

Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques UMR 7019 CNRS-Université de Lorraine, Nancy, France

In a severe nuclear accident, where the temperature is about 100°C, volatile radioactive iodine species such as CH₃I and I₂ are classified as the most dangerous components of nuclear effluents and waste produced in nuclear facilities. In recent years, many efforts have been made to contain these species and limit their negative effects on health and the environment through the selective trapping strategy using porous materials such as zeolites [1-3]. In this context, we have performed periodic dispersion-corrected DFT calculations [1] to study the evaluation of volatile iodine trapping in presence of contaminants (CO, H₂O, CH₃Cl and Cl₂) on silver-exchanged zeolites. Our objective is to find the best zeolite formulation for the trapping of iodine compounds among various structures (faujasite, mordenite, chabazite and clinoptilolite) and for different silver concentration (different Si/Al ratio and presence of other cations such as Na⁺). We have found that iodine compounds are increasingly strongly adsorbed with high silver concentrations where a spontaneous dissociation of I₂ is observed [3]. Also, we have shown that Cl₂ and CO can exhibit strong inhibiting effects for different silver concentrations in contrary to H₂O and CH₃Cl. An efficient comparison between different structures using radar charts has been performed, where not only the Si/Al ratio is taken into consideration but also the silver loading in the zeolite structure for a given Si/Al ratio. Finally, we found that Ag-chabazite with a Si/Al of 5 and AgNa-mordenite with a Si/Al of 11 are the best candidates for selective trapping of iodine species, noticeably for I₂ trapping.

[1] S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, Bučko, M. Badawi, *J. Chem. Phys.* **144**, 244705 (2016).

[2] T. Bučko, S. Chibani, J.-F. Paul, L. Cantrel, M. Badawi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 27530 (2017).

[3] S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, L. Cantrel, M. Badawi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 25574 (2016).

[4] H. Jabraoui, E. Hessou, S. Chibani, L. Cantrel, S. Lebègue, M. Badawi, *App. Surf. Sci.* **485**, 56 (2019).

**THEME**

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- ☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- ☒ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Study on the catalytic activity of ZSM-5 type catalysts modified with Mg in the MTH reaction

J. Bronić^a, **F. Dalena**^{b,c*}, A. Puskarić^a, I. Landrić^a, G. Medak^a, M. Migliori^b, G. Giordano^b

^a Division of Materials Chemistry, Rudjer Boskovic Institute, Zagreb, Croatia,

^b CECaSP Laboratory, University of Calabria, Rende (CS), Italy

^c Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Caen, France

Conversion of Methanol To Hydrocarbons (MTH) or to olefins, is a new interesting way to produce these intermediate. The ZSM-5 type zeolites are suitable catalysts in MTH reactions, as their acidic and structural properties can be properly modulated [1,2]. In this work we present the result of a hierarchical Mg-ZSM-5 catalyst obtained after hierarchicalization of an as made ZSM-5 followed by impregnation of Mg in the catalysts. In this work, ZSM-5 zeolite (Si/Al = 25; sample ZSM5_P), hierarchical ZSM-5 obtained by desilication (NaOH 0,2 M; thereafter indicated as ZSM5_0.2), and Mg-impregnated hierarchical ZSM-5 (Mg(NO₃)₂ 1M; sample Mg_ZSM5_0.2) were synthesized and tested in MTH reactions. The prepared samples were tested to verify their efficiency in catalytic production of olefins and DME. The catalytic tests were carried out at two different temperatures (320 and 400 °C) to study the selectivity efficiency and the lifetime of the catalysts. The difference between the parent sample and the desilicated one is mainly in terms of selectivity, but the reaction trends seem to be similar. However, the Mg_ZSM5_0.2 catalyst showed different results, as it not only favours the formation of lighter hydrocarbons by hydrocarbon pool mechanism, but also DME formation by methanol dehydration. However, the results at the two tested temperatures (320 °C and 400 °C) demonstrated similar methanol conversions, but different results in terms of selectivity of specific products. To study the deactivation of the Mg_ZSM5_0.2 catalyst, duration test was carried out at 320 °C, during 90 h (Figure 1). The catalyst showed a constant conversion of methanol (about 80%). The selectivity toward ethylene slightly decreased (from 19% after 1h to about 16% after 90 h), whereas the selectivity DME continuously increased (from 5% after 1h to about 17% after 90 h), whilst toward propylene showed constant values in the overall investigated range (about 26%). In summary, the Mg-doped catalyst shows constant activity after long reaction times and the selectivity toward all the tested hydrocarbons was held constant in the entire time.

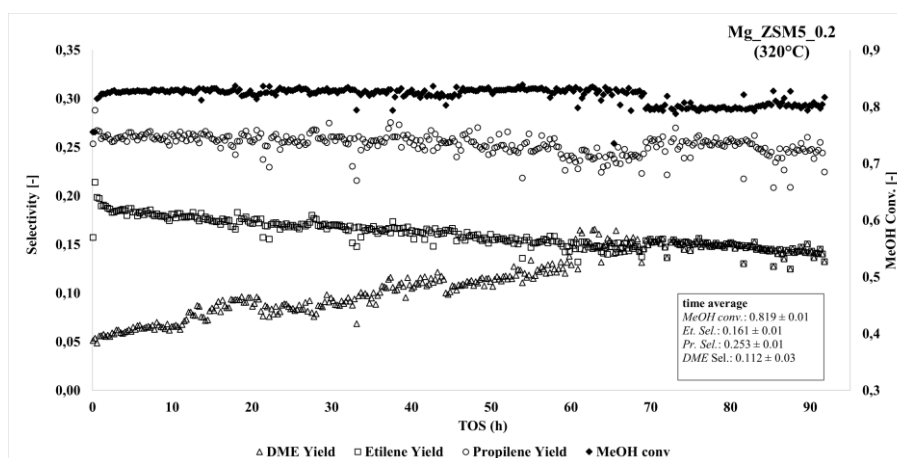


Figure 1. MeOH conversion and selectivity of ethylene, propylene and DME during TOS (90h) @ 320°C of ZSM5_P, ZSM5_0.2 and Mg_ZSM5_0.2. Test conditions— MeOH: 5.6 mol%; carrier flow rate: 60 NmL/min; WHSV: 2 g MeOH/(gcat h).

	Chemical Analysis^a	Porosimetric Data				Acidity study	
Sample	Si/Al (bulk)	S_{BET}^b ($m^2 g^{-1}$)	V_{micro}^c ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso}^d ($cm^3 g^{-1}$)	V_{total}^e ($cm^3 g^{-1}$)	Brönsted^f ($\mu mol_{D3ac}/g_{cat}$)	Lewis^f ($\mu mol_{D3ac}/g_{cat}$)
ZSM5_P	29,15	408	0.117	0.084	0.201	401	103
ZSM5_0.2	20,5	562	0.127	0.295	0.422	383	285
Mg_ZSM5_0.2	24,2	430	0.104	0.216	0.320	213	352

^a Calculated by AAS.

^b BET specific surface area.

^c Micropore volume calculated by t-plot method.

^d Mesopore volume.

^e Total Pore Volume.

^f Determined by FT-IR after adsorption of CD_3CN

Table 1. AAS, Porosimetric and FT-IR results of the three samples under study

- [1] X. Sun, S. Mueller, Y. Liu, H. Shi, G.L. Haller, M. Sanchez-sanchez, A.C. Van Veen, J.A. Lercher, *J. Catal.* **317**, 185–197 (2014).
- [2] R. Khare, Z. Liu, Y. Han, A. Bhan, *J. Catal.* **348**, 300–305 (2017).



THEME

- ☐ Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
☐ Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
☒ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Orientation de l'agent structurant au sein de la zéolithe SSZ-74: investigation à partir de la méthode Rietveld

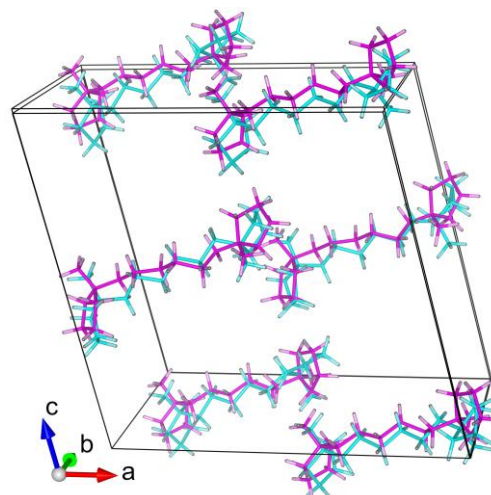
C. Isaac^{a,c}, I. Deroche^{b,c}, A. Ryzhikov^{a,c}, T. J. Daou^{a,c}, T. Örs^{a,c}, J.-L. Paillaud^{a,c}

^a Axe Matériaux à Porosité Contrôlée, ^b Axe Simulations Numériques Multi-échelles, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR CNRS 7361, Université de Haute-Alsace, France.

^c Université de Strasbourg, France.

La zéolithe purement silicique SSZ-74 (type **-SVR**) a été synthétisée en milieu fluoré et non fluoré en utilisant les agents structurants (OSDA) 1,6-bis(N-méthylpyrrolidinium)hexane (symétrique) et 1-méthyl-1-[6(triméthyl-azaniumyl)-hexyl]pyrrolidinium (asymétrique). Une étude structurale utilisant la méthode de Rietveld a révélé une orientation inattendue de ces OSDAs à l'intérieur des micropores de la zéolithe [1]. Contrairement à l'élucidation structurale originale [2], qui proposait une localisation de l'OSDA à l'intérieur du canal parallèle à l'axe *c* dans une conformation déformée, dans les deux échantillons, les OSDAs sont situés ailleurs, à l'intérieur des canaux ondulés le long de la direction [110] et dans une conformation linéaire plus favorable. Ce résultat surprenant a été confirmé d'un point de vue énergétique en utilisant une méthode de calcul basée sur le champ de force non polarisable de Bushuev-Sastre [3] (Figure 1).

Figure 1 : Superposition des OSDAs à l'intérieur d'une maille élémentaire d'après l'affinement Rietveld (bâtonnets magenta) et d'après le modèle calculé le plus stable dans le groupe d'espace *P1* (bâtonnets bleus). En raison de la suppression de la symétrie, l'OSDA unique dans le groupe d'espace *Cc* est remplacé par quatre molécules indépendantes dans le modèle calculé défini dans le groupe *P1* primitive.



Références :

- [1] C. Isaac, I. Deroche, J.-L. Paillaud, T. J. Daou, A. Ryzhikov, L. Michelin, S. Rigolet, L. Josien, H. Nouali, *Cryst. Growth Des.* **21**, 4013-4022 (2021).
 [2] C. Baerlocher, D. Xie, L. B. McCusker, S.-J. Hwang, I. Y. Chan, K. Ong, A. W. Burton, S. I. Zones, *Nat. Mater.* **7**, 631-635 (2018).
 [3] Y. G. Bushuev and G. Sastre, *J. Phys Chem. C* **113**, 10877-10886 (2009).

LISTE DES PARTICIPANTS

Prénom	Nom	Email
Jaouad	Al Atrach	jaouad.al-atrach@ensicaen.fr
Louwanda	Al Lakiss	louwanda.lakiss@ensicaen.fr
Abdallah	Amedlous	abdallah.amedlous@ensicaen.fr
Mohammad Mahdi	Assaf	mohammad.mahdi.assaf@univ-poitiers.fr
Amir	Astafan	amir.astafan@uha.fr
Thibaud	Aumond	thibaud.aumond@univ-poitiers.fr
Tarek	Ayadi	tarek.ayadi@univ-lorraine.fr
Jonathan	Bachir	jonathan.bachir@uvsq.fr
Michaël	Badawi	michael.badawi@univ-lorraine.fr
Isabelle	Batonneau-Gener	isabelle.gener@univ-poitiers.fr
Nicolas	Bats	nicolas.bats@matthey.com
Ronan	Behling	ronan.behling@anton-paar.com
Mohammed-El Amine	Benchabane	mohammed-el-amine.BENCHABANE@etu.univ-amu.fr
Denys	Benedis	denys.benedis@ifpen.fr
Antoine	Beuque	antoine.beuque@univ-poitiers.fr
Vera	Bikbaeva	vera.bikbaeva@ensicaen.fr
Derek	Black	derek.black@kep-technologies.com
Emily	Bloch	emily.bloch@univ-amu.fr
Christophe	Bouchy	christophe.bouchy@ifpen.fr
Sandrine	Bourrelly	sandrine.bourrelly@univ-amu.fr
Nicolas	Brun	nicolas.brun@enscm.fr
Michael	Carboni	michael.carboni@cea.fr
Gérald	Chaplais	gerald.chaplais@uha.fr
Ming	Cheng	ming.cheng@ensicaen.fr
Ioanna	Christodoulou	ioanna.christodoulou@uvsq.fr
Benoit	Coasne	benoit.coasne@univ-grenoble-alpes.fr
Jean-Dominique	Comparot	jean-dominique.comparot@univ-poitiers.fr
Célian	Courtney	celian.courtney@cea.fr
Hugo	Cruchade	hugo.cruchade@ensicaen.fr
Francesco	Dalena	francesco.dalena@unical.it
Jean	Daou	jean.daou@aptar.com
Mathias	Dodin	mathias.dodin@ifpen.fr
Elsy	El Hayek	elsyhayek@hotmail.com
Michiel	Dusselier	michiel.dusselier@kuleuven.be

Mohammad	Fahda	mohammad.fahda@ensicaen.fr
Mohamed	Faryssy	mohamed.faryssy@ribori-instrumentation.com
Wissam	Fortas	fortas-wissam@hotmail.fr
Yuanyuan	Gao	yuanyuan.gao@uha.fr
Vincent	Gautier	vincent.gautier@cea.fr
Sajjad	Ghojavand	ghojavandsajjad@gmail.com
Jean-Pierre	Gilson	gilson@ensicaen.fr
Valentina	Girelli Consolaro	valentina.girelli@ipcms.unistra.fr
Igor	Golub	igor.golub@ensicaen.fr
Camila	Gomes Flores	camilaflores31@hotmail.com
Alban	Gossard	alban.gossard@cea.fr
Rémy	Guillet-Nicolas	remy.guillet@ensicaen.fr
Yuna	Han	yunani0515@gmail.com
Charly	Helaine	helaine@cyceron.fr
Matthieu	Hureau	matthieu.hureau@univ-lille.fr
Nizami	Israfilov	nizami.israfilov@etu.unistra.fr
Wanda	Kellouai	wanda.kellouai@univ-grenoble-alpes.fr
Gaëlle	Lebourleux	gaelle.lebourleux@kep-technologies.com
Olivier	Leclercq	olivier.leclercq@equilabo.com
Mathieu	Lions	mathieu.lions@ircelyon.univ-lyon1.fr
Mélanie	Loiseau	melanie.loiseau@anton-paar.com
Benoît	Louis	blouis@unistra.fr
Aymeric	Magisson	aymeric.magisson@ensicaen.fr
Nadine	Mahmoud	nadine.mahmoud@uha.fr
Mishel	Markovski	mishel.markovski@ensicaen.fr
Sylvie	Maury	sylvie.maury@ifpen.fr
Izabel	Medeiros Costa	izabel.medeiros-costa@totalenergies.com
Michelle	Mercer	michelle@mercier-instruments.com
Arthur	Millet	arthur.millet@cea.fr
Svetlana	Mintova	mintova@ensicaen.fr
Alain	Moissette	alain.moissette@univ-lille.fr
Pedro Henrique	Morais Andrade	mapedroh@gmail.com
Boushra	Mortada	boushra.MORTADA@cea.fr
Alexandre	Moury	Alexandre.moury@micromeritics.com
Habiba	Nouali	habiba.nouali@uha.fr

Emmanuel	Oheix	emmanuel.oheix@uha.fr
Ahmed	Omran	omran@ensicaen.fr
Taylan	Ors	taylan.ors@uha.fr
Jean-Louis	Paillaud	jean-louis.paillaud@uha.fr
Santiago	Palencia Ruiz	santiago.palencia.ruiz@univ-poitiers.fr
Joël	Patarin	
Samuel	Pernet	samuel.pernet@uha.fr
Olivier	Picard	olivier.picard@micromeritics.com
Nathan	Pichot	nathan.pichot@univ-poitiers.fr
Ludovic	Pinard	ludovic.pinard@univ-poitiers.fr
Patrick	Pires Conti	ppatrickconti@gmail.com
Julien	Reboul	julien.reboul@sorbonne-universite.fr
Jérôme	Rey	jerome.rey@univ-lorraine.fr
Andrey	Ryzhikov	andrey.ryzhikov@uha.fr
Alexander	Sachse	alexander.sachse@univ-poitiers.fr
Marcos	Salazar	jmarcos@u-bourgogne.fr
Yanfeng	Shen	1540350658@qq.com
Stephan	Sigrist	stephan.sigrist@2s-instruments.com
Catarina	Simao Marta	catarina.simao-marta@ifp.fr
Michael	Teixeira	michael.teixeira@etu.unistra.fr
Laurence	Tortet	laurence.tortet@univ-amu.fr
Toni	Tratnjek	toni.tratnjek@cea.fr
Samuel	Valable	samuel.valable@cnrs.fr
Valentin	Valtchev	valtchev@ensicaen.fr
Véronique	Wernert	veronique.wernert@univ-amu.fr
Bakytzhan	Yeskendir	Bakytzhan.Yeskendir@etu.uphf.fr
Qiudi	Yue	qiudi.yue@ensicaen.fr
Yifan	Zan	yifan.zan@sorbonne-universite.fr
Iago	Zapelini	iagozapelini@gmail.com
Yu	Zhang	yu.zhang@etu.unistra.fr
Haonuan	Zhao	haonuan.zhao@etu.unicaen.fr

ASSEMBLEE GENERALE

Mercredi 30 mars 2022 à 17h15

A l'issue du renouvellement des membres du Comité du GFZ par l'Assemblée Générale de l'association qui s'est tenue le 1^{er} avril 2021 en distanciel, le nombre de personnes siégeant au Comité du GFZ était de 9, conformément aux statuts de l'association.

Composition du comité :

- Jean Daou (Président), APTAR-CSP Technologies – Mulhouse
- Christophe Bouchy (Secrétaire), IFPEN – Solaize
- Emily Bloch (Trésorière), Madirel – UMR 7246 – Marseille
- Nicolas Brun (Membre), ICG – Montpellier
- Ludovic Pinard (Membre) IC2MP – Poitiers
- Louwanda Al Lakiss (Membre), LCS – UMR 6506 – Caen
- Julien Reboul (Membre), Sorbonne Université – Paris
- Benoît Louis (Membre), ICPEES – Strasbourg
- Stijn Van Daele (Membre), TotalEnergies – Feluy

L'assemblée devra procéder au remplacement ou renouvellement de trois membres du comité :

- Benoît Louis (Membre), ICPEES – Strasbourg
- Christophe Bouchy (Secrétaire), IFPEN – Solaize
- Julien Reboul (Membre), Sorbonne Université – Paris

Pour pouvoir au remplacement de ces membres sortants, le comité recevra les candidatures lors de la réunion du GFZ. Ces candidatures seront soumises au vote lors de l'Assemblée Générale. Les candidats sont priés de se faire connaître auprès d'un membre du bureau avant le mercredi 30 mars, 14 heures.

Le bureau du Groupe Français des Zéolithes remercie les sponsors pour leur participation.



Edition

