

Intitulé du Sujet de Thèse : Moduler la Taille des Pores pour la Séparation des Alcanes / Alcènes

Laboratoire : MADIREL

Equipe

Directrice de thèse : Isabelle Beurroies

Co-encadrant (éventuellement) : Benjamin Claessens

email : benjamin.claessens@univ-amu.fr

Contexte de l'étude

Le coût total des procédés de séparation chimique correspond à environ 10 à 15 % de la consommation mondiale d'énergie. La séparation des alcanes et des alcènes est l'une des plus difficiles à réaliser. Actuellement, la séparation des mélanges de propane et de propylène, d'éthane et d'éthylène s'effectue à des températures extrêmement basses (-70 °C ou -160 °C). Comme la production mondiale de propane et de propylène dépasse les 200 millions de tonnes, le coût énergétique de cette séparation est considérable. Par conséquent, tout procédé fonctionnant dans des conditions douces aurait un impact économique et écologique considérable. Le sujet de thèse proposé porte sur les séparations avec comme alternative à la cryodistillation, l'utilisation du procédé d'adsorption par des matériaux microporeux.

Descriptif du projet

Objectifs. L'objectif de la thèse est l'étude des matériaux microporeux pour la séparation des alcanes / alcènes. Deux voies seront explorées : (i) l'étude des zéolithes avec une petite taille des pores et (ii) l'utilisation d'une contrainte mécanique pour la régénération des adsorbants.

Méthodologie. D'une part, l'adsorption sur les zéolithes de type cage et fenêtre (CHA, LTA, ...) qui possèdent des pores de taille comparable aux molécules à séparer sera explorée. L'adsorption d'alcanes et d'alcènes dans ces zéolithes entraîne des effets entropiques : à partir d'une certaine longueur de chaîne, les molécules doivent "s'enrouler" à l'intérieur de la structure. Ces effets entropiques ont été observés expérimentalement aux faibles quantités adsorbées¹ et par simulation moléculaire.² L'objectif de cette partie du travail de recherche est de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption à l'origine de ces effets. L'équipement expérimental disponible au MADIREL permet la mesure simultanée des isothermes d'adsorption et des enthalpies d'adsorption par manométrie couplée à la microcalorimétrie. Cette technique nous permettra de mieux comprendre les aspects énergétiques de l'adsorption sur toute la gamme de l'isotherme. Ensuite, des travaux expérimentaux dans des conditions dynamiques, complétés par la modélisation des données expérimentales, permettront de comprendre comment ces effets peuvent être extrapolés à des applications de séparation réelles.

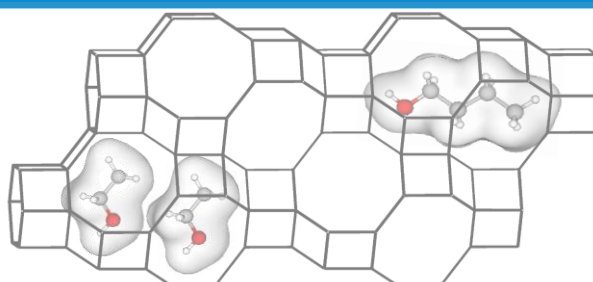


Figure 1. Petites molécules adsorbées dans la zéolithe CHA.

D'autre part, un dispositif expérimental unique développé au laboratoire MADIREL permet de mesurer l'adsorption de gaz sur des matériaux soumis à des contraintes mécaniques. Dans un article paru dans Nature Comms. en 2020, le groupe a montré que la structure organique métallique d'un matériau mésoporeux hybride organique-inorganique type Metal Organic Framework (MOF), le MIL-53, peut être contractée sous pression mécanique, ce qui permet d'ajuster la taille des pores pour la séparation $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ ou CO_2 / N_2 .³ L'utilisation de la pression mécanique pour ajuster la forme et l'ouverture des pores d'autres MOF flexibles sera étudiée, en particulier pour la séparation d'hydrocarbures. Une partie exploratoire du sujet consistera à ajuster ce dispositif expérimental pour permettre des mesures en mode dynamique, permettant l'exploration complète de cette méthode unique pour contrôler la sélectivité de la séparation et régénérer les matériaux poreux.

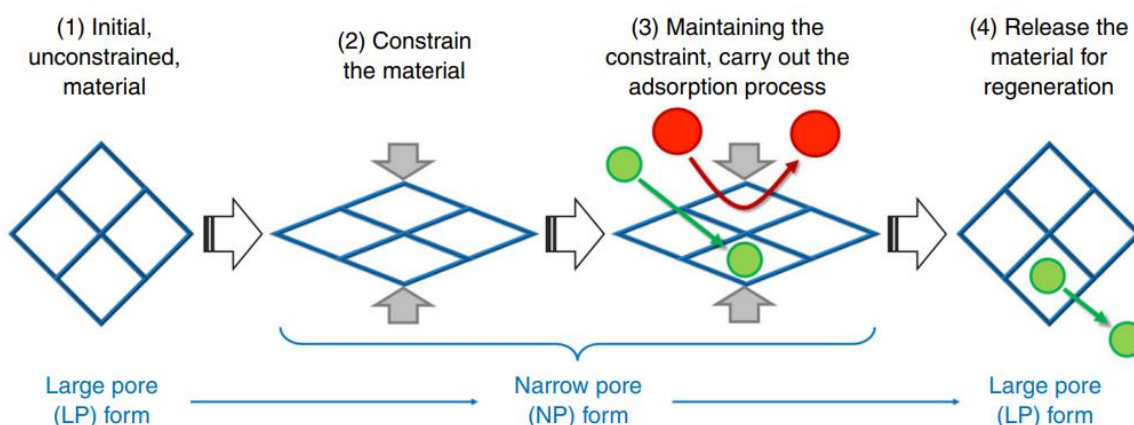


Figure 2. Régénération des MOF flexibles par contrainte mécanique. De Chanut et al 2020.³

Candidature. Le/la candidat(e) devrait avoir un Master en Physico-Chimie ou Génie des Procédés. Il/elle devrait avoir un bon dossier, avec d'excellentes notes.

Laboratoire. L'étude des mécanismes d'adsorption dans matériaux poreux est une activité clef du laboratoire MADIREL. Le/la candidat(e) sera formé(e) à un éventail de techniques au laboratoire : l'adsorption de N_2 à 77K, l'intrusion de mercure, la microcalorimétrie, ...

Contact. La thèse sera co-encadrée par Dr. Benjamin Claessens et Dr. Isabelle Beurroies d'Aix-Marseille Université. Les candidats potentiels sont invités à envoyer un CV, une lettre de motivation et leur relevé des notes à benjamin.claessens@univ-amu.fr ou isabelle.beurroies@univ-amu.fr. Merci d'indiquer deux personnes contacts de référence.

Références Bibliographiques

- (1) Denayer, J. F. M.; Devriese, L. I.; Couck, S.; Martens, J.; Singh, R.; Webley, P. A.; Baron, G. V. Cage and Window Effects in the Adsorption of N-Alkanes on Chabazite and SAPO-34. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (42), 16593–16599. <https://doi.org/10.1021/jp804349v>.
- (2) Krishna, R.; Smit, B.; Calero, S. Entropy Effects during Sorption of Alkanes in Zeolites. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31* (3), 185–194. <https://doi.org/10.1039/b101267n>.
- (3) Chanut, N.; Ghoufi, A.; Coulet, M. V.; Bourrelly, S.; Kuchta, B.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L. Tailoring the Separation Properties of Flexible Metal-Organic Frameworks Using Mechanical Pressure. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15036-y>.