



HAL
open science

Étude théorique de l'adsorption sélective du phénol par des matériaux zéolithiques pour la purification des biocarburants

Hicham Jabraoui

► **To cite this version:**

Hicham Jabraoui. Étude théorique de l'adsorption sélective du phénol par des matériaux zéolithiques pour la purification des biocarburants. Chimie. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0044 . tel-02328052

HAL Id: tel-02328052

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02328052v1>

Submitted on 23 Oct 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



École Doctorale : C2MP - CHIMIE MECANIQUE MATERIAUX PHYSIQUE

THÈSE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

soutenue publiquement le 21 Juin 2019

par **Hicham Jabraoui**

**Etude théorique de l'adsorption sélective du phénol par des matériaux
zéolithiques pour la purification des biocarburants.**

Composition du jury

Rapporteurs :	Pr. Frederik TIELENS	Vrije Universiteit Brussel, Belgique
	Dr. Jean-Marc SIMON	Université de Bourgogne, France
Présidente	Pr. Andreea PASC	Université de Lorraine, France
Examineurs :	Dr. Michel THOMAS	IFP Energies nouvelles- Lyon, France
Invitée	Dr. Françoise MAUGÉ	CNRS & Normandie Université, France
Directeurs :	Dr. Sébastien LEBÈGUE	CNRS & Université de Lorraine, France
	Dr. Michael BADAWI	Université de Lorraine, France

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à mes directeurs de thèse, Sébastien LEBÈGUE, Directeur de recherche au CNRS, Université de Lorraine, et Michael BADAWI, Maître de conférences à l'Université de Lorraine. Tout au long du travail effectué pendant la période de thèse, ils ont su me fournir un soutien constant, une disponibilité, une écoute, une confiance et des conseils précieux et avisés à la hauteur de leurs compétences et de leurs vraies qualités humaines.

Mes remerciements vont également à Guillaume MAURIN, Professeur à l'Université Montpellier 2, qui a également encadré une partie de ce travail. Son écoute, ses connaissances, ses critiques et ses conseils constructifs m'ont guidé durant mon séjour à Montpellier au sein de son équipe ou à distance en échangeant de nombreux emails.

Je voudrais remercier nos collaborateurs à Caen Ibrahim KHALIL (Doctorant), Karine THOMAS (Maître de conférences) et Françoise MAUGE (Directrice de recherche au CNRS), Université Normandie à Caen qui ont réalisé la partie expérimentale de cette thèse pour leurs efforts visant à finaliser nos travaux communs et pour leur accueil chaleureux à Caen.

Mes respects les plus sincères s'adressent à Andreea PASC, Professeure à l'Université de Lorraine, qui a accepté d'être présidente du jury.

Mes vifs remerciements sont adressés à Frederik TIELENS, Professeur à la Vrije Universiteit Brussel, Jean-Marc SIMON, Maître de conférences à l'Université de Bourgogne d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail ainsi que Michel THOMAS, Ingénieur de recherche à l'IFP Energies nouvelles- Lyon, France d'avoir accepté de l'examiner.

Je voudrais également remercier tous les membres du Laboratoire de physique théorique et de chimie pour leur aide et leur soutien tout au long de ce travail de thèse. Je remercie tout particulièrement les enseignants et les personnels de l'IUT Chimie de Saint-Avold pour leur accueil chaleureux, pour la richesse de nos échanges et pour leur soutien constant.

Enfin je renouvelle toute mon amitié et ma sympathie à ceux qui m'ont accordé du temps et m'ont témoigné un soutien constant dans ce long travail de recherche. Merci tout spécialement à mon épouse Sophia ZOUGAGH et mes amis Amal HIJAZI, Etienne HESSOU, Syrine BELLAKHEL Nawal FERDI, Ayoub TIGHAZOU, Ayoub DAOULI, Abderrahmane SEMMEQ ainsi qu'à toute ma famille.

Résumé

Les biocarburants issus de la transformation de la biomasse de deuxième génération (2G), devraient remplacer les carburants fossiles dans le secteur des transports. Cependant, ces biocarburants peuvent contenir de 0.5 à 7.0 pds. % de composés oxygénés résiduels, en particulier des molécules phénoliques qui pendant la combustion dans le moteur peuvent se transformer en benzène qui est fortement cancérigène. Dans ce contexte, le défi qui se présente est de développer un processus d'adsorption sélectif pour éliminer les composés oxygénés de type phénolique des carburants liquides. Pour la première étape de notre travail, nous avons utilisé des calculs DFT pour sélectionner un matériau poreux approprié dans la famille des faujasites échangées aux cations monovalents (cation = H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ , Ag^+ et Cu^+) afin de trouver une formulation zéolitique avec une très forte affinité pour le phénol en présence d'eau et de toluène (molécule modèle de biocarburant). Nous avons trouvé que l'introduction de sites acides de Brønsted et de Lewis dans la structure de faujasite serait un moyen approprié de purifier sélectivement les biocarburants de deuxième génération en éliminant les molécules de phénol. La deuxième étape consiste à étudier en détail l'élimination du phénol dans une solution d'isooctane sur une faujasite contenant les protons qui ont été considérés comme de bons cations lors de la première étape. Au cours de cette étape, nous nous sommes concentrés sur l'effet du rapport Si/Al sur les capacités d'adsorption et de régénération des zéolithes étudiées. Nous avons utilisé une combinaison puissante de deux types de techniques de modélisation : i) la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui a été utilisée pour déterminer les énergies de liaison du phénol avec plusieurs types de formulations de faujasite, ii) les simulations de type Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) qui ont été utilisées pour trouver les capacités d'adsorption de chaque zéolite protonée utilisée. Les résultats obtenus sont comparés à ceux mesurés expérimentalement par la spectroscopie infrarouge, les courbes de percée et les expériences de désorption. Nous avons trouvé que le phénol était éliminé sélectivement de l'isooctane dans les zéolithes HY (Si/Al = 2.5) et USY (Si/Al = 47), avec une capacité maximale d'adsorption de $2.2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, ce qui correspond à 3 – 4 molécules de phénol par supercage d'une structure de faujasite. La capacité maximale d'adsorption a été atteinte plus rapidement dans la DAY (Si/Al = ∞), en raison de la présence de grands pores qui dépendent de la faible densité de sites acides. Nous avons également montré que les zéolithes USY ont une bonne capacité de régénération par rapport aux faujasites à forte concentration de sites protonés. En effet, après désorption à température programmée, il existe une très petite quantité de phénol résiduel dans la faujasite contenant une petite quantité de sites protonés, en accord avec la faible énergie d'adsorption du phénol théorique pour cette formulation.

Mots-clés : Adsorption, matériaux poreux, composés oxygénés, modélisation et simulation, zéolithes, biocarburant

Abstract

Biofuels from the transformation of second-generation biomass (2G) are expected to replace fossil fuels in the transport sector. However, the biofuels obtained after the co-treatment (bio-oil refining) still contain 0.5 to 7.0 wt% oxygenated compounds, in particular phenolic molecules, which leads to form carcinogenic benzene during combustion in the engine. In this context, a new challenge is to use selective adsorption to remove phenolic compounds from liquid fuels. As a first step in our work, we used DFT calculations to design a suitable porous material in the family of faujasites exchanged with monovalent cations (cation = H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ , Ag^+ , and Cu^+) in order to find a zeolitic formulation with a high affinity for phenol in the presence of water and toluene (biofuel model molecule). We have found that increasing the amount of the protonated and Lewis acid sites in the faujasite structure would be an appropriate mean of selectively purifying second-generation biofuels by removing phenol molecules. The second step is to study the removal of phenol from an isooctane solution over a faujasite containing protons that was considered as a good cation in the first step. Herein, we focused on the effect of the Si/Al ratio on the adsorption and regeneration capacities of the studied zeolites. For this deeper investigation, we have used a powerful combination of two types of modeling techniques: i) density functional theory (DFT) was used to determine the binding energies of phenol with several types of faujasite formulations, ii) the Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) was used to find the adsorption capacities of each used protonated zeolite. The obtained results are compared with those measured by various experimental tools (infrared spectroscopy, breakthrough curves and desorption experiments). As results, we have found that phenol was selectively removed from isooctane into HY (Si/Al=2.5) and USY (Si/Al=47) zeolites with a maximal adsorption capacity of $2.2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, which corresponds to 3–4 phenol molecules per supercage of a faujasite structure. The adsorption equilibrium was reached more rapidly in DAY (Si /Al = ∞) compared to faujasites with a large amount of protonated sites, due to the presence of large pores at the expense of micro porosity as well as a low density of acidic sites. We have also shown that USY zeolites have good regenerative capacity compared to faujasites with high amounts of protonated sites. Indeed, after temperature programmed desorption, there is a low amount of residual phenol in the faujasite containing a small amount of protonated sites, in agreement with our low adsorption energy of phenol computed for this formulation.

Keywords: Adsorption, porous materials, oxygenated compounds, modeling and simulation, zeolites, biofuel

Table des matières

Introduction générale	13
CHAPITRE 1: ETAT DE L'ART.....	20
I. Biocarburants	22
1. Définition.....	22
2. Biocarburants 2G.....	22
3. Procédés de transformation de la biomasse 2G	24
3.1. Procédés biochimiques.....	24
3.2. Procédés thermochimiques	24
4. La combustion des biocarburants dans le moteur.....	25
II. Thermodynamique d'adsorption.....	27
1. Définition.....	27
2. Isothermes d'adsorption	28
III. Présentation des zéolites.....	30
1. Définition.....	30
2. Les différentes familles des zéolithes	30
3. Structure de la faujasite	32
IV. Intérêt des méthodes de simulations pour l'optimisation des propriétés des matériaux poreux	35
1. Criblage <i>ab initio</i> de formulations zéolitiques	36
2. La détermination de la capacité d'adsorption par GCMC	40
CHAPITRE 2: METHODES DE SIMULATION	44
I. Généralités	46
1. Définition.....	46
2. Du microscopique au macroscopique : la physique statistique	47
3. Echantillonnage de l'espace de phase	48
3.1. La dynamique moléculaire.....	48
3.2. La méthode Monte Carlo (MC)	49
4. Les interactions intermoléculaires du système.....	49
5. Les conditions aux limites périodiques	50
II. Théorie de la fonctionnelle de la densité	51
1. Définition.....	51
2. Traitement quantiques des systèmes moléculaires à N corps	51

3.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	52
4.	Les équations de Kohn et Sham.....	52
5.	Les fonctionnelles d'échange-corrélation.....	53
6.	Méthodes de corrections pour dispersion.....	55
6.1.	Schéma D2.....	55
6.2.	Schéma TS.....	55
6.3.	Schéma TS/HI.....	56
6.4.	Schéma FI/MBD.....	57
7.	Utilisation de la DFT pour les systèmes périodiques.....	57
7.1.	Théorème de Bloch.....	57
7.2.	Pseudopotentiels.....	58
7.3.	Ondes planes.....	58
8.	La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT).....	58
III.	Simulation de type Monte-Carlo.....	60
1.	Schéma de Metropolis.....	61
2.	Générateur de nombres aléatoires.....	63
3.	Les ensembles statistiques.....	64
3.1.	L'ensemble canonique (NVT).....	64
3.2.	L'ensemble grand canonique (μ VT).....	64
4.	Champ de force.....	65
4.1.	Définition.....	65
4.2.	Potentiel de Lennard-Jones.....	66
5.	Troncature potentielle.....	67
	CHAPITRE 3: Conception <i>ab initio</i> d'adsorbants zeolithiques pour la purification de biocarburant....	70
I.	Résumé.....	72
	Article: <i>Ab Initio</i> Screening of Cation-Exchanged Zeolites for Biofuel Purification.....	75
	ABSTRACT.....	76
I.	Introduction.....	77
II.	Computational details.....	79
1.	Methods.....	79
2.	Structural model.....	80
III.	Results and Discussion.....	81
1.	Theoretical investigation of the adsorption of phenol, toluene and water in FAU zeolites using dispersion-corrected DFT schemes.....	81
a.	Adsorption of phenol.....	83
b.	Adsorption of toluene.....	86

c.	Adsorption of water	88
2.	Effect of the zeolite formulation on the adsorption selectivity of phenol towards toluene and water	89
IV.	CONCLUSION	93
V.	ACKNOWLEDGEMENTS.....	94
I.	Investigation of the dispersion energy of phenol, toluene and water in FAU zeolites using dispersion-corrected DFT schemes	95
1.	Adsorption of phenol.....	95
a.	O-interaction	95
b.	π -interaction	95
2.	Adsorption of toluene	96
3.	Adsorption of water	96
CHAPITRE 4 : Effet du rapport Si/Al sur l'adsorption du phénol dans les faujasites protonées: une étude théorique et expérimentale combinée		
I.	Résumé.....	102
Article: Selective Capture of Phenol from Biofuel using Protonated Faujasite Zeolites with different Si/Al ratios.....		
		105
	ABSTRACT	107
I.	INTRODUCTION	107
II.	METHODS	109
1.	Characterizations of the adsorbents.....	109
2.	Phenol adsorption experiments	110
III.	Computational methods.....	112
1.	Force-field-based Grand Canonical Monte Carlo.....	112
2.	Density Functional Theory	112
3.	Structural models of faujasite.....	113
IV.	RESULTS AND DISCUSSION	114
1.	Adsorbents characteristics	114
3.	Phenol adsorption capacities.....	117
3.1.	Breakthrough curves.....	117
3.2.	Determination of the amount of phenol molecules per zeolitic supercage.....	118
4.	GCMC simulations	119
5.	Regeneration of the adsorbents.....	123
5.1.	Residual phenol species.....	123
5.2.	Residual phenol species as a function of the acidic properties.....	125
5.3.	Interaction energies of phenol over DAY, USY and HY.....	125
5.4.	Effect of the Si/Al ratio on the regeneration capacity	127

V.	CONCLUSION	128
VI.	ACKNOWLEDGMENTS	129
Supplementary Information: Selective Capture of Phenol from Biofuel using Protonated Faujasite Zeolites with different Si/Al ratios.....		
		130
I.	Structural characteristics of the adsorbents.....	130
II.	Structural parameters for computation.....	131
2.	Textural and structural features of the adsorbents	133
III.	Calculation of the zeolite formula.....	134
IV.	IR study of the adsorbents	134
V.	GCMC simulations	135
VI.	Residual phenol species as a function of the acid sites	136
CHAPITRE 5. La zéolite HY, un adsorbant efficace pour l'élimination sélective du phénol des biocarburants		
		138
	Résumé.....	140
Using the HY zeolite for an efficient separation of phenol from toluene for biofuel purification		
		143
	ABSTRACT.....	144
I.	INTRODUCTION	145
II.	METHODS	147
1.	Characterization of the adsorbents	147
2.	Adsorption experiments	147
2.1.	IR gas phase adsorption and co-adsorption experiments.....	147
2.2.	Liquid phase co-adsorption experiments.....	148
3.	Computational methods.....	148
4.	Structural model.....	149
III.	RESULTS AND DISCUSSION	151
1.	Characterization	151
2.	Adsorption modes of toluene and phenol theoretically predicted.....	152
2.1.	Toluene.....	152
2.2.	Phenol.....	153
3.	Spectral vibration analysis	154
4.	Selective adsorption of phenol in presence of toluene	156
4.1.	Co-adsorption in gas phase.....	157
4.2.	Co-adsorption in liquid phase followed by breakthrough experiments	158
IV.	CONCLUSION	161
Conclusion générale et perspective		
		163

Annexe A: Influence de Composés Organiques Volatils sur l'adsorption de I ₂ et de CH ₃ I dans des zéolites mordenite à teneur variable en argent	169
I. Résumé.....	171
Article: Adsorption of Volatile Organic and Iodine Compounds Over Silver-Exchanged Mordenites: A Comparative Periodic DFT Study for Several Silver Loadings	176
ABSTRACT.....	177
I. Introduction.....	177
II. Computational details	179
1. Structural models	179
2. Periodic density functional theory calculations.....	179
III. Results and discussions	181
1. Iodine species	182
2. Hydrocarbons	184
2.1. Aromatic molecules.....	184
2.2. Cyclohexane.....	186
3.3. Methane	187
3. Oxygenated hydrocarbons	188
4. Effect of the Si/Al on the selective trapping of iodine species towards VOCs	191
IV. Conclusion	192
V. Associated content	193
VI. Acknowledgments	193
Supplementary Information: Adsorption of Volatile Organic and Iodine Compounds Over Silver-Exchanged Mordenites: A Comparative Periodic DFT Study for Several Silver Loadings	194
I. Dissociative adsorption	194
Annexe B : Publications, communications et autres activités	203
I. Publications	205
1. Publications liées au contexte principal de la thèse	205
2. Publications sur d'autres applications de matériaux zéolitiques	205
3. Publications pour d'autres travaux.....	205
II. Chapitres de livre.....	206
III. Séminaire invité.....	206
IV. Communications.....	206
1. Internationale.....	206
2. Nationale	207
V. Stages et formations.....	208
Bibliographie	209

Introduction générale

L'une des politiques prioritaires dans le monde est de trouver de nouvelles sources d'énergie propres et renouvelables pouvant produire des carburants liquides, afin de limiter le réchauffement de la planète et l'épuisement des ressources pétrolières. Les biocarburants devraient remplacer les carburants fossiles dans le secteur des transports et présentent l'avantage de pouvoir être utilisés dans les moteurs actuels. Pour éviter la concurrence avec les ressources agricoles pour l'alimentation imposée par les biocarburants de première génération (1G), des technologies sont en cours de développement pour produire des biocarburants 2G à partir de matériaux cellulosiques tels que le bois, les feuilles et les tiges de plantes ou de déchets. Ce type de source d'énergie renouvelable a récemment commencé à se développer dans de nombreux pays d'Amérique du Nord, d'Europe et d'Asie.

Suite au processus de pyrolyse pour obtenir les bio-huiles, il faut éliminer des quantités significatives d'oxygène [~ 45 pds. %] pour obtenir un carburant chimiquement stable et à haute efficacité par des traitements thermo-chimiques. Des études récentes basées sur des traitements de craquage catalytique en lit fluidisé (FCC) montrent que les biocarburants obtenus après le co-traitement (raffinage des bio-huiles) contiennent encore 0,5 à 7,0 pds. % de composés oxygénés. Ces composés oxygénés sont essentiellement de type phénolique issue de la lignine pouvant conduire à des conséquences néfastes telles que la diminution de la performance énergétique du moteur et l'augmentation des émissions de gaz toxiques. En particulier, le phénol peut se transformer en benzène qui est fortement cancérigène.

Un nouveau défi consiste à utiliser le processus d'adsorption sélective pour éliminer les composés oxygénés de type phénoliques des carburants liquides. Comme l'adsorption peut s'effectuer dans des conditions modérées, c'est-à-dire à température ambiante et sous pression atmosphérique, un succès dans ce domaine pourrait conduire à une avancée majeure pour la production propre de biocarburants 2G. En outre, le processus d'adsorption sélective suscite de plus en plus d'attention en raison de son faible investissement en équipement, de sa facilité d'utilisation et de son efficacité énergétique élevée. En général, le succès de ce procédé est lié au développement d'un adsorbant hautement sélectif ayant une forte affinité pour une molécule ciblée, une excellente capacité et une bonne capacité de régénération. Au cours des dernières décennies, de gros efforts ont été déployés pour concevoir d'excellents adsorbants.

Parmi les adsorbants les plus utilisés dans les procédés industriels d'adsorption, on peut citer le charbon actif en raison de sa grande surface spécifique et de sa grande capacité d'adsorption. Cependant, le coût de sa régénération périodique et sa stabilité thermique soulèvent des questions. D'autres adsorbants alternatifs à base d'alumines, silices, ou de zéolithes doivent être considérés.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à la conception d'un matériau possédant les propriétés requises lors de la purification du biocarburant par l'adsorption sélective du phénol. Dans un premier temps, nous avons étudié plusieurs formulations des matériaux poreux appropriés dans la famille des faujasites échangées aux cations. En effet, la formulation zéolitique envisagée doit avoir une très forte affinité pour le phénol en présence d'eau et de toluène.

Expérimentalement, les cations peuvent être insérés dans la structure zéolitique par différentes techniques expérimentales (échange cationique, imprégnation ...). Dans cette approche, il faut beaucoup de temps pour modifier la zéolite, la caractériser et la tester pour une application envisagée. De plus, le choix du cation à tester est plus souvent aléatoire que systématique, et dépend également de la disponibilité du précurseur. Cela implique la nécessité d'adopter des méthodologies prédictives en s'appuyant sur des méthodes de modélisation comme la DFT (Density Functional Theory) pour faciliter la sélection de ces cations, ou plus généralement pour proposer des formulations de matériaux zéolitiques optimisées pour telle ou telle application. Dans nos travaux, nous avons utilisé la DFT pour calculer l'énergie totale d'interaction qui traduit une affinité de l'adsorbant étudié vers la molécule ciblée. Cette méthode est très connue pour le criblage *ab initio* de formulations sélectives de zéolites afin de sélectionner un adsorbant capable de séparer le phénol d'un mélange de biocarburants en présence de l'eau et de toluène.

Après avoir identifié la formulation de zéolithe envisagée pour l'adsorption sélective du phénol en présence d'eau et de toluène, nous avons étudié la capacité d'adsorption de ce matériau poreux comme un paramètre important afin d'évaluer sa performance. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de simulation de Monte Carlo grand canonique pour déterminer la capacité d'adsorption des matériaux envisagés (la quantité de molécules adsorbées par ce matériau) dans des conditions réalistes de pression et de température. Cela nous permet de comparer nos résultats avec ceux trouvés expérimentalement pour comprendre

certaines comportements à l'échelle atomique qui sont expérimentalement presque inaccessibles.

Dans cette thèse nous avons utilisé une combinaison de deux types de modélisation: i) La DFT a été utilisée pour déterminer les énergies d'interaction du phénol, du toluène et de l'eau avec plusieurs types de formulations de faujasite, ii) La méthode Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique (GCMC) a été utilisée pour trouver les capacités d'adsorption des zéolites envisagées. Les résultats obtenus sont comparés à ceux mesurés par différents outils expérimentaux (spectroscopie infrarouge, courbes de percée et expériences de désorption).

Ce manuscrit est organisé en 5 chapitres : Le premier présente l'état de l'art sur les biocarburants 2G, leur efficacité énergétique et leurs avantages environnementaux par rapport à d'autres combustibles provenant d'autres sources. En outre, nous avons présenté l'importance du processus d'adsorption sélective 2G pour obtenir un biocarburant propre, y compris la définition de zéolite et, en particulier, la faujasite en tant que matériau poreux possédant les propriétés recherchées.

Le deuxième chapitre sera consacré aux méthodes de simulation. Nous présenterons les principes de base de la simulation moléculaire et détaillerons les méthodes utilisées au cours de la thèse.

Dans le chapitre 3, nous présenterons les résultats de l'étude que nous avons menée sur le criblage *ab initio* des zéolithes de type faujasite échangées aux cations monovalents (cation = H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ , Ag^+ et Cu^+) afin de trouver une formulation capable d'adsorber sélectivement les molécules de phénol en présence de molécules de toluène et d'eau.

Dans le chapitre 4, nous présenterons les résultats de l'étude théorique et expérimentale que nous avons menée sur l'évaluation de la performance des faujasites protonées par leur capacité d'adsorption du phénol et leur régénéralité en fonction de la qualité des sites protonés.

Dans le chapitre 5, nous présenterons les résultats de l'étude par DFT et spectroscopie infrarouge que nous avons réalisée sur l'adsorption du phénol et du toluène dans deux faujasites NaY et HY (Si/Al = 2,5). L'objectif ici est d'évaluer les performances des deux zéolithes dans la séparation phénol/toluène, et de relier ces performances à leurs modes d'adsorption.

Enfin, nous concluons ce manuscrit en soulignant les points principaux pouvant être tirés de notre travail, et en proposant des perspectives de travail pour la suite.

CHAPITRE 1: ETAT DE L'ART

1. Biocarburants

1. Définition

Les biocarburants peuvent être définis comme des combustibles liquides ou gazeux pouvant être produits à partir de la conversion de matières organiques non fossiles dérivées de la biomasse, telles que des matières végétales [1]. Les biocarburants sont considérés comme une source d'énergie renouvelable. Leur développement vise à la fois à répondre à l'épuisement des réserves mondiales de combustibles fossiles et à réduire les émissions de gaz à effet de serre [2]. Leur combustion ne produit que du CO₂ et de la vapeur d'eau et une petite quantité de NO_x et de SO_x.

L'utilisation des biocarburants réduit également la dépendance énergétique et offre de nouvelles voies de valorisation des produits agricoles [3,4]. Contrairement aux énergies électriques, solaires ou basées sur l'hydrogène, les biocarburants peuvent être ajoutés à la charge pétrolière sans qu'il soit nécessaire de modifier les infrastructures ou les technologies de combustion actuelles, et leur facilité d'utilisation dans les véhicules peut être considérée comme un atout majeur [4].

Les trois générations de biocarburants connues se distinguent principalement par leur technique de synthèse et le choix de la matière première. Les biocarburants de première génération (1G) sont produits à partir du traitement d'une matière première de source agricole et comestible telle que la betterave, la canne à sucre, le blé, le colza, etc. L'utilisation de cette génération dans le domaine de l'énergie peut créer une concurrence directe avec le secteur alimentaire [2,3]. En outre, il faut de grandes étendues de terres fertiles et beaucoup d'eau pour obtenir une quantité d'énergie relativement faible. Les biocarburants de deuxième génération (2G) peuvent être produits à partir de constituants végétaux non alimentaires: paille de céréales, résidus forestiers, etc. De plus, il existe des biocarburants de troisième génération (3G) qui combinent des biocarburants obtenus à partir d'huiles dérivées de microorganismes et de microalgues [4]. Dans la suite, on présentera en détail le biocarburant 2G.

2. Biocarburants 2G

Les biocarburants 2G proviennent de la biomasse lignocellulosique (bois, paille, résidus agricoles et forestiers, cultures dédiées) [5]. La biomasse lignocellulosique est la source de carbone la plus abondante et la moins chère pour la production d'un biocarburant renouvelable

[3,6]. Elle est composée de 3 éléments majeurs (voir Fig. 1):

- La lignine (15-20%) qui est composée de composés aromatiques de poids moléculaire élevé, obtenus par polymérisation de trois monomères phénoliques, à savoir l'hydroxyphénol, le guaïacyle et le syringyle [1,4].
- L'hémicellulose (25-35%) qui est constituée d'hydrates de carbone de type cellulose facilement hydrolysables en raison de leur structure amorphe.
- La cellulose (40% et 50%) qui est un polymère linéaire de glucose ayant un caractère cristallin résistant à la dégradation enzymatique [7].

Les biocarburants 2G comme source d'énergie renouvelable offrent plusieurs avantages :

- Leur matière première est disponible à faible coût (résidus agricoles, paille, déchets végétaux, etc.),
- Elle n'entrent pas en compétition avec le secteur alimentaire.
- Le rendement énergétique est supérieur à celui de la 1G, qui peut atteindre 2,5 à 6 tep/ha/an (voir Fig. 1).
- Les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère restent limitées car le carbone émis lors de la combustion dans l'atmosphère vient du carbone fixé par les plantes lors de la photosynthèse [1,8] et non des sources fossiles. Cela réduit les émissions de GES (Gaz à effet de serre) dans l'atmosphère de 80% à 95% par rapport aux biocarburants 1G car le carburant 2G offre un bilan carbone inférieur à celui du 1G.

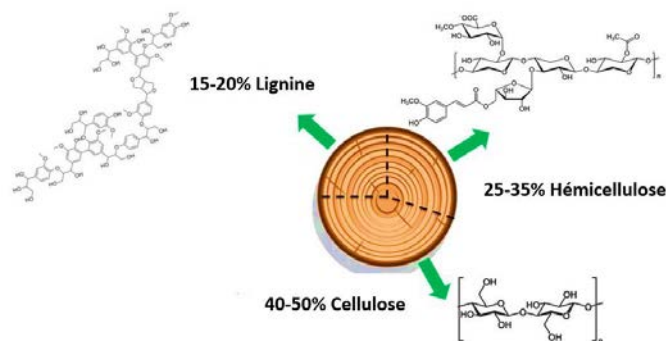


Fig. 1. Les éléments constituant la biomasse lignocellulosique

La 2G présente certains inconvénients : nous pouvons mentionner la présence d'oxygène en grosses quantités (45 à 50 pds. %) [5] dans la composition lignocellulosique, ce qui

augmente le coût de la transformation et réduit le rendement [4].

3. Procédés de transformation de la biomasse 2G

Le processus de conversion doit prendre en compte les caractéristiques de la biomasse (telles que la teneur en cellulose, en hémicellulose et en lignine) pouvant influencer, par exemple, sur le processus de fermentation biochimique, ainsi que la présence de cendres et leurs compositions, pouvant influencer sur la conversion thermochimique [9,10]. Il existe plusieurs processus de conversion tels que :

3.1. Procédés biochimiques

Ce processus transforme la biomasse lignocellulosique impliquant une activité enzymatique qui conduit à la transformation de la cellulose en glucose [11]. En effet, dans la structuration de la biomasse lignocellulosique (voir Fig. 2), la cellulose est présente dans les microfibrilles de la plante, entourée d'hémicellulose et protégée par les parois de la lignine. Cependant, la complexité pour isoler le sucre de la biomasse lignocellulosique [4] fait que la production du bioéthanol produit à partir de la biomasse 2G est deux fois plus chère que la production du bioéthanol 1G obtenu par conversion du maïs, ce qui limite l'utilisation de ce procédé de transformation [3,4].

3.2. Procédés thermochimiques

L'élimination de l'oxygène est la clé pour convertir la biomasse en biocarburant, ainsi que pour contrôler la formation de liaisons C-C afin d'ajuster le poids moléculaire moyen du produit final [4]. Ce processus convertit la biomasse en deux étapes:

- La première étape transforme la biomasse lignocellulosique en produits gazeux ou liquides (en fonction du traitement utilisé) tout en éliminant une partie de l'oxygène.
- La seconde étape consiste à utiliser des procédés catalytiques pour éliminer l'oxygène résiduel et créer les liaisons C-C souhaitées.

Les voies thermochimiques les plus connues pour le traitement de la biomasse lignocellulosique sont:

- Le processus de gazéification, qui convertit la biomasse en gaz de synthèse, qui est composé principalement de H₂ et de CO [10,11].

- La pyrolyse qui est la méthode la plus connue de conversion de la biomasse en liquide [5,12]. Cette dernière voie consiste à dépolymériser la biomasse en liquides appelés bio-huiles [10,13] avec des taux de conversion de 70 à 80 % . Les autres produits formés sont le charbon (5 - 10 %) et des gaz (20 - 30 %) [5,14].

Les bio-huiles provenant la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique contiennent de très fortes quantités d'oxygène (jusqu'à 45 pds. % [12]), ce qui les rend instables et affecte leur capacité énergétique. Pour améliorer les propriétés des bio-huiles, il existe plusieurs procédés [5,15]:

- Le traitement à hautes températures et pressions (HPTT pour « High Pressure Thermal Treatment ») [5,14] : durant ce procédé, les différentes phases des bio-huiles sont tout d'abord séparées (gaz, liquide et solide) et la phase liquide est ensuite décomposée à des températures élevées autour de 340 °C et à des pressions élevées autour de 140 bar.
- L'hydrodésoxygénation (HDO) implique l'élimination des groupes fonctionnels des bio-huiles, en présence d'un catalyseur et d'une pression d'hydrogène élevée [16,17] et à des températures avoisinant les 300 °C afin d'éviter la formation de coke liée à l'instabilité thermique des bio-huiles.
- Le craquage catalytique (ou FCC pour « Fluid Catalytic Cracking ») [5,18] permet de transformer les fractions pétrochimiques les plus lourdes en molécules plus valorisables (essence, gazole, gaz ...) [19–22]. Même après ce traitement, les molécules oxygénées devraient être présents dans les bio-huiles et, par conséquent, ils seraient introduits dans les unités FCC [23].

4. La combustion des biocarburants dans le moteur

La présence de molécules phénoliques dans les biocarburants peut avoir des effets toxiques. On peut aussi se demander le devenir de ces molécules après combustion dans le moteur. A notre connaissance, nous n'avons pas trouvé de publications concernant l'effet des composés phénoliques sur la combustion des biocarburants, même si des études sont en cours en Normandie sur ce sujet. Cependant, des études ont été menées sur les mélanges (bio-huile hydrogénée/diesel) [24] (bio-huile/diesel) [25] ou (alcool/diesel) [24,26]. En effet, la présence de composés oxygénés augmente la quantité de NO [26] la quantité d'hydrocarbures imbrulés [24,25,27] et la quantité de CO [26]. Ces études montrent que lors de la combustion, les

groupes OH des fonctions alcooliques libèrent des radicaux O[•] induisant des effets sur le mécanisme de la combustion [25,28], augmentant ainsi la température de la combustion et favorisant la production de NO_x.

L'effet de l'addition d'alcools dans les combustibles fossiles permet de réfléchir au comportement néfaste des espèces phénoliques dans les biocarburants (2G). Pendant la combustion du phénol, des radicaux phénoxy et des radicaux benzyle thermiquement stables à plus de 750 ° C peuvent être formés [29,30]. Cependant, il n'existe pratiquement aucune étude sur les effets des composés phénoliques sur la combustion de biocarburants.

Des expériences ont été réalisées dans le laboratoire CORIA (complexe de recherche interprofessionnel en aérotherme) à l'INSA de Rouen sur la combustion d'un biocarburant modèle représentatif d'une coupe essence (Fig. 2) contenant de 2 à 10 pds. % de phénol.

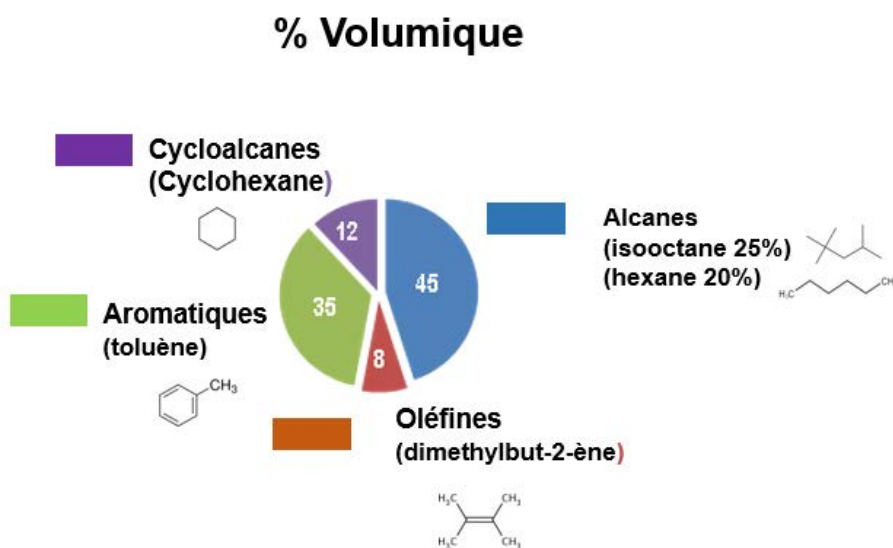


Fig. 2. Composition typique d'un biocarburant [31].

Les résultats montrent que la présence du phénol conduit à l'obtention, dans la chambre de combustion, de phénol imbrûlé ainsi qu'à la formation du benzène. Les teneurs de ces deux composés dans les gaz d'échappement augmentent avec la quantité de phénol ajoutée initialement (voir Fig. 3).

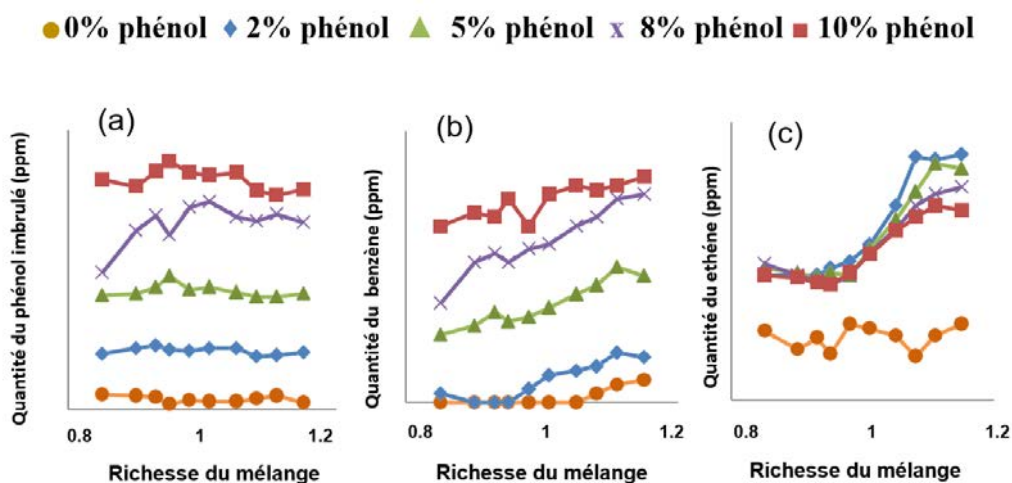


Fig. 3. Composition des gaz en sortie de moteur en présence de différentes teneurs en phénol en fonction de richesse du mélange [32]. a) Quantité de phénol imbrulé en sortie de moteur, b) Quantité de benzène produit en sortie de moteur et c) Quantité d'éthène produit en sortie de moteur. La richesse du mélange est le rapport entre la masse d'air au carburant présent dans un processus de combustion.

D'après ces analyses, nous pouvons confirmer que si nous souhaitons à l'avenir incorporer de plus en plus de biocarburants dans l'essence ou le diesel, il est nécessaire de procéder à une élimination complète des impuretés phénoliques présentes dans le biocarburant 2G produit par la raffinerie. Un moyen de purifier les biocarburants sans changer leur formulation et par conséquent leur performance de combustion doit être recherché. Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés sur la purification des biocarburants via un processus d'adsorption sélective.

II. Thermodynamique d'adsorption

1. Définition

Les caractéristiques d'adsorption des molécules dans les matériaux poreux jouent un rôle majeur dans la conception d'adsorbants sur mesure dans les technologies de purification [33]. Ces caractéristiques peuvent être mesurées expérimentalement, calculées théoriquement ou obtenues en combinant ces deux outils. Dans cette thèse, nous avons extrait les propriétés d'adsorption théoriques à l'aide de la GCMC (Grand Canonique Monte Carlo, voir le chapitre 2 « Méthodes de simulation »).

2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur la surface spécifique et la structure poreuse du matériau à une température constante. Elles nous permettent de connaître la quantité de molécules adsorbées mesurées ou calculées pour différentes valeurs de pression externe de ces molécules (Fugacité). Pour mesurer expérimentalement les isothermes d'adsorption, il existe plusieurs techniques telles que la gravimétrie ou la volumétrie. En effet, il est nécessaire d'établir la relation entre le potentiel chimique du gaz et sa pression (phase de masse) afin de comparer les isothermes expérimentaux et ceux déterminés par simulation en utilisant des simulations GCMC, voir le chapitre « SIMULATION ET MODÉLISATION ».

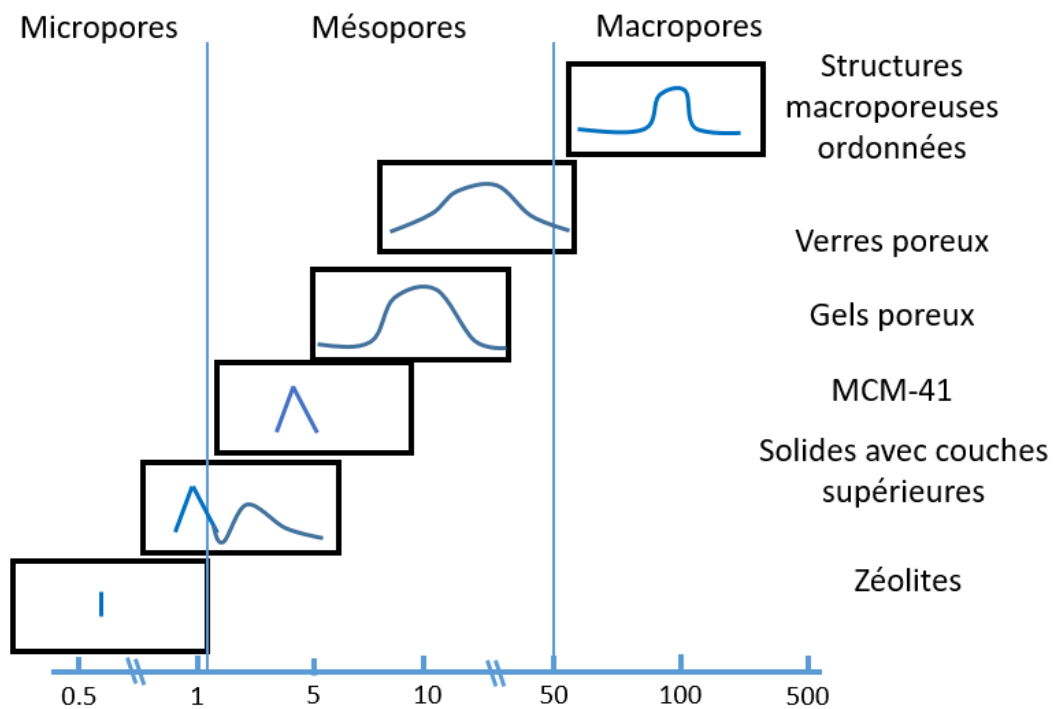


Fig. 4. Schéma illustrant la distribution de la taille des pores de certains matériaux poreux [34].

La précision dans la détermination des isothermes d'adsorption des molécules adsorbées dans un matériau poreux dépend de la force des interactions entre la porosité de l'adsorbant et l'adsorbat. En effet, selon qu'il s'agisse de macropores, de mésopores ou de micropores (voir Fig. 4), les effets de confinement ne sont pas les mêmes et influencent ensuite le comportement des isothermes d'adsorption [35]. Le phénomène d'adsorption dans les micropores est dominé par les interactions entre les molécules de gaz et les parois des pores. De plus, les macropores peuvent être considérés comme des surfaces planes. Par conséquent, les différences entre eux sont dues à la taille des pores qui peuvent jouer un rôle majeur dans

les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption. L'UICPA (International Union of Pure and Applied Chemistry) a établi une classification des isothermes en distinguant six types d'isothermes d'adsorption, voir Fig. 5. Ces six types sont caractéristiques des adsorbants microporeux (type I), non poreux ou macroporeux (types II, III et VI) ou mésoporeux (types IV et V) [34].

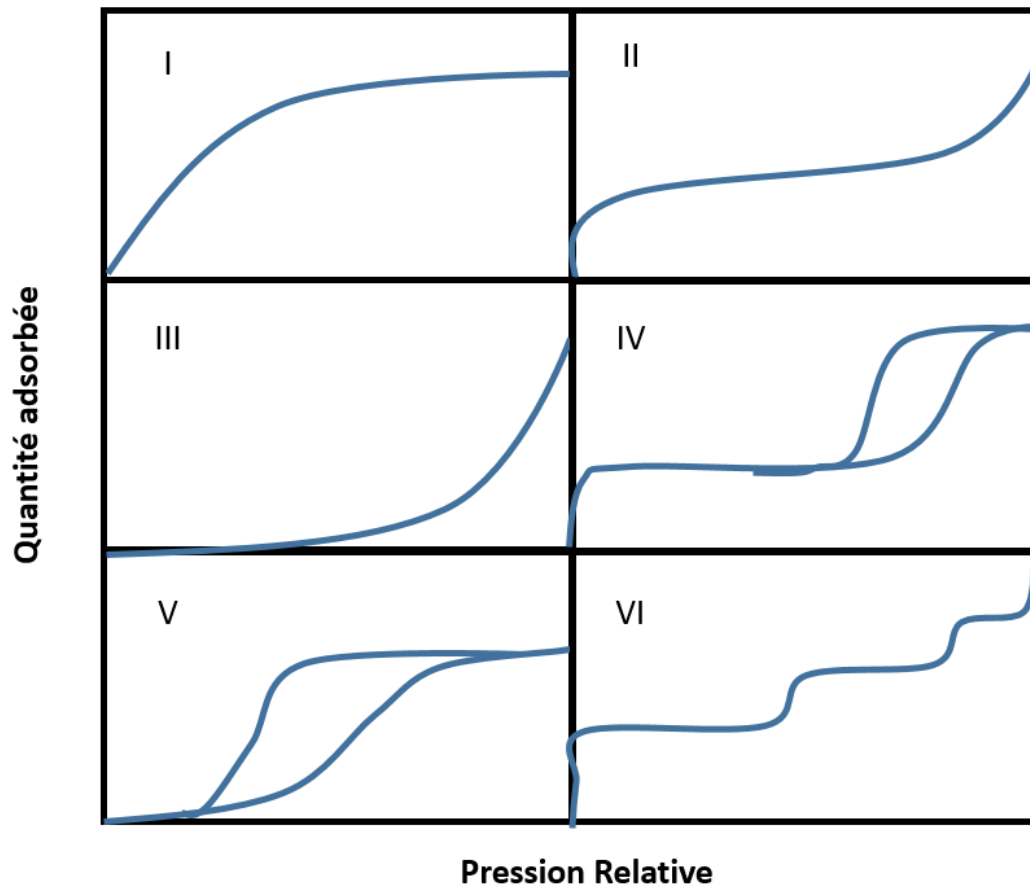


Fig. 5.

Classification IUPAC des isothermes d'adsorption montrant les voies d'adsorption et de désorption ainsi que la taille de chaque catégorie [34], où la pression relative est exprimée en P/P_0 , avec P_0 étant la pression de vapeur à saturation.

Parmi les différents choix possibles de matériaux poreux, on trouve le charbon actif très bien connu, le plus efficace et le plus utilisé à l'échelle industrielle. Le charbon actif peut être obtenu après carbonisation et activation de tout matériel végétal contenant du carbone. Il s'agit d'un adsorbant hydrophobe d'une très grosse surface (jusqu'à $2500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) qui lui confère une grande capacité d'adsorption [36]. Ces dernières années, les matériaux poreux zéolitiques remplacent le charbon actif dans les procédés de purification, grâce à leur surface élevée et à leur capacité à se régénérer et à être réutilisés dans des conditions douces. Pour

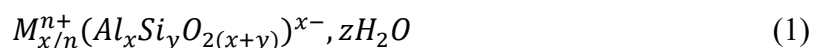
cela, nous nous sommes principalement concentrés sur les propriétés de la zéolithe et notamment la faujasite en tant que un bon candidat pour répondre à une demande de séparation de biocarburant. Dans la suite de ce chapitre, je présenterai en détail les propriétés de la faujasite.

III. Présentation des zéolites

1. Définition

La zéolithe (en grec pierre qui bout) est un cristal formé d'un squelette poreux d'aluminosilicate découvert pour la première fois en 1756 par Cronstedt [35]. Les atomes de ce matériau forment un réseau tridimensionnel ordonné avec des tailles de pores bien définis du même ordre de grandeur que beaucoup de molécules impliquées dans la production d'énergie ou considérées comme polluantes, inférieur à 5 nm. Le type de pores (unités de base) est lié à la façon de l'arrangement de tétraèdres (SiO_4 et AlO_4) [32] dont la forme et le diamètre varient en fonction de la structure cristalline du matériau. Ces unités de base sont regroupées pour former des réseaux tridimensionnels qui donnent ensuite la maille dite élémentaire en répétant des blocs identiques. En général, les cations utilisés comme ions compensateurs de charge sont les métaux alcalins (Na^+ , K^+ , ...), alcalino-terreux (Ca^{2+} , Ba^{2+} , ...), ou des métaux de transition (Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , ...) [37].

Le type de cation, la structure des pores et le rapport Si/Al sont les principales caractéristiques des zéolithes. La formule chimique générale des matériaux zéolitiques est la suivante:



Où M est un cation échangeable d'électron de valence n, x est le nombre d'atomes d'aluminium, z représente le nombre de molécules d'eau présentes naturellement dans les zéolithes, qui peuvent être éliminées après un traitement thermique.

2. Les différentes familles des zéolithes

En catalyse et adsorption, il existe quatre grandes familles de zéolithes définies à partir du nombre d'atomes T dans les ouvertures de pores:

- zéolithes à petits pores avec des ouvertures constituées de 8 atomes de T, ayant des diamètres libres entre 3 Å à 4,5 Å.

- zéolithes à pores intermédiaires avec des ouvertures à 10 atomes de T, ayant des diamètres libres entre 4,5 Å et 6 Å.
- zéolithes à larges pores avec des ouvertures à 12 atomes T, ayant des diamètres de pores libres entre 6 Å à 8 Å.
- zéolithes à ultra-larges pores avec des ouvertures contenant entre 12-T et 20-T.

Cet assemblage donne naissance à diverses structures zéolitiques, reliées par les canaux, où les molécules de taille appropriée et les cations compensateurs (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Cu^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , etc.) peuvent prendre leur place à l'intérieur de la structure et compenser les charges négatives en excès créées par la substitution d'atomes de Si par les atomes d'Al, comme indiqué précédemment. La quantité et la nature des espèces extracharpentes peuvent varier, donnant lieu à une grande variété de matériaux. Dans ce contexte, Mortier [38] a rassemblé les différents résultats obtenus sur les structures connues concernant la localisation des espèces extracharpentes. Ces caractéristiques physico-chimiques des zéolithes sont à l'origine de leur large variété d'applications (voir tableau 1).

Tableau 1. Applications industrielles des zéolithes [39].

Type	Structure	Applications
LTA	NaA	Détergents, desiccation, separation
FAU	NaX	Dessiccation, purification, separation
FAU	NaY	Séparation, catalyse
MOR	Mordenite	Adsorption, catalyse
LTL	KL-type zeolite	Catalyse: aromatization
MFI	silicalite & ZSM-5	Adsorption, catalyse
BEA	Zéolithe bêta	Catalyse: cumene
MTW	zéolithe MCM-22	Catalyse: éthylbenzene, probablement cumène
CHA	SAPO-34	Procédé méthanol -> oléfines (MTO) (unité de démonstration)
FER	Ferrierite	Somérisation des n-butènes (unité de démonstration)
AEL /TON	SAPO-11 /ZSM-22	Abaissement du point d'écoulement des coupes pétrolières par isomérisation des n-paraffines à chaîne longue

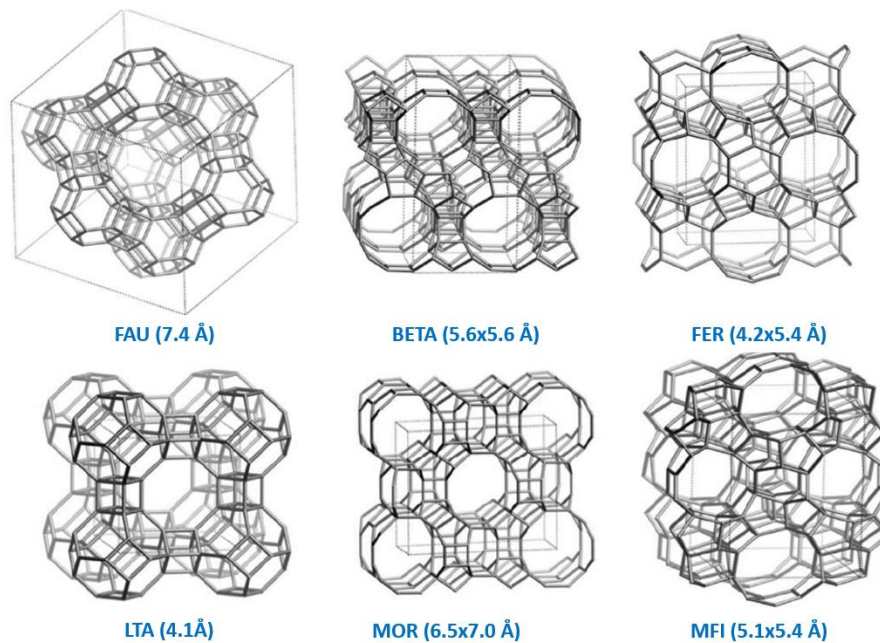


Fig. 6. Principales structures de zéolithes montrant la structure des canaux et des cavités de chaque type de zéolithe [40].

3. Structure de la faujasite

Au cours de ma thèse, nous nous sommes principalement concentrés sur les propriétés de la faujasite en tant que type de zéolite pouvant répondre à une demande de séparation de biocarburant [41]. En effet, cette zéolithe présente une grande stabilité thermique et mécanique et est synthétisable à grande échelle pour un coût limité [32]. De plus, il est aisé expérimentalement d'incorporer différents type de cations compensateurs au sein de sa structure [42].

Ce type de zéolithe fait l'objet de nombreuses études expérimentales et de simulation en raison de ses importantes applications telles que la catalyse, la séparation et le stockage [43,44]. Les faujasites (le code international FAU) ont été synthétisées et améliorées dans les années 1950 et 1960 par les chercheurs de Mobil [45–47]. A l'heure actuelle, ce matériau est un référent dans le domaine de la séparation des gaz grâce à sa stabilité thermique [48]. De même de nombreuses études sont basées sur ses propriétés structurales et chimiques. Dans une FAU, le rapport Si/Al varie entre 1 et 2,7, c'est-à-dire que le nombre d'atomes d'aluminium est compris entre 96 et 50 par maille primitive. Aucune technique ne peut assurer la synthèse de faujasite purement silicatée [49]. Cependant, il existe des voies de traitement post-synthétiques tel que le traitement à la vapeur ou à l'acide permettant d'obtenir par désalumination, des zéolithes ultra-stabilisées (USY) avec des rapports Si/Al élevés

[49,50]. Le nom USY ("Ultra-Stable Y") est dû à sa stabilité hydrothermale exacerbée et à ses propriétés catalytiques améliorées [51]. La faujasite est principalement synthétisée sous deux formes appelées zéolite X et zéolite Y. Leur différence réside dans la composition chimique de leur charpente. Le rapport Si/Al de la zéolite X après synthèse directe varie de 1 à 1,5 et celui de la zéolite Y de 1,5 à 2,6 (si synthétisé sans agent structurant organique).

- FAU de type X : $1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,5$
- FAU de type Y : $1,5 < \text{Si/Al} \leq 2,6$

En outre, le traitement des cristaux par des modifications de désalumination post-synthèse permet ensuite de faire varier ce rapport de 3 à l'infini [51].

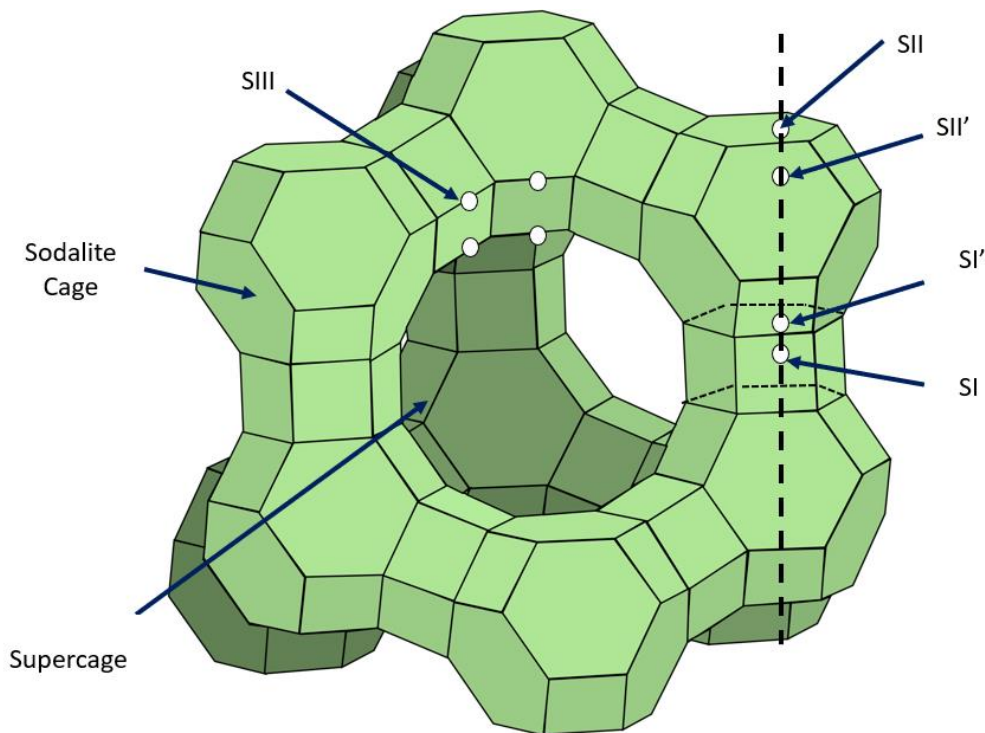


Fig. 7. Présentation de la zéolithe faujasite (FAU) avec les différents types de cavité et les sites cationiques

La maille conventionnelle élémentaire de la FAU est une maille cubique appartenant au groupe de symétrie Fd-3, dessinant 192 tétraèdres. La FAU est constituée de cages de sodalite (également appelées cages β) d'un diamètre interne d'environ 7 Å et d'une ouverture de pores d'environ 2,5 Å. Les cages de sodalite sont reliées les unes aux autres par deux anneaux hexagonaux D6R, également appelés prismes hexagonaux ou cavités γ . Les sodalites et les prismes D6R forment une cavité en polyèdre de 26 faces de diamètre interne d'environ 13 Å,

appelée la supercage ou cage α . Une supercage est entourée de 4 autres supercages voisines à travers des fenêtres délimitées par un cycle de 12 tétraèdres dont le diamètre est compris entre 7 et 8 Å (voir Fig. 7). La maille élémentaire contient 16 prismes hexagonaux, 8 cages sodalite et 8 supercages. En raison de ses grandes supercages, la zéolithe FAU est classée comme une zéolithe à larges pores. Ce type de zéolithe est bien connu pour l'échange de cations. Les cations peuvent s'occuper cinq sites cristallographiques principaux (I, I', II, II' et III) (voir Fig. 7). La répartition des cations sur ces sites dépend de quelques facteurs à savoir la température, la nature du cation, ainsi que le rapport Si/Al [52].

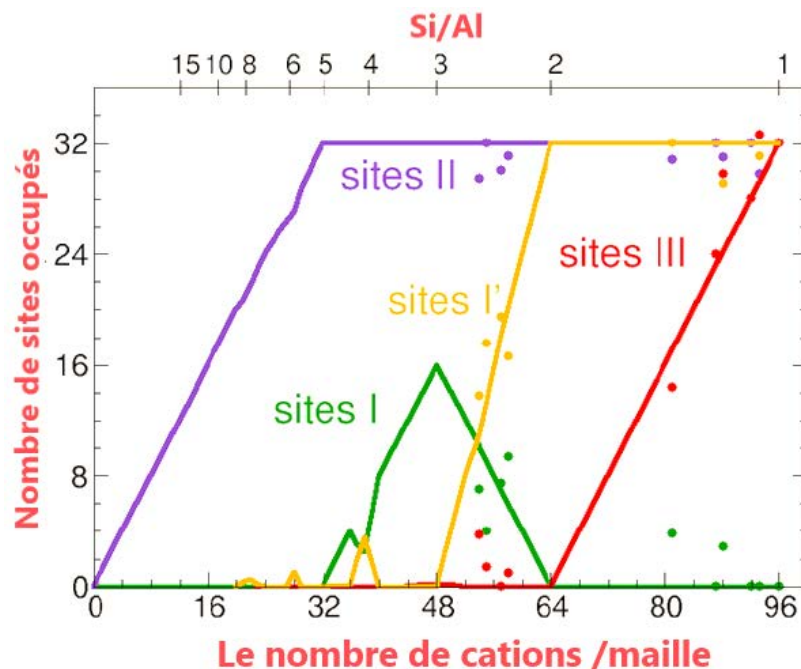


Fig. 8. Evolution de la localisation des cations en fonction du rapport Si/Al dans une maille standard de FAU (192 atomes T). La figure est adaptée de la référence[56].

La nature et l'emplacement des cations affectent les propriétés de séparation [45] et de catalyse [53]. En outre, la nature du cation influence la localisation des cations. Le sodium est le cation que l'on trouve souvent dans les zéolithes synthétisées [54]. Les zéolithes contenant des cations de différents types peuvent être obtenues par échange cationique. Cet échange peut être total ou partiel donnant ensuite une zéolithe bicationique. Pour certains cations tels que Cs^+ ou Rb^+ , expérimentalement l'échange total n'est jamais atteint dans le faujasite. La détermination de la localisation des cations dans les matériaux zéolitiques est une question majeure de la recherche de nouveaux tamis moléculaires [55]. Le rapport Si/Al influence la localisation des espèces extracharpenes. Dans le cas du sodium, ce cation est d'abord placé dans les sites II, puis dans les sites I jusqu'à 48 cations par maille. En diminuant le rapport

Si/Al, les sites I sont vides et les sites I' sont remplis, jusqu'à ce que l'on puisse avoir 64 cations par maille, puis les sites II et III sont remplis [56] (voir Fig. 8). Le tableau 2 présente des résultats sur la localisation des cations obtenue par simulation moléculaire (DFT) et pour la zéolithe [33]. En plus des zéolithes échangées aux cations monovalents (voir tableau 2), nous pouvons trouver des zéolithes bicationiques où la répartition des cations dans FAU est encore plus difficile à prévoir que celle des faujasites à composition de monocation ($A_a^{n+}B_b^{m+}X$ ou $A_a^{n+}B_b^{m+}Y$).

Tableau 2. Localisation des cations dans Y and X zéolithes [33]

Cation	Zéolithe de type X						Zéolithe de type Y					
	I	I'	II	II'	III	III'	I	I'	II	II'	III	III'
Na	0	32	32	0	12	0	16	0	32	0	0	0
K	16	5,9	25	11	14	0	16	0	18,5	13,5	0	0
Rb	16	0	32	24	0	0	10,4	5,9	21,8	9,88	0	0
Cs	16	0	30	23	6	0	8,47	7	23,4	8,6	6	0

IV. Intérêt des méthodes de simulations pour l'optimisation des propriétés des matériaux poreux

Comme mentionné ci-dessus, l'objectif principal de cette thèse est de tester plusieurs formulations de matériaux poreux appropriés dans la famille des faujasites cationiques afin de trouver un matériau ayant une très forte affinité pour le phénol en présence d'eau et de toluène. Pour un expérimentateur, il faut beaucoup de temps pour modifier la zéolithe, la caractériser et la tester pour l'application visée. On peut estimer cette durée à quelques semaines (3 à 5) pour un seul cation. De plus, le choix du cation à tester est plus souvent aléatoire que systématique, et dépend également de la disponibilité du sel précurseur. L'idée ici est de proposer des méthodologies prédictives basées sur des méthodes de modélisation telles que la DFT pour faciliter la sélection de ces cations, ou plus généralement de proposer des formulations de matériaux zéolitiques optimisées pour telle ou telle application. En général, les calculs DFT permettent d'étudier l'adsorption mais sont limités par la taille des systèmes étudiés [57]. La simulation Monte Carlo de type GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) est une approche adaptée pour déterminer la quantité de molécules adsorbées dans un matériau poreux et de simuler une isotherme d'adsorption en faisant varier la pression à une température donnée [58], ce qui permet de compléter les études conduites en DFT.

1. Criblage *ab initio* de formulations zéolitiques

La DFT est largement utilisée pour comprendre à l'échelle moléculaire les phénomènes d'adsorption se produisant dans les matériaux zéolitiques [59–62]. Ce type de simulation présente actuellement une précision suffisante pour prédire les enthalpies d'adsorption de diverses molécules dans les zéolithes. Par exemple, les enthalpies d'adsorption calculées pour les alcanes adsorbés dans différentes structures zéolitiques (faujasite, ZSM-5, mordenite et chabazite) sont cohérentes avec les données des expériences de calorimétrie [60,63,64].

Dans la littérature, de nombreuses études montrent l'utilité du criblage *ab initio* de formulations zéolitiques pour la conception de matériaux destinés à différentes applications, comme le piégeage sélectif d'espèces iodées [65]. De plus, un criblage de différents cations (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+) a été étudié en utilisant la DFT sur des clusters afin d'étudier l'adsorption de H_2S pendant le procédé de Claus [61,62] et des calculs DFT périodiques pour le piégeage du CO_2 [66]. Un effet important de la nature du cation a été mis en évidence par ces différentes études. Ainsi, dans cette thèse, les calculs DFT ont été utilisés pour cibler la formulation zéolitique permettant de limiter la compétition à l'adsorption du toluène et de l'eau vis à vis du phénol.

Pour définir un matériau zéolitique, nous avons besoin de deux paramètres, à savoir la nature du cation utilisé pour compenser la charge négative due à la substitution de l'atome de silicium par un atome d'aluminium et le rapport Si/Al.

- L'effet du cation

L'existence d'un site unique d'adsorption dans la structure FAU a permis de cribler la plupart des cations monovalents pouvant être insérés dans les zéolithes : H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cu^+ et Ag^+ . En plus des composés iodés et de l'eau, l'adsorption des inhibiteurs secondaires comme le CO, NO CH_3Cl a pu être étudiée. En termes de comparaison avec les enthalpies expérimentales d'adsorption, les valeurs d'enthalpie d'adsorption de CO ou H_2O sur les zéolithes Li-FAU et Na-FAU calculées sont cohérentes avec les résultats expérimentaux (Tableau 3).

Tableau 3 : Comparaison entre des énergies d'adsorption calculées par DFT et les enthalpies d'adsorption expérimentales sur faujasite trouvées dans la littérature [65].

Cation/Molécule	ΔE à 0K (kJ/mol)	$\Delta_r H_{ads}$ littérature (kJ/mol)	Méthode et conditions opératoires	Référence
Li/CO	-27,4	-27,5	Calorimétrie T = 173 K, Si/Al = 2,6	[67]
Na/CO	-31,1	-27	Calorimétrie, T = 293 K Si/Al = 2,5	[68]
Na/CO	-31,1	-27	VTIR, T = 207-264 K, Si/Al = 2,4	[69]
Na/H ₂ O	-62,0	-67	Calorimétrie, T = 293 K, Si/Al = 2,5	[70]

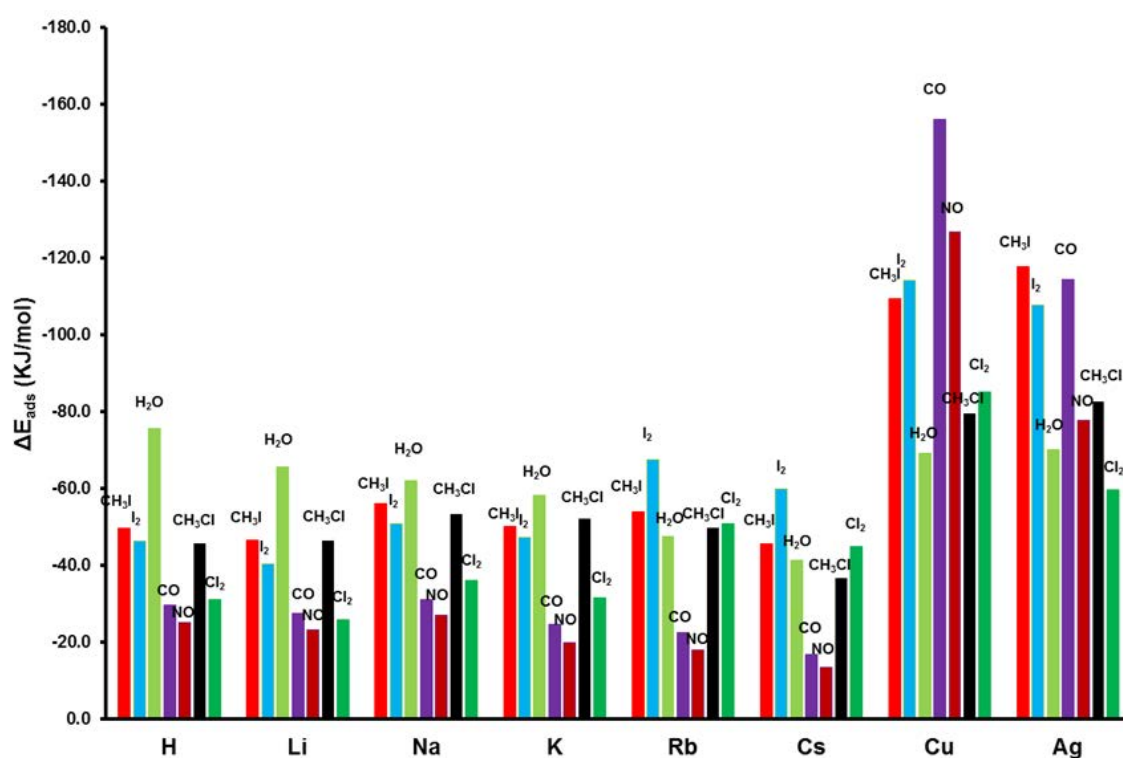


Fig. 9. Energies d'adsorption calculées à 0 K pour les molécules CH₃I, I₂, H₂O, CO, NO, CH₃Cl et Cl₂ après interaction avec la faujasite échangée aux divers cations étudiés (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Cu⁺ et Ag⁺) [65].

Excepté le CO et le NO qui interagissent de façon assez spécifique (rétrodonation des orbitales π), les résultats sont compatibles avec la théorie HSAB (Hard Soft Acid Base) proposée par Pearson [71–73]: les cations durs (H⁺, Li⁺, Na⁺) interagissent fortement avec les composés durs (eau) tandis que les cations mous (Cs⁺, Cu⁺, Ag⁺) ont une grande affinité avec les composés iodés qui sont mous. Ainsi, les cations H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, ne sont pas pertinents pour l'application envisagée à cause d'une adsorption favorable de l'eau au

détriment des espèces iodées (I_2 et CH_3I). Pour les cations les plus volumineux de la série des alcalins à savoir Rb^+ et Cs^+ , les espèces iodées (I_2 et CH_3I) sont plus fortement adsorbées que l'eau (Fig. 9). Cette inversion d'ordre dans les énergies d'adsorption par rapport aux autres cations de la série (H^+ , Li^+ , Na^+ et K^+) peut être expliquée par une diminution progressive de la dureté des cations en passant du H^+ à Cs^+ . Ainsi, les cations Rb^+ et Cs^+ pourraient être intéressants car ils présentent des énergies d'adsorption similaires pour les espèces iodées et l'eau. Ces deux cations présentent surtout les plus faibles énergies d'adsorption pour CO et NO parmi tous les cations envisagés. Leurs fortes affinités pour Cl_2 constituent cependant un inconvénient majeur. De plus, les énergies d'adsorption des composés iodés obtenues pour ces cations sont assez faibles (de l'ordre de -50 kJ/mol), ce qui semble être en dessous des performances requises pour assurer un piégeage durable et stable par rapport à l'application envisagée.

Sur les cations métalliques Cu^+ et Ag^+ , les espèces iodées (présentant un comportement similaire) sont plus fortement adsorbées que l'eau avec un écart significatif de 40 à 50 kJ/mol (Fig. 9). Cette meilleure sélectivité vis-à-vis des molécules iodées peut être expliquée par le caractère fortement mou caractérisant les cations argent et cuivre. Ces cations sont également sélectifs vis-à-vis de CH_3Cl et Cl_2 . En revanche, les molécules CO et NO y sont fortement adsorbées, ce qui n'était pas le cas pour les alcalins. Dans le cas de Cu-FAU, les énergies d'adsorption de CO et NO sont bien supérieures à celles des composés iodés, ce qui élimine ce cation pour l'application. Ceci nous conduit à limiter le choix du cation pour piéger les composés iodés sur Ag^+ . En outre, la plupart des études théoriques et expérimentales s'accordent pour sélectionner les zéolithes à l'argent (mordénite ou faujasite) comme les plus adaptées au piégeage sélectif d'espèces iodées [74–76].

- L'effet du rapport Si/Al

Au cours des travaux principaux de cette thèse (purification des biocarburants) et d'autres travaux (adsorption sélective de molécules iodées en présence de composés organiques volatils, (voir Annexe A), nous avons étudié l'influence du rapport Si/Al sur les performances en adsorption sélective des matériaux zéolithiques. Dans la littérature, ce type d'approche a déjà été utilisé dans de nombreux travaux [77–79]. Par exemple, on peut mentionner une étude DFT menée sur l'impact du rapport Si/Al sur la capture sélective de composés iodés en présence de molécules de CO dans la mordénite à l'argent [80].

Pour revenir à notre exemple précédent, les molécules de CO étant plus petites que les composés iodés, l'intuition du chimiste nous suggère qu'en présence de plusieurs cations extra charpente dans une cavité zéolithique, certaines molécules de I₂ et ou de CH₃I pourraient être en interaction avec plusieurs de ces cations à la fois, ce qui correspondrait à une adsorption plus forte de ces composés. La taille limitée du CO empêcherait ce mode d'adsorption bidenté. L'influence du rapport Si/Al (lié directement à la concentration en cations dans la zéolithe) sur la sélectivité de l'adsorption a donc été étudié [80].

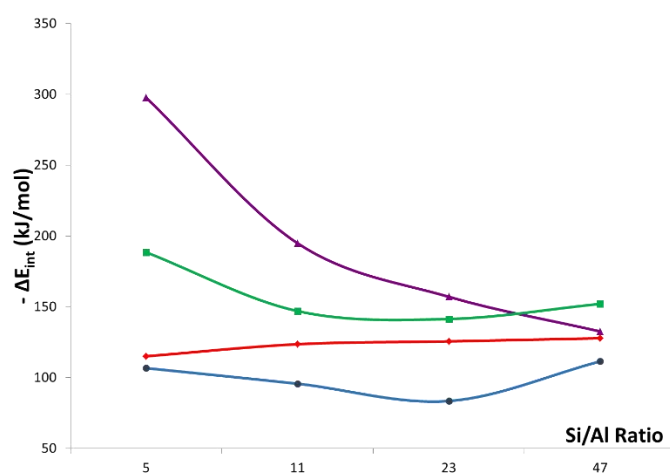


Fig. 10. Energies d'interaction ΔE_{int} de I₂, (violet) ICH₃ (vert), CO (rouge) et H₂O (bleu) moyennées sur les sites T1-E du MC de la mordénite en fonction du rapport Si/Al [80].

Pour les différents rapports Si/Al testés (5, 11, 23 et 47) dans la mordénite à l'argent, les énergies d'interaction du CO et de H₂O restent dans la même gamme de valeur (autour de -100 kJ/mol, voir Fig. 10). En revanche, les composés iodés interagissent plus fortement avec la zéolithe pour des rapports Si/Al faibles (jusqu'à -300 kJ/mol pour I₂ et -190 kJ/mol pour ICH₃ pour Si/Al = 5). Ainsi, la diminution du rapport Si/Al dans la mordénite à l'argent limite fortement l'effet inhibiteur potentiel de H₂O et du CO sur l'adsorption de I₂ et ICH₃ et permet même dans certains cas (voir Fig. 11) une dissociation spontanée de I₂ conduisant à la formation de complexes AgI [80].

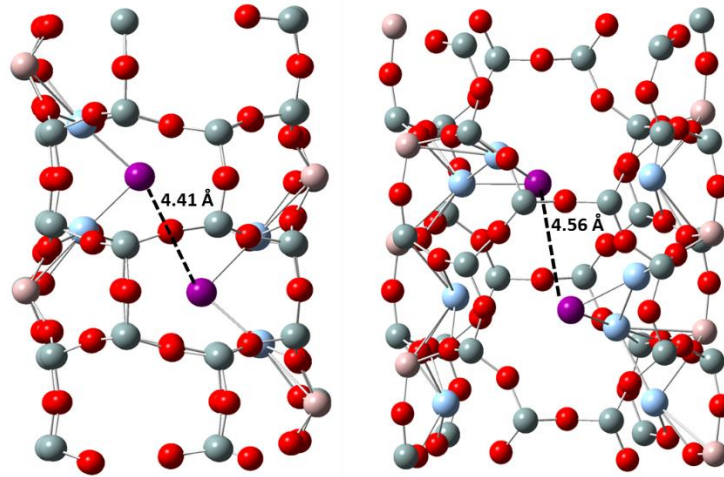


Fig. 11. Structures relaxées de I₂ adsorbé (dissociation spontanée) pour 1 configuration à Si/Al = 11 (à gauche) et 1 configuration à Si/Al = 5 (à droite) [80].

Les travaux menés ont permis de montrer que les zéolithes à l'argent sont les plus sélectives pour l'adsorption de I₂ et ICH₃ en présence de contaminants gazeux comme le CO, H₂O, Cl₂ CH₃Cl ou NO. Le CO est l'inhibiteur qui pose le plus de difficultés, mais une optimisation du rapport Si/Al permet de limiter très fortement son influence néfaste sur l'adsorption des composés iodés.

2. La détermination de la capacité d'adsorption par GCMC

La méthode GCMC nous permet de simuler une expérience d'adsorption où la température et le potentiel chimique des molécules (ou la pression du gaz correspondant) sont maintenus constants [81]. Ici, le nombre de particules N peut fluctuer, mais le potentiel chimique μ reste constant, de même que le volume V et la température T . Pour étudier les propriétés d'adsorption, l'ensemble grand canonique est un choix naturel. Pour calculer cette propriété, nous devons utiliser des déplacements d'essai, tels que l'insertion et la suppression de molécules, afin de modifier le nombre de molécules adsorbées dans le système. Dans la littérature, cette méthode de simulation montre un grand succès dans la détermination de la capacité d'adsorption des matériaux envisagés, de l'enthalpie d'adsorption ainsi que d'autres propriétés telles que les mécanismes d'adsorption à l'échelle moléculaire.

Maurin et al. [82] ont combiné les résultats de GCMC avec des mesures expérimentales pour mieux comprendre le processus d'adsorption du CO₂ à l'échelle microscopique dans les faujasites de LiY et de NaY à différentes températures. Ils ont observé que dans les deux systèmes, les enthalpies différentielles d'adsorption simulées en fonction de la charge

montrent les mêmes tendances. De plus, Ramsahye et al. [83] ont utilisé la GCMC et la microcalorimétrie pour étudier l'effet de la respiration des MOFs sur l'adsorption de CO₂. Ils ont constaté que les simulations GCMC avaient fourni des preuves de l'adsorption de CO₂ comme suggéré expérimentalement. Cette observation suggère que la molécule de CO₂ quadripolaire induit un effet respiratoire du même ordre de grandeur que celui de la molécule H₂O polaire, ce qui a été confirmé par des mesures de rayons X in situ sous diverses pressions de dioxyde de carbone réalisées au synchrotron. Ensuite, Brunchi et al. [84] ont utilisé la GCMC pour étudier l'adsorption de composés organiques volatils dans différentes faujasites et ont trouvé que l'isotherme d'adsorption montre un très bon accord quantitatif entre les résultats des expériences et des simulations.

Par la suite, Ghoufi et al. [85] ont exploré l'adsorption du dioxyde de carbone seul et du méthane seul et de leur mélange équimolaire dans une faujasite NaY en utilisant aussi la simulation GCMC. Les isothermes d'adsorption et les enthalpies d'adsorption calculées pour les gaz seuls et un mélange binaire 50/50 sont fournis en variant la pression jusqu'à 30 bars. Leurs résultats sont comparés à ceux obtenus expérimentalement avec les dispositifs de gravimétrie/manométrie et manométrie/microcalorimétrie. Le but principal de cette étude était de caractériser et de comparer les interactions moléculaires des gaz seuls et du mélange gazeux CO₂/CH₄ dans NaY.

Les sites préférentiels d'adsorption et la nature des interactions entre la molécule adsorbée et la faujasite dépendent fortement de la nature de la molécule. En effet, le CO₂ qui est quadripolaire interagit principalement avec des cations Na⁺ via une contribution électrostatique prédominante, alors que pour le CH₄ apolaire, l'interaction est de type van der Waals, conduisant à une distribution homogène de cet adsorbat dans la supercage.

Le mélange gazeux équimolaire CO₂/CH₄ confirme le comportement observé dans le cas de l'adsorption d'une seule molécule, ce qui peut suggérer une sélectivité élevée du CO₂ par rapport au CH₄. Ainsi, pour le CO₂, les sites d'adsorption préférentiels et l'énergie d'interaction ne sont que légèrement affectés par la présence de CH₄, ce qui conduit à une faible sélectivité de cette dernière.

Par ailleurs, Fischer [86] a utilisé des simulations GCMC pour évaluer le potentiel de 51 structures zéolitiques (aluminophosphates AlPOs) pour la séparation du dioxyde de carbone et de l'azote. Dans ce travail, il a considéré deux effets importants dans le processus d'adsorption sélective, à savoir l'effet de la température et l'effet de la pression.

Fischer [86] a trouvé que dans les conditions d'adsorption en modulation de vide (VSA, vacuum swing adsorption), il existe une corrélation presque unique entre la capacité de travail du CO₂ et la sélectivité CO₂/N₂ : les AlPOs ayant une forte affinité pour le CO₂, telles que la SIG, l'ATN ou la SIV, préfèrent fortement l'adsorption de CO₂ par rapport au N₂ et avec une grande quantité de CO₂ à des pressions relativement basses, ce qui en fait de bons candidats pour les processus VSA. En revanche, leurs isothermes de CO₂ se stabilisent lorsque la pression totale dépasse 100 kPa, ce qui entraîne des capacités de travail modestes dans des conditions d'adsorption modulée en pression (PSA, pressure swing adsorption). En outre, d'autres charpentes modérément sélectives telles que l'AFY ou la KFI sont plus attractives en raison de leurs capacités de travail plus élevées. Il faut souligner que le choix d'un adsorbant "optimal" dépend fortement des conditions du procédé (PSA et/ou VSA). Les AlPOs ayant une forte affinité pour le CO₂, comme la SIG, seront plus attractifs si les concentrations de CO₂ sont assez faibles. Une augmentation de la température entraînera normalement une diminution de la sélectivité CO₂/N₂; par conséquent, les AlPOs avec les sélectivités les plus élevées, à la température ambiante, sont plus susceptibles de maintenir une préférence marquée pour le CO₂ par rapport au N₂.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons en détail les principes de base des deux méthodes de simulations moléculaires que nous avons utilisées au cours de cette thèse, à savoir la DFT et la GCMC.

CHAPITRE 2: METHODES DE SIMULATION

1. Généralités

1. Définition

Depuis la seconde guerre mondiale, les ordinateurs ont connu un développement remarquable ce qui a permis à la simulation numérique d'évoluer pour décoder des messages chiffrés et de développer des armes nucléaires [87–89]. En parallèle, l'utilisation de méthodes numériques pour comprendre des phénomènes physico-chimiques est devenue une discipline de recherche à part entière, qui rendent les observables macroscopiques mesurées expérimentalement plus faciles à interpréter à l'échelle microscopique (i.e. échelle atomique, échelle moléculaire). Cela signifie que les simulations numériques sont arrivées pour compléter les voies expérimentales en utilisant des principes théoriques. En outre, les méthodes numériques permettent de valider ou d'affiner un modèle analytique, ce qui permet la rationalisation à l'échelle microscopique des comportements observés expérimentalement (voir le schéma. 1). En résumé, ces approches donnent des images microscopiques de la matière, permettant l'étude des phénomènes physico-chimiques à différents niveaux de description, de l'échelle microscopique (masses des atomes, interactions entre eux, géométrie moléculaire, etc.) à l'échelle macroscopique (équation d'état, coefficients de transport, paramètres d'ordre structurel, etc).

Dans ce chapitre, on va présenter les différentes méthodes de simulation moléculaire utilisées au cours de ma thèse à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : l'abréviation de Density Functional Theory) et la méthode Grand Canonique Monte-Carlo (GCMC).

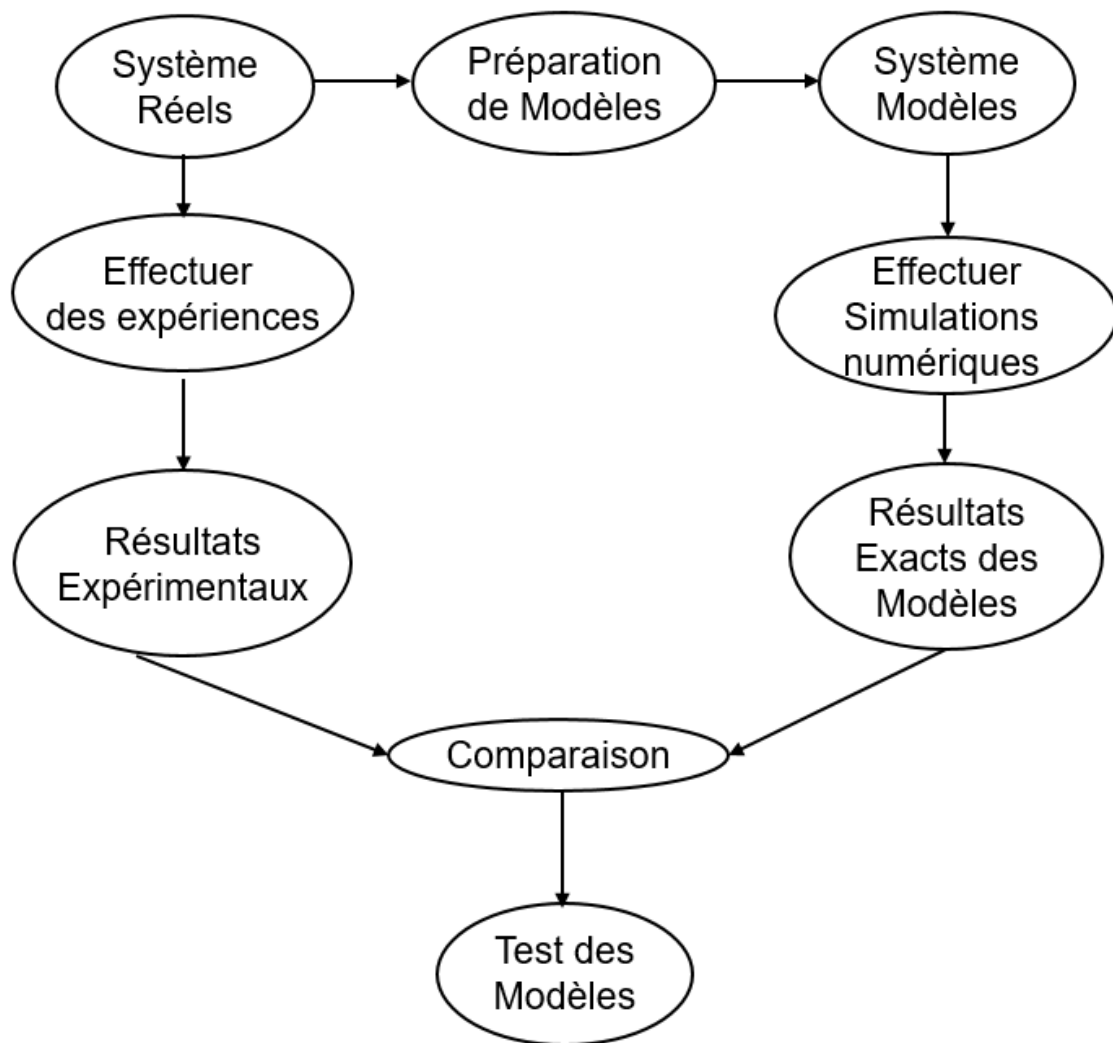


Schéma.1. Le lien entre l'expérience et la simulation numérique [81].

2. Du microscopique au macroscopique : la physique statistique

La simulation numérique génère des informations au niveau microscopique (positions atomiques et moléculaires, impulsions, etc) et la conversion de ces informations très détaillées en termes macroscopiques (pression, énergie interne, etc) relève du domaine de la physique statistique. De nombreuses sources excellentes sont disponibles (voir les références suivantes Chandler [90] Hansen et McDonald [91]).

A un instant donné, chaque particule est caractérisée par ses coordonnées canoniques à savoir sa position q et son impulsion p dans un espace de $6N$ dimensions qui s'appelle espace des phases. Une trajectoire du système dans l'espace de phase est constituée à partir de

$(q_k(t), p_k(t))$ où $k = 1, \dots, N$ ainsi que la coordonnée temporelle pour les études dynamiques. En général, la description microscopique de l'état thermodynamique d'un tel système (liquide, solide et /ou gazeux) est défini par un ensemble de paramètres tels que le nombre de particules N , la température T , le volume V et la pression P , ainsi que les autres propriétés thermodynamiques telles que la densité ρ , le potentiel chimique μ , la capacité thermique à volume constant C_v ou à pression constante C_p , qui peuvent être exprimées à partir des équations fondamentales de la thermodynamique. En outre, certaines grandeurs telles que le coefficient de diffusion, la viscosité de cisaillement et le facteur de structure sont des fonctions d'état: bien qu'elles indiquent clairement à la fois la structure et la dynamique microscopique d'un système, leurs valeurs sont complètement dictées par quelques variables (par exemple NPT) caractérisant l'état thermodynamique d'un système quelconque, et non par les positions et les impulsions des particules de ce système qui définissent l'état microcanonique instantané.

Pour un système de N particules, une observable macroscopique quelconque A (par exemple une énergie potentielle) est exprimée à partir d'une moyenne de la grandeur microscopique associée à l'ensemble des microétats pondérés k par leur probabilité d'occupation appelée probabilité de Boltzmann $\langle A \rangle = \sum_k a_k P_k$. Cet ensemble statistique fait alors le lien entre les observables macroscopiques et les microétats du système. Ces ensembles statistiques sont définis par différentes conditions thermodynamiques souvent similaires aux conditions expérimentales. En général, la probabilité d'occupation d'un microétat du système est exprimée en fonction de l'ensemble statistique dans lequel on se place pour l'étude d'un système quelconque.

3. Echantillonnage de l'espace de phase

La difficulté de la simulation à l'échelle moléculaire réside dans l'échantillonnage de l'espace des phases du système, de sorte qu'il soit représentatif pour décrire correctement l'ensemble de l'espace des phases, tout en maintenant un temps de calcul raisonnable. En pratique, il existe deux méthodes principales pour échantillonner l'espace de phase d'un système étudié.

3.1. La dynamique moléculaire

Cette méthode consiste à suivre l'évolution temporelle des particules d'un système pour lequel les quantités macroscopiques sont calculées à partir des moyennes temporelles effectuées sur l'ensemble de la trajectoire.

3.2. La méthode Monte Carlo (MC)

Cette méthode est une manière stochastique d'explorer l'espace des configurations du système étudié. La méthode MC suggéré par Gibbs [92] vient remplacer la moyenne de temps par la moyenne d'ensemble, ce qui permet ensuite de déterminer les observables macroscopiques du système.

4. Les interactions intermoléculaires du système

L'importance des forces intermoléculaires dans la nature est très difficile à estimer. Il suffit de dire que la présence des liquides et des solides est due à des interactions intermoléculaires. En l'absence d'interactions intermoléculaires, notre monde serait un gaz idéal et uniforme.

En chimie, l'étude du mécanisme des réactions chimiques élémentaires est impossible sans la connaissance des processus d'échange entre l'énergie de translation et l'énergie de vibration des électrons, qui dépendent des interactions entre particules lors des collisions. Ainsi, la connaissance de la surface d'énergie potentielle caractérisant les trajectoires mutuelles des réactifs est nécessaire pour obtenir les vitesses de réaction chimique. Ce qui signifie que les interactions intermoléculaires sont impliquées dans la formation de complexes chimiques, tels que des complexes de transfert de charge et de liaison hydrogène.

En physique, les forces intermoléculaires déterminent les propriétés des cristaux, telles que la géométrie à l'équilibre, l'énergie de liaison, les spectres de phonons. Les propriétés thermodynamiques des gaz et des liquides et leurs caractéristiques cinétiques (conductivité thermique, coefficients de diffusion, etc) sont également déterminées par la nature des interactions intermoléculaires.

En biologie, la connaissance des interactions intermoléculaires revêt également une grande importance. Dans ce domaine, les forces intermoléculaires permettent d'expliquer avec succès la stabilité de composés biologiques tels que l'ADN et l'ARN, ainsi que les protéines. Ces forces jouent également un rôle essentiel dans la contraction musculaire. La théorie de la coagulation des solutions colloïdales repose sur un équilibre des forces répulsives de type électrostatique et des forces attractives de type dispersion.

En général, les interactions intermoléculaires d'un système quelconque sont prises en compte au niveau *ab initio* ou classique. Dans le cas classique, la description de ces interactions est très limitée puisque qu'elle ne permet pas de traiter certains phénomènes tels que les ruptures de liaisons chimiques. En revanche, les méthodes quantiques qui considèrent

explicitement les électrons sont capables de décrire ce type de phénomène, mais sont plus coûteuses en termes de temps de calcul.

5. Les conditions aux limites périodiques

Lorsqu'on considère une phase condensée dans une boîte de volume V contenant un nombre fini de particules (atomes, molécules,...), l'environnement de ces particules périphériques est biaisé en raison des effets de bord par rapport aux particules situées au centre de la boîte. Pour surmonter cet effet, nous utilisons les conditions aux limites périodiques: il s'agit de répliquer la boîte de simulation à l'infini dans les trois directions de l'espace (voir Fig. 12). En effet, au bord de la boîte de simulation primitive, chaque particule interagit donc avec les autres particules de la boîte, mais aussi avec les images de ces particules. Le mouvement de chaque particule de la boîte principale est copié dans chacune de ces boîtes qui représentent ses images. Dans ce processus, la particule quittant la boîte principale lors de la simulation sera remplacée par une particule image d'une boîte adjacente entrant par la face opposée avec la même vitesse de manière à ce que le nombre de particules dans la boîte principale reste toujours constant.

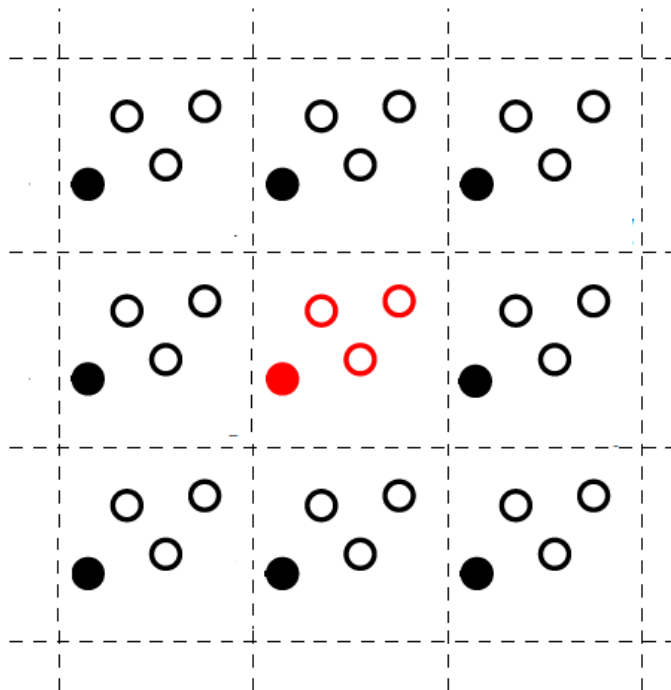


Fig. 12. Représentation schématique des conditions aux limites périodiques d'une boîte de simulation (en rouge) répliquée dans deux directions de l'espace (boîtes coloriées en noir).

II. Théorie de la fonctionnelle de la densité

1. Définition

La théorie quantique est la base théorique de la physique moderne qui explique la nature et les comportements de la matière aux niveaux atomique et subatomique en se basant sur les lois de la physique quantique. Dans ces approches quantiques, les propriétés physico-chimiques de la matière sont expliquées en termes du comportement des électrons ou de la structure électronique. Parmi les méthodes basées sur la mécanique quantique, nous trouvons la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT abréviation de «Density Functional Theory»). Cette méthode de simulation est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour étudier les phénomènes physiques et chimiques des matériaux et nanomatériaux et leurs structures, états énergétiques et électroniques. Pour une description plus complète du formalisme utilisé dans la DFT, le lecteur est encouragé à consulter en particulier la référence [93].

2. Traitement quantiques des systèmes moléculaires à N corps

Pour un système avec N électrons et M noyaux, l'équation de Schrödinger est la suivante:

$$\widehat{H}_{\text{él}}\Psi(r) = \left(-\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{\text{ext}}(r) + \sum_{j<i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \Psi(r) \quad (1)$$

Le premier terme de l'équation correspond à l'énergie cinétique qui est souvent représentée par l'opérateur T. Le deuxième terme $V_{\text{ext}}(r) = -\sum_{k,i}^{M,N} \frac{Z_k}{|R_k - r_i|}$ représente les interactions entre électrons et noyaux. Les deux autres termes $|r_i - r_j|$ et $|R_k - r_i|$ représentent respectivement la distance entre deux électrons et la distance entre un électron i et un noyau k . Dans ce cas, la fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ est également une fonction des coordonnées de spin de tous les électrons (S_1, S_2, \dots, S_N). En termes de physique quantique, l'électron est un fermion obéissant au principe d'exclusion de Pauli. Par conséquent, la fonction d'onde correspondante doit être antisymétrique, et s'écrit comme un déterminant des fonctions d'onde monoélectroniques $\phi(r_i)$ orthogonales les unes aux autres, dit déterminant de Slater :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \cdots & \varphi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2)$$

Pour les systèmes à deux électrons ou plus, nous ne pouvons pas obtenir de solution analytique. Cependant, il existe de nombreuses méthodes basées sur la fonction d'onde ou la densité électronique pour trouver des solutions approximatives.

3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été proposée en 1964 par Hohenberg et Kohn en se basant sur deux théorèmes permettant de réduire considérablement la dimensionnalité du problème [94]. La DFT introduit la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ en tant que quantité fondamentale au lieu de la fonction d'onde $\Psi(r_1, \dots, r_N)$:

- Le premier théorème affirme que l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonction unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe donné $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$.
- La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à multiples particules a un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

En terme de temps de calcul, la DFT est beaucoup moins coûteuse que d'autres méthodes quantiques, ce qui nous permet d'étudier des systèmes plus grands. En un point de l'espace \mathbf{r} , la densité électronique s'écrit:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3)$$

où N est le nombre total d'électrons. Dans le cas d'un état fondamental non dégénéré, Hohenberg et Kohn ont démontré l'unicité du potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ pour une densité électronique donnée du système.

4. Les équations de Kohn et Sham

Ensuite, Kohn et Sham ont poursuivi les travaux de Hohenberg et Kohn afin d'introduire un système fictif qui implique N électrons n'interagissant pas les uns avec les

autres et plongés dans un potentiel effectif. La densité électronique du système de Kohn-Sham (KS) est égale celle du système réel ρ_0 . L'énergie totale du système électronique $E[\rho]$ peut être écrite comme suit :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4)$$

Où $T_s[\rho]$, $J[\rho]$ et $E_{xc}[\rho]$ représentent respectivement les termes d'énergie cinétique des électrons du système fictif, d'interaction de type coulombien classique et d'échange-corrélation. Toutes ces quantités énergétiques sont connues, sauf le dernier terme à savoir l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ qui s'écrit comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = F[\rho] - J[\rho] - T_s[\rho] = E[\rho] - \langle \Psi[\rho] | V_{ext}[\rho_0] | \Psi[\rho] \rangle - J[\rho] - T_s[\rho] \quad (5)$$

où F est l'opérateur de Fock. L'énergie totale E peut être minimisée par rapport à la densité, donnant les équations de KS qui peuvent être résolues de manière auto-cohérente :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext} + v_{class} + v_{xc}\right]\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (6)$$

Où v_{class} et v_{xc} sont les potentiels correspondant respectivement à l'énergie de répulsion de Coulomb classique entre les électrons et à l'énergie d'échange-corrélation.

$$v_{class}(\vec{r}) = \int dr \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (7)$$

et

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (8)$$

Les orbitales de KS sont les solutions pour le système non interactif des électrons liées au potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff} = V_{ext} + V_{class} + V_{xc} \quad (9)$$

5. Les fonctionnelles d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation contient toutes les contributions inconnues. Une première façon d'approximer le terme d'échange-corrélation est basée sur le modèle du gaz

électronique uniforme [95] appelé LDA (« Local Density Approximation »). L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]\rho(r)d^3\vec{r} \quad (10)$$

où ε_{xc}^{LDA} est l'énergie d'échange-corrélation par unité de volume, qui ne dépend que de la densité au point où elle est évaluée. En réalité, la LDA ne peut pas parfaitement rendre compte du comportement de la densité électronique, ce qui conduit à des erreurs importantes dans les valeurs d'énergies calculées. Pour atteindre un niveau de précision où la non-uniformité de la densité électronique est prise en compte, les gradients de la densité peuvent être introduits dans les fonctions d'échange et de corrélation, créant des fonctions semi-locales. Dans ce contexte, il existe une première approximation appelée « the gradient-expansion approximation » (GEA) qui n'a pas aboutie car elle ne répondait pas à un certain nombre d'exigences de la fonctionnelle d'échange-corrélation:

$$E_{xc}^{GEA}[\rho, |\nabla\rho|, \dots] = A_x \int \rho^{\frac{4}{3}} d\vec{r} + C_x \int \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (11)$$

où A_x et C_x sont des constantes. Pour résoudre ce problème, les « generalized gradient approximations » (GGA) ont été conçues. Si l'on prend en compte le gradient de la densité électronique, l'expression de l'énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \rho(r) d^3\vec{r} \quad (12)$$

De plus, la combinaison de l'énergie d'échange LDA ou GGA avec l'énergie de Hartree-Fock nous permet d'améliorer la description de l'énergie d'échange-corrélation. Becke a proposé le premier en 1993 [96] d'utiliser cette approche dite hybride en utilisant une connexion adiabatique, établissant un lien entre le système réel et le système fictif introduit dans l'approche KS.

Néanmoins, ces fonctionnelles restent limitées, et il est nécessaire d'introduire des corrections de dispersion pour décrire les interactions de van der Waals.

6. Méthodes de corrections pour dispersion

Les approches les plus courantes LDA et GGA dépendent respectivement de la densité locale et semi-locale. Cependant, les interactions non locales telles que van der Waals (vdW) ne sont pas prises en compte. La bonne description de ces interactions est critique dans la détermination des propriétés physiques, chimiques et même biologiques. Il existe des approches empiriques et semi-empiriques basées sur les formes de type r^{-6} décrivant les interactions de vdW ou plus précisément les forces de dispersion de London. Ainsi, nous pouvons citer les méthodes de correction telles que D2 de Grimme [91], TS de Tkatchenko et Scheffler [97], TS/Hi de Tkatchenko–Scheffler avec partitionnement itératif de Hirshfeld [98,99], many-body dispersion (MBD) et la méthode des ions fractionnés FI/MBD [100]. Dans ce cas, l'énergie totale s'exprime comme suit:

$$E_{DFT-disp} = E_{PBE} + E_{disp} \quad (13)$$

Chaque schéma représente un niveau de complexité différent dans la formulation de la correction.

6.1. Schéma D2

Cette méthode proposée par Grimme et ses co-auteurs [91] comprend des paramètres ajustables calculés à l'aide de méthodes de fonctions d'ondes de haut niveau. Dans ce cas, l'énergie de dispersion s'exprime comme suit :

$$E_{disp} = -S_6 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{Nat} \frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^6} f_{damp}(r_{ij}) \quad (14)$$

où N est le nombre total d'atomes dans le système, C_{6ij} est le coefficient de dispersion pour une paire d'atomes ij , r_{ij} est la distance entre deux atomes et le terme f_{damp} est une fonction d'amortissement de type Fermi dont le rôle est d'éviter la divergence du terme correctif pour $r_{ij} = 0$. Ici, le facteur S_6 est égal à 0,75 pour la fonctionnelle PBE [91].

6.2. Schéma TS

Ce schéma a été proposé par Tkatchenko et Scheffler en 2009 [97], et repose sur le calcul des coefficients de dispersion C_{6ii} et des polarisabilités effectives α_i en fonction de

l'environnement de chaque atome de la molécule contrairement à la méthode D2 de Grimme. Dans cette méthode, C_{6ii} s'exprime comme suit :

$$C_{6ii} = \left(\frac{V_i^{eff}}{V_i^{free}}\right)^2 C_{6ii}^{free} \quad (15)$$

avec,

$$\alpha_i = \frac{V_i^{eff}}{V_i^{free}} \alpha_i^{free} \quad (16)$$

où V_i^{eff} et V_i^{free} sont respectivement le volume occupé par l'atome dans son environnement et le volume de référence pour l'atome non interagissant. Ainsi, une fois ces coefficients de dispersion effectifs, C_{6ii} calculés pour chaque atome, ceux correspondant à une paire sont déterminés comme suit :

$$C_{6ij} = \frac{2C_{6ii}C_{6jj}}{\left[\frac{\alpha_j}{\alpha_i}C_{6AA} + \frac{\alpha_i}{\alpha_j}C_{6BB}\right]} \quad (17)$$

De plus, la fonction f_{damp} (fonction d'amortissement) pour cette méthode se présente sous la forme :

$$f_{damp}(r) = \frac{1}{1 + \exp\left[-d\left(\frac{r}{R_{ij}^{eff}} - 1\right)\right]} \quad (18)$$

Le paramètre d'amortissement d est égal à 20. Le facteur ajustable S_6 est égal à 0,94 pour la fonctionnelle PBE [101]. De plus, la quantité R_{ij} est déterminée en sommant les rayons de vdW et est exprimée comme suit :

$$R_{ij}^{eff} = \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_i^{free}}\right)^{1/3} R_i^{free} + \left(\frac{\alpha_j}{\alpha_j^{free}}\right)^{1/3} R_j^{free} \quad (19)$$

6.3. Schéma TS/Hi

Dans le schéma de Tkatchenko–Scheffler avec partitionnement itératif de Hirshfeld (TS/Hi) [98,99], les coefficients C_6 dépendent de la densité électronique comme dans la

méthode originale de Tkatchenko–Scheffler [97]. Cependant, dans cette méthode, Bucko et ses co-auteurs ont proposé une partition basée sur le schéma itératif de Hirshfeld, dans lequel l'état de référence atomique partiellement chargé est déterminé de manière cohérente. Cette méthode montre une bonne précision pour le traitement des systèmes ioniques et des phénomènes d'adsorption sur les surfaces présentant un caractère ionique comme les zéolithes [102].

6.4. Schéma FI/MBD

La méthode MBD de Tkatchenko et al. [103] va au-delà de la simple correction par paire pour prendre en compte les interactions multi-corps, qui sont modélisées dans ce cas par un ensemble d'oscillateurs harmoniques couplés. Dans ce cas, la correction à plusieurs corps s'écrit:

$$E_{disp,MBD} = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega Tr[\ln(1 - A_{LR}(\omega)T_{LR})] \quad (20)$$

où $A_{LR}(\omega)$ est la polarisabilité dipolaire à courte portée et T_{LR} est le tenseur dipolaire d'interaction longue portée qui décrit l'interaction des polarisabilités écrantées. Cette méthode a ensuite été améliorée en 2016 [100] pour prendre en compte le caractère ionique des atomes, en utilisant des polarisabilités pour des atomes ayant une charge fractionnaire.

7. Utilisation de la DFT pour les systèmes périodiques

7.1. Théorème de Bloch

Les atomes dans un cristal parfait sont placés régulièrement pour créer une périodicité tridimensionnelle de l'espace. Ainsi, la périodicité du potentiel peut être présentée comme suit:

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{R})=V(\mathbf{r}) \quad (21)$$

où \mathbf{R} est une combinaison linéaire des vecteurs définissant la maille périodique. Grâce à cette propriété, la fonction d'onde Ψ peut être exprimée comme :

$$\Psi_K(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (22)$$

avec

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (23)$$

Où \mathbf{k} est un vecteur de l'espace réciproque. Ceci constitue le théorème de Bloch.

7.2. Pseudopotentiels

Les électrons impliqués dans les liaisons chimiques sont les électrons de valence, tandis que les électrons dits de cœur sont relativement inerte. L'idée des méthodes de type pseudopotentiel est précisément de remplacer les interactions provenant du noyau atomique et des électrons de cœur par un potentiel effectif, ce qui permet de simplifier le calcul mais aussi de réduire considérablement le temps de calcul. Dans nos travaux, nous avons choisi d'utiliser la méthode PAW (Projector Augmented Wave) qui généralise la méthode des pseudopotentiels en permettant de reconstruire complètement la densité et la fonction d'onde.

7.3. Ondes planes

Pour résoudre de façon pratique les équations de Kohn et Sham, il convient de développer les fonctions d'ondes monoélectroniques sur une base donnée. Dans le cas d'un système périodique, une base d'ondes planes s'avère être particulièrement bien adaptée car les ondes planes sont elles-mêmes périodiques. Dans ce cas, la fonction d'onde s'écrit comme:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{G < G_{\max}} C_G \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}) \quad (24)$$

où \mathbf{k} et \mathbf{G} sont respectivement un vecteur d'onde et un vecteur de réseau réciproque. La convergence systématique peut être obtenue en augmentant le nombre d'ondes planes, c'est-à-dire en augmentant la valeur de G_{\max} . Ce schéma s'avère particulièrement efficace lorsque la description en ondes planes est combinée avec l'utilisation de pseudopotentiels.

8. La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)

La théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT : Density-Functional Perturbation Theory) ou la théorie de la réponse linéaire (LR : Linear Response) est une approche permettant d'évaluer la réponse des atomes aux champs électriques (perturbation) [104]. Cela fait de cette approche l'un des meilleurs choix pour interpréter les

paramètres macroscopiques à l'échelle atomique tels que les propriétés optiques linéaires, le tenseur diélectrique statique, le tenseur piézoélectrique, et les fréquences de vibration.

Dans notre cas, nous nous intéressons à la méthode DFPT pour accéder à l'analyse vibratoire spectrale. Cela, nous nous devons compter sur la méthode proposée par Baroni et al. [105]. Le principe de cette méthode est basé sur l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (1927). Où, les propriétés dynamiques d'un réseau sont déterminées par les valeurs propres ε et les fonctions propres φ de l'équation de Schrödinger:

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + E(R)\right]\varphi(R) = \varepsilon\varphi(R) \quad (25)$$

où $E(R)$ est l'énergie électronique du système. Les deux paramètres R_i et M_i sont respectivement la coordonnée et la masse du noyau. La géométrie d'équilibre du système est donnée par la condition que les forces agissant sur les différents noyaux soient égales à 0:

$$F_i \equiv -\frac{\partial E(R)}{\partial R_i} = 0 \quad (26)$$

À l'équilibre, les fréquences de vibration ω sont déterminées par les valeurs propres de l'énergie de Hessienne de Born-Oppenheimer (mis à l'échelle par les masses nucléaires):

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \left[\frac{\partial^2 E(R)}{\partial R_i \partial R_j} \right] - \omega^2 \right| = 0 \quad (27)$$

Le calcul de la géométrie à l'équilibre et des propriétés vibratoires d'un système correspond à calculer les dérivées première et seconde de sa surface d'énergie de Born-Oppenheimer. Ainsi, la présence de modes imaginaires signifie que le système n'est pas vraiment au minimum, mais qu'il est plutôt dans un point selle. Le théorème de Hellmann-Feynman est l'outil de base pour atteindre cet objectif (Hellmann, 1937; Feynman, 1939), ce qui nous permet de calculer la dérivée seconde d'énergie de Born-Oppenheimer en comptant sur l'expression suivante [105,106]:

$$\frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_i \partial \vec{R}_j} = \frac{\partial \vec{F}_i}{\partial \vec{R}_j} = \int \frac{\partial n_{\vec{R}_i}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} d\vec{r} + \int n_{\vec{R}_i}(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_j \partial \vec{R}_i} d\vec{r} + \frac{\partial^2 E_{\text{ion}}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_i \partial \vec{R}_j} \quad (28)$$

où $V_{\vec{R}}(\vec{r})$ est l'interaction électron-ion, $E_{\text{ion}}(\vec{R})$ est l'énergie d'interaction ion-ion, $E(\vec{R})$ est l'énergie totale, $n_{\vec{R}_i}(\vec{r})$ est la densité de charge d'électrons de l'état fondamental correspondant à la configuration nucléaire \vec{R} , et finalement \vec{F}_i sont les forces de Hellmann-Feynman. Ici, le calcul Hessienne des surfaces d'énergie de Born-Oppenheimer nécessite le calcul de la densité de charge d'électrons à l'état fondamental et de sa réponse linéaire à une distorsion de la géométrie nucléaire, $\partial n_{\vec{R}_i}(\vec{r})/\partial \vec{R}_j$.

La méthode DFPT a été généralisée à l'approche PAW utilisé dans VASP est implémentée dans le package [104,107]. Au point de vue de simulation numérique, les charges effectives ioniques de Born $Z_{\alpha\beta}^* = \partial P_\beta / \partial R_\alpha$ (la première dérivée de la polarisation P_β par rapport aux coordonnées ioniques) sont essentiellement les dérivées secondes de l'énergie du système par rapport à un champ électrique appliqué et à l'amplitude d'une distorsion vibratoire [107,108]. Elles sont directement accessibles par la DFPT du second ordre [109,110], qui est considéré comme une méthode très puissante et précise pour calculer les propriétés vibratoires des systèmes étendus [111].

Dans l'approximation dipolaire, l'intensité des modes actifs infrarouges est exprimée en termes de vecteurs propres $e_\beta(l)$ et charges effectives de Born comme suit:

$$I(\omega) = \sum_\alpha [\sum_l \sum_\beta Z_{\alpha\beta}^*(l) e_\beta(l)]^2 \quad (29)$$

où la somme est sur tous les atomes du système. En effet, l'intensité de chaque mode normal résultant de l'Eq.28 est un nombre scalaire directement comparable aux intensités d'absorption expérimentales.

III. Simulation de type Monte-Carlo

Dans cette partie, nous présenterons les principales caractéristiques de la méthode de Monte Carlo (MC), à savoir les concepts physiques de la thermodynamique statistique qui y sont utilisés, suivi de la mise en œuvre de cette approche pour réaliser des simulations moléculaires.

1. Schéma de Metropolis

Dans la plupart des cas, l'objectif principal d'une simulation de type MC est de calculer les propriétés physiques du système, telles que la pression, le volume, la densité et la composition. Dans le schéma de Metropolis [112], la simulation Monte Carlo se déroule ainsi: à partir de la configuration de départ (d), une nouvelle configuration d'essai (n) est générée en ajoutant une perturbation aléatoire à d . Pour générer un ensemble de configurations représentatives, une méthode présentée par un ensemble statistique se basant sur un processus de Markov stochastique est nécessaire [113]. Dans ce processus, la configuration n dépendra uniquement de la configuration précédente d en suivant une loi probabiliste $P(d \rightarrow n)$. L'équilibre d'un système ne peut être atteint que si la chaîne de Markov est stationnaire. Cela signifie que les taux d'apparition et de disparition d'une configuration sont égaux. De plus, nous imposons une condition de balance détaillée pour effectuer l'algorithme de Monte Carlo, le taux pour passer d'une configuration d à une configuration n est égal à celui de la direction opposé:

$$k(d \rightarrow n) = \Pi(n \rightarrow d) \quad (30)$$

où $k(d \rightarrow n)$ est le flux de configuration de d à n , qui est aussi égal au produit de la probabilité d'être dans la configuration d ($\Pi(d)$) et la probabilité de transition de la configuration d à n ($\pi(d \rightarrow n)$) ce qui donne une autre égalité:

$$\Pi(n) \times \pi(n \rightarrow d) = \Pi(d) \times \pi(d \rightarrow n) \quad (31)$$

Il existe de nombreux choix possibles qui répondent à l'Eq. 32 et qui sont disponibles pour la matrice de transition $\pi(d \rightarrow n)$. La deuxième étape consiste à déterminer s'il faut accepter ou refuser ce mouvement d'essai, puis la probabilité d'acceptation est exprimée sous la forme $\text{acc}(d \rightarrow n)$:

$$\pi(d \rightarrow n) = \alpha(d \rightarrow n) \times \text{acc}(d \rightarrow n) \quad (32)$$

où $\alpha(d \rightarrow n)$ est la probabilité de générer une configuration n à partir de d qui est choisie pour être symétrique, c'est-à-dire $\alpha(d \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow d)$, mais pas nécessaire pour tous les mouvements. Ceci nous conduit à écrire une nouvelle équation:

$$\Pi(d) \times \text{acc}(d \rightarrow n) = \Pi(n) \times \text{acc}(n \rightarrow d) \quad (33)$$

La condition de balance détaillée est exprimée comme suit :

$$\frac{\text{acc}(d \rightarrow n)}{\text{acc}(n \rightarrow d)} = \frac{\Pi(d)}{\Pi(n)} = \exp\{-\beta[U(n) - U(d)]\} \quad (34)$$

Dans le cas de l'ensemble canonique, il n'y a qu'un seul mouvement d'essai « le déplacement de particules pour équilibrer la température ». Dans ce cas, le système tend à être plus stable dans les environnements à basse énergie, où la fonction énergie est généralement non convexe, ce qui implique de nombreux minima locaux pour la fonction d'énergie. Afin d'aller jusqu'au minimum global, après un mouvement d'essai, si la nouvelle énergie est inférieure à l'énergie actuelle, nous acceptons la nouvelle configuration pour constater que l'énergie soit diminuée. Autrement, si la nouvelle énergie est supérieure à l'énergie actuelle, afin de dépasser le minimum local potentiel, il est toujours possible d'accepter la nouvelle configuration, même si l'énergie globale augmente. La caractéristique de non convexité pour la plupart des problèmes réels et le rôle d'acceptation de Metropolis font de Monte Carlo un outil d'optimisation très efficace.

En résumé, les principales étapes du schéma Metropolis sont:

- Initialiser la configuration.
- Pour chaque cycle :
 - ✓ Générer une nouvelle configuration n en perturbant la configuration actuelle d .
 - ✓ Accepter la nouvelle configuration en se basant sur la règle d'acceptation. La nouvelle configuration n est acceptée si Ranf (nombre aléatoire uniformément réparti dans l'intervalle $[0; 1]$) est inférieur à la probabilité d'acceptation $\text{acc}(d \rightarrow n)$.
 - ✓ Si l'essai est rejeté, la configuration actuelle est considérée comme la suivante dans la chaîne de Markov.
- Terminer le processus de simulation après avoir obtenu suffisamment d'échantillons et accumuler des sommes pour les moyennes.

Les mouvements d'essai souvent utilisés sont: la translation, la rotation, l'insertion, la suppression, et le saut de molécule (voir Fig. 13). Pour un ensemble spécifique, nous devons décider comment générer des mouvements d'essai susceptibles de garantir la symétrie de la

chaîne de Markov sous-jacente, de sorte que le processus soit conforme à la condition de balance détaillée.

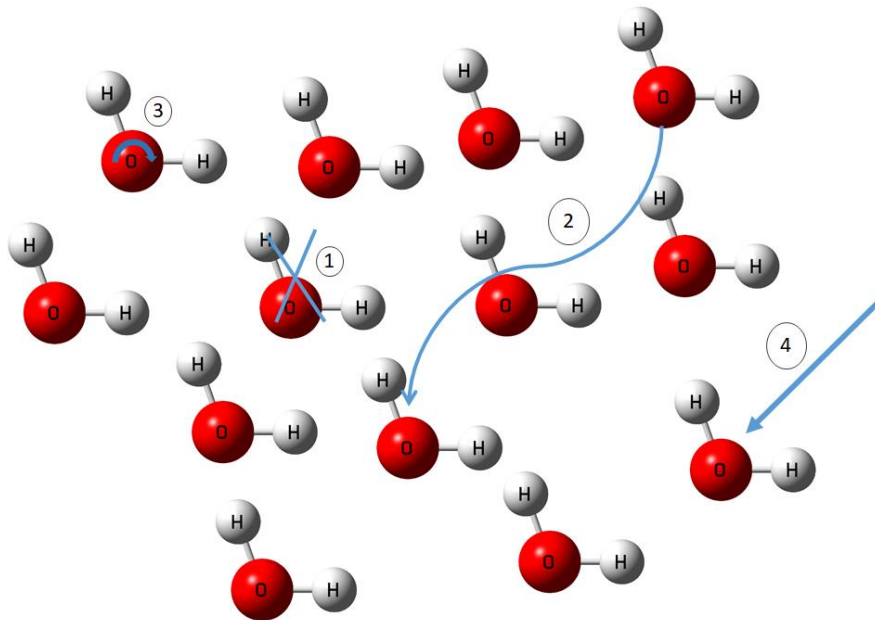


Fig. 13. Représentation des principaux mouvements Monte-Carlo, 1) suppression, 2) saut, 3) rotation, 4) insertion.

2. Générateur de nombres aléatoires

Pour vérifier les résultats d'une simulation stochastique, nous devons exécuter une simulation de Monte Carlo avec plusieurs générateurs de nombres aléatoires différents [87]. Le générateur le plus courant est un générateur de congruence linéaire avec l'expression suivante:

$$X_{n+1} = (aX_n + b) \text{ mod } (m) \quad (35)$$

X_0 est appelé la graine, le module m détermine un maximum de nombres aléatoires pour l'expression, et a et b sont des paramètres.

3. Les ensembles statistiques

Pour les simulations de Monte Carlo, plusieurs ensembles définissent un système physique, classés en fonction de leur environnement thermodynamique. L'ensemble microcanonique (NVE) définit un système isolé et fermé de volume constant. L'ensemble canonique (NVT) désigne toutes les situations physicochimiques compatibles avec le fait que la température, le volume et le nombre de particules sont constants. L'ensemble grand canonique (μ VT) fait référence au système représenté par un volume, une température et un potentiel chimique constants, qui est adapté pour calculer le nombre moyen de molécules dans les études d'adsorption. L'ensemble isobare-isotherme (NPT) correspond au cas d'un système physique contenant un nombre fixe N de particules à une pression et une température données. Dans cette partie, l'ensemble canonique et l'ensemble grand-canonique seront présentés car ce sont les ensembles que nous avons utilisés dans ce travail de thèse.

3.1. L'ensemble canonique (NVT)

L'ensemble canonique définit un système fermé dont le volume est constant en équilibre avec un thermostat. On peut utiliser cet ensemble pour étudier les configurations de molécules adsorbées dans des matériaux poreux (zéolithe). Dans ce cas, la probabilité de Boltzmann de trouver le système dans une configuration « C » est définie comme suit:

$$P_{NVT}(C) = \frac{1}{Q_{NVT}} \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \exp(-\beta U(C)) d^N q \propto \exp(\beta U(C)) \quad (36)$$

où Q_{NVT} est la fonction de partition et $U(C)$ est l'énergie potentielle de la configuration C en supposant que toutes les particules ont la même masse m .

Dans ce cas, la probabilité d'acceptation de la configuration n est définie comme suit :

$$P_{acc}(d \rightarrow n) = \min(1, \exp(-\beta(U(n)) - (U(d))) \times \frac{P_{gén}(n \rightarrow d)}{P_{gén}(d \rightarrow n)}) \quad (37)$$

3.2. L'ensemble grand canonique (μ VT)

L'ensemble grand canonique est destiné à traiter un système physique à volume constant en équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules de potentiel chimique constant μ (voir Fig. 14). Ici, le nombre de particules N est une grandeur variable. Dans ma

thèse, nous avons utilisé cet ensemble pour obtenir le nombre de molécules adsorbées dans un matériau poreux tel que la zéolithe. La probabilité de trouver le système dans une configuration C est définie comme suit :

$$P_{\mu VT}(C) = \frac{1}{Q_{\mu VT}} \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \exp(-\beta U(C) + \beta \mu N) d^N q \propto \exp(-\beta U(C) + \beta \mu N) \quad (38)$$

Pour cet ensemble la transformation implique l'insertion ou la suppression d'une molécule. Dans ce cas, la probabilité d'acceptation de la transformation $d \rightarrow n$ telle que :

- insertion

$$P_{acc}(d \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{\beta f V}{N+1} \times \exp\left(-\beta(U(n)) - (U(d))\right)\right) \quad (39)$$

- suppression

$$P_{acc}(d \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{N}{NfV} \times \exp\left(-\beta(U(n)) - (U(d))\right)\right) \quad (40)$$

4. Champ de force

4.1. Définition

En effectuant des simulations de Monte Carlo basées sur la méthode Metropolis, nous ne prenons en compte que les informations de configuration, c'est-à-dire la position des particules et non la vitesse ou l'énergie cinétique. Dans le cas du travail effectué dans cette thèse, nous avons réalisé les simulations de Monte Carlo en utilisant un modèle de potentiel fiable basé sur les critères suivants: les interactions inter et intramoléculaires, les interactions entre les différentes compositions des adsorbants ainsi que les contacts entre adsorbant et adsorbat. Le choix le plus simple est le potentiel de paires, où l'énergie totale peut être évaluée en faisant la somme de l'énergie potentielle apportée par des paires de particules. Ici, les interactions entre les molécules étudiées (adsorbat) et les faujasites (adsorbant) ont été décrites par la combinaison d'un terme de van der Waals de type Lennard – Jones (LJ) et d'une contribution de Coulomb.

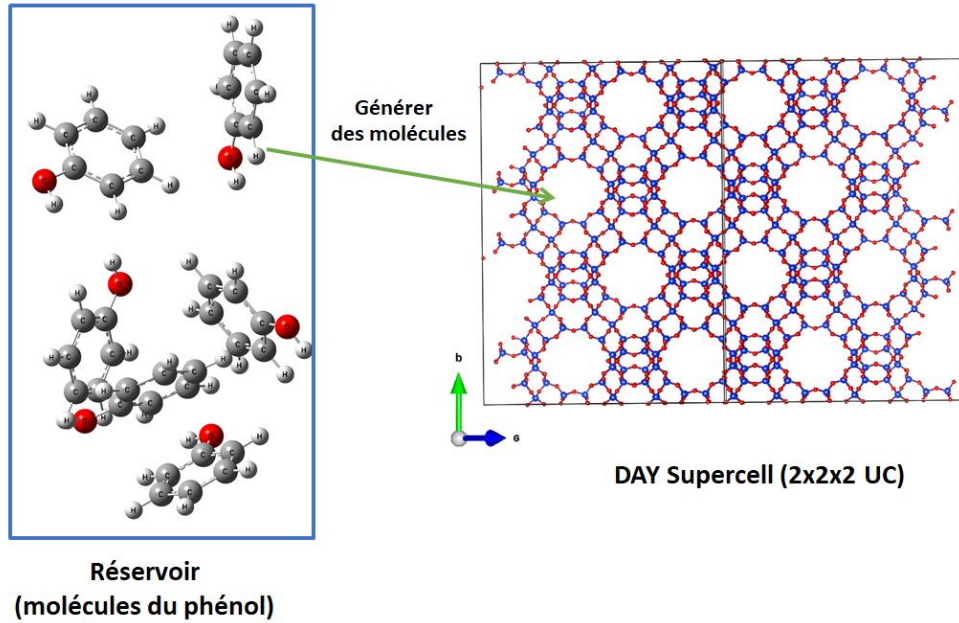


Fig. 14. Représentation schématique de l'ensemble Grand Canonique.

4.2. Potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel de Lennard-Jones prenant en compte le terme de Coulomb est un modèle assez simple, fournissant une bonne approximation de l'interaction entre une paire de particules. L'expression la plus courante est :

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r_{ij}} \quad (41)$$

où r_{ij} est la distance interatomique, ϵ_{ij} est profondeur du puit, σ_{ij} est le diamètre de LJ, et q_i et q_j sont les charges partielles portées par les atomes. Dans notre cas, les charges partielles pour chaque atome de faujasite étaient celles obtenues par Jousse et al. [114]. Etant donné que ce champ de force devrait pouvoir modéliser différents faujasites protonées, les charges choisies doivent être identiques quel que soit le rapport Si/Al ou le nombre de protons dans la structure. En écrivant $\rho = n(\text{Si})/n(\text{Al})$, la neutralité de la charge de la zéolite utilisée implique que:

$$\rho q(\text{Si}) + q(\text{Al}) + q(\text{H}) + q(\text{O}_b) + 3q(\text{O}_a) + 2(\rho-1) q(\text{O}_z) = 0 \quad (42)$$

où les charges q pour les atomes d'oxygène entre deux atomes de Si est notée O_z , entre un atome de Si et Al est notée O_a , et dans un groupe hydroxyle est notée O_b . Pour les systèmes avec liaison hydrogène, tels que les matériaux zéolitiques protonés, les interactions de LJ sont de nature répulsive pour deux molécules à leur énergie potentielle minimale, et c'est principalement l'électrostatique qui est responsable de la liaison.

Les paramètres du champ de force LJ pour tous les atomes de la zéolite et des molécules ont été pris à partir de modèle de TraPPE-Zeo paramétré respectivement par Bai et al. [115] et par Rai et al. [116]. La méthode TraPPE-Zeo permet de prédire avec une très bonne précision des phénomènes d'adsorption et la diffusion à la fois d'hydrocarbures et de molécules oxygénées dans les zéolites pour une large plage de pression et de température. En outre, pour assurer la cohérence de nos calculs sans avoir à ajuster les paramètres d'interactions spécifiques adsorbant-adsorbat, les règles de combinaison standard de Lorentz-Berthelot sont utilisées pour toutes les interactions, y compris celles entre les atomes de zéolite (adsorbant) et les molécules (adsorbat) [117]:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2 \quad (43)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} \quad (44)$$

5. Troncature potentielle

Pour le calcul d'énergie d'interaction de paire, la complexité temporelle est de $O(N^2)$, qui rend le temps de calcul plus important lorsque N est important. Pour gagner du temps, nous tronquons souvent le modèle de potentiel LJ à une distance de coupure r_c . Il existe toute une gamme de conditions permettant à un potentiel de pair d'agir entre deux atomes, ainsi que diverses méthodes de traitement de la troncature des potentiels. La méthode la plus simple pour tronquer le potentiel consiste à ignorer toutes les interactions au-delà de r_c

$$U_{ij}^{trunc}(r) = \begin{cases} U_{ij}(r) & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (45)$$

Nous devrions considérer deux aspects importants de la troncature. Le premier consiste à vérifier que la troncature est raisonnable. Le deuxième est comment éliminer l'effet de la

troncature : en supposant que le système auquel nous sommes confrontés est tridimensionnel, l'énergie potentielle moyenne d'une particule interagissant avec toutes les autres particules est :

$$U_i = \frac{1}{2} \int_0^\infty dr 4\pi r^2 \rho(r) u(r) = U_{trunc} + \frac{1}{2} \int_{r_c}^\infty dr 4\pi r^2 \rho(r) u(r) \quad (46)$$

où $\rho(r)$ est la densité numérique moyenne à la distance r de la particule i . Pour simplifier, nous supposons que $\rho(r) = \rho$ pour $r > r_c$ dans le calcul précédent.

CHAPITRE 3: Conception *ab initio* d'adsorbants zeolithiques pour la purification de biocarburant

1. Résumé

Le contexte de ce travail est axé sur la purification de biocarburants dérivés de la lignine. En effet, ces derniers peuvent contenir du phénol résiduel qui est cancérigène. Nous avons sélectionné la zéolite de structure faujasite pour cette application car elle présente une grande stabilité thermique et mécanique et est synthétisable à grande échelle pour un coût limité. De plus, il est aisé expérimentalement d'incorporer différents types de cations compensateurs au sein de cette structure. Notre objectif est de trouver une formulation zéolitique capable de piéger sélectivement les molécules de phénol en présence de molécules de toluène et d'eau, également présentes dans les biocarburants. Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption du phénol, du toluène et de l'eau dans diverses faujasites cationiques en utilisant des calculs périodiques DFT associés à quatre types de correction pour décrire les interactions de van der Waals, à savoir D2, TS, TS/HH et FI/MBD (voir Fig. 15).

Afin d'identifier les matériaux zéolitiques adsorbants les plus prometteurs, nous avons effectué un criblage complet des cations monovalents (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cu^+ et Ag^+) pouvant être incorporés dans une zéolite de type faujasite (FAU) ainsi que sur des sites de Lewis présentés par deux types à savoir : D-LAS (Defect Lewis Acid Site) et EX-LAS (Extraframework Lewis Acid Site). Nous avons considéré que le phénol peut être adsorbé suivant deux modes : soit par son atome d'oxygène (O-interaction) soit via son cycle aromatique (π -interaction). En premier constat, nous avons trouvé que les énergies d'interaction calculées avec les quatre corrections différentes suivent les mêmes tendances (voir Fig. 16).

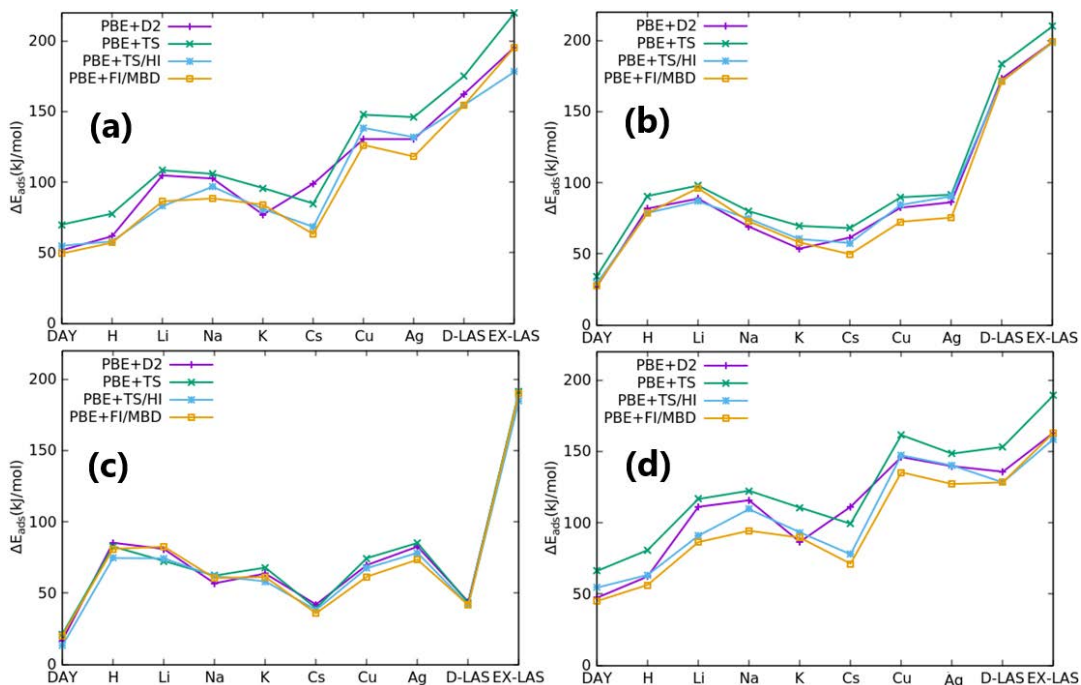


Fig. 15. Énergies d'interactions calculées avec PBE+D2, PBE+TS, PBE+TS/Hi, PBE+MBD/FI, entre les formulations de faujasite et les molécules suivantes : (a) phénol adsorbé par π -interaction ; (b) du phénol adsorbée par O -interaction, (c) eau, et (d) toluène.

Nous pouvons résumer nos principales conclusions comme suit:

- Le phénol peut être adsorbé dans les zéolites considérées par le biais de deux modes d'adsorption: O-interaction ou π -interaction, la configuration d'adsorption la plus stable dépendant du type de site d'adsorption (voir Fig. 16).
- Dans H-FAU et D-LAS-FAU, le mode d'O-interaction du phénol est le plus privilégié, tandis que le mode de π -interaction du phénol est le plus stable dans d'autres alcalis et métaux de transition (voir Fig. 16).
- Le toluène est toujours adsorbé via son centre aromatique. Ainsi, il est plus adsorbé que le phénol lorsque ce dernier est également adsorbé par son centre aromatique (voir Fig. 16). En effet, le groupe méthyle du toluène donne une contribution supplémentaire des forces de dispersion à l'énergie d'interaction totale. Par conséquent, les faujasites échangées avec des alcalins (sauf Li^+) ou avec des métaux de transition ne sont pas intéressants pour la purification des biocarburants, car elles devraient adsorber le toluène plus fortement que le phénol.
- Dans H-FAU, le phénol est plus adsorbé que le toluène en raison de sa capacité à interagir par le biais de son groupe hydroxyle avec le site de Brønsted. Cependant, la molécule d'eau peut affecter l'adsorption du phénol car elle possède des énergies d'interaction similaires à celles du phénol (voir Fig. 16).

- Le site de Lewis s'avère être le site d'adsorption le plus sélectif, pour lequel les énergies d'interaction pour les deux modes d'adsorption du phénol sont beaucoup plus élevées que celles du toluène et de l'eau (voir Fig. 16).

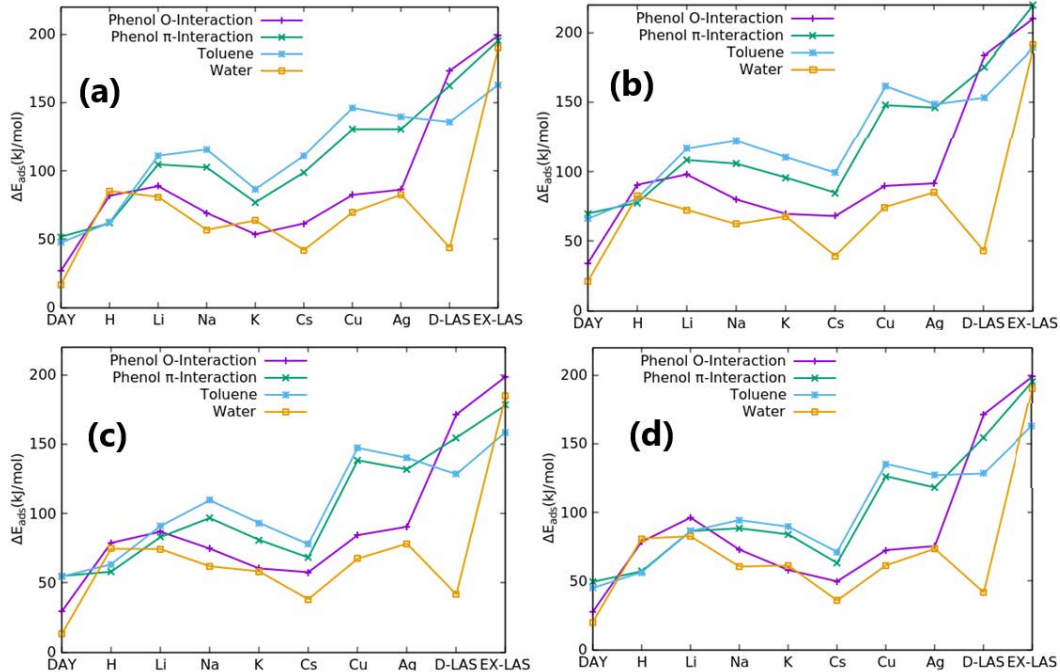


Fig. 16. Comparaison des énergies d'interaction entre l'interaction phénol via son (O-interaction), l'interaction phénol via son centre aromatique (π -interaction), le toluène et la molécule d'eau dans les systèmes suivants : DAY, H-, Li-, Na-, K-, Cs-, Cu- et Ag-FAU (Si/Al= 47), D-LAS-FAU, et EX-LAS pour les quatre niveaux de théorie, (a) PBE+D2, (b) PBE+TS , (c) PBE+TS/hi et (d) PBE+FI/MBD.

Dans l'ensemble, les sites acides de la structure de la faujasite (site de Lewis et site de Brønsted) ont une affinité élevée pour le phénol par rapport à l'eau et au toluène. Les cations alcalins et les métaux de transition présentent une affinité élevée pour les molécules de toluène, ce qui exclut leur utilisation pour le procédé de purification des biocarburants.

Par conséquent, les deux faujasites LAS-FAU et H-FAU semblent être des candidats appropriés pour parvenir à adsorber sélectivement le phénol des biocarburants. Ainsi, ce travail théorique suggère d'augmenter la quantité de sites acides de Lewis et de Brønsted dans la faujasite pour purifier de manière sélective les biocarburants de deuxième génération en éliminant les molécules de phénol.

Les résultats détaillés de cette étude sont reportés ci-dessous et ont été publiés dans le journal « **Molecular Systems Design & Engineering (MSDE)** » [118].

Article: *Ab Initio* Screening of Cation-Exchanged Zeolites for Biofuel Purification

Hicham Jabraoui¹, Ibrahim Khalil², Sébastien Lebègue¹, Michael Badawi^{1*}

¹Laboratoire Physique et Chimie Théoriques (LPCT) UMR 7019 CNRS, Université de Lorraine, F-54000 Nancy, France

²Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Université de Caen Normandie, CNRS, 6 bd du Maréchal Juin, 14050 Caen, France

*Corresponding author: michael.badawi@univ-lorraine.fr

ABSTRACT

Using periodic Density Functional Theory calculations combined with four dispersion-correction schemes, we have investigated the adsorption of phenol, toluene and water for various cation-exchanged faujasite zeolites. In the context of purifying the biofuels deriving from the catalytic cracking of lignocellulosic bio-oils in a Fluid Catalytic Cracking (FCC) unit, our aim was to find a suitable material with a higher affinity for phenol versus toluene and water, which are also present in the biofuel charge. In order to identify the most promising adsorbent materials, we have undertaken a full screening of monovalent cations which can be incorporated into the faujasite type zeolite (FAU). We have firstly evidenced that phenol can be adsorbed among two modes: O-interaction (where phenol is adsorbed via its oxygen) and π -interaction (where phenol is adsorbed via its aromatic ring). The screening of the interaction energies of the different exchanged zeolites showed that over HFAU the phenol is selectively adsorbed via O-interaction, contrary to what is observed over alkali and transition metals exchanged zeolites where the π -interaction dominates for the adsorption of phenol, leading to weaker interaction with the zeolite compared to toluene. On the Lewis modeled acid sites, namely the defect Lewis acid site D-LAS and the extraframework Lewis acid site EX-LAS, the two interaction modes of phenol show almost equivalent interaction energy. In term of selectivity, HFAU is the most selective to phenol adsorption towards O-interaction even in presence of toluene and H₂O molecules. Both adsorption modes of phenol present a higher interaction energy than toluene and H₂O once adsorbed over a EX-LAS. The alkali and metallic cations have a high affinity for toluene molecules, which prohibit their employ for the biofuels purification process.

Keywords: phenol, toluene, water, O-interaction, π -interaction, adsorption energy, Y zeolites, counter cations, screening, van der Waals, biofuel.

1. Introduction

Due to climate change as well as the exhaust of petroleum resources, recently clean renewable fuel sources are starting to be an alternative choice to fossil fuels [2,3,119]. Alternative liquid biofuels can be derived from the lignocellulosic biomass (e.g. agriculture residues, forest and industrial waste, wood...) [2,5,12]. Bio-oils obtained after the biomass pyrolysis present a high oxygen content (20-55 wt. %) [12,119], which is responsible for their instability and corrosiveness properties [8,120]. To obtain bio-oils with similar properties to the crude fuel, an upgrade of these bio-oils must be performed by eliminating the oxygen [8,120]. To this end, hydro-deoxygenation (HDO) is one of the possibilities retained by the industry. Then the bio-oils obtained can be mixed with vacuum gas oil (VGO) before proceeding in a fluid catalytic cracking unit (FCC) [2,3,5,12,119]. Bio-hydrocarbons are obtained at the outlet of the FCC unit, containing a small amount of oxygenated compounds (0.5 wt. % to 7 wt. %), mainly phenolic derivatives [2,5,23,24]. It was recently shown [24] that the presence of the oxygenated impurities in the biofuel composition is responsible for producing toxic exhaust gases after the biofuel combustion. For this reason, phenol-type compounds must be removed to obtain an ultrapure biofuel.

Among the techniques which can be used for the purification process [121], adsorption is attractive because it consumes much less energy than pervaporation or solvent extraction [122]. To be efficient, several criteria must be fulfilled: a high adsorption capacity and a high selectivity are needed to allow the concentration of the undesired products [123]. In addition, regeneration under mild conditions is an important property of the adsorbent that allows to repeat the adsorption process over several cycles [123,124].

In this context, the development of a selective and regenerable adsorbent to capture phenol from a hydrocarbon mixture is an important research topic. The idea is to select an adsorbent able to separate phenol from a biofuel mixture in presence of aromatic compounds (40 wt. % of the biofuel composition) [125]. In particular, the adsorbent has to selectively adsorb phenol and its derivatives in presence of water and toluene (chosen as a model aromatic molecule).

Some promising materials to address this issue are inorganic sorbents such as zeolites [40,126]. These relatively low-cost materials have found many applications in adsorption and catalytic processes owing to several advantages [55]. Indeed, they present a high specific

surface volume that increases their adsorption capacity as well as the possibility of easily exchanging extra-framework cations [127]. In addition, a good thermal stability and shape selectivity (pores diameters and apertures) are among the factors that make zeolites extensively usable for selective trapping applications [32,126].

Among the large number of existing zeolites [32,128,129], Beta (BEA), Mordenite (MOR), MFI and faujasite FAU are often used to extract phenol from wastewater [50,123]. In contrast, only a few papers have dealt with the phenol removal from hydrocarbons. A first patent, published in 1952, proposed a treatment of phenol containing stocks with a strong alkali metal hydroxide solution [130]. A second patent (1971) was proposed to adsorb phenol over polyurethane foams followed by regeneration with acetone [131]. Recently, we have studied the adsorption of phenol from isooctane over HFAU with different Si/Al ratios [132]. We have shown that the phenol molecules were strongly adsorbed over the acid sites (Brønsted and Lewis). Many monovalent cations can be experimentally incorporated into the faujasite (FAU) framework such as H^+ , Cu^+ , Ag^+ or alkali metals and their distribution is widely available [132,133], making FAU a material of interest for molecular storage.

However, no systematic experimental or theoretical works have been devoted to the effect of the cation for the selective trapping by zeolites of phenol species from hydrocarbons in presence of H_2O and toluene. Since phenol and toluene present similar chemical structures, achieving their complete separation can be a very difficult task. Nowadays, molecular modeling is widely used to design new porous materials for dedicated applications especially when the separation process is very challenging [134–139]. As a matter of fact, the accuracy of Density Functional Theory (DFT) is sufficient to predict adsorption enthalpies of various molecules in zeolites [63–66,94,140,141]. Indeed, computed adsorption enthalpies of alkanes in different zeolite structures have been found to be in good agreement with calorimetric experiments [60,63,64] Also, the important effect of the nature of the cation for the capture of harmful species such as H_2S [142], CO_2 [66,82,143] or iodine species from nuclear streams [65,102,140,144] has been highlighted using atomistic modeling.

In this paper, using DFT with periodic boundary conditions, we have studied the influence of the monovalent cations H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cu^+ , and Ag^+ on the affinity and adsorption properties of zeolites towards phenol, toluene and water. In the second section, we describe the theoretical methods and the zeolite models that we have used. Then we present our results on the cation screening for the adsorption of each molecule in Section 3.1. In

Section 3.2, the choice of the most suitable cation for the removal of phenol from biofuel is discussed in terms of thermodynamic selectivity. Finally, we draw the main conclusions of the present work.

II. Computational details

1. Methods

The adsorption of phenol, toluene and water molecules in DAY, D-LAS (Defect Lewis acid site of a Faujasite), EX-LAS (Extra-framework Lewis Acid site), and cation-exchanged faujasites is investigated using periodic DFT with the Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [145]. Our studies employ the PBE functional [146] and the projector augmented plane wave (PAW) method [147,148]. The plane wave cutoff energy is set at 450 eV. The Kohn-Sham equations have been solved iteratively until the energy difference between cycles becomes lower than 10^{-6} eV. The Gaussian smearing has been set to 0.1 eV. The structure has been fully optimized until all forces become smaller than 0.02 eV/ Å per atom. The Brillouin-zone sampling was restricted to the Γ -point. To accurately describe the adsorption process of the investigated molecules in faujasite, it is necessary to take into account the van der Waals interactions (vdW) [64]. To this end, we have used four kinds of correction namely D2, TS, TS/HI and FI/MBD. In the D2 correction of Grimme [91,149], the vdW interactions are described as an atom-pairwise correction, where the C_6 (dipole-dipole) dispersion coefficients for each type of atom are defined independently of the system. The Tkatchenko-Scheffler correction (TS) [97] is based on the idea that the C_6 coefficients are obtained using rescaled atomic polarizabilities. The TS/HI scheme is an improved version of the TS method based on an iterative Hirshfeld partitioning [97,99]. Finally, the FI/MBD [100,150] oversees a simple pairwise correction by taking into account the many-body interactions used in the original MBD method [103], but in this version, the ionicity of the atoms is fully accounted for. These correction methods are implemented in VASP [91,97,100]. The adsorption phenomena are evaluated using the total interaction energy ΔE_{int} between one molecule and one FAU formulation is expressed as follows:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{zeolite}} + E_{\text{X}} - E_{\text{zeolite-X}} \quad (1)$$

Where

- $E_{\text{zeolite-X}}$: the energy of the FAU with adsorbed molecules.

- E_{zeolite} : the energy of the empty zeolite;
- E_X : the energy of the isolated molecule in gaseous phase;

In this notation, a positive value ΔE_{int} corresponds to an exothermic process. The dispersion energy contribution ΔE_{disp} to ΔE_{int} is estimated in a similar way:

$$\Delta E_{\text{disp}} = E_{\text{disp zeolite}} + E_{\text{disp X}} - E_{\text{disp zeolite-X}} \quad (2)$$

2. Structural model

The framework of faujasites (FAU) consists of cuboctahedra sodalite units connected by hexagonal prisms (D6R), forming large empty cavities called supercages. These supercages are interconnected by their 12-membered ring windows, also called hexagonal windows (12MR) to thereby form the porous network.

The siliceous structure of faujasite crystallizes within the $Fd3m$ symmetry space group [151]. The standard cell has a cubic structure with the lattice parameters: $a=b=c=25.028 \text{ \AA}$ (576 atoms, $\text{Si}_{192}\text{O}_{384}$) [152,153]. To reduce the computational effort, we have used the primitive rhombohedral cell (two supercages and eight hexagonal windows connecting the sodalite cages to the supercages) containing 144 atoms. Crystallographic investigations [38,133,152,154] have shown that among the possible cationic sites, the site II is the most occupied location when the Si/Al ratio is higher than 5. Therefore, we have substituted a Si atom in the primitive cell by an Al atom to get a Si/Al ratio of 47, and then introduced a monovalent cation in the site II. This site is in the supercage above the hexagonal window and between the supercage and the sodalite cage, which is sufficiently accessible to accommodate large guest adsorbates (see Fig. 1).

The considered cations were: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cu^+ and Ag^+ . We have also considered two kinds of Lewis acid sites, namely defect Lewis acid site (D-LAS) [155] and the extraframework Lewis acid (EX-LAS) [156]. D-LAS is modelled by simply removing the H^+ from the H-FAU structure (Si/Al=47) [131,155]. The so-called EX-LAS site is modelled [156] by substituting three Si atoms by three Al atoms in a 6MR window, and then an extra framework Al^{3+} cation is added in order to reach neutrality (see Fig. 4). The performances of these formulations are compared with those of the zeolite DeAluminated (DAY) faujasite in order to know the effects of each investigated cation or suggested Lewis acid site models. The

composition of the zeolite DAY used for this study is a pure siliceous structure with a Si/Al ratio of ∞ inducing a high hydrophobicity [157].

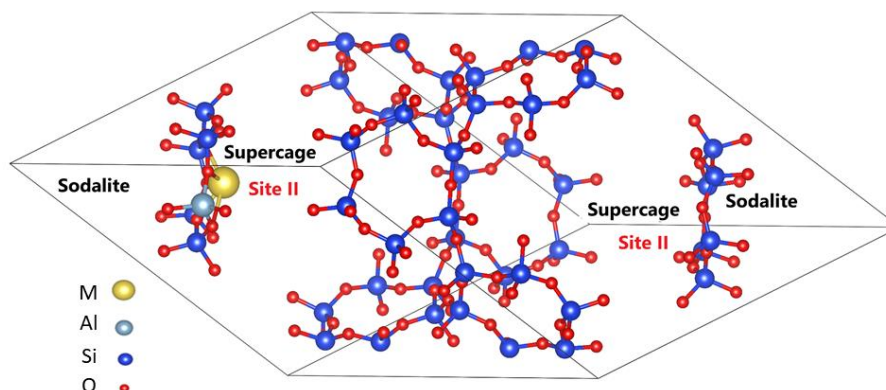


Fig. 1. Periodic model of a primitive cell of M-FAU (Si/Al=47) zeolite, where M= H, Li, Na, K, Cs, Cu, and Ag.

III. Results and Discussion

1. Theoretical investigation of the adsorption of phenol, toluene and water in FAU zeolites using dispersion-corrected DFT schemes

In this part, we are interested in the systematic DFT investigation of the adsorption of phenol, toluene and water on various formulations of faujasite zeolite: a DAY cage, different cation-exchanged faujasites (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Cu^+), and D-LAS and EX-LAS Lewis acid site models. Calculations were performed using four levels of theory, namely PBE+D2, PBE + TS, PBE + TS/HI, and PBE + FI/MBD. Our results are reported in Table 1 and in Fig. 1. The phenol can be adsorbed via two modes, through its oxygen atom (O-interaction) or its aromatic ring (π -interaction).

Table 1. Calculated interaction energies. ΔE_{int} (kJ/mol) of phenol, toluene and water on DAY, M-exchanged faujasite (Si/Al=47) and faujasite containing either D-LAS (Si/Al=47) or EX-LAS (Si/Al=15).

	ΔE_{int} in kJ/mol			
	Phenol	Phenol	Toluene	Water
	(OH)	(π) interaction		
	interaction			
	PBE+D2			
DAY	27.0	51.8	47.4	16.9
H-FAU	81.8	61.7	62.3	85.3
Li-FAU	88.8	104.7	111.1	81.0
Na-FAU	69.2	102.5	115.7	56.9
K-FAU	53.7	77.0	86.6	63.7
Cs-FAU	61.5	98.9	111.1	42.1
Cu-FAU	82.5	130.4	146.0	69.7
Ag-FAU	86.2	130.4	139.6	82.6
D-LAS	173.3	162.5	135.7	43.9
EX-LAS	203.8	210.3	185.6	190.1
	PBE+TS			
DAY	34.2	69.9	66.2	21.3
H-FAU	90.6	77.7	80.8	82.7
Li-FAU	98.0	108.4	116.6	72.6
Na-FAU	80.0	105.8	122.4	62.3
K-FAU	69.7	95.8	110.6	67.9
Cs-FAU	68.1	84.9	99.3	39.5
Cu-FAU	89.8	147.7	161.4	74.5
Ag-FAU	91.6	146.0	148.4	85.2
D-LAS	183.4	175.1	153.1	43.2
EX-LAS	209.9	219.6	189.3	191.1
	PBE+TS/HI			
DAY	29.4	55.0	54.5	13.1
H-FAU	78.8	58.0	63.4	74.6
Li-FAU	86.9	83.0	90.9	74.4

Na-FAU	74.7	96.7	109.5	62.0
K-FAU	60.4	81.0	93.3	58.3
Cs-FAU	57.7	68.3	77.9	38.2
Cu-FAU	84.4	138.3	147.2	67.5
Ag-FAU	90.4	131.8	140.1	78.3
D-LAS	169.2	151.7	131.0	33.6
EX-LAS	198.5	178.1	158.6	184.6
PBE+FI/MBD				
DAY	27.7	49.5	45.1	20.2
H-FAU	78.6	57.1	56.4	81.0
Li-FAU	96.2	86.4	86.4	82.6
Na-FAU	72.9	88.4	94.4	60.6
K-FAU	58.1	84.0	89.6	61.4
Cs-FAU	49.8	63.2	71.3	35.9
Cu-FAU	72.6	126.3	135.3	61.5
Ag-FAU	75.5	118.1	127.1	73.5
D-LAS	171.3	154.6	128.3	41.7
EX-LAS	199.0	195.4	163.1	190.0

a. Adsorption of phenol

o **O-interaction**

In siliceous faujasite (DAY), the computed total interaction energy (ΔE_{int}) of phenol adsorbed via its oxygen atom is equal to 27, 34, 29 and 28 kJ/mol for PBE+D2, PBE+TS, PBE+TS/HI, PBE+FI/MBD, respectively. In the presence of any type of cationic or Lewis site in the faujasite cage, ΔE_{int} of phenol is increased. It is generally accepted that the strength of adsorption of alkenes and aromatics increases with the cation content [158,159].

Indeed, in the protonated faujasite (H-FAU), the interaction energy of the phenol ranges between 78 and 90 kJ/mol, being higher than those found in DAY by around 60 kJ/mol whatever the level of theory. In Na-FAU, ΔE_{int} of the phenol molecule is slightly lower, about 75 kJ/mol.

In the case of other investigated alkali cations, we notice that the energy of the interaction of phenol can reach a maximum value when it is adsorbed over the Li^+ site. This energy decreases from 92 kJ/mol for Li^+ to 59 kJ/mol for Cs^+ . This behavior can be related to the chemical hardness of cations as introduced by Pearson et al. [160]. Indeed, the chemical hardness of the cation decreases when going down in the column of alkali metals in the periodic table, which explain the diminution of ΔE_{int} of phenol adsorbed by its hydroxyl group along the series.

On both transition metals Cu^+ and Ag^+ , the total interaction energies of phenol exhibit similar values (around 80 kJ/mol for PBE+D2, 90 kJ/mol for both PBE+TS and PBE+TS/HI, and 70 kJ/mol for PBE+FI/MBD), which are higher than those of DAY by around 50 kJ/mol and similar to those of H-FAU independently of the level of theory. On D-LAS, we found a strong interaction energy of phenol, ranging from 170 to 183 kJ/mol with for all used levels of theory, very higher than that of DAY by about 150 kJ/mol. Finally, we found a strongest interaction energy of phenol over EX-LAS model, ranging from 198 to 210 kJ/mol for the four levels of theory (see Table 1).

Therefore, the O-interaction mode adsorption of phenol is more favorable over the following adsorption sites: EX-LAS > D-LAS > Li-FAU > Cu-FAU = Ag-FAU > H-FAU. Besides, the four levels of theory used exhibit a similar trend regarding the evolution of ΔE_{int} for the investigated faujasite formulation (see Fig. 2).

○ **π -interaction**

In DAY, the interaction energy of the phenol adsorbed via its aromatic ring is equal to 52 kJ/mol for PBE+D2, 70 kJ/mol for PBE+TS, 55 kJ/mol for PBE + TS/HI, and 50 kJ/mol for PBE+MBD. In the presence of any type of cationic site or Lewis site in the zeolite cage, ΔE_{int} of phenol increases.

Over protonated site, the π -interaction of phenol presents a ΔE_{int} around 64 kJ/mol. By comparison between the two investigated adsorption modes, the O-interaction mode is energetically the most stable in H-FAU (see Fig. 3). This high stability may be due to the creation of the hydrogen bonding interaction upon adsorption (see Fig. 4). Our results are in line with those reported by Namuangruk et al. [161], who indicated that benzene and ethylbenzene also interact weakly with the faujasite protonated site by π -interaction. In the case of the alkali-exchanged zeolites, the adsorption of phenol by its aromatic ring is more energetically favorable than that of the O-interaction mode, which can be correlated with the

high interactions of cation-aromatic complex [162]. So, ΔE_{int} is around 96 kJ/mol on both Li^+ and Na^+ , 84 kJ/mol on K^+ , and 79 kJ/mol on the Cs^+ .

The transition metals Cu^+ and Ag^+ also show a high affinity for phenol, as the corresponding interaction energies are around 135 kJ/mol for both cations. This behavior is experimentally observed in the case of benzene [163]. On D-LAS, the ΔE_{int} of phenol adsorbed via its π interaction is about 37 kJ/mol, lower than that of DAY by about 161 kJ/mol. In this case, the O-interaction mode is the most favorable ($\Delta E_{\text{int}}=174$ kJ/mol). For the EX-LAS site, the ΔE_{int} of phenol by its aromatic ring ranges between 178 kJ/mol and 219 kJ/mol.

Therefore, the adsorption of phenol by its aromatic ring is more suitable over the following adsorption sites: EX-LAS > D-LAS > Cu-FAU \approx Ag-FAU > Li-FAU \approx Na-FAU. The four used levels of theory give a similar trend regarding the ΔE_{int} evolution as a function of the investigated faujasites (see Fig. 2).

- **Comparison between the π and O adsorption modes of phenol**

During our theoretical investigation of the phenol adsorption in various formulations of the faujasite zeolite, we have identified two possible adsorption modes, namely O-interaction (via the hydroxyl group) and π -interaction (via the aromatic ring). As we have considered both adsorption configurations, we are able to distinguish which kind of adsorption mode is favored on either a cationic site, acid site (Brønsted or Lewis), or a 6MR window (case of the pure siliceous faujasite DAY).

In the case of Li-FAU, it is hard to identify the most stable adsorption mode as the D2 and TS methods indicate that π -interaction is favored while TS/Hi and FI/MBD show the opposite trend. Overall, the interaction energy values range in a narrow interval of 10 kJ/mol.

On Brønsted acid site and D-LAS the adsorption of phenol via its oxygen atom is more favorable than the one through its π -ring. However, in DAY, Na-FAU, K-FAU, Cs-FAU, Cu-FAU and Ag-FAU, the adsorption of phenol via its aromatic ring is greater than that reported via its oxygen atom by around 15 kJ/mol, 26 kJ/mol, 13 kJ/mol, 54 kJ/mol and 43 kJ/mol, respectively. In this context, Takahashi et al. [163] have experimentally investigated the isotherm adsorption of aromatic molecules namely benzene and thiophene into several sorbents, including Ag-Y, Cu-Y, Na-Y, and USY. They found that these molecules are strongly adsorbed on Cu^+ and Ag^+ due to the presence of π -complexation [163].

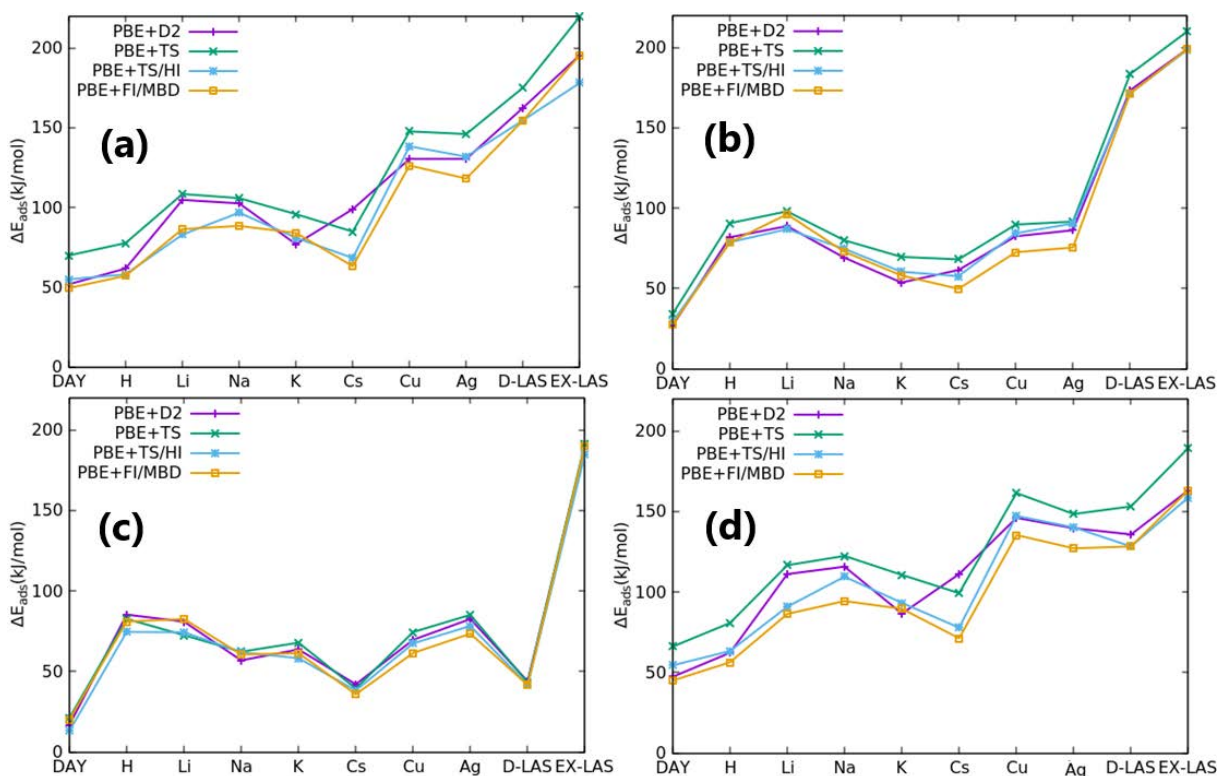


Fig. 2. Total interaction energies of phenol (by π -interaction (a) and O-interaction (b)), water (c) and toluene (d) in DAY, H-, Li-, Na-, K-, Cs-, Cu-, Ag-, D-LAS-, and EX-LAS-FAU (Si/Al=47).

b. Adsorption of toluene

For all the sites mentioned previously, the toluene molecule is preferably adsorbed on the cations through its aromatic ring (see Fig. 4), which is in line with a previous experimental study [164] and some earlier theoretical investigations [165] in zeolites. These trends, as reported in Fig. 2, are similar to those observed for the π -interaction mode of phenol. Using four dispersion correction schemes, we found that ΔE_{int} of toluene in DAY ranges from 45 to 66 kJ/mol (Table 1). As reported above in the case of phenol adsorption, the adsorption strength of toluene is higher on cationic-exchanged zeolites compared to DAY.

In H-FAU, the value of ΔE_{int} for toluene is 62 kJ/mol for PBE+D2, 81 kJ/mol for PBE+TS, 63 kJ/mol for PBE+TS/HI, and 56 kJ/mol for PBE+FI/MBD. Although there are no experimental results concerning the adsorption enthalpy of toluene for these systems, we can compare our results with the ones on benzene, which presents similarities with toluene in its molecular structure. Indeed, a toluene molecule is around 10 kJ/mol more adsorbed than benzene due to its methyl group, compensating the correction to extrapolate an adsorption energy at 0 K to an adsorption enthalpy at 300 K which is also around 10 kJ/mol. Regarding our computed adsorption energies, the value using the PBE+FI/MBD scheme (56 kJ/mol)

strongly agrees with the one found experimentally for enthalpy of adsorption of benzene (55 kJ/mol) [163]. Moreover, Gould et al. [166] have shown the high accuracy of FI/MBD compared to recent dispersion methods through benchmark calculations across various potential-energy curves of the benzene dimer.

In Na-FAU, the ΔE_{int} of the toluene molecule is 115 kJ/mol at the PBE+D2 level of theory, 112 kJ/mol with PBE+TS, 109 kJ/mol with PBE+TS/HI, and 94 kJ/mol with PBE+FI/MBD, which is larger than those of DAY and H-FAU for any level of theory. We found that the FI/MBD value is closer than other used schemes to the benzene adsorption enthalpy of 75 kJ/mol experimentally determined [163].

As observed for the π -interaction mode of phenol, the π electrons of toluene interact more strongly with the remaining alkali cations than with the proton. For the four levels of theory, the ΔE_{int} of toluene are around 100 kJ/mol in Li-FAU, 95 kJ/mol in K-FAU and 90 kJ/mol in Cs-FAU. This trend is consistent with what was observed for the interaction of phenol via its aromatic ring (see above) and with an ONIOM study of the adsorption of benzene in zeolites exchanged with alkali cations [167].

When the proton is substituted by one of the investigated transition metal cations (Cu^+ or Ag^+), the affinity of toluene with the faujasite increases significantly, as ΔE_{int} ranges between 135 and 161 kJ/mol in Cu-FAU, and between 127 to 148 kJ/mol in Ag-FAU. Archipov et al. [168] have also experimentally shown that adsorption of benzene is more favorable over copper than over Brønsted sites in Y zeolite. These values are higher than in the DAY cage by more than 80 kJ/mol. Over D-LAS, the interaction energy of phenol of about 137 kJ/mol, being higher than those found in DAY by around 80 kJ/mol whatever the level of theory. Finally, EX-LAS gives interaction energies of about 167 kJ/mol, which is almost 110 kJ/mol higher than in the DAY cage. As shown in Table 1 and Fig. 2 for the adsorption of toluene, the four levels of theory give a similar behavior as a function of the studied faujasite. We note that toluene has a strong affinity towards EX-LAS, followed by Cu-FAU, D-LAS, Ag-FAU, LAS-FAU, Na-FAU, or Li-FAU. Oliveira et al. [169] have confirmed that toluene is strongly adsorbed on transition metals compared with alkali metals. More precisely, they found that for a temperature range between 303 and 333 K, the adsorption of toluene is more favorable in AgY than in NaY. Regarding other kinds of aromatic molecules, Takahashi et al. [163] found that benzene is strongly adsorbed in CuY and AgY compared to NaY and H-USY.

c. Adsorption of water

The computed interaction energy of H₂O in DAY is 17 kJ/mol for PBE+D2, 21 kJ/mol for PBE+TS, 13 kJ/mol for PBE+TS/Hi, and 20 kJ/mol for PBE+FI/MBD. This energetic range is much lower than the enthalpy of vaporization for water (44 kJ/mol), which is consistent with the hydrophobic character of DAY. As described in the adsorption of phenol and toluene, water interaction energy becomes stronger at the vicinity of cationic or acidic sites. In H-FAU, the water molecule interacts with the protonated site via its oxygen atom by creating a hydrogen bond, giving an interaction energy between 74 and 85 kJ/mol (depending on the level of theory). Then, the ΔE_{int} of H₂O in H-FAU is higher than the one in DAY by around 60 kJ/mol whatever the level of theory.

As observed for the O-interaction mode of phenol, alkali cations present a lower affinity towards water compared to the proton. In Na-FAU, the ΔE_{int} of the water molecule ranges between 58 kJ/mol and 68 kJ/mol, being lower than the one of H-FAU by around 20 kJ/mol. In Na-FAU, the water molecule interacts with the Na⁺ site via its oxygen, but the hydrogen bond is less likely to be created compared to H-FAU, leading to lower interaction energies comprise between 58 and 68 kJ/mol. On the same material, Dzhigit et al. [159] have experimentally found that the adsorption enthalpy of water is about -65 kJ/mol, which agrees with our ΔE_{int} of -64 and -67 kJ/mol for the PBE+D2 and PBE+MBD/FI levels of theory, respectively (see Table 1).

For the remaining alkali cations (Li⁺, K⁺ and Cs⁺), the interaction energy of water decreases from Li⁺ (about 80 kJ/mol) to Cs⁺ (about 40 kJ/mol). This trend is in good agreement with previous theoretical works about the adsorption of water in alkali-exchanged faujasite [65] and mordenite zeolites [170]. This behavior is also observed in the case of the O-interaction mode of phenol. These findings can be theoretically explained based on the HSAB (Hard Soft Bases and Acids) theory [160,170]. Accordingly, the alkaline cations H⁺, Li⁺, Na⁺ and K⁺ are hard acids, which prefer to interact with hard bases such as H₂O. Moreover, an experimental study of the interaction between water and alkali-metal cation-exchanged X type zeolites shows that the adsorption energy decreases from Li⁺ (about 86 kJ/mol) to Cs⁺ (about 66 kJ/mol), which is correlated to the increase of the cation softness from Li⁺ (about 0.03) to Cs⁺ (about 0.095) [171]. Besides, Jentys et al. [172] have found experimentally that in alkali-metal-exchanged ZSM-5, the adsorption of water molecules at

low coverage on alkali-metal cations are more favored for Li-, Na-, and K-ZSM5 than for Cs- and Rb-ZSM5.

On both transition metals Cu^+/Ag^+ , ΔE_{int} of water are 74/85 kJ/mol for PBE+D2, 74/85 kJ/mol for PBE+TS, 67/78 kJ/mol for PBE+TS/HI, and 61/73 kJ/mol for PBE+FI/MBD, which are higher than those in DAY by around 52/64 kJ/mol whatever the level of theory. The slightly lower ΔE_{int} for Cu^+ compared to Ag^+ can also be correlated to the lower chemical hardness of Cu^+ compared with the Ag^+ cation [160]. Over D-LAS, we found a weak interaction energy ΔE_{int} of water range between 34 and 42 kJ/mol. Finally, we found a strong interaction between water and the EX-LAS site compared to the other formulations; in this case, the ΔE_{int} of H_2O ranges from 185 to 191 kJ/mol depending on the method employed (see Table 1). In conclusion, the water molecule prefers to be adsorbed in the following order of priority: EX-LAS > H-FAU \approx Ag-FAU \approx Li-FAU > Cu-FAU > D-LAS (see Table 1). This behavior is also well followed in the O-interaction mode of phenol. Thus, the strong adsorptions of both water and phenol via their hydroxyl group may be due to hydrogen bonding interactions. Accordingly, Pelmenchikov et al. [173] using *ab initio* and IR tools have attributed OH bands to the water molecule complex with the bridging OH group in zeolites. Besides, all levels of theory exhibit a similar behavior with respect to ΔE_{int} of water as a function of the studied faujasites (see Fig. 2).

2. Effect of the zeolite formulation on the adsorption selectivity of phenol towards toluene and water

In the previous section, we have discussed the adsorption behavior of phenol, toluene and water in various zeolite formulations, independently. Since there is virtually no result in the literature, both theoretically and experimentally, to compare our results, we have tested different dispersion correction schemes to the DFT and observed that their type does not affect the observed trends (see Fig. 2). This means that we can now safely compare the three molecules on each site, in order to find the most suitable faujasite formulations able to perform a selective adsorption of phenol from a biofuel charge containing toluene and water molecules. For sake of clarity, we will discuss in this part only the geometric parameters and interaction energies obtained by using the PBE+FI/MBD level. This method is chosen because it provides interaction energies close to experimental data as shown in the case of the toluene adsorption (see Section 3.1.2).

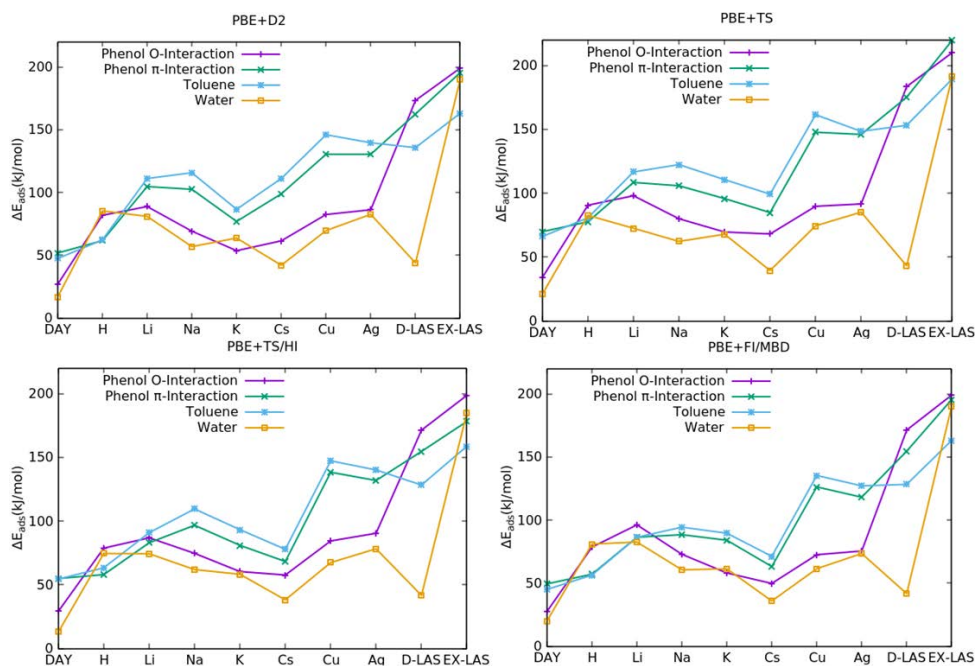


Fig. 3. Comparison between the interaction energies of phenol O-interaction, phenol π -interaction, toluene and water molecules in DAY, H-, Li-, Na-, K-, Cs-, Cu-, and Ag-FAU (Si/Al=47), D-LAS-FAU (Si/Al=47), and EX-LAS-FAU (Si/Al=15) for the four levels of theory PBE+D2.

We remember the reader that aromatic compounds represented here by toluene are mainly present in the final composition of the biofuels. Besides, water is usually present in the bio-oils as it can be formed during the HDO treatment upon reaction of the oxygenated molecules with H_2 [120]. The water molecule can be also considered as a part of the natural composition of faujasite [174]. Herein, the used faujasite structures are: (1) DAY (siliceous faujasite) to evaluate only the effect of the zeolite framework, (2) D-LAS to investigate the effect of the isolated Lewis acid site, (3) H-FAU (4) M-FAU (M corresponds to the studied alkali and transition metal) to study the effect of the counter cation type on the selective adsorption of phenol (Fig. 2 and Fig. 4).

In DAY, the π -interaction mode of phenol is the most stable. Here, the phenol, toluene, and water molecules interact with a 6MR window at distances of 2.66 Å, 2.38 Å and 2.66 Å, respectively. In this case, phenol is slightly more adsorbed than toluene by around 4 kJ/mol, and this energy difference is not enough to ensure a complete selective adsorption of phenol towards toluene. However, phenol is more adsorbed than water by around 29 kJ/mol.

On protonated site, the O-interaction mode of phenol is the most stable. In this configuration (see Fig. 4), two hydrogen bonds have been identified: one between the oxygen of phenol and the protonic acidic site (length of 1.46 Å), the other between the hydrogen of

the phenol's hydroxyl group and one oxygen atom of the framework (length of 2.43 Å). Besides, the oxygen of the water and the hydrogen of the methyl group of toluene interact with the oxygen of the faujasite structure at a distance of 1.37 Å and 2.67 Å, respectively. As a result, in the protonated faujasite, phenol is strongly adsorbed compared to toluene by around 22 kJ/mol. H-FAU allows almost a similar adsorption energy of both phenol and water (see Table 1).

In Na-FAU, phenol is strongly adsorbed via its aromatic ring, and is more adsorbed than water by around 38 kJ/mol. Nevertheless, toluene is more adsorbed than the phenol by around 16 kJ/mol. Results show that Na-FAU interacts with the aromatic ring of both phenol and toluene at a distance of 2.45 Å and with the oxygen of water molecule at a distance of 2.30 Å.

On Li^+ , phenol prefers to be adsorbed by its aromatic ring at a distance of 1.91 Å. Here, phenol is more adsorbed than toluene by around 10 kJ/mol and water by around 14 kJ/mol. However, this energy difference is not enough to ensure a complete selective adsorption of phenol towards water and toluene. For the remaining alkali cations (K^+ , and Cs^+), the π -interaction mode of phenol is the most stable. Therefore, the π -ring of the phenol interacts with K^+ and Cs^+ at distances of 2.81 Å and 3.21 Å, respectively. Here, phenol is adsorbed more than water by around 25 kJ/mol but less adsorbed than toluene by around 7 kJ/mol.

In Cu-FAU and Ag-FAU, the cationic transition metals interact with the aromatic rings of phenol and toluene, and the oxygen atom of water. In this case, we see a preferential adsorption of toluene than phenol by a difference about 9 kJ/mol, whereas phenol is more adsorbed than water molecule by 65 kJ/mol in Cu-FAU and 45 kJ/mol in Ag-FAU.

As noted above, the O-interaction mode of phenol is the most preferable on D-LAS. In this case, one oxygen atom of the faujasite structure interacts with the hydrogen atom of phenol or the hydrogen of the methyl group of toluene with a distance of 2.15 Å and 1.82 Å, respectively. For the water molecule, its two hydrogen atoms interact with two oxygen atoms of the faujasite with distances of 1.81 Å and 2.22 Å. In D-LAS, phenol is more adsorbed than toluene and water by around 43 kJ/mol and 130 kJ/mol, respectively. This means that zeolites containing defect Lewis acid sites can selectively trap phenol from toluene and water.

Finally, the O-interaction mode of phenol is the most preferable on the EX-LAS. In this case, the extraframework Al^{3+} cation in the faujasite structure interacts with the hydrogen atom phenol group and the hydrogen of the methyl group of toluene with distances of 1.87 Å and 2.23 Å, respectively. For the water molecule, the Al^{3+} as a compensator charge cation in

the faujasite structure interacts with the oxygen atom of water with a distance of 1.89 Å. Over EX-LAS, phenol is more adsorbed than toluene and water by around 30 kJ/mol and 40 kJ/mol, respectively. This implies a great potential for using zeolites containing extraframework Lewis acid sites to perform a selective trapping of phenol towards toluene and water.

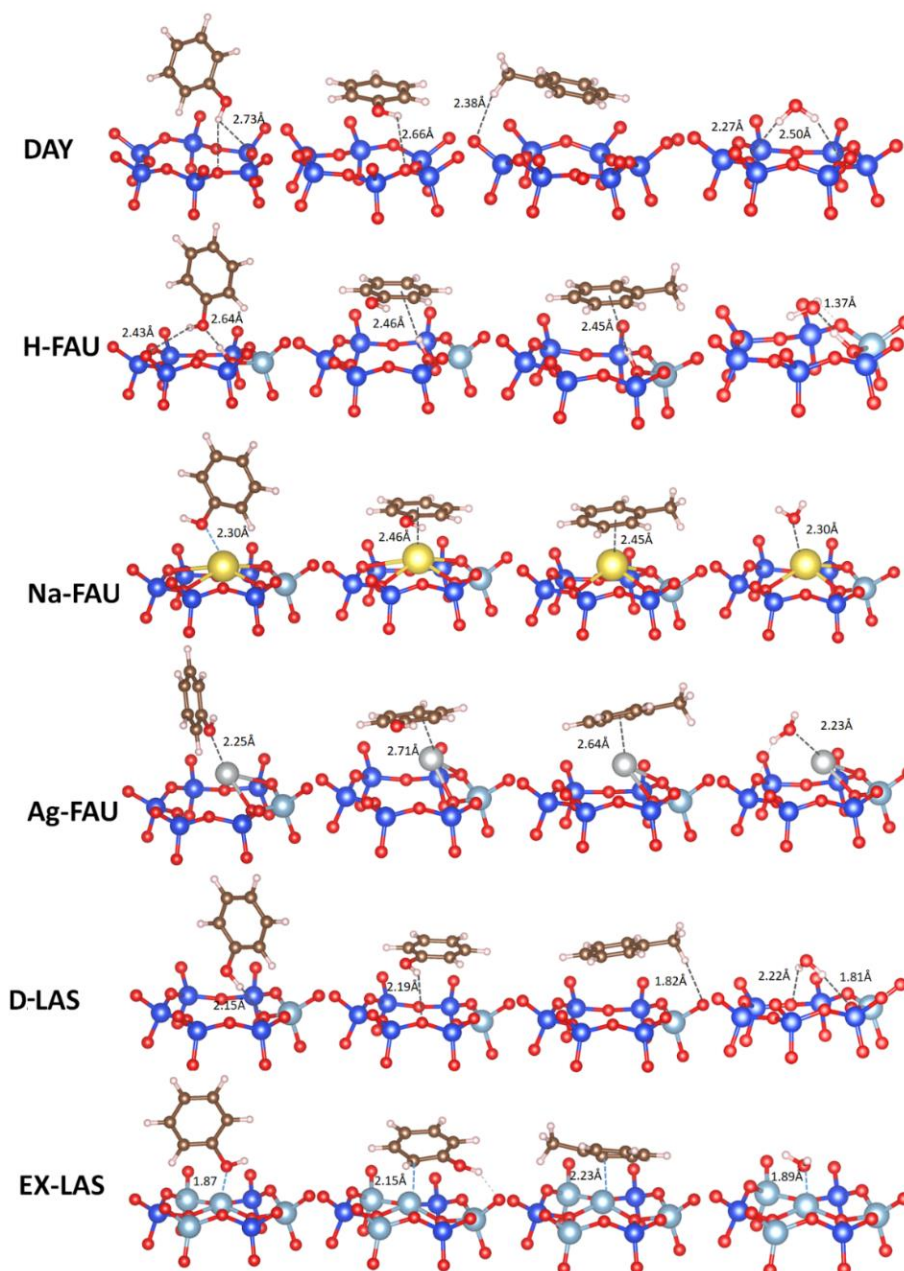


Fig. 4. The adsorption modes of the most stable configurations for phenol O-interaction, phenol π -interaction, toluene and water molecules over DAY, H-, Li-, Na-, K-, Cs-, Cu-, Ag-FAU (Si/Al=47), D-LAS, and DEX-LAS. For the sake of clarity, only the 6MR window surrounding the cation and the molecule is displayed as well

as blue, red, sky, white, gray, brown, and yellow atoms represent silicon, oxygen, aluminum, hydrogen, silver, carbon, and sodium, respectively.

IV. CONCLUSION

In the context of biofuel purification, our work aimed to identify a suitable zeolite formulation able to selectively adsorb phenol from a biofuel mixture containing toluene and water molecules. Using periodic DFT calculations with four type of correction to describe van der Waals interactions, namely PBE+D2, PBE+TS, PBE+TS/HI and PBE+FI/MBD, we have investigated systematically the interactions of phenol, toluene and water molecules in DAY, FAU containing either D-LAS or EX-LAS and M-exchanged faujasite zeolites where $M = H^+$, Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cu^+ and Ag^+ . The computed interaction energies with the four different corrections follow the same trends. We can summarize our main findings as follows:

(1) Phenol can be adsorbed in the considered zeolites through two adsorption modes: O- interaction or π -interaction, where the most stable adsorption configuration depends on the type of adsorption site.

(2) In H-FAU, EX-LAS, and D-LAS-FAU, the O-interaction mode of phenol is the most favored while over other alkalis and transition metals, the π -interaction mode of phenol is the most stable.

(3) Toluene is always adsorbed through its aromatic ring, and it can be adsorbed significantly compared to phenol when the latter is also adsorbed by its aromatic ring. Therefore, the faujasites exchanged with alkali ions (except Li^+) or transition metal cations are not attractive for the purification of biofuel as they are expected to adsorb more strongly toluene than phenol.

(4) Over H-FAU, phenol is more adsorbed than toluene due to its ability to interact through its hydroxyl group with the Brønsted site. However, water can affect the adsorption of phenol since the interaction energies of water and phenol are similar over the H-FAU zeolite.

(5) The most selective adsorption site is EX-LAS-FAU, for which the interaction energies for both adsorption modes of phenol are much higher than those of toluene and water.

Overall, the faujasite structure containing Brønsted acid site, D-LAS, and EX-LAS (to a lesser extent) present a high affinity to phenol in comparison with water and toluene, which can be appropriate candidates for performing an optimal selective adsorption of phenol from biofuel. As increasing the amount of Brønsted sites implies to decrease the Si/Al ratio, making the zeolite more hydrophilic, the best strategy should consist in increasing the Si/Al ratio by dealumination of the framework in order to create more suggested Lewis sites and especially EX-LAS.

Therefore, our work suggests that improving the amount of EX-Lewis acid sites and D-LAS in the faujasite structure would be a suitable way to selectively purify second generation biofuels by the removal of phenol molecules.

V. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge Professor Guillaume Maurin, Dr. Karine Thomas and Dr. Françoise Maugé for fruitful discussions. We thank The PMMS (Pôle Messin de Modélisation et de Simulation) and GENCI-CCRT/CINES (Grant No. x2018- A0030810169) for providing us computer time.

Supplementary Information: Ab Initio Screening of Cation-Exchanged Zeolites for Biofuel Purification

I. Investigation of the dispersion energy of phenol, toluene and water in FAU zeolites using dispersion-corrected DFT schemes

1. Adsorption of phenol

a. O-interaction

Let us now focus on the long-range dispersion energy ΔE_{disp} calculated using the four levels of theory. This energy represents a large part of the total interaction energy ΔE_{int} of phenol via its OH group in the cage of DAY, as the ΔE_{disp} value ranges between 29 kJ/mol and 37 kJ/mol (See Table S1). Over the protonated site, the ΔE_{disp} value is around 50 kJ/mol, which approximately corresponds to 50% of the total interaction energy. Over the alkali cations, the ΔE_{disp} of phenol exhibits almost the same value using any level of theory, except for K^+ where this energy is lower. So, on any given alkali metal the contribution of the dispersion energy to ΔE_{int} is about 50%. Over Cu^+ , the ΔE_{disp} of phenol is between 18 kJ/mol and 35 kJ/mol, which gives a contribution to the total interaction energy of 25% and 50% depending on the method. However, in the Ag-FAU, D-LAS-FAU and EX-LAS-FAU, the dispersion contributions are lower than 50 %, as ΔE_{disp} are about 34 kJ/mol, 47 kJ/mol and 37 kJ/mol, respectively.

b. π -interaction

In both formulation DAY, we found that the total interaction energies are mainly represented by the dispersion energy ΔE_{disp} between 50 kJ/mol and 78 kJ/mol for DAY. This behavior can be also seen in the case of H-FAU with a ΔE_{disp} value between 52 kJ/mol and 73 kJ/mol. In general, ΔE_{disp} of the π -interaction mode of phenol is higher than the O-interaction one. On alkali cations, this quantity has almost the same value, whatever the level of theory, which is between 50 kJ/mol and 74 kJ/mol. This quantity represents more than 60% of the total interaction energy. Therefore, the adsorption of the phenol by its aromatic ring on DAY, H-FAU and alkaline-exchanged FAU are significantly driven by the dispersion interactions [175]. However, over metal transition cations, the contribution of dispersion represents less than 40% of the total interaction energy, as the ΔE_{disp} value ranges between 35 kJ/mol and 77

kJ/mol. Tonigold et al. [176] have studied the adsorption of some aromatic compounds such as benzene, thiophene, and pyridine on the surface of copper and silver using dispersion-corrected DFT calculations. They found that adding dispersion effects leads to adsorption energies within the range of the experimentally measured values [165]. In parallel with these findings, Ehrlich et al. [177] show that the dispersion forces are important for the intermolecular and intramolecular interactions that occur upon adsorption of aromatic molecules. On D-LAS and EX-LAS, ΔE_{disp} exhibit values between 54 kJ/mol and 86 kJ/mol for D-LAS and between 40 kJ/mol and 86 kJ/mol for EX-LAS. Their contributions to the total interaction energy is less than 45%.

2. Adsorption of toluene

The energetic contributions of the long-range dispersion interactions represent the main part of the total interaction energy of toluene adsorbed in DAY, and in H-FAU ΔE_{disp} around 64 kJ/mol. Over alkali cations, the ΔE_{disp} value ranges between 54 kJ/mol and 77 kJ/mol, which represents more than 60% of the total interaction energy. This behavior is consistent with the one of the π -interaction mode of phenol. Over the transition metallic cations, the contribution of the dispersion energy generally represents less than 50% of the total interaction energy, corresponding to ΔE_{disp} values between 48 kJ/mol and 80 kJ/mol. On both D-LAS and EX-LAS, ΔE_{int} has a value between 43 kJ/mol and 80 kJ/mol, which means that the contribution of dispersion forces to the overall interaction is less than 40% in this case.

3. Adsorption of water

For the long-range dispersion interaction between water and the used faujasites, the ΔE_{disp} represent 90 % of ΔE_{int} in DAY, corresponding to an energetic value varying 9-19 kJ/mol for DAY. Besides, the adsorption of water over any kind of cation, namely H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cu^+ , and Ag^+ shows very low values of ΔE_{disp} inferior to 20 kJ/mol, which represent low relative contributions to the total interaction energies: less than 20%. Over both D-LAS and EX-LAS, the ΔE_{disp} is between 8.7 kJ/mol and 43.0 kJ/mol, corresponding to a contribution of dispersion to the total interaction energy between 4 % and 23 %. This explains the very small differences obtained with the four dispersion correction methods for each system except DAY and faujasite containing both D-LAS and EX-LAS (See Fig. 1).

Table S1. The contribution of the dispersive interactions to the adsorption energies ΔE_{disp} kJ/mol of phenol, toluene and water on DAY, M-exchanged faujasite (Si/Al=47), LAS (Si/Al=47), and EX-LAS (Si/Al=15). The contribution of the dispersive interactions to the adsorption energies. ΔE_{disp} (kJ/mol) are reported in brackets.

	$\Delta E_{\text{int}} (\Delta E_{\text{disp}})$ in kJ/mol			
	Phenol (OH)interaction	Phenol (π)interaction	Toluene	Water
	PBE+D2			
DAY	27.0 (29.3)	51.8 (58.1)	47.4 (59.7)	16.9 (13.8)
H-FAU	81.8 (42.5)	61.7 (60.7)	62.3 (64.7)	85.3 (20.4)
Li-FAU	88.8 (37.3)	104.7 (88.5)	111.1 (89.6)	81.0 (17.5)
Na-FAU	69.2 (36.9)	102.5 (73.7)	115.7 (80.1)	56.9 (8.6)
K-FAU	53.7 (22.9)	77.0 (43.3)	86.6 (52.1)	63.7 (12.7)
Cs-FAU	61.5 (43.8)	98.9 (71.6)	111.1 (85.0)	42.1 (10.9)
Cu-FAU	82.5 (35.3)	130.4 (39.5)	146.0 (65.0)	69.7 (6.7)
Ag-FAU	86.2 (33.1)	130.4 (50.4)	139.6 (58.2)	82.6 (16.9)
LAS-FAU	173.3 (45.5)	162.5 (69.5)	135.7 (72.0)	43.9 (21.8)
EX-LAS	203.8(45.6)	210.3(85.9)	185.6 (45.6)	190.1 (14.9)
	PBE+TS			
DAY	34.2 (36.8)	69.9 (74.3)	66.2 (74.3)	21.3 (19.0)
H-FAU	90.6 (51.6)	77.7 (73.0)	80.8 (80.7)	82.7 (18.6)
Li-FAU	98.0 (43.4)	108.4 (78.3)	116.6 (81.0)	72.6 (7.0)
Na-FAU	80.0 (42.2)	105.8 (57.6)	122.4 (83.1)	62.3 (14.6)
K-FAU	69.7 (38.1)	95.8 (57.6)	110.6 (71.1)	67.9 (16.8)
Cs-FAU	68.1 (43.5)	84.9 (58.1)	99.3 (73.6)	39.5 (7.7)
Cu-FAU	89.8 (35.1)	147.7 (80.8)	161.4 (86.8)	74.5 (11.0)
Ag-FAU	91.6 (36.8)	146.0 (74.3)	148.4 (74.0)	85.2 (16.9)
LAS-FAU	183.4 (57.3)	175.1 (80.8)	153.1 (86.8)	43.2 (23.4)
EX-LAS	209.9 (39.2)	219.6 (55.3)	189.3 (60.3)	191.1 (8.7)
	PBE+TS/HI			
DAY	29.4 (31.0)	55.0 (50.2)	54.5 (53.4)	13.1 (9.2)
H-FAU	78.8 (39.8)	58.0 (51.8)	63.4 (56.8)	74.6 (10.3)

Li-FAU	86.9 (34.5)	83.0 (51.5)	90.9 (56.8)	74.4 (10.1)
Na-FAU	74.7 (30.9)	96.7 (52.6)	109.5 (59.7)	62.0 (6.7)
K-FAU	60.4 (28.0)	81.0 (50.1)	93.3 (57.1)	58.3 (9.2)
Cs-FAU	57.7 (33.4)	68.3 (43.0)	77.9 (44.2)	38.2 (6.4)
Cu-FAU	84.4 (29.5)	138.3 (47.2)	147.2 (57.0)	67.5 (5.1)
Ag-FAU	90.4 (44.0)	131.8 (46.4)	140.1 (58.6)	78.3 (9.2)
LAS-FAU	169.2 (41.0)	151.7 (52.2)	131.0 (57.6)	33.6 (11.0)
EX-LAS	198.5 (39.6)	178.1 (55.7)	158.6 (60.8)	184.6 (8.7)

PBE+FI/MBD

DAY	27.7 (31.6)	49.5 (50.5)	45.1 (53.8)	20.2 (18.8)
H-FAU	78.6 (38.0)	57.1 (51.5)	56.4 (53.8)	81.0 (16.3)
Li-FAU	96.2 (46.0)	86.4 (60.3)	86.4 (60.1)	82.6 (20.1)
Na-FAU	72.9 (41.2)	88.4 (59.6)	94.4 (56.2)	60.6 (12.6)
K-FAU	58.1 (27.0)	84.0 (50.4)	89.6 (53.8)	61.4 (10.5)
Cs-FAU	49.8 (27.6)	63.2 (36.9)	71.3 (45.1)	35.9 (4.1)
Cu-FAU	72.6 (18.2)	126.3 (37.0)	135.3 (51.8)	61.5 (0.4)
Ag-FAU	75.5 (21.1)	118.1 (32.1)	127.1 (44.4)	73.5 (3.8)
LAS-FAU	171.3 (43.4)	154.6 (58.2)	128.3 (53.0)	41.7 (17.9)
EX-LAS	198.5 (23.9)	178.1 (40.0)	158.6 (43.0)	184.6 (8.7)

CHAPITRE 4 : Effet du rapport Si/Al sur l'adsorption
du phénol dans les faujasites protonées: une étude
théorique et expérimentale combinée

1. Résumé

Après avoir trouvé par calculs DFT (chapitre 3) que la présence de sites acides était nécessaire dans une faujasite pour assurer une adsorption sélective de phénol, la deuxième étape vise à évaluer deux critères importants pour un adsorbant, à savoir sa capacité d'adsorption et sa régénéralité. Pour cela, nous avons utilisé plusieurs méthodes théoriques (GCMC: Grand Canonique Monte Carlo et DFT) dans le cadre de cette thèse, combinées à des mesures (spectroscopie infrarouge, courbes de percée et expériences de désorption) effectuées au Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie (LCS) à Caen.

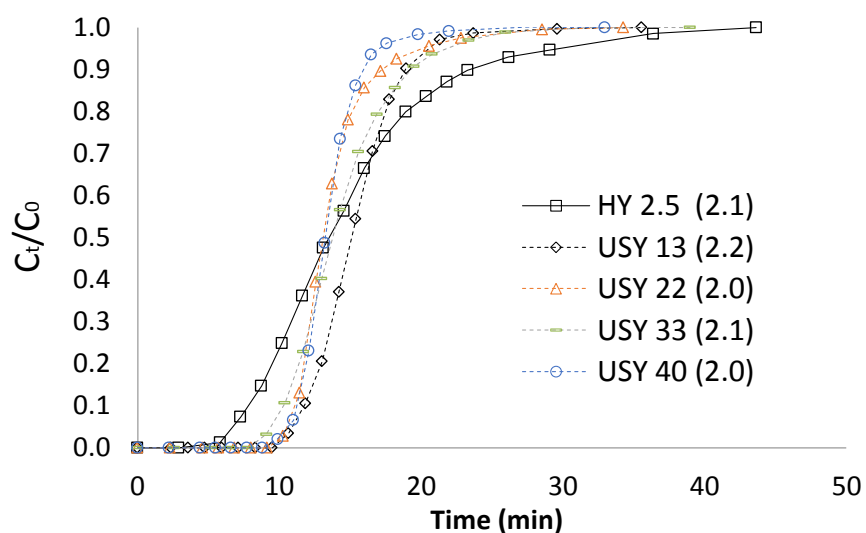


Fig. 17. Courbes de percée de l'adsorption du phénol sur les zéolites étudiées. Entre parenthèses : la quantité de phénol adsorbé à saturation en mmol.g^{-1} .

Il a été trouvé expérimentalement que le phénol était éliminé sélectivement de l'isooctane (pris comme solvant et molécule modèle pour représenter le biocarburant) dans les zéolites HY et USY avec une capacité d'adsorption maximale de $2,2 \text{ mmol.g}^{-1}$. Cette valeur correspond à 3-4 molécules de phénol par supercage. Sur les zéolites désaluminées, les courbes de percée (voir Fig. 17) et les calculs GCMC (voir Fig. 18) s'accordent pour montrer que l'équilibre d'adsorption est atteint plus rapidement pour la zéolite HY, en raison de la présence de larges pores au détriment de la microporosité ainsi que d'une plus faible densité de sites acides. Ainsi, l'augmentation du rapport Si/Al améliore la séparation du phénol de l'isooctane car elle facilite la diffusion du phénol dans la porosité.

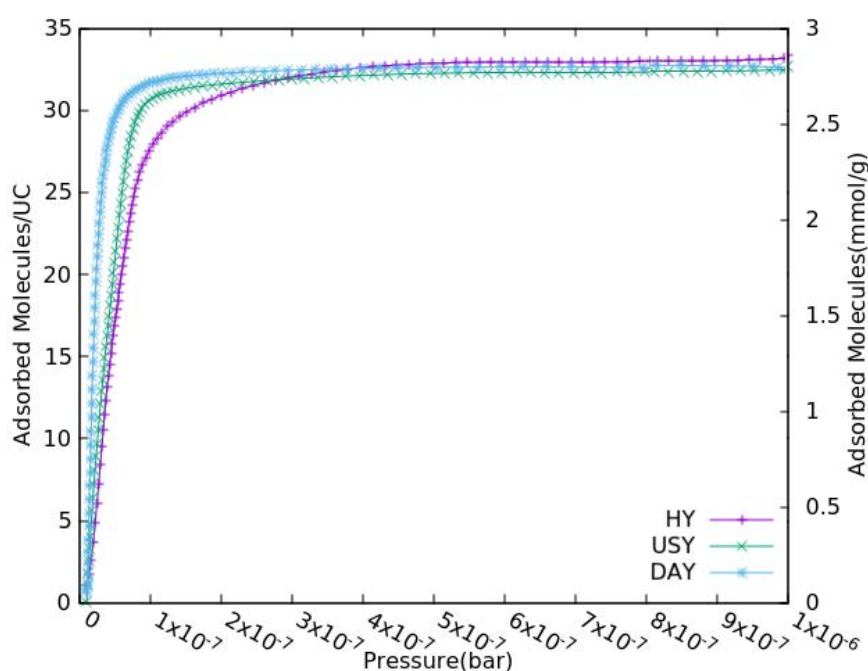


Fig. 18. Isothermes d'adsorption simulées par GCMC pour le phénol dans les zéolites HY (ligne pointillée violette), USY (ligne pointillée verte) et DAY (ligne pointillée bleue) à 300 K.

Du point de vue de la capacité de régénération, nous avons identifié la nature des sites responsables de la formation d'espèces phénoliques résiduelles (espèces non désorbées après un balayage à l'argon à 473K). Dans ce contexte, la quantité d'espèces phénoliques résiduelles a été comparée à la concentration de sites acides (Brønsted et Lewis) dans différents adsorbants. La figure 19 montre que la quantité de phénol résiduel augmente proportionnellement avec la concentration totale de sites acides. Par conséquent, le phénol fortement adsorbé peut se trouver sur les protons ainsi que sur les sites de Lewis des faujasites. Ceci nous amène à conclure que la présence de sites acides dans les zéolites limite la capacité de régénération de l'adsorbant. De plus, nous avons montré à l'aide de calculs DFT

qu'il existe de fortes interactions entre les molécules de phénol et ces sites acides ($E_{\text{ads}} = -85 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le site de Brønsted et $E_{\text{ads}} = -154 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le site de Lewis, voir le tableau 4). En résumé, la zéolite USY avec le rapport Si/Al le plus élevé a la meilleure capacité de régénération.

Tableau 4. Energie d'interaction (énergie de dispersion) calculée par deux méthodes DFT (PBE+D2 et PBE+FI/MBD) pour le phénol dans une faujasite : DAY (purement silicatée), USY (1 proton ou 1 site de Lewis par maille primitive, soit Si/Al = 47) et HY (sites protonés avec Si/Al = 2.5). Colonne de droite : enthalpies d'adsorption déterminées par GCMC.

Méthode de calcul	$\Delta E_{\text{int}} (\Delta E_{\text{dis}})$ en kJ.mol^{-1}		ΔH_{ads} en kJ. mol^{-1}
	PBE+D2	PBE+FI/MBD	GCMC
DAY	-51 (-46)	-49 (-39)	-79
USY/ Interaction avec un proton acide	-85 (-44)	-78 (-38)	-81
USY/ Interaction avec un site de Lewis	-154 (-63)	-153 (-29)	-
HY/ Interaction avec un site Brønsted	-94 (-52)	-84 (-40)	-83

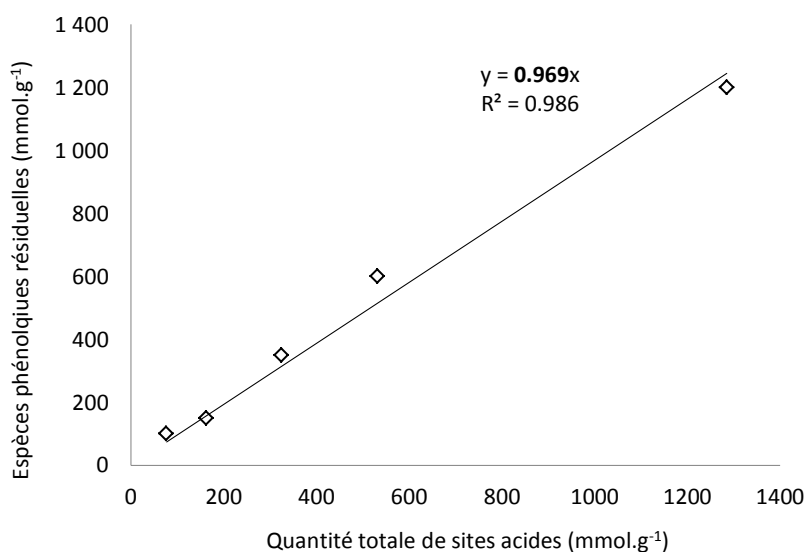


Fig. 19. Quantité de phénol résiduel en fonction des sites acides dans les zéolites USY.

D'un point de vue fondamental, cette étude fournit une compréhension fine des résultats obtenus grâce à une approche combinant des études d'adsorption via des calculs DFT et des simulations GCMC en confirmant et en comprenant certains phénomènes observés expérimentalement.

Les résultats détaillés de cette étude sont reportés ci-dessous et ont été publiés dans le journal « **The Journal of Physical Chemistry C (ACS Publications)** »[132].

Article: Selective Capture of Phenol from Biofuel using Protonated Faujasite Zeolites with different Si/Al ratios

**Ibrahim Khalil¹, Hicham Jabraoui², Guillaume Maurin³, Sébastien Lebègue², Michael Badawi^{2*},
Karine Thomas^{1*}, Françoise Maugé¹**

¹Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Université de Caen Normandie, CNRS, 6, bd du Maréchal Juin, 14050 Caen, France

² Laboratoire Physique et Chimie Théoriques (LPCT) UMR 7019 CNRS, Université de Lorraine, F-54000 Nancy, France

³ Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5253 CNRS UM ENSCM, Université Montpellier, Place E. Bataillon, 34095, Montpellier Cedex 05, France.

*Corresponding authors: karine.thomas@ensicaen.fr ; michael.badawi@univ-lorraine.fr

Nomenclature

<i>FT-IR</i>	<i>Fourier Transform - Infrared Spectroscopy</i>
<i>DFT</i>	<i>Density Functional Theory</i>
<i>IR</i>	<i>Infrared Spectroscopy</i>
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo
<i>USY</i>	<i>Ultra-Stable Y Zeolite</i>
<i>EFAL</i>	<i>Extra Framework Aluminum</i>
<i>VASP</i>	Vienna <i>Ab initio</i> Simulation Package
<i>MCT</i>	<i>Mercury Cadmium Telluride detector</i>
<i>VGO</i>	<i>Vacuum Gas Oil</i>
<i>FCC</i>	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
<i>HDO</i>	<i>Hydrodeoxygenation</i>
<i>VLE</i>	vapor-liquid equilibrium

ABSTRACT

The purification of biofuels becomes a challenging issue because of the harmfulness of remaining phenolic molecules for human health and engines. To this end, protonic Y zeolites with different Si/Al ratios were explored as effective adsorbent materials to remove phenol from isooctane solution by using a dual experimental/computational strategy. Phenol was selectively removed from isooctane over HY and USY zeolites with a maximal adsorption capacity of 2.2 mmol.g^{-1} , that corresponds to 3-4 phenol molecules per zeolitic supercage. The adsorption equilibrium was reached faster over dealuminated zeolites, due to the presence of large pores at the expense of microporosity as well as a low density of acidic sites. We further evidence that the presence of acid sites limits the regeneration capacity since phenol strongly adsorbed on both Brønsted and Lewis acid sites. USY zeolite with the highest Si/Al ratio presents the best regeneration capacity since it has the lower aluminum loading. A fundamental understanding of these performances was obtained by coupling characterization (Infrared Spectroscopy, breakthrough curves and desorption experiments) and modeling tools (Grand Canonical Monte Carlo and Density Functional Theory).

Keywords: Bio-fuel, phenol, adsorption, breakthrough curves, HY zeolites, USY zeolites, acidity, IR, simulations, DFT, Monte Carlo.

1. INTRODUCTION

Worldwide energy demand is expected to rise by roughly 55% from 2010 to 2040 [24], inducing a growth in the fossil fuel consumption known as the first responsible of the greenhouse gas emissions [2]. In such a context, there is a strong incentive to develop processes for environmentally friendly renewable fuel sources [178,179]. Hence, the use of liquid biofuels is a way to contribute to the reduction of greenhouse gas emissions [180,181]. Currently, a significant effort is deployed on processing second generation biofuel production i.e that is issued from non-edible biomass as lignocellulosic biomass, wood, agricultural waste, etc. [24,182]. Oils obtained from biomass pyrolysis present physicochemical and rheological properties similar to crude oils [183]. However, their high oxygen contents (20-55 wt.%) [12,119], limit their uses (instability, corrosiveness and low energetic power) [120]. To remove oxygen and to obtain bio-oils with characteristics compatible with fuels issued from crude oil feedstock, pyrolytic bio-oils can be mixed to vacuum gas oil (VGO) with different VGO/HDO ratios for being co-processed in a FCC unit [5,24,183]. Thanks to the hydrogen

transfer that occurs during the FCC process, a large fraction of oxygen is removed leading to an oxygen amount of the refined biofuels ranging from 0.5 wt.% to 7 wt.% [5]. The residual oxygen-containing compounds are mainly substituted-phenol type molecule [2,5]. It has been recently shown that, even in small concentration, these oxygenated impurities decrease the motor efficiency and produce toxic exhaust gas after bio-fuel combustion [24]. This critically urges for the elimination of phenol-type compounds to obtain ultra-pure bio-fuel. In this work, we propose to tackle this important issue by envisaging a physisorption-based separation process involving the use of a porous material as adsorbent.

Conversely to catalytic reactions, adsorption is a low-energy consuming process. Moreover, selective adsorption allows concentrating the undesired product that can be further valorized for other applications. The adsorbent must present high adsorption capacity as well as high selectivity [184]. In addition, regeneration under mild conditions is an important property of the adsorbent that will allow the adsorption process to be repeated on several cycles [48,123,124]. Most of the works on the selective capture of phenol have been reported on aqueous solutions and in particular from wastewater [48,121,123].

Khalid et al. studied the effect of Si/Al ratio of Y zeolites on the selective adsorption of phenol from wastewater [48]. They show that over the zeolites with high aluminum loading the amount of adsorbed phenol species decreased. This decrease in the adsorption capacity is related to the affinity of water for the aluminum atoms. Comparison of the performances of different zeolites showed that hydrophobic zeolites with high Si/Al ratio are recommended for a selective and reversible adsorption of phenol into aqueous phase [48]. For the same purpose, Roostaei et al. [185] have tested alumina and silica gel but their results showed no significant adsorption of phenol into water over these solids. In contrast, over a Y-type zeolite, the kinetics of adsorption was fast and reversible and the phenol diffusion increased for small particle sizes. At the end, both studies have shown that charcoal presents the highest adsorption capacity but due to its high price and its regeneration cost it cannot be used as an adsorbent at an industrial scale [48,185,186].

In contrast, only a very few studies have dealt with the elimination of phenol-derivatives from hydrocarbons. Two patents published in 1952 and 1971 studied phenol removal from hydrocarbons [130,131]. The first patent proposed a treatment of the phenol containing stocks with a strong alkali metal hydroxide solution. The second patent proposed to adsorb phenol over polyurethane foams followed by regeneration with acetone. These two

processes are far from the requirement of green chemistry and alternative adsorption solutions are still required. In this context, we propose to test the promises of a series of protonated Y zeolites for the elimination of phenol from a hydrocarbon mixture by adsorption. Their performances are assessed terms of adsorption capacities and regenerability of the materials. In particular, the influence of the Si/Al ratio (from 2.5 to 47) was studied through a combination of breakthrough curves experiments, characterization of materials and molecular simulation techniques.

The paper is organized as follows: in Section 2, the experimental and computational methods are presented. In Section 3, after a complete characterization of the zeolitic solids, the experimental results regarding the adsorption capacities of HY and various USY are discussed in light of our Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations. The regeneration and recycling abilities of the investigated zeolites are further assessed by desorption experiments and completed by the evaluation of the adsorption energies computed by Density Functional Theory (DFT) calculations. Finally, we will give our conclusions in the last section.

II. METHODS

1. Characterizations of the adsorbents

Y zeolite with Si/Al ratio of 2.5 was supplied by Union Carbide. Ultra stable Y (USY) zeolites with Si/Al ratios varying from 13 to 40 were supplied by Zeolyst International. The chemical composition of zeolites was checked by inductively coupled plasma (ICP) coupled with optical emission spectroscopy using a Varian ICP-OES 720-ES. Their textural properties were characterized by nitrogen adsorption isotherms at 77K using gas adsorption system ASAP 2020 (Micrometrics) for a relative pressure (P/P_0) between 0.05 and 1. Total and external surface areas were determined using the t-plot method.

X-ray powder diffraction (XRPD) patterns were obtained with a PANalytical X'Pert PRO diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418$ nm, 40 mA, 45 kV, the step size of 0.02° and a scan speed of 1° min^{-1}). By using X'Pert Highscore plus software we can determine the lattice parameter of the different zeolites. This parameter allows the estimation of the number of aluminum atoms per unit cell of the zeolite framework (N_{Al}) by applying the formula quoted in Table SI-1 [187]. The degree of crystallinity of the zeolite fraction can be

calculated by comparing the sum of the areas of the four most intense Bragg diffraction peaks at 2θ of 20.4° , 23.7° , 27.1° and 31.4° of the considered sample with the sum of the same peak areas of the HY2.5 zeolite that is considered as a fully crystalline zeolite [188].

^{29}Si MAS NMR and ^{27}Al MAS NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III 500 MHz (11.7 T) spectrometer. 4 mm rotor and a spinning speed of 12 kHz, for silicon, and 14 kHz for aluminum, were used. For ^{29}Si MAS NMR, spectra were measured at a Larmor frequency of 79.4 MHz, with a 30° pulse and a recycle delay of 20s. For ^{27}Al MAS NMR, measurements were carried out at 130.3 MHz, with a 10° selective pulse and a recycle delay of 1s. Tetramethylsilane (TMS) and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1M) were used as references for ^{29}Si and ^{27}Al , respectively. ^{27}Al -NMR was used to determine the ratio between framework aluminum atoms (Al(IV)) and extra-framework aluminum atoms (Al(VI) and Al(V)) while ^{29}Si -NMR served to determine the degree of crystallinity for USY13 and USY33 adsorbents. The crystallinity was calculated by comparing the sum of the areas of the signals specific of the Si atoms in close connection with 1, 2 or 3 Al atoms to the total area of the Si atom signals.

The acidic sites characterization was performed by pyridine adsorption followed by infrared (IR) spectroscopy. Each sample was pressed into a self-supported wafer (10-15mg, precisely weighted) with a surface of 2 cm^2 under a pressure of 10^7 Pa . Sample wafer was then activated by heating from 298 K to 623 K ($1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) followed by an isotherm at 623 K for 4 hours under secondary vacuum (10^{-4} Pa). The vapor of pyridine was introduced into the cell at RT with calibrated doses from 0.05 to $1.70\ \mu\text{mol}$. A final equilibrium pressure of 266 Pa was established in the IR cell. Desorption was carried under secondary vacuum from room temperature (RT) up to 423 K for 20 minutes at each temperature. The FTIR spectrometer was a Thermo Fischer 6700 equipped with an MCT detector. 64 scans were accumulated for each measurement with a resolution of 4 cm^{-1} . Spectra were analyzed by calculating the difference between spectrum after pyridine adsorption (or desorption) minus spectrum corresponding to the activated sample. All spectra were normalized to a disc constant mass ($5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ of dried catalyst).

2. Phenol adsorption experiments

Phenol adsorption experiments were performed under flow conditions. Phenol (Aldrich, 99.5% purity) was used as a model molecule for all the adsorption studies. The simplified liquid solution containing phenol was obtained by dissolving 7.0 g (1 wt. %) of phenol into 1000 mL of isooctane (Aldrich, 99 % purity). Isooctane is chosen as a model C8 hydrocarbon

chain widely present in gasoline. Another advantage of isooctane is its weak interaction with the zeolite, unlike aromatic compounds also present in the gasoline fraction, which allowed us to study the maximum adsorption capacities toward phenol and regeneration abilities of our solids, in absence of competitive adsorbates. The amount of phenol in the solution was chosen by taking into consideration the quantity of phenol present in biofuels after FCC treatment as well as the limit of solubility of phenol in isooctane (2.5 wt.%). Adsorption experiments were performed at room temperature and atmospheric pressure.

For all these experiments, adsorbents were activated by an *in-situ* pretreatment at 623K for 4 hours under argon flow to obtain the protonic form of the zeolites and to remove adsorbed water from the pores. Adsorption tests were performed in a glass column with a length of 300 mm and an internal diameter of 6 mm. 0.5 g of zeolites, with a granulometry between 200 and 400 μm , is packed which gives a bed volume from 2 to 3 cm^3 . The phenol in isooctane solution was fed into the column using a Gilson pump allowing a constant flow rate of 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. The solution was collected periodically and analyzed by a Shimadzu 2010 gas chromatograph with a CP-sil 5CB capillary column (30 m), using a flame ionization detector and nitrogen as a carrier gas. The results were obtained as a breakthrough curve and the amount of phenol adsorbed per gram of solid was calculated using the following equation (1):

$$q = \frac{C_0 \cdot D \cdot t_R}{m_{ads}} \quad (1)$$

where q is the amount of adsorbed phenol by gram of solid ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), C_0 is the initial phenol concentration ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), D is the flow rate of the charge containing phenol ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), m_{ads} is the mass of zeolite (g), and t_R is the retention time (min) when the ratio of C_t/C_0 is equal to 0.5.

The adsorbent capacity to perform several adsorption cycles was also tested. After one cycle, the adsorbent was *in situ* regenerated under mild conditions i.e. by an argon flow ($90 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) at 473 K for 4 hours. Successively, a second adsorption was performed under the same condition as the first cycle.

III. Computational methods

1. Force-field-based Grand Canonical Monte Carlo

Force-field-based GCMC simulations were performed to explore the single component adsorption behavior of the phenol into a series of faujasites at $T=300$ K using the CADSS simulation code [124]. The simulation box consisted of one faujasite unit cell considering crystal models for DAY, USY and HY described in Section 2.3.3. The interactions between phenol and the faujasites were described by a combination of a Lennard–Jones (LJ) potential van der Waals term and a Coulombic contribution. The LJ force field parameters for all zeolite atoms were taken from the TraPPE-Zeo force field parameterized by Bai *et al.* which has been proved to accurately predict both adsorption and diffusion of hydrocarbons and oxygenated molecules over a wide range of pressures and temperatures in zeolites [115].

The partial charges for each atom of the faujasites were those derived by Jousse *et al.* [114]. The phenol molecule was described by the TraPPE potential model [115,116,124], that was derived using the vapor-liquid equilibrium (VLE) data [189]. The whole set of potential parameters and charges is summarized in (Table SI-2). The cross-interaction LJ parameters to describe the phenol/faujasite interactions were obtained using the Lorentz-Berthelot mixing rules [190,191]. A cutoff radius of 12.0 \AA was applied to the LJ interactions, while the long-range electrostatic interactions were handled by the Ewald summation technique. For each state point, GCMC simulations consisted of $2 \cdot 10^7$ steps to ensure the equilibration, followed by $5 \cdot 10^7$ steps to sample the desired thermodynamic properties. For the simulations, a configurational-based GCMC scheme was considered with four types of trials: (i) displacement of a molecule (translation or rotation), (ii) a partial and full regrow of a molecule, (iii) creation of a new molecule and, (iv) deletion of a molecule. The adsorption enthalpies were calculated using the revised Widom’s test particle method [192]. NVT Monte Carlo simulations were run at different loadings to calculate the radial distribution functions (RDFs) between the phenol and the faujasites and to gain insight into the adsorption mechanism.

2. Density Functional Theory

DFT calculations have been performed using the Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [145,193–195]. These calculations employed the PBE functional and the PAW method developed by Blöchl as adapted by Kresse and Joubert [146–148], a plane-wave

cutoff energy of 450 eV and a Gaussian smearing of 0.1 eV. The Kohn–Sham equations were solved self-consistently until the inter-cycles energy difference takes a value smaller than 10^{-6} eV. The structural relaxations have been carried out until all forces were smaller than 0.02 eV/Å. The Brillouin zone sampling was restricted to the Γ -point. To take into account the van der Waals interactions which are not correctly treated by the PBE functional, we have selected two correction methods: (1) the semi-empirical scheme D2 reported by Grimme where the C_6 coefficients are tabulated [91] and (2) the more sophisticated FI/MBD correction which considers many-body interactions, [100,103] ionicity of the atom and C_6 coefficients which depend on the electronic density. These methods have been implemented in VASP and tested for different systems by Bučko et al. [100,150,196]. These methods have been demonstrated to describe accurately the adsorption of molecules into zeolites [59,65,144]. The phenol/faujasite interaction energy (ΔE_{int}) was calculated using the following equation:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{zeolite-phenol}} - E_{\text{zeolite}} - E_{\text{phenol}} \quad (2)$$

where $E_{\text{zeolite-phenol}}$: the energy of the zeolite with the phenol adsorbed inside; E_{zeolite} : the energy of the empty zeolite and E_{phenol} : the energy of the isolated phenol in the gas phase.

The contribution of the dispersion (ΔE_{disp}) to the interaction energy was estimated as follows:

$$\Delta E_{\text{disp}} = E_{\text{disp zeolite-phenol}} - E_{\text{disp zeolite}} - E_{\text{disp phenol}} \quad (3)$$

where $E_{\text{disp zeolite-phenol}}$: the dispersion energy of the phenol loaded into the zeolite; $E_{\text{disp zeolite}}$: the dispersion energy of the empty zeolite; $E_{\text{disp phenol}}$: the dispersion energy of the isolated phenol in the gas phase.

3. Structural models of faujasite

Three faujasites with different Si/Al ratios have been considered to model the different investigated samples:

- A pure siliceous faujasite named as DAY was used to simulate the siliceous supercages which are presents in USY with high Si/Al ratios [54,197].
- The USY model (Si/Al = 47) was built by substituting a Si atom by an Al atom and adding one H atom on one neighbor O atom in the 6MR window to investigate an isolated Brønsted acid site. A Lewis acid site (LAS) can be similarly modeled just by deleting the H atom from the USY model.

- The HY (Si/Al = 2.5) was represented by the model previously reported by Sastre *et al.* which was built by confrontate periodic DFT modeling with IR spectroscopy to mimic realistic HY zeolites [198].

These structures were considered in their primitive rhombohedral and conventional cubic cells (see Table SI-3). The primitive cell that contains two supercages and eight hexagonal windows connecting the sodalite with these supercages was used for DFT calculations. The conventional cell that contains 8 supercages was employed for the GCMC simulations.

These three models of primitive cells were preliminary fully optimized (position of atoms, cell shape and cell volume relaxed) at the PBE+D2 level of theory to use these structures by GCMC simulations, we have converted the optimized unit primitive cells to the corresponding conventional unit cells (see Table SI-2 and Fig. SI-1 for details).

IV. RESULTS AND DISCUSSION

1. Adsorbents characteristics

The structural and textural properties of the various adsorbents are presented in Tables SI-1 and SI-4. Table SI-4 shows that the total surface area of HY2.5 ($1063 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) is clearly larger than that of USY samples ($\sim 930 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), while the external surface area of the dealuminated zeolites (up to $112 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) is larger than that of the HY2.5 zeolite ($49 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Hence, the extent of dealumination tends to increase the external surface area. We observed that the total pore volume is higher for USY ($\sim 0.50 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) compared to HY zeolite ($0.39 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). By contrast, the micropore volume is slightly smaller for USY zeolite ($\sim 0.30 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) than for the parent one ($0.36 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). These results are consistent with the fact that the dealumination usually leads to a partial destruction of the crystalline microporous network and to the formation of new large pores in the zeolite crystal [199].

Table 1. Chemical formula of the different adsorbents

Adsorbents	Formula ^a	Si/Al ^b	nAl (mmol.g ⁻¹)		
		Framework	Total	Framework	EFAL
HY2.5	M _{54.8} (AlO ₂) _{54.8} (SiO ₂) _{137.2}	2.5	4.25	4.25	0
USY13	M _{12.5} (AlO ₂) _{12.5} (SiO ₂) _{179.5} ; 2.9(Al ₂ O ₃) 59(SiO ₂)	14	1.19	0.81	0.38
USY22	M _{7.1} (AlO ₂) _{7.1} (SiO ₂) _{184.9} ; 2.1(Al ₂ O ₃) 64(SiO ₂)	26	0.72	0.46	0.26
USY33	M _{5.5} (AlO ₂) _{5.5} (SiO ₂) _{186.5} ; 2.1(Al ₂ O ₃) 130(SiO ₂)	34	0.49	0.28	0.21
USY40	M _{3.7} (AlO ₂) _{3.7} (SiO ₂) _{188.3} ; 1.8(Al ₂ O ₃) 100(SiO ₂)	51	0.41	0.21	0.20

^a Atomic ratio determined by combining data from ICP, ²⁷Al-NMR, ²⁹Si-NMR and XRD analysis.

^b Based on the values of the chemical formula in the table.

XRPD, ²⁷Al NMR and ²⁹Si NMR data (see Fig. SI-2) allowed the estimation of the Si/Al ratio and the crystallinity of the zeolite (see Table SI-1). As shown in Table SI-5, the crystallinity values determined by the two approaches are very close. In the following calculations, Si/Al ratios issued from ²⁷Al NMR and crystallinity values issued from XRPD will be considered.

By combining the data issued from ICP, XRPD, ²⁷Al-NMR, and ²⁹Si-NMR, the complete formula of each adsorbent can be determined (SI section 4). The formula presented in Table 2 are expressed as M_x(AlO₂)_x(SiO₂)_y; z(Al₂O₃) t(SiO₂) where x and y correspond to the number of Al and Si atoms in the zeolite framework respectively, z and t correspond respectively to the number of extra-framework Al (EFAL) and Si atoms of the zeolite and finally M represents the counter cation. The counter cations of these samples are not only protons but they can be also Na⁺ (seen by the ICP analysis), NH₄⁺ (from ¹H-NMR, results obtained after the solids pretreatment) as well as Al³⁺ in the USY samples as demonstrated by

Malicki *et al.* The ratio between the different cation forms varies according to the sample [200].

The acidic properties of the adsorbents were characterized directly by the quantification of the zeolitic $\nu(\text{OH})$ bands at 3640 and 3545 cm^{-1} (Fig. SI-3 and Table 2) and indirectly by pyridine adsorption (Fig. SI-4) [201,202]. Indeed, in the IR spectra recorded after the pyridine adsorption, the band at 1545 cm^{-1} is characteristic for pyridinium ions PyH^+ , and that at 1455 cm^{-1} reveals to coordinated pyridine (LPy). The densities of Brønsted (BAS) and Lewis (LAS) acid sites can thus be deduced from their integrated intensities ($\text{PyH}^+ = 1.8 \mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}$; $\text{LPy} = 1.5 \mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}$) [203]. As shown in Table 2, all the samples present Brønsted acid sites (BAS) and Lewis acid sites (LAS) in very different amounts and ratios.

Over HY2.5 zeolite, the amount of OH located in the supercages is consistent with the PyH^+ species. This is related to the steric hindrance of pyridine, since pyridinium ions are formed from the interactions with the OH groups present in the supercages and not the ones in the sodalite cages. By contrast and as already observed on dealuminated zeolites, pyridine is able to form pyridinium ions with the OH groups of the supercage, the OH groups of the sodalite cages (due to the mobility related to their strongly acidic character) as well as the OH groups of the extraframework amorphous silica alumina phase (ASA) [201,204].

Table 2. Brønsted and Lewis acidic sites concentration as determined by pyridine adsorption. Amount of Brønsted acid site versus the amount of OH groups in the zeolitic framework.

Adsorbents	Amount of OH supercage* ($\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$)	Amount of OH sodalite* ($\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$)	Acid sites ($\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$)		
			BAS	LAS	Total
HY2.5	1160	2040	1263	22	1285
USY13	51	68	321	211	532
USY22	45	58	136	189	325
USY33	30	22	101	62	163
USY40	22	25	60	17	77

*molar absorption coefficients: $\epsilon(\nu_{\text{OH supercage}}) = 7.5 \mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}$; $\epsilon(\nu_{\text{OH sodalite cage}}) = 5.6 \mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}$ [258]

3. Phenol adsorption capacities

3.1. Breakthrough curves

We have first noticed that isooctane is not retained by any zeolite considered in this work. The breakthrough curves obtained for the adsorption of phenol in isooctane (7g.L^{-1}) over the different adsorbents are shown in Fig. 1. Overall the adsorbents, the retention time is similar varying from 13 to 15 min. The maximum amount of phenol adsorbed per gram of adsorbent at this retention time was calculated according to equation (1). For all the studied zeolites, the maximum adsorption capacity varies between 2.0 and 2.2 mmol.g^{-1} (see Fig. 1). Consequently it appears that the Si/Al ratio is not the factor that determines the maximum adsorption capacity of phenol in a hydrocarbon mixture. Our results contrast with what is observed for phenol adsorption from aqueous solution, where a high Si/Al ratio was recommended to limit the water adsorption and increase the amount of adsorbed phenol species [48]. We should mention that, in this work, the maximum adsorption capacity over HFAU (2.2 mmol.g^{-1}) is higher than that obtained in previous work dealing with the phenol adsorption from wastewater ($\sim 0.5\text{ mmol.g}^{-1}$) [48]. This difference is related to the higher initial concentration of phenol in the solution (7 g.L^{-1} in our study for 0.8 g.L^{-1} in the previous work) and also to the different type of the used solvent, since that with isooctane we are less bothered by the competitive adsorption.

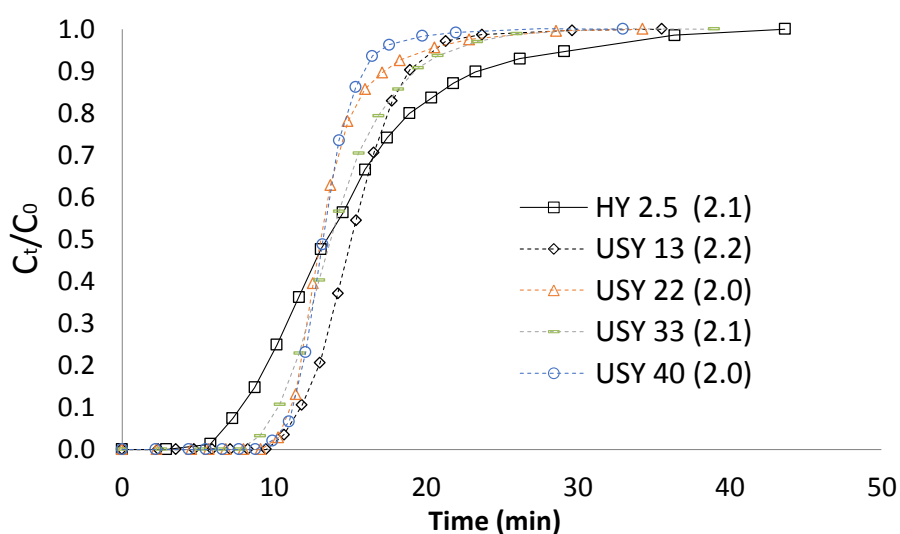


Fig. 1. Breakthrough curves of phenol adsorption over the studied zeolites In parenthesis: the amount of adsorbed phenol at retention time in mmol.g^{-1}

The maximum adsorption capacity is not the only key factor to select the most efficient adsorbent. Since we are looking to obtain ultra pure biofuel, we have to avoid any release of phenol during the adsorption process. In this respect the most efficient adsorbent will be the one which present the latest breakthrough time. It can be seen in the Fig. 1 that the slope of the breakthrough curve for HY2.5 (solid line) is very smooth compared to the ones obtained for the USY series (dashed lines). Indeed, on HY2.5, the breakthrough is detected after 6 min of adsorption but the solid is saturated by phenol 45 min later. For all the dealuminated zeolites, the breakthrough occurs after almost 10 min, and the adsorbents reach a total saturation in 8 to 10 min later. Hence after the breakthrough, the USY-type adsorbents are quickly saturated by phenol. On these dealuminated zeolites, the creation of large pores at the expense of microporosity as well as the low density of acidic sites facilitates the phenol diffusion. In contrast, for the HY2.5 zeolite, the large amount of acidic sites available as well as its microporous-type of porosity makes the phenol diffusion slower than for USY zeolites. As a conclusion, USY40 appears as the best candidate to efficiently remove phenol from an isooctane solution.

3.2. Determination of the amount of phenol molecules per zeolitic supercage

In this section we will consider the effects of textural and structural properties of the various adsorbents on their phenol adsorption capacity.

As for textural properties, adsorption capacities of the studied samples cannot be related to the surface area. Indeed, HY and USY possess similar phenol adsorption capacities whereas their surface areas are very different (see Table SI-4). The studied adsorbents present similar total pore volume but with different distributions of the pores sizes. The size of the phenol molecule (kinetic diameter = 0.56 nm) allows its easy entrance in the supercage of the HY2.5 network (supercage aperture = 0.74 nm ; supercage internal diameter = 1.30 nm) but not in the sodalite cage (aperture = 0.25 nm) [40,205,206]. Moreover for USY samples, the dealumination creates large pores in the amorphous zone (greater or equal to the size of a supercage) in which phenol molecules can be obviously adsorbed.

We further wanted to determine how much phenol molecules can be adsorbed into one faujasite supercage. The amount of phenol species adsorbed into the micropores of the zeolite crystalline form (N_{ph}) can be assessed considering the ratio between the micropore volume and the total pore volume (Table 3). Moreover, considering the crystallinity of the USY

zeolite and since a fully crystalline faujasite possesses 4.2×10^{20} cages per gram [207], it is possible to calculate, for each adsorbent, its number of supercages per gram (N_{sc}). Dividing the number of phenol molecules into the micropores per the number of present supercages in each gram of solid, the number of phenol molecules per supercage for the different adsorbents can be obtained.

Table 3 shows that the number of phenol molecules per supercage of the faujasite is almost constant and close to 3 whatever the zeolite considered. Indeed, the number of phenol molecules per supercage varies between 2.4 and 3.0 for the various studied zeolites.

Table 3. Phenol molecules adsorbed in the adsorbent and into the zeolite framework. Number of phenol molecule per supercage of the zeolite (N_{ph} / N_{sc})

Adsorbents	Adsorbed phenol (mmol.g ⁻¹)	% of micropores ^a	N_{ph} in micropores per g of solid $N_{ph}^b (*10^{20})$	N_{sc} in the crystalline form per g of solid $N_{sc}^c (*10^{20})$	N_{ph} / N_{sc}
HY2.5	2.1	92	11.7	4.2	2.8
USY13	2.2	69	9.1	3.2	2.9
USY22	2.0	61	7.3	3.1	2.4
USY33	2.1	60	7.5	2.5	3.0
USY40	2.0	60	7.2	2.7	2.7

^a (micropore volume) / (total pore volume)

^b $N_{ph} = (\text{adsorbed phenol molecules}) \times (\% \text{ of micropores})$

^c $N_{sc} = (4.2 * 10^{20} \text{ supercages}) \times (\text{crystallinity})$

4. GCMC simulations

The simulated adsorption isotherms for the three faujasites are reported in Fig. 2. It is shown that at saturation pressure, all the zeolites have the same phenol uptake of 32 molecules per conventional unit cell, i.e. 4 molecules per supercage. This value is slightly higher than that obtained

in the experimental study. We can provide two comments to explain this difference: first, our theoretical adsorption capacity corresponds to a system saturated by phenol whereas the experimental phenol concentration in the liquid feed during the breakthrough curve experiments is below the saturation limit. The difference can be also related to the limitation of the phenol diffusion in zeolites pores due to the presence of defects or external surfaces which are not taken into account in our models.

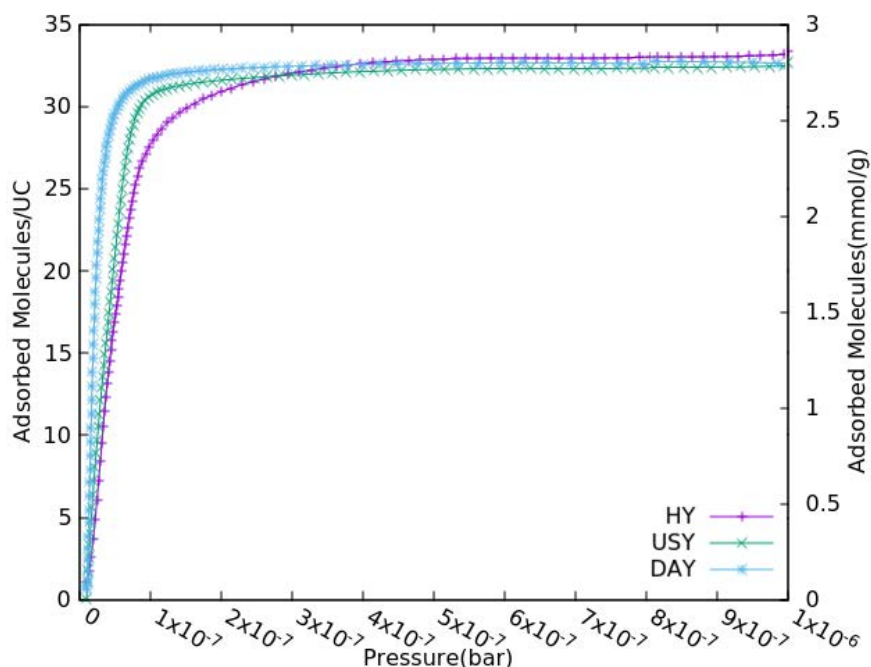


Fig.2. GCMC simulated adsorption isotherms for phenol in HY (purple dotted line), USY (green dotted line) and DAY (blue dotted line) at 300 K

Fig. 2 shows that at low pressure, the adsorption isotherms show distinct slopes for the three faujasites. This trend reflects a different affinity for the phenol and the role of the protonated sites at the initial stage of adsorption. This result is consistent with the experimental observation reported by the breakthrough curves of Fig. 1.

Fig. 3 reports the simulated adsorption enthalpy profile as a function of the amount of adsorbed phenol. At low loading, the adsorption enthalpies of phenol in DAY, USY, and HY are around -79, -81, and -83 kJ/mol respectively. So, the adsorption enthalpy increases with the amount of Brønsted acid sites present in the material, meaning that the presence of the bridging hydroxyl group Al-OH-Si enhances the strength of interactions between the zeolite and the phenol. Furthermore, we observed that the adsorption enthalpy increases with the phenol loading due to the increase of the phenol/phenol interactions.

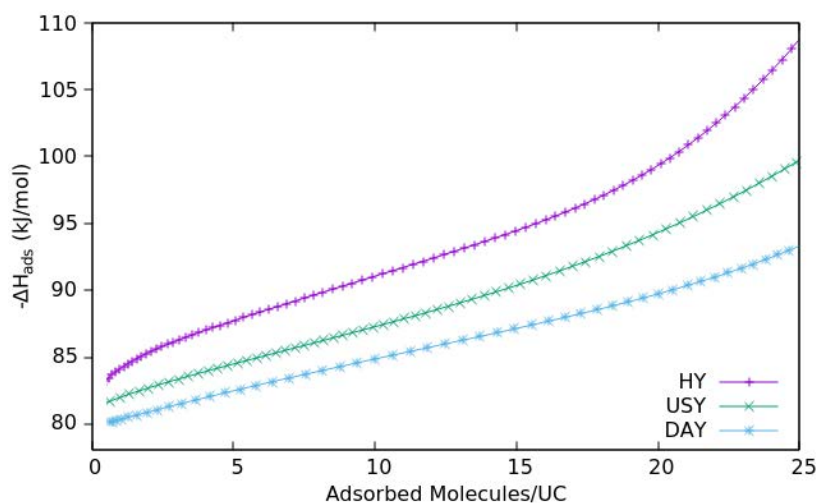


Fig. 3. Adsorption enthalpy of phenol adsorbed into HY (purple dotted line), USY (green dotted lines) and DAY (blue dotted line) versus adsorbed molecules.

As a further step, the preferential adsorption sites of phenol were explored. We first observed that, at the initial stage of adsorption, the interactions between phenol and DAY occur between the hydrogen atoms of the hydroxyl function of phenol and the oxygen atoms of DAY with a characteristic distance of about 2.5 Å as shown in the corresponding radial distribution functions and snapshot on the right-hand side (Fig. 4a). In the case of the protonated faujasites USY and HY, the most probable interactions take place between the oxygen atom of the hydroxyl function of the phenol and the hydrogen atom of the bridging hydroxyl group Al-OH-Si of the protonated faujasites, with a characteristic distance of about 2.5 Å (Fig. 4b and c). This emphasizes the predominant role of the $O_{\text{phenol}}-H_{\text{zeolite}}$ interactions in the adsorption of phenol in USY and HY zeolites. These predominant interactions are illustrated by the snapshots reported in Fig. 4(a-c).

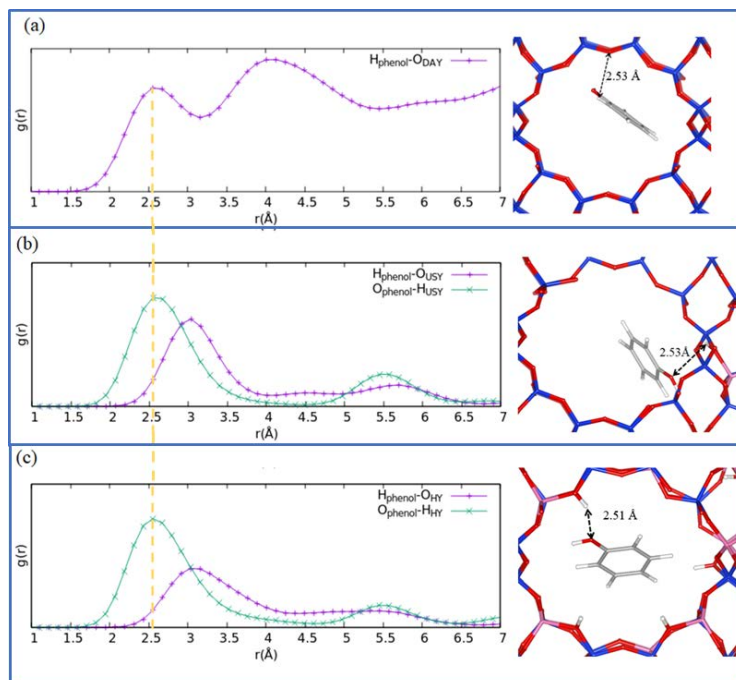


Fig. 4. GCMC simulation of the phenol location at low phenol loading in (a) DAY, (b) USY, (c) HY. Purple curves represent $O_{\text{Network}}-H_{\text{phenol}}$ correlations. Green curves represent $H_{\text{Network}}-O_{\text{phenol}}$. Right-hand side: Snapshot of the phenol adsorbed in the faujasite supercage, pink knots = Al, blue knots = Si, red knots = O, gray knots = C, whiteheads = H atoms

We further evidenced at high coverage a OH- π type interaction. This is consistent with the previous work reported by Jentys et al. who revealed that the adsorption of the aromatic molecule on the MCM-22 zeolite involved the interactions between the electrons π of the aromatic molecule and the silanol terminal group Si-OH [208]. The computed preferential distribution of phenol molecules at saturation is presented in Fig. 5. We evidenced that the phenol molecules are randomly distributed in the 12MR channels of all faujasites. In the case of DAY, the phenol molecules are found to form agglomerates of four molecules per supercage (Fig. 5a). We can notice that the shape of these phenol clusters is the same from one supercage to another throughout the DAY.

In the USY, the phenol molecules are also homogeneously agglomerated in the differently modeled supercages. A slight difference in the geometry is shown when comparing with DAY cages, which is due to the phenol interaction with the Brønsted acid site of the USY supercage (Fig. 5b). These guest molecules mostly interact together via hydrogen bonds between the hydroxyl groups of two consecutive molecules with short characteristic distances $H(\text{OH})-O(\text{OH}) \sim 2\text{\AA}$ (see Fig. SI-5). This is even more pronounced for DAY and USY as shown by a higher intensity of the corresponding peak present in the RDFs.

In the HY, the phenol agglomerations are not perfectly spherical as observed in both DAY and USY, due to the presence of a high number of π -stacked phenols (see the 3 upper stacked-molecules in Fig. 5c).

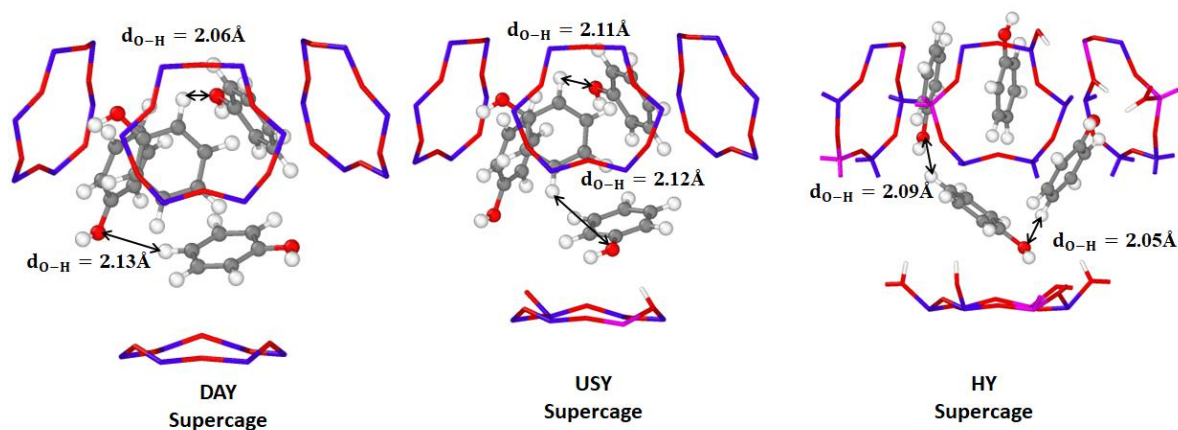


Fig. 5. Simulation of the preferential arrangements of phenol confinements inside a supercage of (a) DAY, (b) USY and (c) HY. Red knots = O atoms; gray knots = C atoms, white knots = H atoms.

5. Regeneration of the adsorbents

5.1. *Residual phenol species*

As mentioned in the introduction, when using an adsorption process for the purification of a mixture, an important parameter that will determine the choice of the adsorbents is the regeneration and recycling properties [48,123]. In the present study, after one cycle of phenol adsorption, the ability of the various zeolites to be regenerated under mild conditions was tested through the determination of adsorption capacities in a second cycle. To remove the adsorbed phenol molecules, a thermal treatment under Argon flow ($90 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) at 473 K for 4 hours was applied. Note that phenol crystallized at the outlet of the experimental device due to the condensation of phenol species in the line. The analysis of these crystals by IR-ATR confirmed the condensation of phenol without any chemical transformation. The performances after two adsorption-desorption cycles and the regeneration ability of each solid is shown in Table 4.

Table 4. Capacity of the zeolites for phenol adsorption and regeneration over two cycles.

Adsorbents	Adsorbed phenol (mmol.g ⁻¹)		Residual phenol (μmol.g ⁻¹)	Regeneration capacity (%)
	Cycle 1	Cycle 2		
HY2.5	2.1	0.9	1200	43%
USY13	2.2	1.6	600	73%
USY22	2.0	1.6	350	83%
USY33	2.1	1.9	150	93%
USY40	2.0	1.9	100	95%

Analysis of these results showed that the amount of adsorbed phenol in cycle 2 increases with the Si/Al ratio of the zeolite (Table 4). Hence, dealumination clearly improves the regeneration capacity of the zeolitic adsorbent. Indeed it reaches 43% on HY2.5 whereas it increases up to 95% on USY33 and USY40. Moreover, five adsorption-desorption cycles were performed on HY2.5 and USY40 (not shown). These two samples were selected for being tested on several cycles since they are the adsorbents that present the most different behavior toward regeneration among the series of studied adsorbents. The results showed that phenol adsorption capacity is preserved from the second adsorption cycle indicating that the regeneration ability is not affected by the number of runs.

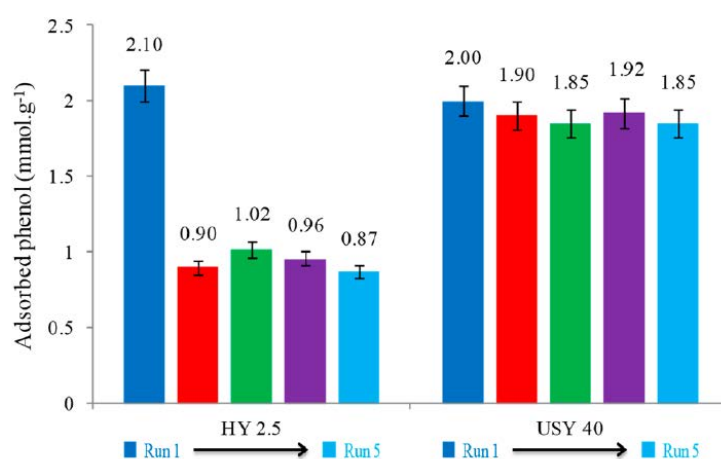


Fig. 6. Consecutive phenol adsorption over 5 runs for HY 2.5 and USY 40 zeolites.

5.2. Residual phenol species as a function of the acidic properties

To identify the nature of the sites responsible of the residual phenol species formation (species non-desorbed after Argon flush at 473K), a parallel between the amount of these residual phenols species and the acidic properties of the adsorbents has been made. The amount of residual phenol species were compared to the different acid sites concentration of the adsorbent. Fig. SI-6 reports the residual species amount versus the concentration of LAS or BAS, while Fig. 7 presents a comparison with the total amount of acid sites. The best fitting was obtained when the presence of both BAS and LAS was considered ($R^2 = 0.986$). Hence, strongly adsorbed phenol species can be formed on the zeolitic proton as well as on the extraframework LAS sites of the adsorbent. From these results, one can conclude that decreasing the acidic properties of the adsorbent is an efficient way to improve the regeneration capacity. Fig. 7 points out that, for HY2.5 zeolite that presents mainly BAS, almost 1200 μmol of residual phenol molecules remain in high interaction with 1285 μmol of total acid sites, moreover the slop of the curve gives a value near to 1 which confirms that over one acid site only one residual phenol molecule can be strongly adsorbed.

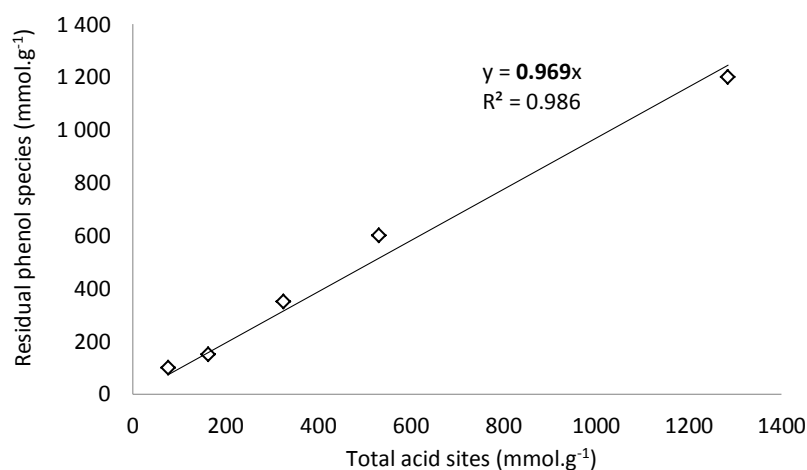


Fig. 7. Amount of residual phenol as a function of acid sites in USY zeolites

5.3. Interaction energies of phenol over DAY, USY and HY

Using periodic DFT calculations, the interaction energies of isolated phenol molecule on the different models representative of the different zeolites were computed (Fig. 8). The supercages can contain BAS, LAS or can be purely siliceous; the probability of the presence of these 3 supercage types mainly depends on the Si/Al ratio. The interaction energy of phenol with the different supercage types was calculated using two dispersive-corrective

methods, D2 and FI/MBD (Table 5), which led to similar results. In the DAY supercage, phenol accommodates in a parallel plane to the 6MR window with interaction energy of $-51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Fig. 8 and Table 5). The adsorption of phenol in the protonated faujasites may involve a donor-electron acceptor complex without ignoring the presence of dispersion forces between the π -electrons of the phenol and the proton of the bridging hydroxyl group Al-OH-Si. In presence of an isolated Brønsted acid site in the supercage (USY model with Si/Al=47), the interaction energy of phenol increases to $-85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On HY zeolites (Si/Al = 2.5) the interaction energy of the phenol with one zeolitic proton reaches $-94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Note that this sample does not present any Lewis acid sites. Compared to an isolated Brønsted site ($-85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), phenol adsorbed in HY zeolite presents a slightly higher interaction energy by around $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

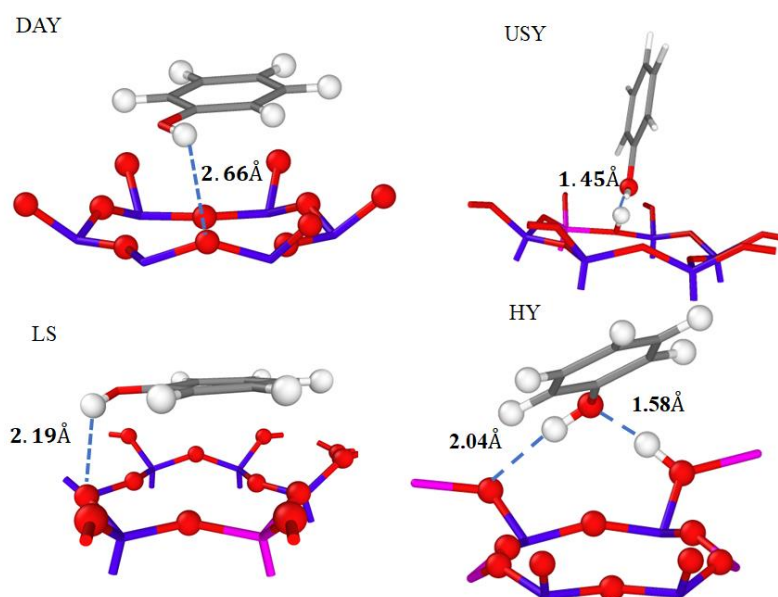


Fig. 8. Configuration of one isolated phenol molecule adsorbed into DAY, USY, LS and HY supercages computed by DFT calculation at 0 K.

These DFT interaction energies are consistent with those simulated by GCMC simulations (see Table 5 and section 4) since the three methods (GCMC, PBE+D2, PBE+MBD/FI) gives similar values (within a 10 kJ/mol range) for USY and HY. This observation suggests that both microscopic models used to represent the zeolites and the phenol, as well as the cross interatomic LJ contributions, are accurate enough to account well the adsorption process. Over a Lewis acid site, the interaction energy is much higher and goes up to $-154 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. We have noticed that the phenol molecule prefers the O-interaction over a Brønsted acid site and the π -interaction over a Lewis acid site. We also observed that phenol

interacts with one Brønsted site in our USY and HY models, which is consistent with the slope of the curve presented in Fig. .

Table 5. Interaction energy (dispersion energy) calculated by two different DFT methods (PBE+D2 and PBE+FI/MBD) for phenol into faujasites: DAY (pure siliceous), USY (1 acidic proton every two supercages and 1 LAS every two supercages) and HY (only acidic proton). Comparison with the adsorption enthalpy determined by GCMC simulations.

Theoretical method	$\Delta E_{\text{int}} (\Delta E_{\text{dis}})$ in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		ΔH_{ads} in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	PBE+D2	PBE+FI/MBD	GCMC
DAY	-51 (-46)	-49 (-39)	-79
USY/Interaction with one acidic proton	-85 (-44)	-78 (-38)	-81
USY/ Interaction with one LAS	-154 (-63)	-153 (-29)	-
HY/ Interaction with one acidic proton	-94 (-52)	-84 (-40)	-83

5.4. Effect of the Si/Al ratio on the regeneration capacity

The bulky pyridine molecules ($d_{\text{molecular}} = 0.56 \text{ nm}$) are assumed to not access the sodalite cage and D6R channels of HY2.5 zeolites. Indeed the quantified OH groups are related to the presence of an aluminum atom in the supercage. Knowing the number of OH groups and the number of supercages per gram of solid, we can evaluate the number of OH groups present per unit cell (8 supercages). From that, we can estimate a percentage of DAY supercages per unit cell for the different zeolites as indicated in Table 6. HY2.5 zeolite has almost 13 OH groups per unit cell where the probability to have a supercage without any proton is very low. For USY zeolites the number of quantified OH groups per unit cell varies between 0.4 and 0.8; which gives a percentage of 90% to 95% of pure siliceous supercages (DAY) in these zeolites. We have already mentioned that the adsorption energies of phenol over a Brønsted acid site for HY and USY zeolites presents similar values (-85 and -94 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Moreover, the amount of residual phenol species directly correlates with the amount of quantified acid sites. From that, we can conclude that a high regeneration capacity can be obtained by increasing the amount of pure siliceous cages (DAY cages) in the zeolite. Table 6 show that for a high concentration of DAY cages in the USY zeolites (90 to 95%) the regeneration capacity increases to 73% and 95% in comparison to the HY zeolites (43%).

Table 6. Percentage of DAY supercages per unit cell of Y and USY zeolites.

Adsorbents	Regeneration capacity (%)	Supercage OH groups per unit cell	DAY supercage (%)
HY2.5	43%	13.3	0%
USY13	73%	0.8	90%
USY22	83%	0.7	91%
USY33	93%	0.6	93%
USY40	95%	0.4	95%

V. CONCLUSION

The separation of phenol from isooctane by protonic Y zeolites adsorbent with different Si/Al ratios was experimentally and theoretically explored. The phenol adsorption capacity of the different zeolites was demonstrated to be very similar, around 2.2 mmol.g^{-1} . Experimental and GCMC approaches showed that this amount corresponds to 3 – 4 phenol molecules adsorbed per supercage. This emphasizes that the Si/Al ratio and the strength of the acid sites do not affect the solid adsorption capacity but rather their diffusion rate. A parallel between experiments and GCMC simulations confirmed that increasing the Si/Al ratio improves the separation of phenol from isooctane as it facilitates the diffusion of phenol inside the porosity.

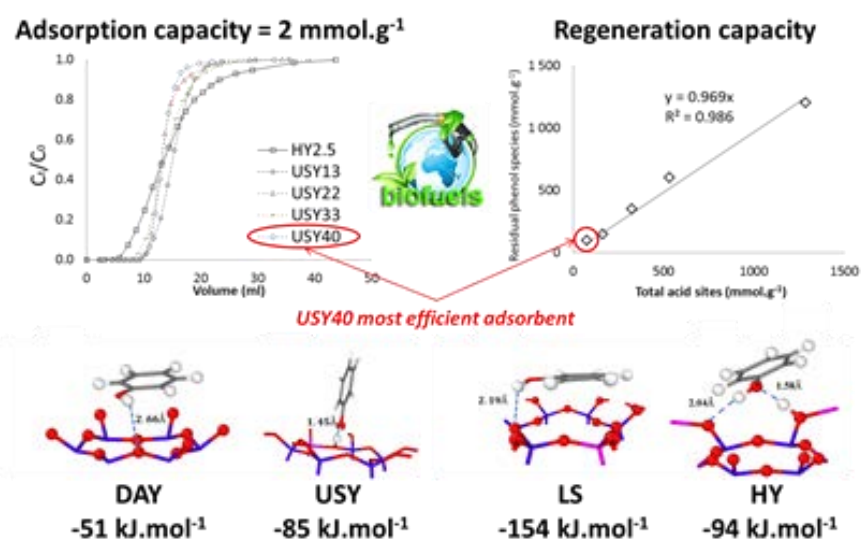
The solid regeneration under Argon flow at 473K showed that residual phenol molecules remain in interaction with Brønsted and Lewis acid sites. DFT enables us to evaluate the interaction energy of phenol molecules within zeolites. On purely siliceous faujasite, phenol is physically adsorbed (-51 kJ.mol^{-1}). In presence of acid sites in the faujasite structure, interaction energies become stronger (around -90 kJ.mol^{-1}) which is high enough to create strongly adsorbed phenol species. Over a Lewis acid site, phenol is strongly adsorbed and the interaction energy is equal to -154 kJ.mol^{-1} . Note that on USY zeolite with the highest Si/Al ratio the amount of Lewis acid sites is very low. At a high Si/Al ratio, the amount of purely siliceous cages increases, and thus the fraction of physically adsorbed phenol species. Consequently, experiments and theoretical calculations explain why USY zeolite with the highest Si/Al ratio (USY 40) presents the highest regeneration ability. We have shown throughout this work that the use of USY zeolite is very attractive for phenol selective

adsorption from isooctane. In a near future we plan to deal with more complex hydrocarbons mixture containing aromatic compounds (40 wt.% of a model biofuel) such as toluene that can competes the phenol adsorption.

VI. ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support of the French Agence Nationale de la Recherche (ANR), through the program Investissements d'Avenir (ANR-10-LABX-09-01), LabEX EMC3. We also acknowledge the PMMS (Pôle Messin de Modélisation et de Simulation) and GENCI-CCRT (Grant No. x2017-085106 and x2018-085106) for providing us computer time.

TOC



Supplementary Information: Selective Capture of Phenol from Biofuel using Protonated Faujasite Zeolites with different Si/Al ratios

I. *Structural characteristics of the adsorbents*

Table SI-2. XRD analysis of the adsorbents.

Adsorbents	Unit cell parameter (Å)	N _{Al} per unit cell ^a	Si/Al Framework ^b	Crystallinity ^c (%)
HY2.5	24.300	nd	Nd	100
USY13	24.295	12.0	15	75
USY22	24.288	9.2	20	74
USY33	24.253	6.0	31	59
USY40	24.227	4.1	45	65

^a N_{Al} = 115.2 * (a - 24.191) [229].

^b Si/Al = (192 / N_{Al}) - 1.

II. Structural parameters for computation

Table SI-2. Characteristics of unit cells considered in the present work regarding the Si/Al ratio, the chemical compositions, and the crystallographic parameters

Name Code	Si/ Al	Chemical Composition		crystalline parameters		Symmetry Space group	
		Primitive	Conventional	Primitive	Conventional	Primitive	Conventional
DAY	∞	Si ₄₈ O ₉₆	Si ₁₉₂ O ₃₃₈	a=b=c=	a=b=c=	Rhombohe	Cubic
				17.343 Å	24.527 Å	dral	Fd3m
				$\alpha=\beta=\gamma=60^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P1	
USY	47	Si ₄₇ Al ₁ O ₉₆ H	Si ₁₈₈ Al ₄ O ₃₃₈ H	a=b=c=	a=b=c=	Rhombohe	Cubic
		1	4	17.430 Å	24.527 Å	dral	Fd3m
				$\alpha=\beta=\gamma=60^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P1	
HY	2.4	Si ₃₄ Al ₁₄ O ₉₆	Si ₁₃₆ Al ₅₆ O ₃₃₈	a=b=c=	a=b=c=	Rhombohe	Cubic
		H ₁₄	H ₅₆	17.574 Å	24.8536 Å	dral	Fd3m
				$\alpha=\beta=\gamma=60^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P1	

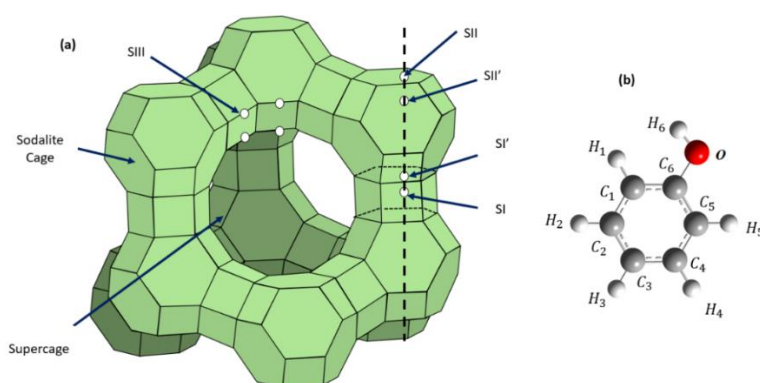
Table SI-3. Effective charges of the studied faujasites and phenol molecule for GCMC simulations

Pseudo-atom	ϵ (K)	σ (Å)	q (e)
C1	30.7	3.6	0.265
C2	30.7	3.6	-0.113
C3	30.7	3.6	-0.065
C4	30.7	3.6	-0.105
C5	30.7	3.6	-0.072
C6	30.7	3.6	-0.113
O	118.0	3.04	-0.700
Ho	12.0	0.5	0.435
H1	25.5	2.36	0.091
H2	25.5	2.36	0.097
H3	25.5	2.36	0.092
H4	25.5	2.36	0.096
H4	25.5	2.36	0.092
Si	22.0	2.3	1.500 ^a /1.600 ^b
Al	22.0	2.3	1.200 ^b
Oz	53.0	3.3	-0.750 ^a /-0.800 ^b
Oa	53.0	3.3	(-0.900/-0.700) ^b
Ob	53.0	3.3	(-0.300/-0.900) ^b
H _z	0.00	0.00	0.200

^a Effective charges for DAY from Bai et al. [115]

^b Effective charges for HY and USY from Jousse et al. [114]

Note: Definition of different O atoms in DAY, USY, and HY, between two Si atoms (Oz), between a Si and an Al atom (Oa), and in a hydroxyl group (Ob).

**Fig. SI-1.** (a) Y zeolite unit cell with cationic sites, (b) Phenol atomic labels with respect to TraPPE model.

2. Textural and structural features of the adsorbents

Table SI-3. Chemical and textural properties of the adsorbents

Adsorbents	Si/Al ^a	Surface area ^b (m ² .g ⁻¹)	External surface area (m ² .g ⁻¹) ^c	Pore volume (cm ³ .g ⁻¹) ^c	
	At. ratio			Total	Micro
HY2.5	2.5	1063	49	0.39	0.36
USY13	13	927	66	0.48	0.33
USY22	22	932	97	0.51	0.31
USY33	33	928	92	0.47	0.28
USY40	40	937	112	0.52	0.31

^a ICP ; ^b Nitrogen sorption; ^c Determined using t-plot

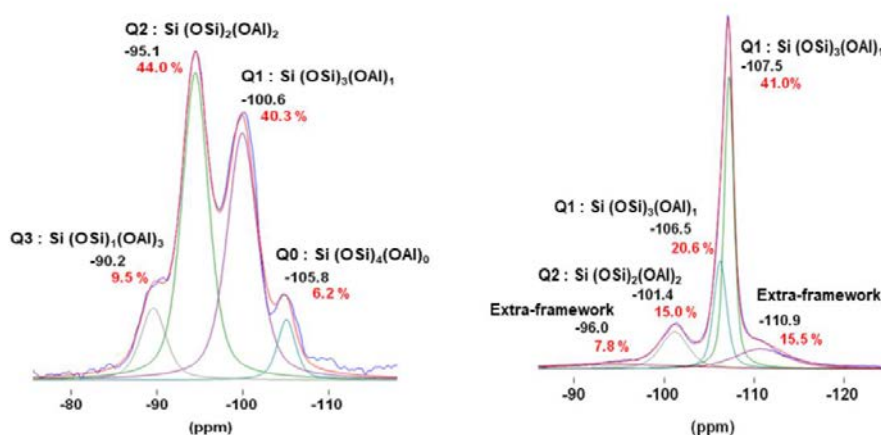


Fig. SI-2. ²⁹Si-NMR for NH₄Y2.5 zeolite (on the left) and USY720 zeolite (on the right)

Table SI-4. Comparison of XRPD and NMR results

Zeolite	Crystallinity (%)		Al _{framework} /Al _{total}	Si/Al _{framework}
	XRPD	Si-NMR	Al-NMR	Al-NMR
HY2.5	100	100	1	2.5
USY13	75	72	0.68	19.1
USY22	74	nd	0.63	34.9
USY33	59	60	0.57	68.4
USY40	65	nd	0.51	78.4

III. Calculation of the zeolite formula

We suppose to have the following initial formula: $M_x(AlO_2)_x(SiO_2)_y; z(Al_2O_3) t(SiO_2)$.

Where $M_x(AlO_2)_x(SiO_2)_y$ represents the crystalline part of the zeolite

And $z(Al_2O_3) t(SiO_2)$ represents the amorphous (or non crystalline) part.

Given :

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{total} = 13 \quad \Rightarrow \quad \frac{y+t}{x+2z} = 13$$

$$\left(\frac{Si}{Al\ framework}\right) = 14 \quad \Rightarrow \quad \frac{y+t}{x} = 14$$

$$x + y = 192$$

$$\frac{M(zeolite)}{M(total)} = 0.74 \quad \Rightarrow \quad \frac{x + 59x + 60y}{x + 59x + 60y + 102z + 60t} = 0.74$$

IV. IR study of the adsorbents

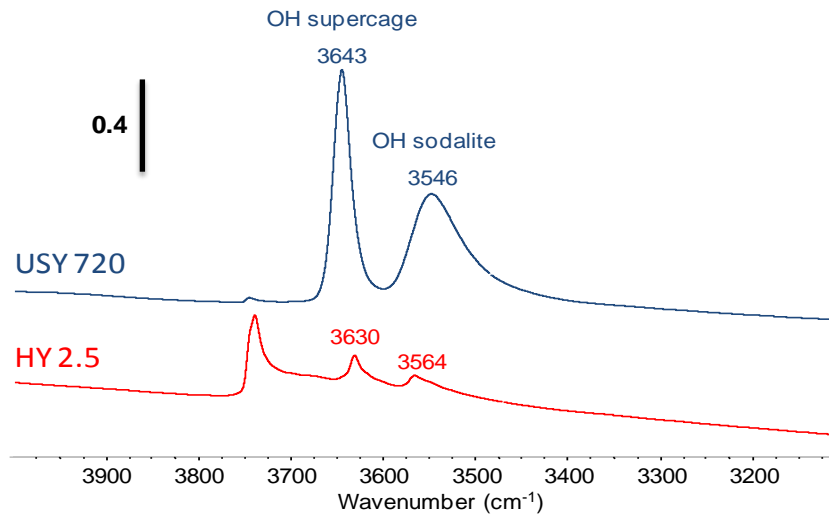


Fig. SI-3. IR region of OH groups for HY and USY zeolites.

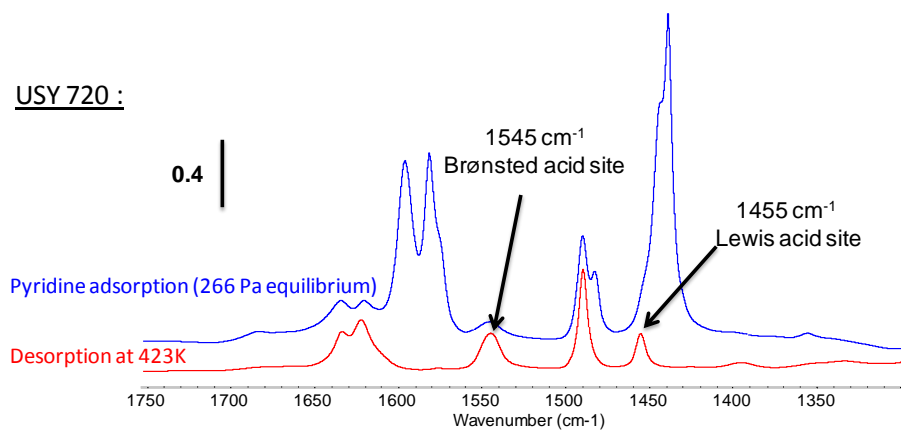


Fig. SI-4. IR spectra of pyridine adsorbed at 473K over USY720 zeolite.

V. GCMC simulations

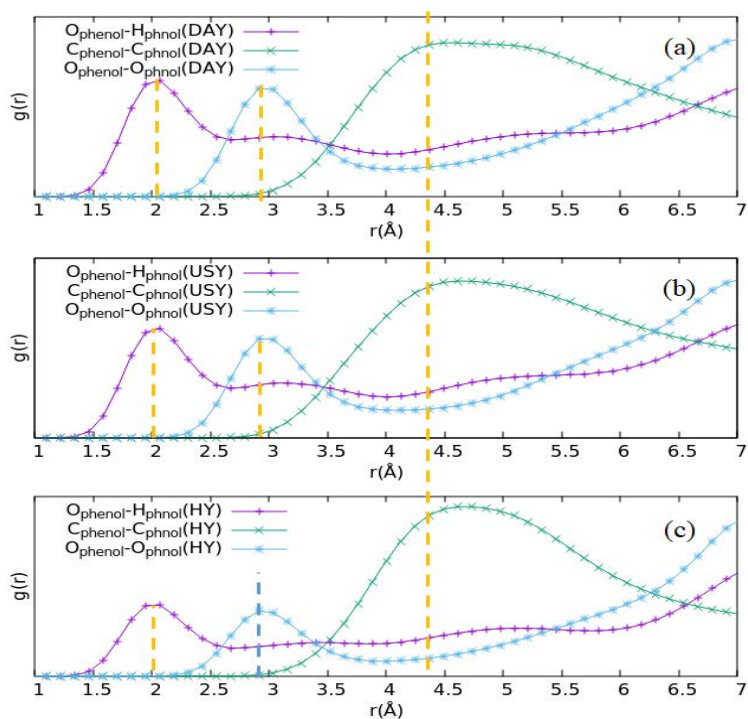


Fig. SI-5. (a-c) represent O-H correlations of the intermolecular of phenols adsorbed into DAY, USY, and HY, respectively. For each used faujasite, we performed a set of NVT ensemble using GCMC simulations.

VI. Residual phenol species as a function of the acid sites

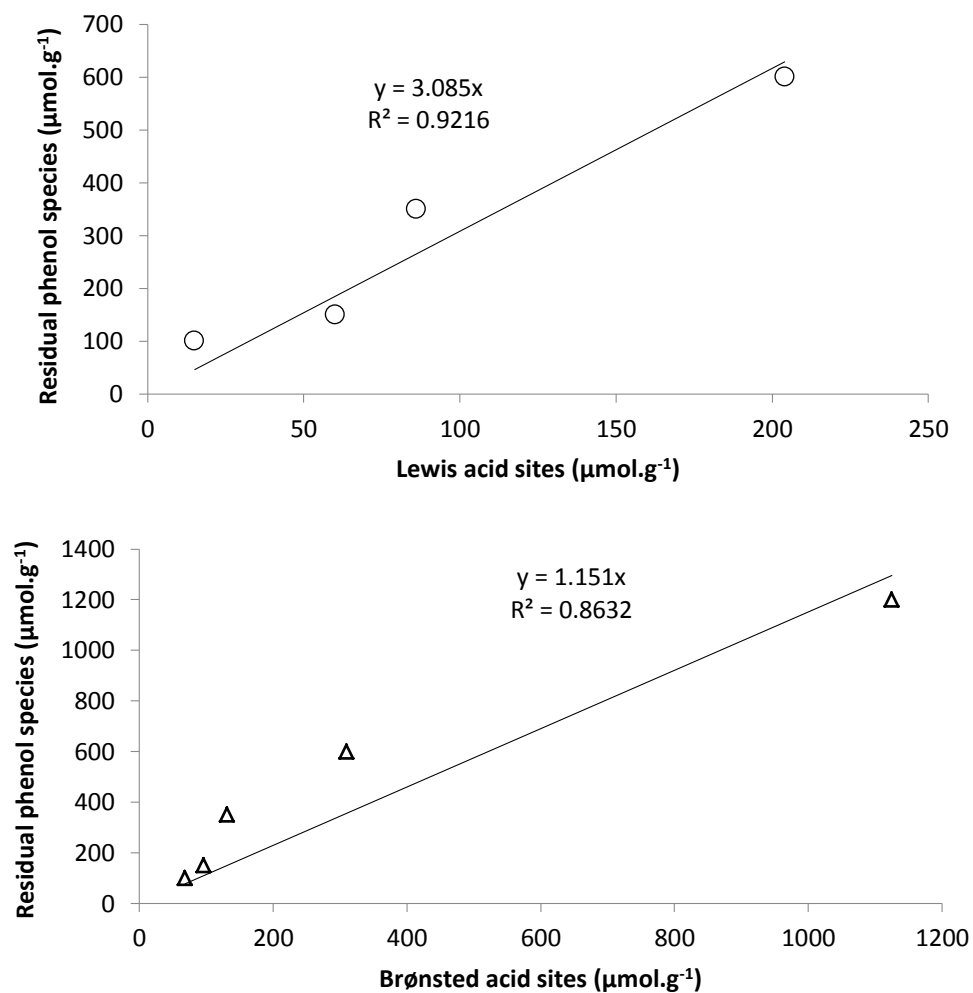


Fig. SI-6. Residual phenol species amount versus concentration of LAS or BAS amount

CHAPITRE 5. La zéolite HY, un adsorbant efficace
pour l'élimination sélective du phénol des
biocarburants

Résumé

La purification des biocarburants pose de plus en plus de problèmes, en raison de l'effet néfaste des molécules restantes de type phénol sur l'efficacité du moteur pendant la phase de combustion, ainsi que de la toxicité du phénol et du benzène résultant de la combustion sur la santé humaine. L'étude théorique de l'effet de la nature d'un cation isolé sur l'adsorption du phénol et du toluène (Chapitre 3) a mis en évidence l'existence de deux modes d'adsorption possibles pour le phénol selon le cation, ce qui est un élément clé pour atteindre une sélectivité thermodynamique à l'adsorption vis-à-vis du toluène. Dans ce chapitre nous avons voulu confirmer expérimentalement l'existence de ces deux modes d'adsorption à l'aide de la spectroscopie infrarouge, et ce sur des zéolites réalistes HY et NaY de rapport Si/Al = 2,5. L'objectif concret est d'identifier une zéolite capable de séparer efficacement le phénol du toluène. Pour ce faire, nous avons utilisé une puissante combinaison d'outils expérimentaux et théoriques. Cela nous a conduit à diviser ce travail en trois parties.

Dans la première partie, nous avons identifié les configurations les plus stables du phénol et du toluène adsorbés dans HY et NaY en utilisant nos calculs DFT. Les énergies d'interaction correspondantes sont reportées dans le tableau 5.

Tableau 5. L'énergie totale d'interaction ΔE_{int} kJ / mol du phénol et du toluène adsorbés dans les zéolites HY et NaY. La contribution des interactions de dispersion aux énergies totale d'interaction ΔE_{disp} (kJ/mol) sont indiqués entre parenthèses.

	ΔE_{int} (ΔE_{disp}) (en kJ/mol)			
	Toluène		Phénol	
	NaY	HY	NaY	HY
PBE + D2	190,0 (74,6)	62,6 (54,6)	120,5 (80,0)	121,8 (54,4)
PBE + FI/MBD	158,7 (34,5)	54,7 (46,52)	101,8 (54,5)	115,4 (47,0)

Pour la zéolithe HY, nous avons identifié que les deux molécules trouvent leurs positions d'adsorption préférées entre deux supercages, dans la fenêtre 12MR (voir Fig. 20). Nous observons la formation de deux liaisons hydrogène entre le phénol et la zéolite, ce qui conduit à une adsorption plus élevée du phénol par rapport au toluène de 60 kJ/mol (voir Tableau 5), ce qui suggère que la zéolite HY pourrait montrer des performances très élevées pour l'élimination sélective du phénol des biocarburants. Cependant, dans la faujasite NaY, le

toluène est plus adsorbé que le phénol (voir Tableau 5). En effet, les deux molécules ici sont adsorbées par le cation Na^+ via leur cycle aromatique (voir Fig. 20).

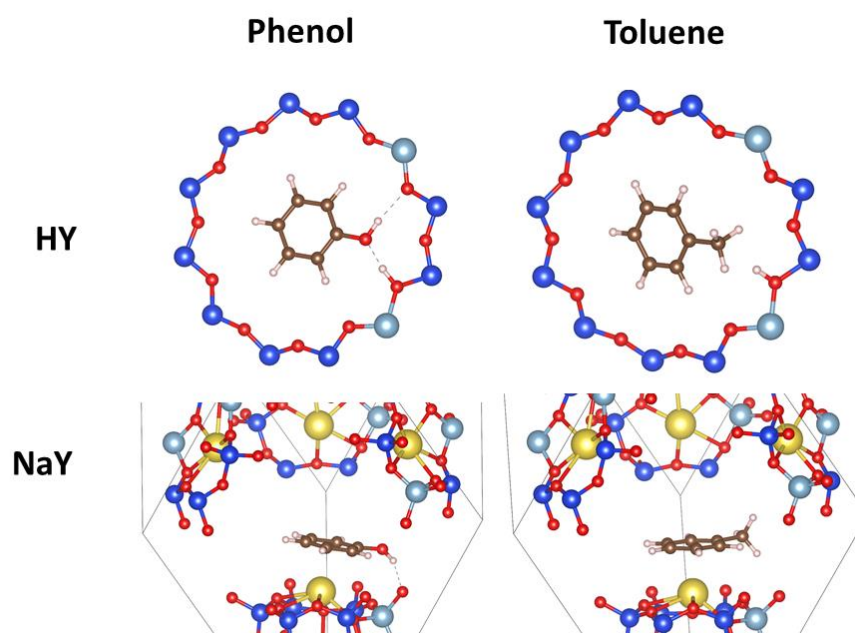


Fig. 20. Les modes d'adsorption des configurations les plus stables du phénol et du toluène dans HY et dans NaY. Les atomes bleu, rouge, bleu ciel, blanc, gris, brun et jaune représentent respectivement le silicium, l'oxygène, l'aluminium, l'hydrogène, le carbone et le sodium.

Dans la deuxième étape, nous avons déterminé les spectres infrarouges correspondant à l'adsorption du phénol et du toluène dans les zéolites NaY et HY. En utilisant la méthode DFPT (density-functional perturbation theory), nous pouvons accéder à une analyse théorique des vibrations spectrales pour interpréter les propriétés macroscopiques telle que l'adsorption de la molécule organique dans des matériaux poreux.

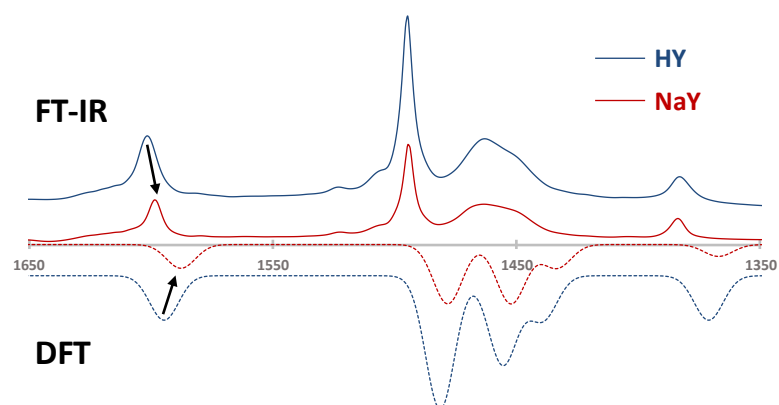


Fig. 21. Les spectres IR expérimentaux (échelle positive - trait plein) et théorique (échelle négative - trait pointillé) de l'adsorption du toluène sur des zéolites NaY et HY dans la gamme de fréquences 1350 - 1650 cm^{-1} .

Pour l'adsorption du toluène dans les deux solides NaY et HY, nous avons trouvé des spectres infrarouges similaires malgré un léger décalage ($< 5\text{cm}^{-1}$) entre eux (Fig. 21). En revanche, en ce qui concerne l'adsorption du phénol, nous obtenons des spectres infrarouges différents pour les deux zéolithes (Fig. 22), en accord avec les différents modes d'adsorption trouvés par DFT.

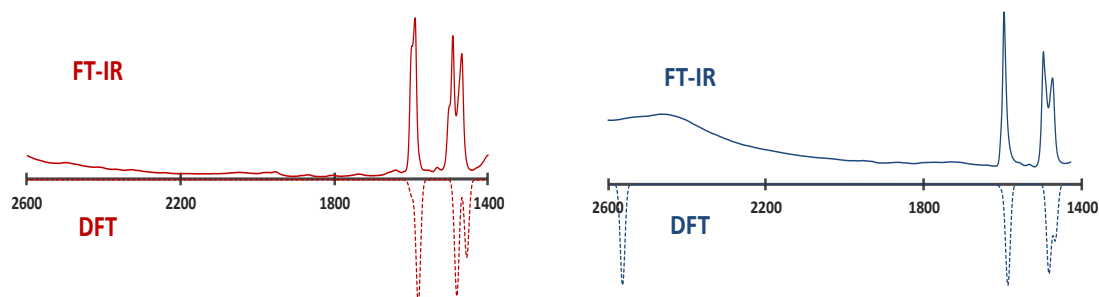


Fig. 22. Les spectres IR expérimentaux (échelle positive - trait plein) et théorique (échelle négative - trait pointillé) de l'adsorption du phénol sur les zéolites NaY (à gauche) et HY (à droite) pour la gamme de fréquences 1350-2650 cm^{-1} .

Les bandes de fréquences et les pics de l'adsorption du phénol ou du toluène dans les deux faujasites, identifiées théoriquement, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ceci valide les modes de configuration suggérés des deux molécules par nos calculs. Suite à ces études fondamentales, des expériences de courbe de percée sur des charges synthétiques de biocarburants ont été réalisées et ont montré une performance très satisfaisante de la zéolite HY pour la séparation phénol/toluène. L'ensemble des résultats détaillés de cette étude sont présentés ci-dessous et seront soumis prochainement pour publication.

Using the HY zeolite for an efficient separation of phenol from toluene for biofuel purification

Nomenclature

<i>FT-IR</i>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
<i>DFT</i>	<i>Density Functional Theory</i>
<i>DFPT</i>	Density-Functional Perturbation Theory
MCT	Mercury Cadmium Telluride detector
<i>PBE</i>	Perdew, Burke et Ernzerhof
<i>VASP</i>	Vienna <i>Ab initio</i> Simulation Package
<i>VGO</i>	<i>Vacuum Gas Oil</i>
<i>FCC</i>	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
<i>HDO</i>	<i>Hydrodeoxygenation</i>

ABSTRACT

Biofuel purification is an emerging issue in chemistry because of the harmful effects of the remaining phenolic molecules on the engine efficiency at the combustion stage and their toxicity for the human health. The composition of the biofuel mixture, containing a large amount of aromatic compounds (40 wt. %), requires therefore the use of a selective adsorbent, such as a zeolite, allowing the capture of phenol without causing a major modification of the biofuel composition. Here by combining experimental and theoretical approaches, we identified the different adsorption modes of toluene and phenol as a function of the studied cation in different zeolites. In the NaY zeolite, both toluene and phenol are adsorbed by π -interaction via their aromatic rings, which lead to a stronger interaction of toluene than phenol by about 50 kJ/mol. For the HY zeolite, a specific configuration was found for phenol which interacts with the 12 membrane ring through two hydrogen bonds. The resulting interaction energy for phenol is 60 kJ/mol higher than the one of toluene in HY, which makes this material potentially very selective towards phenol adsorption. These computed adsorption modes are confirmed because of a very nice agreement between experimental and DFPT infrared spectra. Then we performed the adsorption breakthrough curves on a biofuel synthetic feed (isooctane + 1 wt. % phenol + 1 wt. % n-nonane + 40 wt. % toluene). This shows that the co-adsorption in the liquid phase in the presence of a similar amount of phenol and toluene in the mixture gives a higher adsorption capacity of the zeolite HY compared to the zeolite NaY. In addition, increasing the amount of toluene in the mixture, up to 40 wt.% has a dramatic effect on the phenol adsorption capacity of the NaY zeolite, whereas no effect was observed for the HY zeolite. This revealed a high efficiency of the HY zeolite for the selective capture of phenol from biofuels.

Keywords: FT-IR, DFT, DFPT, phenol, breakthrough curve, biofuels, zeolites, cation exchanged.

I. INTRODUCTION

The increase of the worldwide energy consumption is expected to have harmful consequences through the use of fossil fuels, such as the emission of greenhouse gases which is known to be a key factor in the climate change [2,24]. Moreover, the expected exhaust of petroleum resources in the near future is raising concerns on the development of clean and renewable fuel sources. Among the possible green alternatives, such as wind or solar energy, biomass is the only source of energy that can provide liquid biofuels able to replace fossil fuels [2,119,178]. Liquid biofuels can be derived from the 2nd generation of biomass, also called lignocellulosic biomass, obtained for instance from agriculture residues, forest and industrial waste, or wood [2,5,12].

The thermochemical pretreatment of this biomass permits to obtain instable and corrosive bio-oils with a high oxygen loading [8,12,119,120]. Therefore to use these bio-oils as substituents for crude oils, an upgrade must be performed by eliminating the oxygen [8,120]. First, the bio-oils will be treated by hydrodeoxygenation (HDO), then the obtained HDO-oils are further mixed with vacuum gas oils (VGO) and proceeded into a fluid catalytic cracking unit (FCC) [2,5,12]. Bio-hydrocarbons are obtained at the outlet of the FCC unit, and contain a small amount of substituted phenol type molecules (0.5 wt. % to 7 wt. %) that can be responsible for the production of toxic exhaust gases during the combustion processes [2,5,24,209]. For this reason, phenol-type molecules must be removed to obtain an ultrapure and non-harmful biofuel.

Among the various purification processes, this important issue can be tackled by considering a physisorption-based separation process involving the use of a porous material as the adsorbent. In addition to its high adsorption capacity, it must present a high selectivity towards the targeted molecules to allow the concentration of the undesired product without causing harmful change in the biofuel composition [123]. Therefore, the development of a selective adsorbent to purify hydrocarbons by adsorbing only the phenol molecules is of extreme importance, in particular in the presence of aromatic compounds that constitute almost 40 wt. % of the derived FCC biofuels composition [127].

Due to their relatively low cost, their high adsorption capacity as well as their ability of easily exchanging extraframework cations, which permit to enhance their selectivity, zeolites materials have found many applications in adsorption and catalytic processes. In addition,

zeolites materials present a good thermal stability and shape selectivity (pores diameters and apertures) which make them suitable for this purpose [32,40,127,210,211]. Zeolites are crystalline aluminosilicate porous materials whose primary structure is built by edgesharing SiO_4^{4-} and AlO_4^{5-} . The uniform channels and cavities of molecular size are repeated along the three-dimensional zeolite network. Due to the lower valence of aluminum over silicon, the extra negative charge (one per Al atom) is compensated by cations. Generally, these cations can be an alkali metal, an alkaline earth or a transition metal. These cations are placed inside the cavities and can readily be exchanged. Among the large number of existing zeolites [32,128], Beta (BEA), Mordenite (MOR), MFI (ZSM5) and faujasite (FAU) are often used to treat phenol adsorption from wastewater [48,123]. However, FAU are the only zeolites used to adsorb phenol from hydrocarbons [118,132]

In a previous work [132], we have studied the effect of the Si/Al ratio (2.5-40) of protonated faujasites (HFAU) on the adsorption of phenol. The obtained experimental and theoretical results have shown that the phenol molecules were strongly adsorbed over both Brønsted and Lewis acid sites. The zeolite with the higher Si/Al ratio presented the best performance in term of regeneration capacity [132]. Since faujasites are well-known for cation exchange [133], we have investigated in a recent paper the influence of the isolated monovalent cations H^+ ; Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cu^+ and Ag^+ on the adsorption properties of phenol, toluene and water in the faujasite framework [118]. Theoretical results have highlighted that phenol can be adsorbed by two modes: by an O-interaction mode which is mainly observed over HFAU and by a π -interaction mode which is more preferred over alkali and transition metals exchanged zeolites. In term of selectivity, DFT calculations have shown that HFAU is the most selective towards phenol adsorption compared to toluene and H_2O molecules, contrary to what was observed for cationic zeolites where toluene is preferentially adsorbed [118].

In this work, an assessment of the competitive co-adsorption of phenol and toluene in gas and liquid phase is presented. Two FAU zeolites (Si/Al = 2.5) presenting different counter cations were studied: namely, HY and NaY. Experiments are performed in a gas phase infrared setup (FT-IR) and are complemented by DFT calculations to help in the interpretation of the different adsorption modes. In the first part of the study, the vibrational frequencies and the adsorption modes of phenol and toluene over HY and NaY zeolites are computed using DFT. In the second part, the adsorption of these two molecules were investigated in gas phase

infrared spectroscopy and the bands relative to the different modes of adsorption of phenol and toluene; over Brønsted acid sites H^+ and Lewis cation sites Na^+ , are discussed. In the last part of the manuscript, breakthrough curve experiments on synthetic biofuel feeds (1wt.% phenol, up to 40 wt.% toluene) have been performed with HY and NaY zeolites.

II. METHODS

1. Characterization of the adsorbents

HY and NaY zeolites with a Si/Al ratio of 2.5 were supplied by Union Carbide. The chemical composition of these zeolites was checked by inductively coupled plasma (ICP) connected with optical emission spectroscopy using a Varian ICP-OES 720-ES. Their textural properties were characterized by nitrogen adsorption isotherms at 77K using gas adsorption system ASAP 2020 (Micrometrics) for a relative pressure (P/P_0) between 0.05 and 1. Total and external surface areas were determined using the t-plot method.

X-ray powder diffraction (XRPD) patterns were obtained with a PANalytical X'Pert PRO diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418$ nm, 40 mA, 45 kV, the step size of 0.02° and a scan speed of 1° min^{-1}). The degree of crystallinity of the zeolite fraction can be calculated by comparing the sum of the areas of the four most intense Bragg diffraction peaks at 2θ of 20.4° , 23.7° , 27.1° and 31.4° of the considered sample with the sum of the same peak areas of the HY zeolite that is considered as a fully crystalline zeolite [188].

2. Adsorption experiments

2.1. IR gas phase adsorption and co-adsorption experiments

The gas phase adsorption and co-adsorption experiments of phenol and toluene over both HY and NaY zeolites were performed using infrared (IR) spectroscopy. Each zeolite sample was pressed into a self-supported wafer (10-15mg, precisely weighted) with a surface of 2 cm^2 under a pressure of 10^7 Pa. Sample wafer was then activated by heating from 298 K to 623 K ($1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) followed by an isotherm at 623 K for 4 hours under secondary vacuum (10^{-4} Pa). The vapor of toluene and phenol were introduced into the cell at RT with equilibrium pressures of 1060 Pa and 20 Pa, respectively. The co-adsorption experiments were performed by adding the equilibrium of 20 Pa of phenol on a wafer sample already saturated with 1060 Pa of toluene. The FTIR spectrometer was a Thermo Fischer 6700 equipped with an MCT detector. 64 scans were accumulated for each measurement with a

resolution of 4 cm⁻¹. Spectra were analyzed by calculating the difference between spectrum after toluene and phenol adsorption minus spectrum corresponding to the activated sample. All spectra were normalized to a disc constant mass (5 mg.cm⁻² of dried catalyst).

2.2. Liquid phase co-adsorption experiments

Phenol and toluene co-adsorption experiments were performed under flow conditions. The liquid solution containing phenol (Aldrich, 99.5% purity) was obtained by dissolving 7.0 g (1 wt. %) of phenol into 1.0 L solution of isooctane (Aldrich, 99+% purity), 1 wt. % of n-nonane (Aldrich, 99% purity) and various concentrations of toluene 1 - 10 - 40 wt. % (Aldrich, 99.5+ % purity). The amount of phenol and toluene in the solution were chosen by taking into consideration the quantity of these two molecules in biofuels after FCC treatment. Adsorption experiments were performed at room temperature and atmospheric pressure. For all these experiments, adsorbents were activated by an *in-situ* pretreatment at 623K for 4 hours under argon flow to remove adsorbed water from the pores. Adsorption tests were performed in a glass column with a length of 300 mm and an internal diameter of 6 mm. 0.5 g of zeolites, with a granulometry between 200 and 400 μm, is packed which gives a bed volume from 2 to 3 cm³. The phenol in isooctane solution was fed into the column using a Gilson pump allowing a constant flow rate of 1 ml.min⁻¹. The solution was collected periodically and analyzed by a Shimadzu 2010 gas chromatograph with a CP-sil 5CB capillary column (30 m), using a flame ionization detector and nitrogen as a carrier gas. The results were obtained as a breakthrough curve and the amount of phenol adsorbed per gram of solid was calculated using the following equation (4):

$$q = \frac{C_0 \cdot D \cdot t_R}{m_{ads}} \quad (4)$$

where q is the amount of adsorbed phenol by gram of solid (mmol.g⁻¹), C₀ is the initial phenol concentration (mmol.L⁻¹), D is the flow rate of the charge containing phenol (L.min⁻¹), m_{ads} is the mass of zeolite (g), and t_R is the retention time (min) when the ratio of C_t/C₀ is equal to 0.5.

3. Computational methods

The adsorption of phenol and toluene in HY and NaY zeolites has been investigated using periodic DFT with the Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [145]. Here, we have used the (PBE) functional [146], and the projector augmented plane wave (PAW) method [147,148]. The plane wave cutoff energy is defined as 450 eV. The Gaussian

smearing was set to 0.1 eV. Sampling of the Brillouin zone was limited to the Γ -point. The Kohn-Sham equations have been iteratively solved until the energy difference between the cycles becomes lower than 10^{-6} eV. To accurately describe the adsorption of molecules in faujasite, it is necessary to take into account the van der Waals (vdW) interactions [64]. Herein, we have used two dispersive correction methods namely D2 and FI/MBD, which are implemented in VASP [97,98,100]. In the D2 correction of Grimme [91] vdW interactions are described as a pairwise correction, where the C_6 (dipole-dipole) dispersion coefficients of each atom type are defined independently in the system. On other hand, as in the original MBD method [103], the FI/MBD [100,150] oversees a simple pairwise correction taking into account the many-body interactions. Compared to MBD method, the novelty of FI/MBD method is to fully account for the ionicity of atoms.

The adsorption energy is obtained as the sum of the energy of the empty zeolite and the energy of the isolated molecule in the gaseous phase minus the energy of the FAU with the adsorbed molecules. The dispersion contribution to the adsorption energy is obtained in a similar way by considering only the dispersion contribution to each total energy.

To simulate infrared spectra, we have used density-functional perturbation theory (DFPT) [105,107,108], which allows to get infrared intensities in addition to the frequencies. Indeed, in the dipolar approximation, the intensity of the infrared active modes can be determined as the product of the Born effective charges $Z_{\alpha\beta}^* = \partial P_\beta / \partial R_\alpha$ (the first derivative of the polarization P_β with respect to the ionic coordinates) and the eigenvectors of the vibrational eigenstates $e_\beta(l)$ as follows [107,108]:

$$I(\omega) = \sum_\alpha [\sum_l \sum_\beta Z_{\alpha\beta}^*(l) e_\beta(l)]^2 \quad (3)$$

where the sum is on all the atoms of the system. This method seems to be accurate to calculate the properties of extended systems[108,111].

4. Structural model

The faujasite structure (FAU) consists of sodalite units of cuboctahedra connected by hexagonal prisms (D6R), forming large empty cavities called supercages. These supercages are interconnected by their 12-membered ring windows (12MR), ultimately leading to the formation of the porous network in the structure of a faujasite zeolite (see Fig. 1). The siliceous structure of faujasite can be realized in the space group of symmetry Fd3m [151]. The conventional cell is presented by a cubic structure with the lattice parameters $a = b = c =$

25.028 Å (576 atoms, Si₁₉₂O₃₈₄) [152,153]. To reduce the computational effort, a primitive rhombohedral cell which is four times smaller than the conventional unit cell, has been used for DFT calculations. After full relaxation of the atoms and the cell at the PBE+D2 level of theory, we obtain the following parameters: $a=b=c=17.34$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=60^\circ$ and $V=3688.68$ Å³. This primitive unit cell contains two supercages and eight hexagonal windows connecting the sodalite cages to the supercages. Crystallographic investigations have shown that among possible cationic sites, the site II is the most occupied location when the Si/Al ratio is higher than 5 [38,133,152,154].

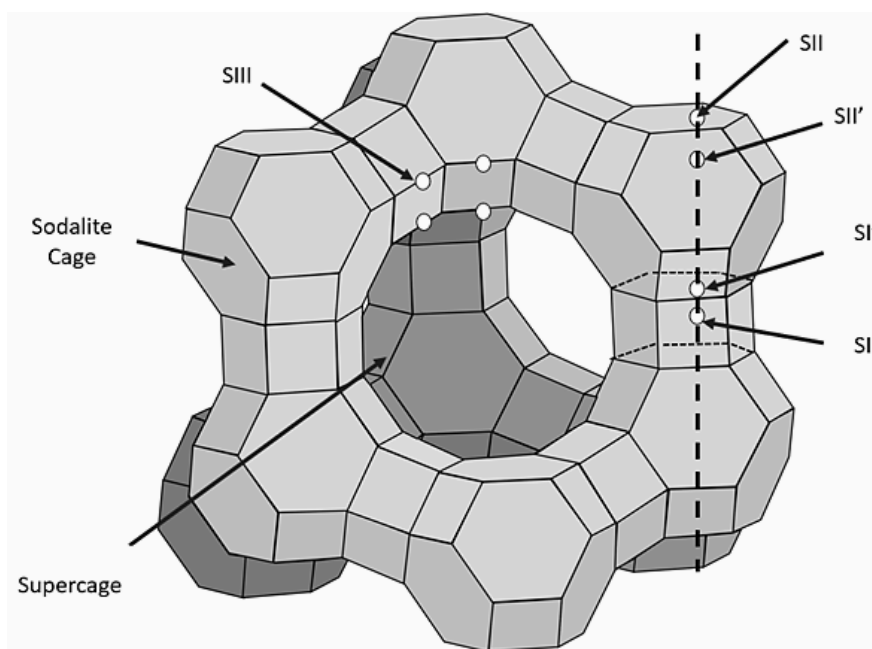


Fig.1. Faujasite structure showing central supercage surrounded by sodalite cages and cation sites.

In this paper, we considered two faujasite structures, NaY and HY, where Si/Al= 2.5. According to the known experimental cation distribution [133], we constructed the NaY structure by substituting 14 Si atoms for 14 Al atoms, allowing us to add 14 Na atoms in different locations: 8 in site II (supercage), 2 in site I (D6R cage) and 4 in the site I' (sodalite cage) (see Fig.2). The lattice parameters obtained after a fully optimization of our structure were $a = 17.55$ Å, $b = 17.47$ Å and $c = 17.69$ Å ($\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$), and the corresponding cell volume was equal to 3840.43 Å³. HY (Si/Al = 2.5) was represented by the model previously described by Sastre et al. [198], which was built from the comparison between IR spectroscopy and periodic DFT to mimic a HY zeolite under realistic experimental conditions.

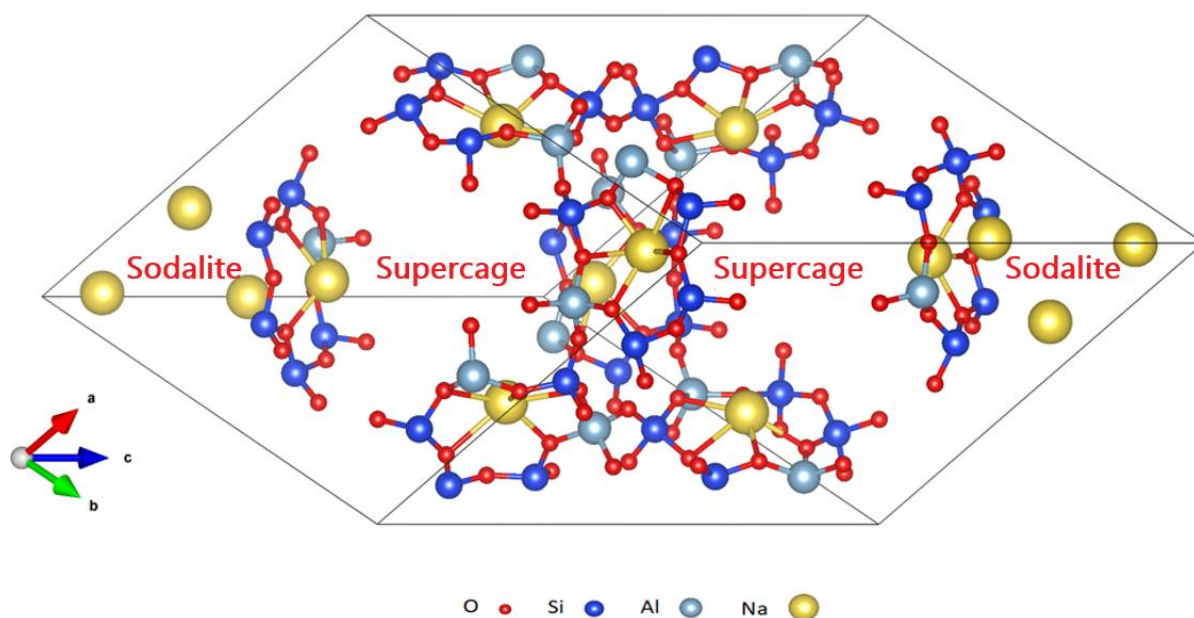


Fig. 2. Periodic model of a NaY primitive cell showing different cages and cation distribution.

III. RESULTS AND DISCUSSION

1. Characterization

Table 1 gathers chemical and textural properties of the two studied zeolites. Both zeolites present similar Al amount in the framework as shown by the similar values of Si/Al ratios given by ICP analysis. The XRPD patterns show a full crystalline phase over these two zeolites with compared intensities and absence of amorphous phase. The high crystallinity values and the low external surface areas on both samples confirm to the absence of defects in these zeolite structures. The two materials also present similar total pore volume that is mainly formed from micropores.

Table 1. Chemical and textural properties of the studied adsorbents

Zeolites	Si/Al	Crystallinity	Surface area	External surface	Pore volume (cm ³ .g ⁻¹)		
	At. Ratio				%	(m ² .g ⁻¹)	area (m ² .g ⁻¹)
NaY	2.5	97	1015	14	0.39	0.36	0.03
HY	2.5	100	1063	49	0.39	0.36	0.03

2. Adsorption modes of toluene and phenol theoretically predicted

In this part, we have investigated by modeling tools the adsorption of toluene and phenol in HY and NaY zeolites. To calculate the total energy of most stable configurations, we have performed DFT calculations taking into account two dispersive correction methods namely D2 and FI/MBD.

2.1. Toluene

Over NaY, the adsorption of toluene via its aromatic ring, namely π -interaction, was identified as the most stable configuration after relaxation (see Fig. 3). The distance between the aromatic ring of toluene and the sodium cation in the zeolite was 2.42 Å. This preferential π -interaction mode was previously observed over Na-FAU with a Si/Al ratio of 47[118]. The corresponding interaction energy of toluene with NaY is 190 kJ/mol with PBE+D2, and 158 kJ/mol with PBE+FI/MBD (see Table 2). These values are higher than the interaction energy observed in Na-FAU(47) by around 64-74 kJ/mol [118] whatever the level of the theory.

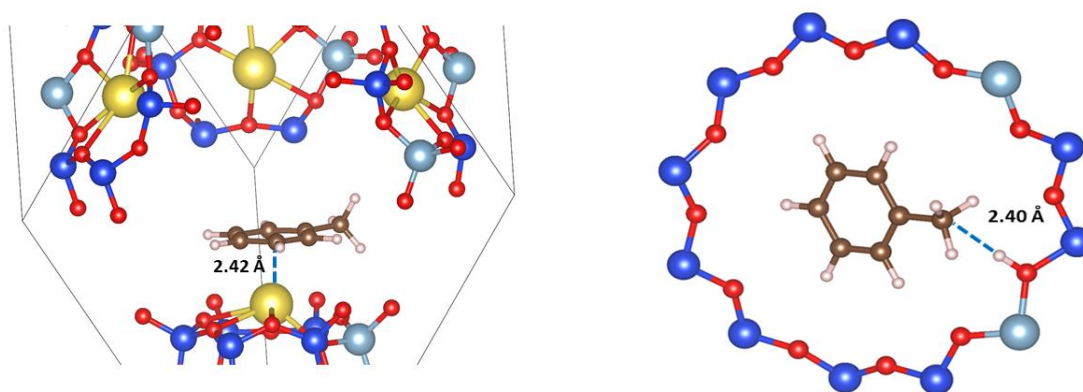


Fig. 3. The adsorption modes of the most stable configurations of toluene over NaY (left hand side) and HY (right hand side). For the sake of clarity, only the 12MR ring between two supercages of a primitive faujasite unit cell is displayed for the HY zeolite. The blue, red, sky blue, white, gray, brown, and yellow atoms represent silicon, oxygen, aluminum, hydrogen, carbon and sodium, respectively.

Over HY zeolite, we have found that toluene presents a particular configuration between two supercages (see Fig. 3). The calculated total interaction energy shown in Table 2 was about 58 kJ/mol, irrespective of the level of theory, similar to what was observed over a proton-exchanged zeolite with a Si/Al ratio of 47 (H-FAU(47)) [118].

Table 2. The total interaction energy to the adsorption energies ΔE_{int} kJ/mol of phenol and toluene on HY and NaY zeolites. The contribution of the dispersive interactions to the adsorption energies. ΔE_{disp} (kJ/mol) are reported in brackets.

	ΔE_{int} (ΔE_{disp}) (in kJ/mol)			
	Toluene		Phenol	
	NaY	HY	NaY	HY
PBE + D2	190.0 (74.6)	62.6 (54.6)	120.5 (80.0)	121.8 (54.4)
PBE + FI/MBD	158.7 (34.5)	54.7 (46.52)	101.8 (54.5)	115.4 (47.0)

2.2. Phenol

As for toluene, different configurations were observed for phenol when changing the counter cation type. Over the sodium exchanged NaY zeolite, the most stable mode of adsorption of phenol was identified and reported in Fig. 4, namely π -interaction. The interaction takes place between the aromatic ring of one phenol molecule and the Na^+ cation at a distance of 2.40 Å. The total interaction energy was about 120.5 kJ/mol using the PBE+D2 level of theory, and 101.8 kJ/mol using PBE+FI/MBD (Table 2), being slightly higher than the interaction energy of phenol found over a Na-FAU(47) with a lower aluminum loading [118]. In comparison with toluene, the phenol is less preferentially adsorbed over the sodium cation in a Y faujasite by a difference of 50 kJ/mol.

Over the HY zeolite, a specific configuration is observed where phenol interacts at the same time with two AlOH groups in the 12 membrane ring linking two supercages (Fig. 4). Herein, the alcoholic hydrogen of phenol interacts with an oxygen of the first AlOH site at a distance of 1.55 Å. In the same configuration, the oxygen of the phenol interacts with the second AlOH site with a distance of 1.99 Å. In this case, the computed total interaction energy of phenol is equal to 121.8 kJ/mol using the PBE+D2 level of theory, and 115.4 kJ/mol using PBE+FI/MBD (Table 2). Compared to the interaction energy over an isolated Brønsted site in H-FAU(47) (80 kJ mol^{-1}), the adsorbed energy of phenol with this specific configuration is around 38 kJ/mol higher whatever the level of theory. As previously discussed in the case of toluene adsorption, the presence of the Al–OH–Si group enhances the strength of interactions between the zeolite and the phenol molecules, since the total interaction energy increases with the amount of protonated sites in the faujasite. Moreover, using both levels of theory, we have found a similar modification of the phenol adsorption

mode when changing the cation nature. In comparison with toluene adsorption, a clear high affinity towards phenol is observed over the HY zeolite. With a difference of 60 kJ/mol, the HY zeolite may be a suitable material for performing the selective removal of phenol for the biofuels purification.

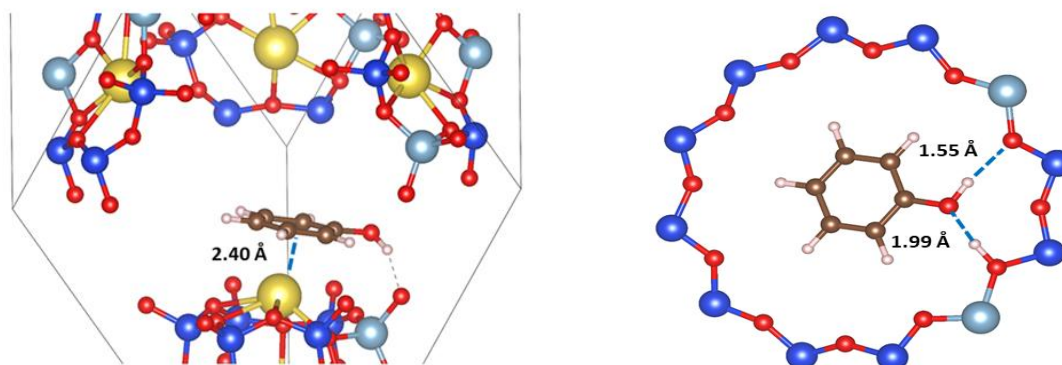


Fig. 4. The adsorption modes of the most stable configurations of phenol over NaY (left hand side) and HY (right hand side). For the sake of clarity, only the 12MR ring between two supercages of a primitive faujasite unit cell is displayed for the HY zeolite. The blue, red, sky blue, white, gray, brown, and yellow atoms represent silicon, oxygen, aluminum, hydrogen, carbon and sodium, respectively.

3. Spectral vibration analysis

To confirm our theoretical predictions, IR spectroscopy has been used to follow the adsorption of gaseous toluene over the same faujasite zeolites. The infrared frequencies of phenol and toluene adsorption in NaY and HY zeolites were studied using a combination of theoretical and experimental tools. Using the DFPT method, we can access a theoretical analysis of spectral vibrations to interpret macroscopic properties such as the adsorption of the organic molecule into porous materials. Herein, we only studied the most stable configuration of each molecule adsorbed in the two solids.

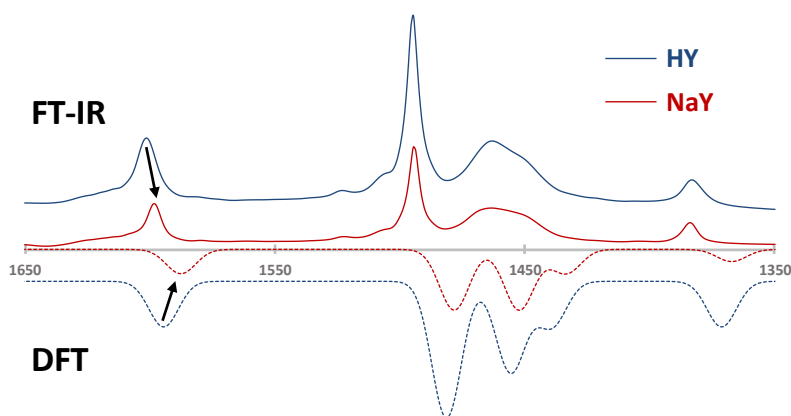


Fig. 5. The IR experimental (positive scale - solid line) and theoretical (negative scale - dashed line) spectra of the toluene adsorption over NaY and HY zeolites in the wavenumber region 1350 – 1650 cm^{-1} .

Table 3. Predicted and experimental vibrational frequencies (in cm^{-1}) of toluene over NaY and HY zeolites in the wavenumber region 1350 – 1650 cm^{-1} .

NaY			HY		
Mode	DFPT	FTIR	Mode	DFPT	FTIR
$\nu(\text{CC}_{\text{ring}})$	1587	1599	$\nu(\text{CC}_{\text{ring}})$	1591	1602
	1566			1572	
$\nu(\text{CC}_{\text{ring}}) + \delta(\text{CH}_{\text{Me}})$	1475	1495	$\nu(\text{CC}_{\text{ring}})$	1476	1495
$\delta(\text{CH}_{\text{Me}})$	1447	1464	$\nu(\text{CC}_{\text{ring}}) + \delta(\text{CH}_{\text{Me}})$	1456	1466
$\nu(\text{CC}_{\text{ring}})$	1425	1448	$\delta(\text{CH}_{\text{Me}})$	1427	1453
$\nu(\text{CC}_{\text{ring}}) + \delta(\text{CH}_{\text{Me}})$	1362	1384	$\nu(\text{CC}_{\text{ring}}) + \delta(\text{CH}_{\text{Me}})$	1414	
$\delta(\text{CH}_{\text{Me}})$	1326		$\delta(\text{OH}_{\text{HY}})$	1369	1385
			$\delta(\text{CH}_{\text{Me}})$	1357	

$\nu(\text{CC}_{\text{ring}})$: aromatic C-C stretching; $\delta(\text{CH}_{\text{Me}})$: methyl C-H bending; $\delta(\text{OH}_{\text{HY}})$: O-H bending in HY

For the adsorption of toluene into both solids, we determine a frequency band between 1350 and 1650 cm^{-1} , represented by five sharp peaks (see Fig. 5 and Table 3). In fact, despite a small shift ($< 5 \text{ cm}^{-1}$) between the spectrums of both solids, the bands corresponding to the adsorption of toluene were similar into NaY and into HY zeolites.

In contrast to toluene adsorption into NaY and HY, the adsorption of phenol does not exhibit the same frequency band. Into NaY, we have identified a frequency band between 1400 cm^{-1} and 1650 cm^{-1} , represented by four sharp peaks (see Fig. 6 and Table 4).

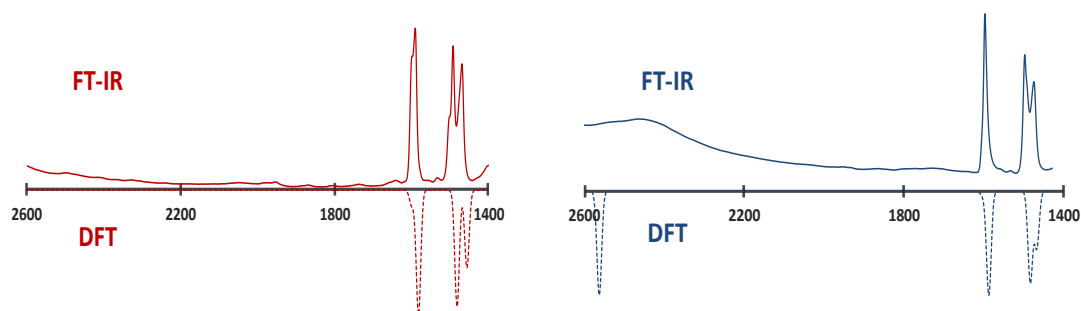


Fig. 6. The IR experimental (positive scale - solid line) and theoretical (negative scale - dashed line) spectra of the phenol adsorption over NaY (left hand side) and HY (right hand side) zeolites in the wavenumber region 1350 - 1650 cm^{-1} .

As shown in Figures 5 and 6, the frequency bands and the identified peaks of phenol or toluene adsorption in the two solids are in very nice agreement with the experimental results. This confirms the predicted adsorption configurations found by using our calculations. Toluene and phenol will be strongly adsorbed via their aromatic rings over the Na^+ cation of NaY zeolite, while over HY zeolite, both molecules adopt specific vertical configurations in the 12MR (between two supercages of a primitive unit cell).

Table 4. Predicted and experimental vibrational frequencies of phenol over NaY and HY zeolites in the wavenumber region 1350 - 2600 cm^{-1} .

NaY			HY		
Mode	DFPT	FTIR	Mode	DFPT	FTIR
$\nu(\text{CC}_{\text{ring}})$	1590	1600	$\nu(\text{OH}_{\text{HY}})$	2574	2450
$\nu(\text{CC}_{\text{ring}})$	1570	1590	$\nu(\text{CC}_{\text{ring}})$	1601	1596
				1585	
$\nu(\text{CC}_{\text{ring}})$	1484	1503	$\nu(\text{CC}_{\text{ring}})$	1479	1495
		1491			
$\nu(\text{CC}_{\text{ring}}) + \delta(\text{OH}_{\text{Ph}})$	1449	1467	$\nu(\text{CC}_{\text{ring}}) + \delta(\text{OH}_{\text{Ph}})$	1465	1474

$\nu(\text{CC}_{\text{ring}})$: aromatic C-C stretching; $\delta(\text{OH}_{\text{Me}})$: phenol O-H bending; $\nu(\text{OH}_{\text{HY}})$: O-H stretching in HY

4. Selective adsorption of phenol in presence of toluene

In this section we will discuss the selective adsorption of phenol over NaY and HY zeolites in presence of different amounts of toluene. Two adsorption studies will be presented, the first performed in an in-situ gas phase infrared system in which a gas mixture of toluene

and phenol are added to the different zeolites. And a second type of experiment to determine breakthrough curves dealing with the adsorption of phenol from hydrocarbons solution containing different amount of toluene (1 – 40 wt.%).

4.1. Co-adsorption in gas phase

The gas phase co-adsorption experiments of phenol and toluene were performed in an *in-situ* infrared setup following the protocol mentioned in the section 2.1. After adding an equilibrium of 1060 Pa of toluene on both NaY and HY wafers (Fig. 7), spectra were recorded. The equilibrium state was considered to be reached when the intensity of the toluene bands was stable in regard to the addition of gas phase toluene. An equilibrium pressure of 20 Pa of phenol was then added to the cell and spectra were recorded during 30 minutes until reaching the equilibrium state (see Fig. 7) for NaY and HY. The molar ratio between phenol and toluene was chosen by taking into account the quantity ratio between phenolic and aromatic compounds in biofuels after FCC treatment (mass ratio of Aromatic/phenolic \approx 40). As for the NaY, the comparison between the spectra before (A) and after (B) adding the phenol shows the appearance of the phenol vibrational bands in low amount over the sodium exchanged zeolite. The phenol molecules added in the gas mixture did not displace the toluene molecules already adsorbed over the sodium exchanged NaY zeolite. On the other hand, once added over the proton exchanged HY zeolite (D), the phenol starts to interact with the acid sites and displaced toluene that was previously adsorbed. Adding more equilibrium doses of phenol did not show any effect on the NaY zeolite whereas it increases the intensities of the relative bands of phenol over the HY zeolite and lead to more displacing the toluene until it totally disappears. These findings prove the preferential adsorption of phenol towards toluene over HY zeolite, even in presence of larger amount of toluene in the mixture (mass ratio of toluene/phenol \approx 54).

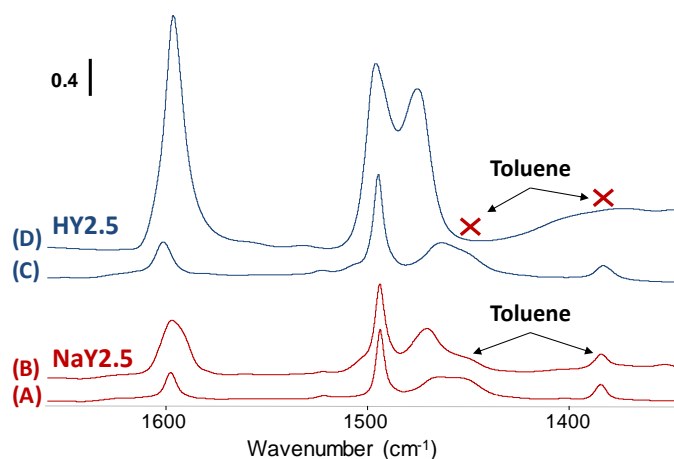


Fig. 7. IR spectra of the gas phase co-adsorption of phenol and toluene on NaY and HY zeolites.

4.2. Co-adsorption in liquid phase followed by breakthrough experiments

The selectivity towards phenol molecules in liquid phase was firstly tested in dynamic adsorption system by passing a solution of isooctane and n-nonane (1 wt. %) containing the same amount of phenol and toluene (1 wt. %) over a column filled with 0.5 g of the studied adsorbents. The amount of phenol and toluene at the outlet of the reactor were followed by gas chromatography and the obtained breakthrough curves are shown in Fig. 8.



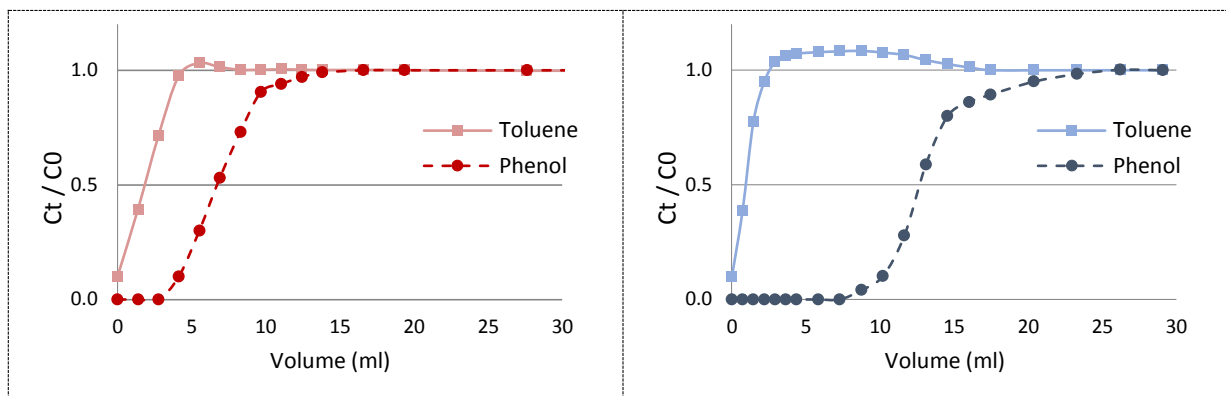


Fig. 8. Breakthrough curves of phenol/toluene (1/1) co-adsorption over NaY and HY zeolites.

In a first step, both toluene and phenol molecules are adsorbed. The toluene was eluted first over both zeolites, whereas phenol starts to elute later. After elution, the toluene shows a roll-up effect (well detected over HY zeolite), which is due to the preferential adsorption of phenol, displaces the already adsorbed toluene molecules; temporarily, toluene concentrations in the effluent surpass those in the feed. The ratio adsorbed/displaced (A/D) toluene was calculated and results show that the NaY zeolite has displaced less toluene than what it has adsorbed ($A/D \approx 35$). On the other hand, HY zeolite has displaced all the adsorbed toluene molecules ($A/D = 1$). These results are in a good agreement with the order of interaction energies given for toluene and phenol over sodium and proton exchanged zeolites in Table 2. The toluene has shown a stronger interaction with the sodium cation than the phenol which explains the reason why it remains adsorbed over the NaY zeolite. The reason behind that phenol molecules were keep being adsorbed was not fully understood, it can be due to a specific adsorption configuration adopted by the different phenol molecules at high loading in the supercage of the zeolite as shown for pure phenol adsorption over HY (2.5) and H-USY(40) zeolites in a previous work [132], or to a specific phenol-toluene interaction mode during the adsorption process. NVT Monte Carlo simulations will be performed in a near future to understand the latter observation. On the other hand, over HY, the phenol is adsorbed through its O atom with an interaction energy of almost 120 kJ/mol (Table 2), which is almost 60 kJ/mol higher than the interaction energy of toluene, explaining well the total displacement of toluene observed experimentally over this proton-exchanged zeolite.

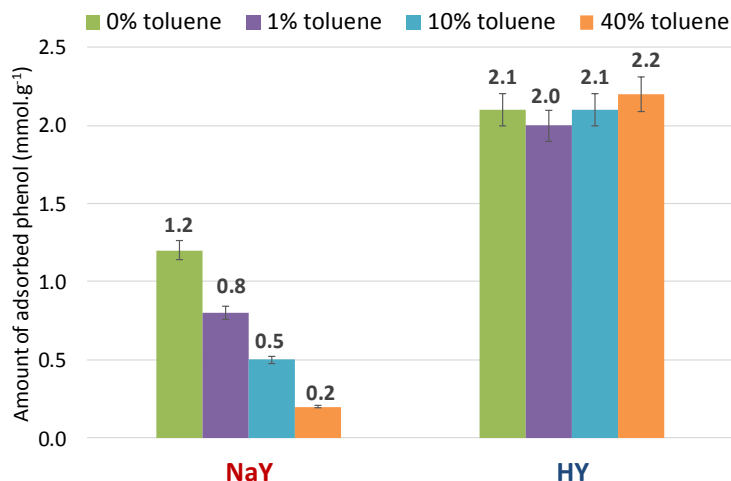


Fig. 9. Amount of adsorbed phenol in a flow reactor system in absence and presence of different percentages of toluene

In a second step, the selectivity toward phenol adsorption was tested in different mixtures containing larger amount of toluene, e.g. 10 wt.% and 40wt.% (corresponds to the amount of aromatic compounds in model biofuel). The amount of adsorbed phenol was calculated at the end of the adsorption cycle and the results are shown Fig. 9. We should mention that the type of the adsorption site affects the configuration in which phenol is adsorbed and therefore the selectivity in presence of toluene. Toluene molecules can only be adsorbed by their aromatic cycle whereas phenol molecules can be adsorbed by either the OH group or the aromatic cycle. The interaction of phenol by its OH group will limit the competition effect caused by the presence of toluene. By comparing the results obtained over HY and NaY we evidence that the HFAU is selective to phenol since even in presence of 40 wt.% of toluene the amount of adsorbed phenol was intact. Over the sodium cation of the NaY zeolite, both toluene and phenol are adsorbed by the aromatic ring, with a higher energy of interaction for the toluene. The competitive adsorption of toluene will more affect the adsorption of phenol which can be seen by the decrease of the amount of adsorbed phenol, with the increase of the concentration of toluene. When the sodium is exchanged to the proton, the phenol will be in a higher interaction with the adsorption sites than toluene and its adsorption is preferentially maintained even at larger amount of toluene. These findings show the necessity of the protonic zeolites to perform a selective adsorption of phenol.

IV. CONCLUSION

Harmful effects caused by phenol-type molecules present in the final composition of biofuels critically urges their elimination to obtain an ultrapure biofuel. Here, a selective purification process to remove phenol in presence of competitive aromatic molecules was experimentally and theoretically investigated. More precisely, we have observed that phenol adsorbs in a very different way in HY than NaY, which leads to a stronger adsorption selectivity towards toluene in HY than in NaY (and by extrapolation to other cationic-exchanged zeolites).

At first, we conducted DFT calculations to determine the most stable configuration mode of these two molecules. We found that, into HY, the phenol and toluene molecules prefer to be adsorbed between two supercages (12MR), and that phenol is more strongly adsorbed than toluene. However, into NaY, toluene is more adsorbed than phenol and both molecules prefer to be adsorbed on Na^+ via their aromatic rings. Therefore, HY can be considered as a good choice for the selective adsorption of phenol with the aim of biofuel purification. Then we have obtained the IR spectrum using IR spectroscopy and the DFPT method, and found that the two methods agree very well. Combining experiments and DFT calculations highlighted the relative bands of the adsorption modes of phenol and toluene over H^+ and Na^+ counter cations. Thus, the obtained results confirm that phenol molecules may strongly interact by O-interaction over the Brønsted acid sites of zeolitic materials with a relative band at almost 2450 cm^{-1} .

These findings are confirmed by adsorption breakthrough curves performed on a synthetic feed of biofuel (isooctane+1wt. % phenol + 1 wt. % n-nonane + 40 wt. % toluene). The liquid phase co-adsorption experiments in the presence of a similar amount of phenol and toluene in the mixture show a higher adsorption capacity of HY zeolite than for NaY zeolite. Adding different amounts of toluene in the mixture, until 40 wt. %, dramatically affected the phenol adsorption capacity of the NaY zeolite, whereas no effect was observed for the HY zeolite. This work underlines the superiority of HY zeolite to reach an efficient selective capture of phenol from biofuels.

Conclusion générale et perspective

Le travail effectué lors de la présente thèse s'est concentré sur l'investigation de la purification des biocarburants 2G en utilisant le processus d'adsorption sélective du phénol. L'objectif principal était de proposer un adsorbant approprié dans la famille des faujasites échangées avec des cations ayant à la fois une bonne sélectivité (notamment en présence des molécules aromatiques), une capacité d'adsorption élevée du phénol, et une bonne capacité de régénération dans des conditions douces. Afin d'identifier cet adsorbant, nous avons utilisé une combinaison de plusieurs techniques de modélisation afin de comparer les résultats théoriques avec ceux trouvés expérimentalement. Cela, nous a conduit à diviser les travaux de cette thèse en trois parties.

Dans la première partie, nous avons utilisé la DFT pour effectuer un criblage de formulations sélectives de zéolites dans les faujasites échangées aux cations monovalents (cation = H^+ , Li^+ , Na^+ , Cs^+ , Ag^+ et Cu^+) et les formulations de faujasite contenant des sites de Lewis présentées par deux types à savoir : D-LAS (Defect Lewis Acid Site) et EX-LAS (Extraframework Lewis Acid Site). Le but a été de sélectionner un adsorbant capable de séparer le phénol d'un mélange de biocarburants en présence d'eau et de toluène. Les principaux résultats de ce premier travail indiquent que :

- Le phénol peut être adsorbé dans les formulations considérées via deux modes principaux, à savoir O-interaction (phénol est adsorbé via son oxygène) ou π -interaction (phénol est adsorbé via centre aromatique).
- Dans H-FAU, D-LAS-FAU et EX-LAS, le mode d'O-interaction du phénol est le plus favorable, tandis que le mode π -interaction du phénol est le plus privilégié dans les formulations échangées avec des métaux alcalins ou de transition.
- Dans toutes les formulations considérées, le mode d'adsorption π -interaction est toujours privilégié pour l'adsorption du toluène. Ainsi, le toluène est plus adsorbé que le phénol lorsque ce dernier est également adsorbé par son centre aromatique.

En effet, le groupe méthyle du toluène donne une grande contribution des forces de dispersion à l'énergie d'adsorption. Par conséquent, les faujasites échangées avec des alcalins (sauf le Li⁺) ou des métaux de transition ne sont pas intéressantes pour la purification des biocarburants, car elles adsorbent plus fortement le toluène que le phénol. Cependant, l'introduction des sites acides de Brønsted et de Lewis dans la structure de faujasite serait un moyen approprié de purifier sélectivement les biocarburants de la deuxième génération en éliminant les molécules de phénol.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié en détail l'élimination du phénol dans une solution d'isooctane sur une faujasite contenant les protons considérés comme de bons cations lors des premières études. Ici, nous avons mené des études théoriques (GCMC+DFT) et expérimentales (courbes de percée et expériences de désorption) sur la performance des faujasites protonées par leur capacité d'absorption du phénol et leur régénérabilité en fonction de la quantité des sites protonés. En utilisant les calculs GCMC et les courbes de percée, nous avons trouvé que le phénol était éliminé sélectivement de l'isooctane par rapport aux faujasites protonées HY (Si/Al = 2.5) et USY (Si/Al = 47) avec une capacité maximale d'adsorption de 2.2 mmol·g⁻¹, ce qui correspond à 3– 4 molécules de phénol par supercage zéolitique. Nous avons aussi observé que la capacité maximale d'adsorption a été atteinte plus rapidement dans la DAY (Si/Al = ∞), en raison de la présence de grands pores qui dépendent de la faible densité de sites acides. En outre, l'énergie totale d'interaction du phénol calculée par DFT et l'enthalpie d'adsorption du phénol calculée par GCMC augmentent proportionnellement à l'augmentation de la quantité des sites protonés dans la faujasite. Ceci implique qu'il est difficile d'évacuer le phénol des zéolithes protonées avec de grandes quantités de sites protonés. Cette conclusion est fortement en accord avec les résultats expérimentaux de désorption, qui indiquent que la quantité de phénol résiduelle augmente en fonction des sites protonés. Cela, peut être lié à la capacité de régénération, c'est-à-dire que

l'adsorbant dans lequel les espèces phénoliques sont faiblement adsorbées se régénère plus facilement.

Dans la troisième partie, nous avons combiné la DFT avec la spectroscopie infrarouge pour étudier l'adsorption du phénol et du toluène dans les deux faujasites NaY et HY (Si/Al = 2.5). L'objectif ici est d'évaluer les performances des deux zéolithes dans la séparation phénol/toluène (le toluène étant une molécule interagissant plus avec les zéolithes que l'isooctane), et de relier ces performances à leurs modes d'adsorption. Les conclusions de cette partie peuvent se résumer comme suit :

- Dans HY, le phénol est adsorbé via sa partie hydroxyle dans le 12MR au milieu de la maille primitive entre deux supercages.
- L'adsorption du toluène dans la faujasite HY présente presque le même mode que celui du phénol. Cependant, le phénol est mieux adsorbé par rapport au toluène.
- Dans NaY, le mode d'adsorption π -interaction est toujours privilégié à la fois pour l'adsorption du toluène et du phénol. De plus, le toluène est toujours plus adsorbé que le phénol.
- Par une comparaison des résultats de cette partie avec ceux de la première partie, quel que soit le rapport Si/Al, la faujasite protonée est un matériau approprié pour purifier sélectivement les biocarburants 2G en éliminant les molécules de phénol.
- La combinaison DFPT (la méthode théorique basée sur les approches DFT pour extraire le spectre d'intensité) avec la spectroscopie IR montre clairement que le phénol est adsorbé dans la HY via sa partie hydroxyle mais dans la NaY, c'est plutôt via son centre aromatique.

A titre de perspectives consécutives aux travaux réalisés au cours de cette thèse, nous pensons explorer les points suivants :

- Simuler l'isotherme de co-adsorption du toluène-phénol pour détecter leur compétition en fonction de la pression.
- Etudier l'effet de la température sur les performances des zéolithes protonées lors de l'adsorption sélective du phénol et de la co-adsorption du toluène-phénol.
- Etudier l'effet de la forme et de la taille des pores sur l'adsorption sélective du phénol en utilisant différents types de zéolithes tels que ZSM5, MOR,...
- Elargir le choix des matériaux poreux en utilisant d'autres catégories telles que les silices mésoporeuses et les Metal Organic Frameworks.

o

Annexe A: Influence de Composés Organiques
Volatils sur l'adsorption de I₂ et de CH₃I dans des
zéolites mordénite à teneur variable en argent

1. Résumé

Parmi les espèces inhibitrices potentielles formées lors d'accidents nucléaires graves, plusieurs équipes de recherche [212–214] ont mis en évidence la présence dans l'enceinte de confinement de certains Composés Organiques Volatiles (COV), tels que des aromatiques (benzène, 1,3-diméthylbenzène), la cétone (2-propanone), des alcools (éthanol, méthanol, 2-propanol) et des alcanes (méthane et cyclohexane). Les sources de matières organiques sont diverses dans les centrales nucléaires endommagées, telles que les peintures contenant des solvants, les polymères (câbles électriques) et les huiles [215]. Il convient de noter que le méthane est également présent dans l'atmosphère à l'état de traces. A notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales concernant l'effet inhibiteur possible de ces molécules sur le piégeage de l'iode sur les zéolites à l'argent. Or, nous avons montré précédemment que certains contaminants peuvent inhiber l'adsorption des espèces iodées. Dans ce contexte, Chebbi et al. [65] ont rapporté l'effet inhibiteur du CO sur l'adsorption de I_2 sur la faujasite échangée par Ag (Ag-FAU), tandis que Chibani et al. [80] ont montré les effets inhibiteurs du CO et de H_2O sur le piégeage de I_2 et CH_3I dans la mordénite à l'argent. Nous avons également montré que l'effet inhibiteur de ces contaminants pouvait être considérablement limité si on diminue le rapport Si/Al de la zéolite.

L'idée principale de ce travail est d'étudier l'adsorption des contaminants organiques présents dans les installations nucléaires sur des zéolites mordénite à différentes teneurs en argent (c'est-à-dire différents rapports Si/Al). Ainsi les énergies d'adsorption des espèces iodées (I_2 et CH_3I) calculées par DFT ont été comparées à celles des COVs suivants: méthane (CH_4), cyclohexane (C_6H_{12}), benzène (C_6H_6), 1,3-diméthylbenzène (C_8H_{10}), méthanol (CH_3OH), éthanol (C_2H_5OH), le propan-2-ol (C_3H_7OH) et la propanone (C_3H_6O). Trois rapports Si/Al pour l'Ag-MOR ont été considérés sur la base de données expérimentales: Si/Al = 5, 11 et 47.

L'adsorption des espèces iodées est fortement favorisée quand on diminue le rapport Si/Al dans Ag-MOR. Ainsi, CH_3I et I_2 préfèrent être absorbés par leurs atomes I sur les cations argents à une distance Ag-I de 2,6 Å, qui s'accompagne de transfert d'électrons significatifs entre les atomes Ag et I (voir Fig. 23).

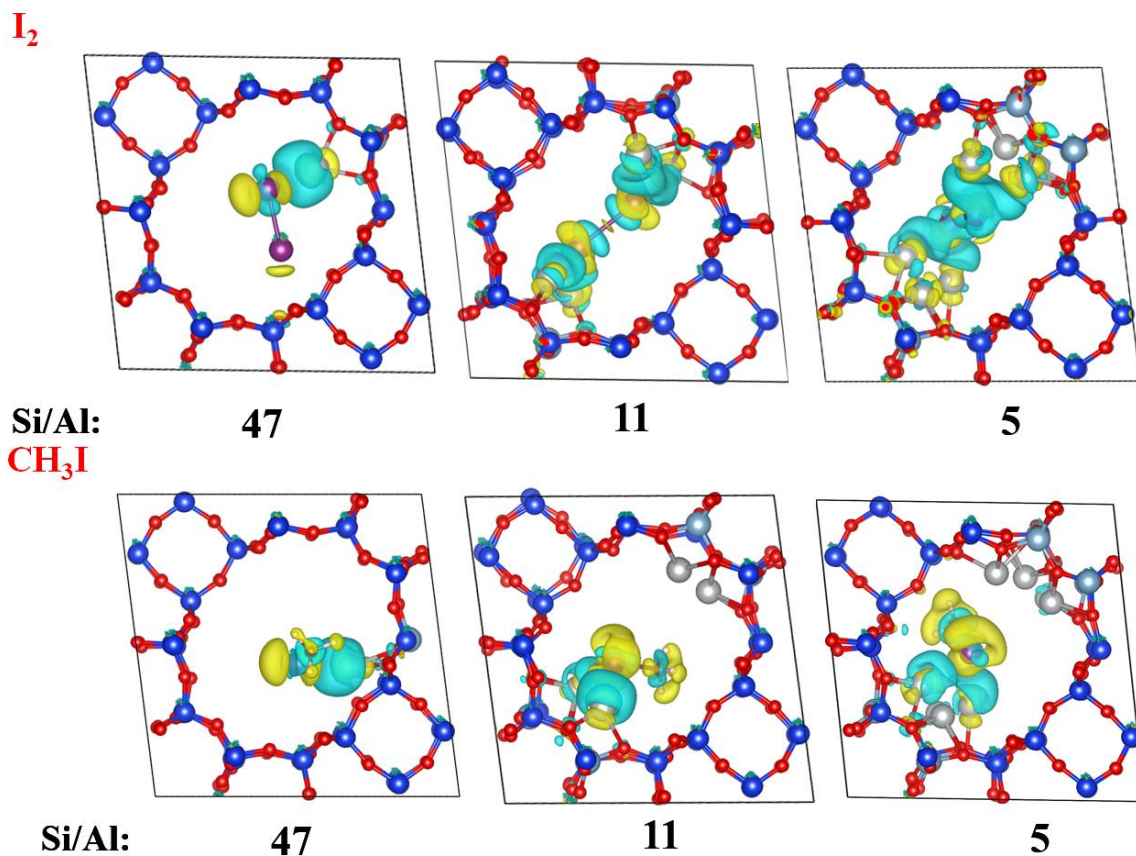


Fig. 23. Différence de densité électronique ($\Delta\rho$) induites par l'adsorption des espèces iodées dans des zéolites Ag-MOR à différents rapports Si/Al. En haut : I₂. En bas : CH₃I. Les zones bleues/jaunes indiquent une augmentation/diminution de la densité.

En ce qui concerne la première catégorie de COV choisie dans ce travail, à savoir les molécules d'hydrocarbures, nous avons trouvé que les énergies d'interaction des molécules aromatiques augmentent lorsque le rapport Si/Al diminue. En effet, les énergies d'interaction totales du benzène/1,3-diméthylbenzène sont de -156/-183 kJ/mol pour Si/Al = 47, -185/-220 kJ/mol pour Si/Al = 11 et -219/-254 kJ/mol pour Si/Al = 5 (voir Fig. 24). Des contributions similaires de dispersion ont été trouvées pour le benzène /1,3-diméthylbenzène autour de 41/51% pour Si/Al = 5, 42/51% pour Si/Al = 11 et 47/50% pour Si/Al = 47. Le benzène et le 1,3-diméthylbenzène préfèrent être absorbés sur Ag⁺ par leurs cycles aromatiques à une distance (centre aromatique)-Ag de 2,65 Å à 3,16 Å (Fig. 25).

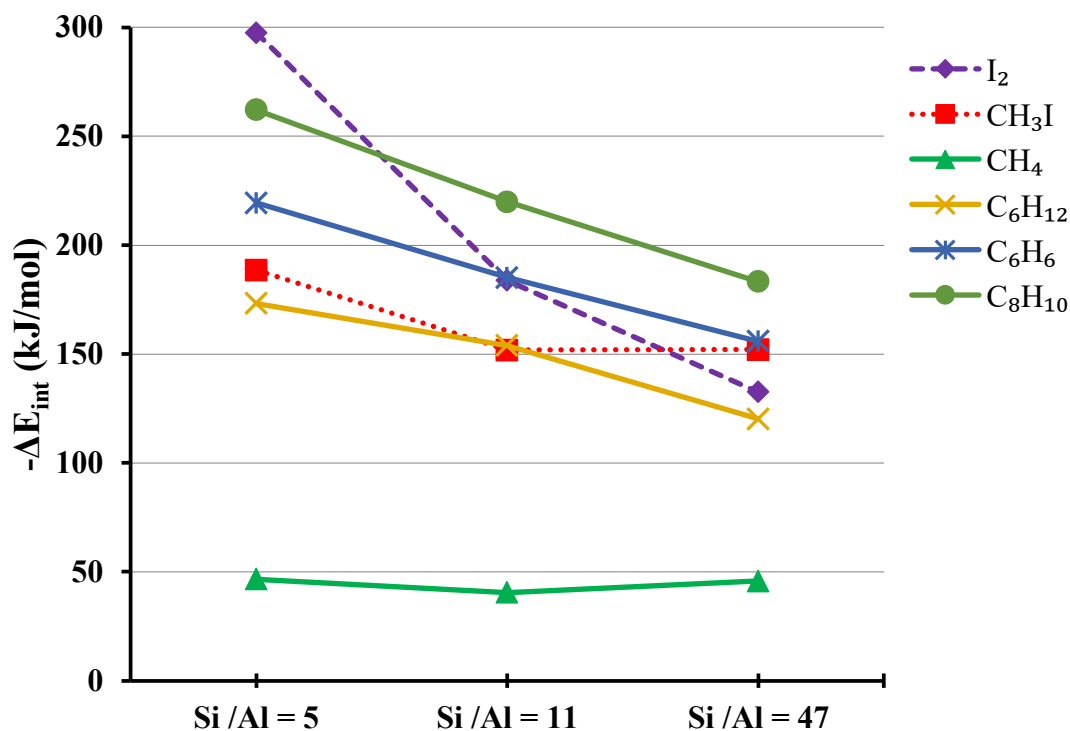
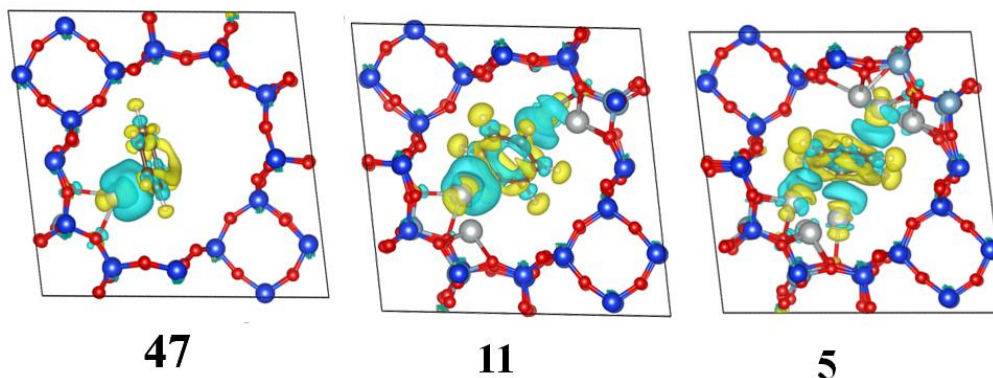


Fig. 24. Énergie d'interaction des hydrocarbures et des espèces iodées avec Ag-MOR en tenant compte des rapports Si/Al suivants: 5, 11 et 47.

Dans le cas du méthane, l'énergie d'interaction est de -46,6 kJ/mol pour Ag-MOR (Si/Al = 5), de -40,5 kJ/mol pour Ag-MOR (Si/Al = 11) et de -45,5 kJ/mol pour Ag-MOR (Si/Al = 47). On remarque que la modification du rapport Si/Al n'a pas d'effet sur l'adsorption du méthane. En outre, l'énergie de dispersion est de -25,1 kJ/mol pour Si/Al = 5 contre -21,8 kJ/mol pour Si/Al = 11 et -17,0 kJ/mol pour Si/Al = 47. Cela signifie qu'à faible teneur en Ag dans Ag-MOR, l'adsorption du méthane est principalement gouvernée par des interactions à courte distance. En revanche, l'adsorption du méthane devient davantage dépendante des forces de dispersion (interaction à longue distance) lorsque la teneur en argent de la zéolite est élevée. Dans le cas du cyclohexane, l'énergie d'interaction est de -173,2 kJ/mol pour Si/Al = 5 contre -153,9 kJ/mol pour Si/Al = 11 et -120,3 kJ/mol pour Si/Al = 47.

Benzene



1-3 dimethylbenzene

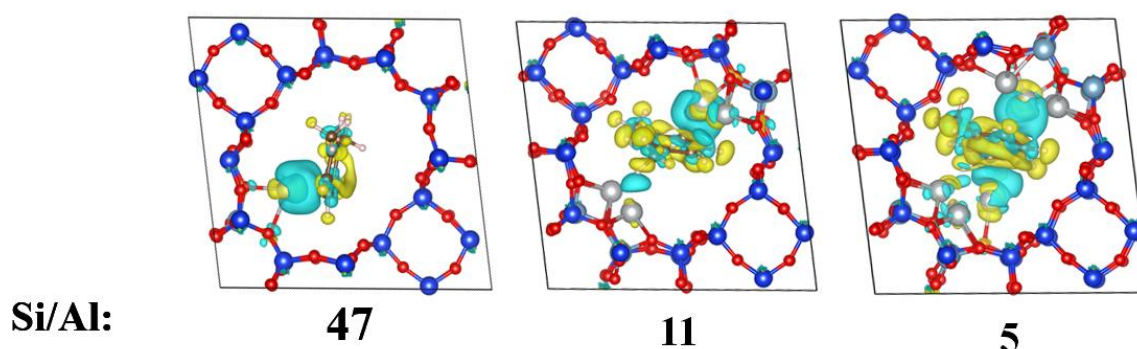


Fig. 25. Différence de densité électronique ($\Delta\rho$) pour les molécules aromatiques avec Ag-MOR pour différents rapports : benzène dans les légendes supérieures et 1-3 diméthylbenzène dans les légendes inférieures. Les zones bleues/jaunes indiquent une augmentation/diminution de la densité.

Nous passons maintenant à la seconde catégorie de COV composée de molécules oxygénées, à savoir la propanone et les alcools (méthanol, éthanol, propan-2-ol et propanone). Ici, nous avons trouvé que les énergies d'interaction méthanol/éthanol/propan-2-ol/propanone vont de -117,6 /-146,4 /-164,0/-158,4 kJ/mol pour Si/Al = 5 à -106,5/-125,3 -147,7/-146,9 kJ/mol pour Si/Al = 47. Dans ce cas, les alcools sont adsorbés via leur atome d'oxygène à une distance d'environ 2,2 Å.

En ce qui concerne les effets des COVs sur le piégeage des espèces iodées par Ag-MOR, nous avons trouvé que lorsque le rapport Si/Al est élevé, le cyclohexane, le benzène, le 1,3-diméthylbenzène et le propan-2-ol sont plus adsorbés que les espèces iodées I_2 et CH_3I . (voir Fig. 26). Cela signifie que ces molécules peuvent jouer un rôle inhibiteur sur le piégeage des espèces iodées. Le méthane présente une interaction plus faible avec Ag-MOR que les autres molécules étudiées, ce qui signifie que le méthane ne peut avoir aucun effet inhibiteur sur le piégeage des espèces iodées.

Par ailleurs, Casper et al. [212] ont étudié la désactivation de Ag-X par les composés organiques en suspension dans l'air et ont montré que les composés aromatiques et oléfiniques (benzène, éthylène) pouvaient être très préjudiciables aux filtres Ag-X. Notre travail théorique propose de résoudre ce problème en diminuant le rapport Si/Al. En effet, nous avons trouvé qu'Ag-MOR avec le faible rapport de Si/Al limite radicalement l'effet inhibiteur de ces molécules sur l'adsorption d'I₂. Cependant, même à faible teneur en Si/Al dans Ag-MOR, les problèmes des effets inhibiteurs du benzène et du 1,3-diméthylbenzène sur le piégeage du CH₃I sont toujours présents.

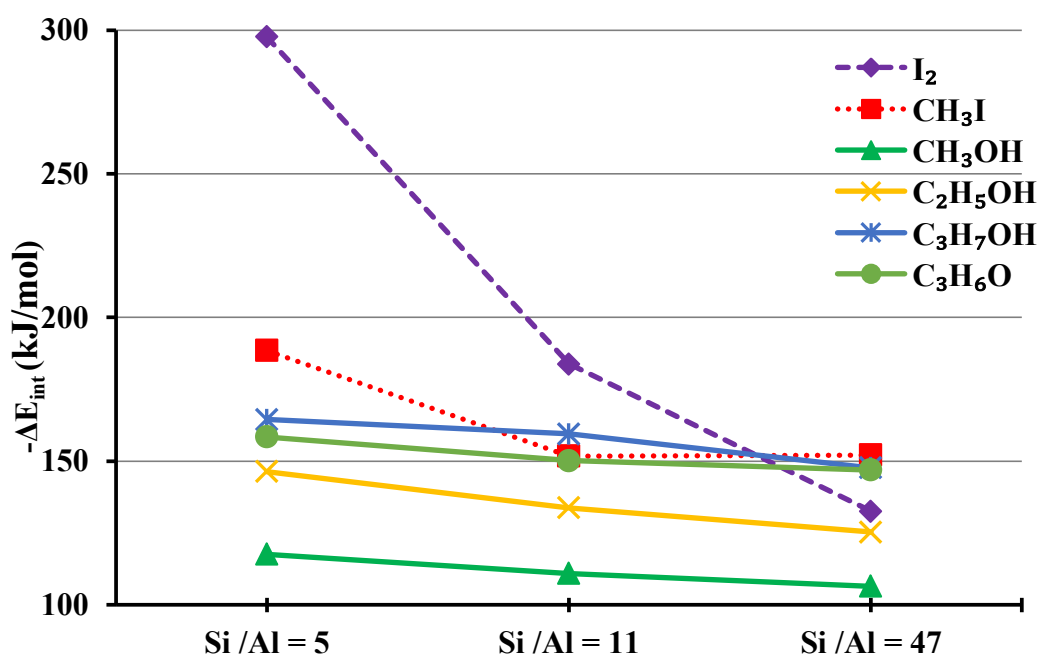


Fig. 26. Énergie d'interaction ΔE_{int} (kJ/mol) des espèces oxygénées et iodées adsorbées sur Ag-MORs avec Si/Al= 5, 11 et 47. Ici, nous voulons montrer l'effet inhibiteur de ces molécules oxygénées sur le piégeage des espèces iodées.

Nos résultats montrent que le benzène, le 1,3-diméthylbenzène et le propan-2-ol (dans une moindre mesure) sont les COV présents dans l'atmosphère de confinement qui peuvent principalement affecter la capture d'espèces iodées. Nous avons souligné que des zéolites Ag-MOR avec un faible rapport Si/Al devraient être utilisées pour assurer le piégeage de l'iode en présence de COV. De manière remarquable, à faible rapport Si/Al, l'adsorption complète de I₂ et de CH₃I pourrait être obtenue en présence d'alcools, tandis que seule l'adsorption de CH₃I est affectée par la présence d'hydrocarbures aromatiques.

Les résultats détaillés de cette étude sont reportés ci-dessous et ont été publiés dans le journal « **Applied Surface Science** » [216].

Article: Adsorption of Volatile Organic and Iodine Compounds Over Silver-Exchanged Mordenites: A Comparative Periodic DFT Study for Several Silver Loadings

H. Jabraoui^a, E. P. Hessou^a, S. Chibani^b, L. Cantrel^c, S. Lebègue^a, M. Badawi^{a,*}

^a Laboratoire Physique et Chimie Théoriques, UMR 7019, CNRS - Université de Lorraine, F-54000 Nancy, France.

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

^c Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, PSN-RES, CEA Cadarache, F-13115 Saint Paul lez Durance, France

* Corresponding author: michael.badawi@univ-lorraine.fr

ABSTRACT

The ability of Ag-exchanged mordenite (Ag-MOR) to capture iodine species such as I_2 and CH_3I as released for instance during a nuclear accident can be severely limited by the presence of volatile organic compounds (VOCs) that can disrupt their adsorption in the zeolite. Here, using density functional theory (DFT), we investigate in detail the adsorption process of several hydrocarbons (methane, cyclohexane, benzene, and 1,3-dimethylbenzene) and oxygenated compounds (methanol, ethanol, propan-2-ol and propanone) and compare it with the adsorption of I_2 and CH_3I for different values of the Si/Al ratio of the Ag-exchanged mordenite. It is found that the adsorption process of the iodine species becomes favorable as the Si/Al ratio is decreased. Indeed at high Si/Al ratio, some VOCs such as benzene, 1, 3-dimethylbenzene and propan-2-ol exhibit strong inhibiting effects, while at low Si/Al ratio, only the adsorption of CH_3I is limited by the presence of aromatic hydrocarbons. Also, in addition to the elongation of the I-I bond upon the adsorption of the iodine molecule in Ag-MOR with a high silver content, we found that there is a significant electron transfer between the Ag and I atoms. Thus, our results indicate that the I-I bond becomes weaker during the adsorption and therefore the formation of AgI precipitates is favored.

1. Introduction

During a core meltdown accident in a nuclear power plant, the iodine species CH_3I and I_2 may be released to the atmosphere, resulting in negative health effects directly related to radiation [217] due to their relatively easy assimilation by thyroid. Many efforts have been made to confine these species and limit their spread in the environment. In other words, the effective capture of iodine compounds is of great importance in terms of public safety. Nowadays, a common strategy to trap gaseous iodine-containing compounds involves the iodine precipitation by using porous solids [218,219] such as polymers [219], nanocomposites [220], metal-containing systems [221], and zeolites [222–225]. The latter exhibit appealing features such as a high removal efficiency, simple equipment design, and a low maintenance cost.

Among the most efficient porous sorbent materials, silver-exchanged zeolites present the unique ability to strongly capture iodine species by the formation of AgI precipitates [226,227]. Indeed, Chapman and coworkers [228] employed a differential approach for the analysis of the pair distribution function (PDF) of an I_2 -treated Ag-MOR, and they reported

the structure and distribution of AgI correlated to the iodine trapping. To explore deep this phenomenon, Azambre and Chebbi [74] studied different silver exchange zeolites (Faujasite X and Y, Mordenite, *BEA, MFI, FER) to probe the relationships between chemical, structural and textural parameters, as well as their iodine trapping efficiencies (CH_3I). They observed the formation of AgI for all silver zeolites as well as the fact that the amount of AgI precipitates is directly related to the silver content. Moreover, Chapman et al. [228] reported that Ag-MORs represent an important safe pathway for radioactive iodine capture since they present the ability of using pore-blockage to further trap the iodine for long-term storage. All these characteristics make Ag-MORs used for iodine trapping under mild operating conditions in nuclear fuel reprocessing facilities [228–230]. However, their disadvantages are the high cost of silver and the possible inhibiting effect of gaseous species on the adsorption of the iodine species [65,213].

Among the potential inhibiting species formed during nuclear severe accidents [311,312], we can find some VOCs such as aromatics (benzene, 1,3-dimethylbenzene), ketone (2-propanone), alcohols (ethanol, methanol, 2-propanol), and alkane (methane, cyclohexane) as suggested by Jolley et al. [213]. The possible source of organic molecules are numerous in nuclear power plants such as paints containing solvents [215], polymers (electric cables) and oils.

However to our knowledge, there is no experimental data concerning the possible inhibiting effect of these molecules on the trapping of iodine on silver zeolites. Indeed, some theoretical works have been recently published [144], confirming that other contaminants such as CO or H_2O can inhibit the adsorption of the iodine species. In this context, Chebbi and coworkers [65] reported the inhibiting effect of CO on the I_2 adsorption on Ag-exchanged faujasite (Ag-FAU), while Chibani evidenced the inhibiting effects of CO and H_2O on I_2 and CH_3I trapping by Ag-MOR [102]. Remarkably, the inhibiting effect of the former contaminants could be considerably limited when the Si/Al ratio decreases [80].

The objective of this work is to study if some organic contaminants that exist in nuclear installations are capable to inhibit the capture of iodine species. To this aim, we have used DFT to assess the inhibiting effects of the following VOCs: methane (CH_4), *cyclohexane* (C_6H_{12}), benzene (C_6H_6), 1,3-dimethylbenzene (C_8H_{10}), methanol (CH_3OH), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), propan-2-ol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), and propanone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), on the iodine trapping into Ag-MOR. Three Si/Al ratios for the Ag-MOR have been considered on the basis of experimental data: Si/Al = 5, 11, and 47 [231].

The paper is organized as follows: first, we detail our computational procedure, then, the obtained results with Ag-MOR for several Si/Al ratios are presented and discussed with a focus on the potential inhibiting effect of the VOCs on the trapping of iodine species, and finally we outline the main conclusions of our study.

II. Computational details

1. Structural models

The considered mordenite framework displays three different types of cavities: the main channel (MC), the side channel (SC), and the side pocket (SP). The MC is obtained from 12-membered rings stacked in a parallel array along the *c*-axis. The SP is accessible from the MC through 8-membered rings (more details are available in Ref [80]). The MC has a large aperture to accommodate molecules of aromatic sizes [6,170] as well as the adsorption of iodine molecules is favored in this channel compared to the SC and SP [144].

To obtain Ag-MORs, some silicon atoms are substituted by aluminum atoms to create a negative charge, allowing to add the silver cation. In the literature, the pure siliceous mordenite conventional cell contains 144 atoms (48 Si and 96 O) [233], exhibiting an orthorhombic structure (space group: *Cmcm*) with lattice parameters: $a = 18.094 \text{ \AA}$, $b = 20.516 \text{ \AA}$ and $c = 7.524 \text{ \AA}$. Here our Ag-MORs structure are based on the structure optimized by Bucko et al. [234] with the primitive monoclinic cell doubled in the *c*-direction, its lattice parameters are estimated at $a=b=13.805 \text{ \AA}$, $c = 15.212 \text{ \AA}$ and $\beta = 82.81^\circ$. Based on previous works [102] which systematically analyzed the distribution of Al and Ag atoms inside Ag-MOR, we have selected the most energetically stable site of the MC, namely T1- E according to the Mortier's [235] classification. This location is the most frequently occupied by cations [38], and has been also chosen in other theoretical investigations [170,236,237].

2. Periodic density functional theory calculations

The adsorption of iodine and organic compounds onto Ag-zeolites is investigated using the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [145]. These calculations employed the PBE functional [146] and the PAW method developed by Blöchl [147] and later adapted by Kresse and Joubert [148]. The plane wave cutoff energy has been set to 450 eV and a Gaussian smearing $\sigma = 0.1 \text{ eV}$ is used to help the convergence. Atomic positions are fully optimized up to all forces are less than 0.02 eV / \AA per atom. The Kohn–Sham equations were solved self-consistently until the energy difference between cycles take a value smaller than

10^{-6} eV. The Brillouin-zone sampling was restricted to the Γ -point. The considered dispersion correction scheme in our calculations is the Tkatchenko–Scheffler scheme with iterative Hirshfeld partitioning [97,99] as implemented in VASP by Bucko et al. [98,99]. So far, this method shows promising results to describe adsorption phenomena onto zeolites [98,99].

The adsorption phenomena can be evaluated using the interaction energy of zeolite-adsorbate, which can be expressed using the combination of the following three terms:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{zeolite-X}} - E_{\text{zeolite}} - E_{\text{X}} \quad (1)$$

where:

- E_{zeolite} : the energy of the clean MOR;
- E_{X} : the energy of the isolated molecule in gaseous phase;
- $E_{\text{zeolite-X}}$: the energy of MOR with adsorbed molecules;

Also, the dispersion energy contribution ΔE_{disp} to the interaction energy is obtained as:

$$\Delta E_{\text{disp}} = E_{\text{disp zeolite-X}} - E_{\text{disp zeolite}} - E_{\text{disp X}} \quad (2)$$

To further improve our understanding of the nature of the bonding interactions, we have determined the difference in electronic density ($\Delta\rho$) and the difference in Bader charge (ΔQ). To visualize the charge density difference ($\Delta\rho$) (using VESTA [238]) upon adsorption of molecules into MOR, we have calculated the charge densities of the clean MOR (ρ_{zeolite}), of the isolated molecule in the gaseous phase (ρ_{X}), and of the MOR with adsorbed molecules ($\rho_{\text{zeolite-X}}$). Then to get ($\Delta\rho$), we have used the following expression:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{zeolite-X}} - \rho_{\text{zeolite}} - \rho_{\text{X}} \quad (3)$$

The Bader approach consists in partitioning the electronic density of a system in different volumes which when integrated over space, can provide the charge of an atom [239–242]. To get the difference in electronic charge ΔQ , we have computed the Bader charge for each atom (Z) in the zeolite-X, in the clean zeolite and in the isolated molecules.

$$\Delta Q = Q_{\text{Atom Z in zeolite-X}} - Q_{\text{Atom Z in zeolite or X}} \quad (4)$$

where:

$Q_{\text{Atom Z in zeolite-X}}$: the Bader charge for all the atoms in the MOR with adsorbed molecules.

$Q_{\text{Atom Z in zeolite or X}}$: the Bader charge for all the atoms in the clean zeolite or in the isolated molecule in gaseous phase.

III. Results and discussions

Herein, we report the potential impact of certain species of VOCs on the removal of iodine released in nuclear waste. We have classified the investigated VOCs into two categories as follows:

- Hydrocarbons: benzene (C_6H_6), 1,3-dimethylbenzene (C_8H_{10}), cyclohexane (C_6H_{12}), and methane (CH_4).
- Oxygenated hydrocarbons: methanol (CH_3OH), ethanol (C_2H_5OH), propan-2-ol (C_3H_7OH), and propanone (C_3H_6O).

Our computed interaction energies of the iodine molecules and VOCs with Ag-MORs (Si/Al = 5, 11, and 47) are presented in Table 1. We also verified the dissociative adsorption and then confirmed that there was no dissociation observed in the studied molecules (see supporting information, the case of alcohol molecules).

Table 1. Computed total interaction energies ΔE_{int} [kJ/mol] of methane (CH_4), cyclohexane (C_6H_{12}), benzene (C_6H_6), 1,3-dimethylbenzene (C_8H_{10}), methanol (CH_3OH), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), propan-2-ol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) and propanone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) with Ag-MORs. The contributions of dispersion energies to the interaction energies ΔE_{disp} [kJ/mol] are reported in this table in parentheses. We note that the site used to adsorb these molecules is found to be in the main channel of mordenite structure.

		$\Delta E_{\text{int}} (\Delta E_{\text{disp}})$ in kJ/mol		
Si/Al ratio		5	11	47
Iodine species	I_2	-297.6 (-56.0)	-183.8 (-42.9)	-132.6 (-46.5)
	CH_3I	-188.5 (-50.9)	-151.8 (-41.4)	-152.1 (-36.2)
Hydrocarbons	C_8H_{10}	-262.1 (-134.9)	-219.9 (-114.1)	-183.3 (-92.2)
	C_6H_6	-219.4 (-92.1)	-185.1 (-78.9)	-155.8 (-67.7)
	C_6H_{12}	-173.2(-111.3)	-153.9 (-97.3)	-120.3 (-81.8)
	CH_4	-46.6 (-25.1)	-40.5 (-21.8)	-45.7 (-17.0)
Oxygenated molecules	CH_3OH	-117.6 (-32.3)	-111.0 (-29.3)	-106.5 (-24.4)
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-146.4 (-51.4)	-133.7 (-45.8)	-125.3 (-39.5)
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	-164.5 (-74.7)	-159.5 (-64.4)	-147.7 (-53.6)
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	-158.4 (-66.0)	-142.7 (-54.9)	-146.9 (45.9)

1. Iodine species

Regarding the interactions between iodine species and Ag-MOR as a function of Si/Al ratio, we found that they increase as the Si/Al ratio decreases, especially in the case of I_2 . Indeed, as indicated in Table 1, the total interaction energies of $\text{I}_2/\text{CH}_3\text{I}$ are -132.6/-152.1 kJ/mol for Si/Al = 47, -183.8/-151.8 kJ/mol for Si/Al = 11, and -297.6/-188.5 kJ/mol for Si/Al = 5, in line with an increase of the I-I bond length. Concerning Ag-MOR with Si/Al = 47, each iodine atom of I_2 or of CH_3I interacts with an Ag atom. Here CH_3I is more adsorbed than I_2 by around 30 kJ/mol. However, for Si/Al = 11 and 5, the molecule of I_2 is more adsorbed than CH_3I by an amount of about 30 kJ/mol and 109 kJ/mol, respectively. Let us now explain these trends: for the adsorption CH_3I , the atom of I interacts with 2 atoms of Ag located on the same side in the main channel for Si/Al = 11 and 5 (see Fig. 1), which leads to similar

interaction energy for both Si/Al ratio. The I-CH₃ distance does not evolve upon the adsorption of CH₃I whatever the Si/Al ratio, suggesting that the dissociation of iodomethane would be more difficult than the one of molecular iodine under these conditions. Indeed, in the case of I₂, we can find that its atoms can interact with more silver atoms (4 Ag atoms for Si/Al = 11 and at least 6 Ag atoms for Si/Al = 5 see Fig. 1), which leads to a significant increase in its total interaction energy (50 kJ/mol for Si/Al =11 and 120 kJ/mol for Si/Al =5) compared to its adsorption into Ag-MOR for Si/Al = 47. Besides, the long-range dispersion contributions of both I₂ and CH₃I in to their total interaction energies present almost the same values. So, the difference can come from the DFT contributions to the overall interaction energies: the corresponding values for I₂ are always higher than those of CH₃I irrespective of the Si/Al ratio.

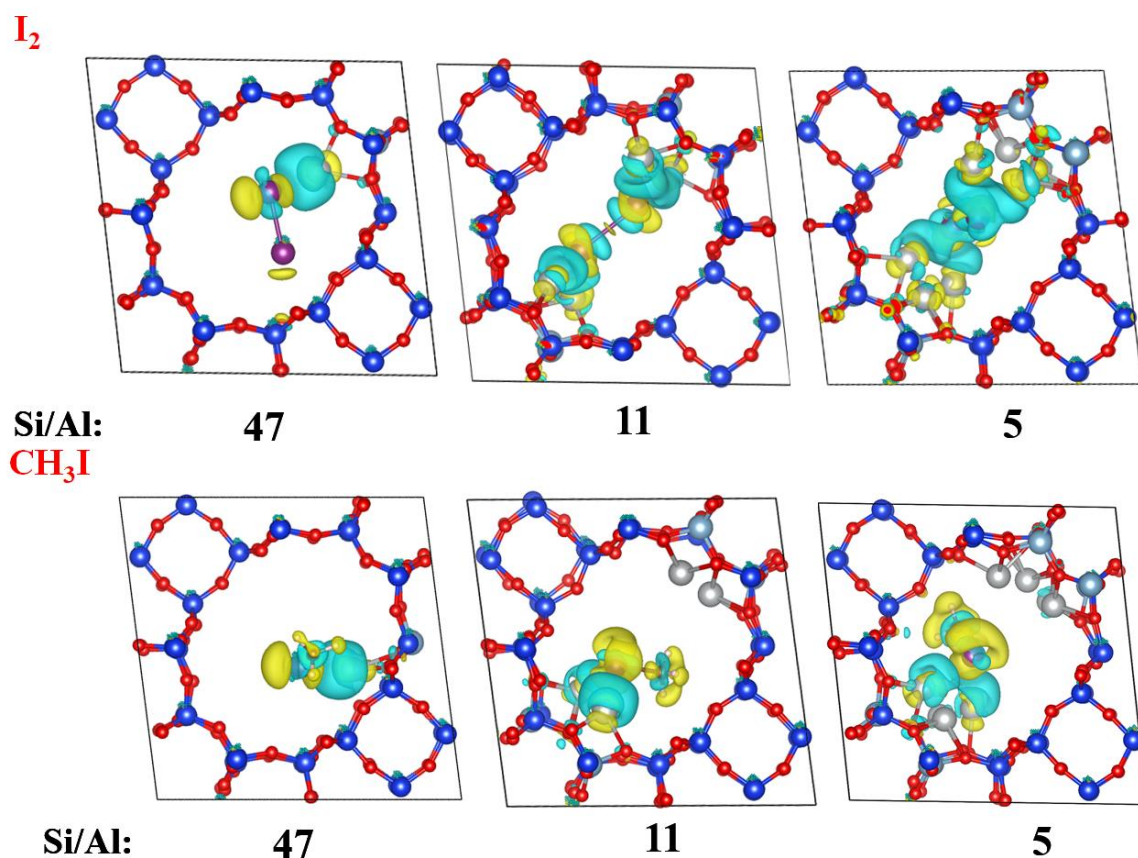


Fig. 1. Difference in electronic density ($\Delta\rho$) induced by adsorption in various Ag-MORs of I₂ (top) and CH₃I (bottom). The blue (yellow) zones indicate density increase (decrease).

The increase of the total interaction energy with the decrease of the Si/Al ratio can be understood by studying the electron density ($\Delta\rho$) and Bader charge (ΔQ) differences induced by the adsorption. In this vein, we found that the interactions between I and Ag atoms present

a significant electron transfer, where a high Ag content (Si/Al = 5) results in a large charge transfer between the Ag atoms and the iodine atoms of I₂ (See Fig. 1). For the ratio 5, our calculated Bader charges (see, Table SI-2), show that the iodine atoms bear the largest positive charge (+0.15e) and the Ag atoms bonded directly to the iodine bear a negative charge. In other word, iodine atoms pick up electrons during the adsorption process. For all the rest of the atoms, the Bader charge are almost unaffected by the adsorption of I₂. However, upon adsorption of CH₃I, the iodine atoms always carry a negative charge of -0.24e (see, Table SI-2) and -2.21e for Ag-MOR (Si/Al=5) and Ag-MOR (Si/Al=47), respectively. Overall, these findings indicate that the I-I bond in I₂ becomes weak upon adsorption, which could promote the formation of AgI precipitates as explained by Bucko et al. [243].

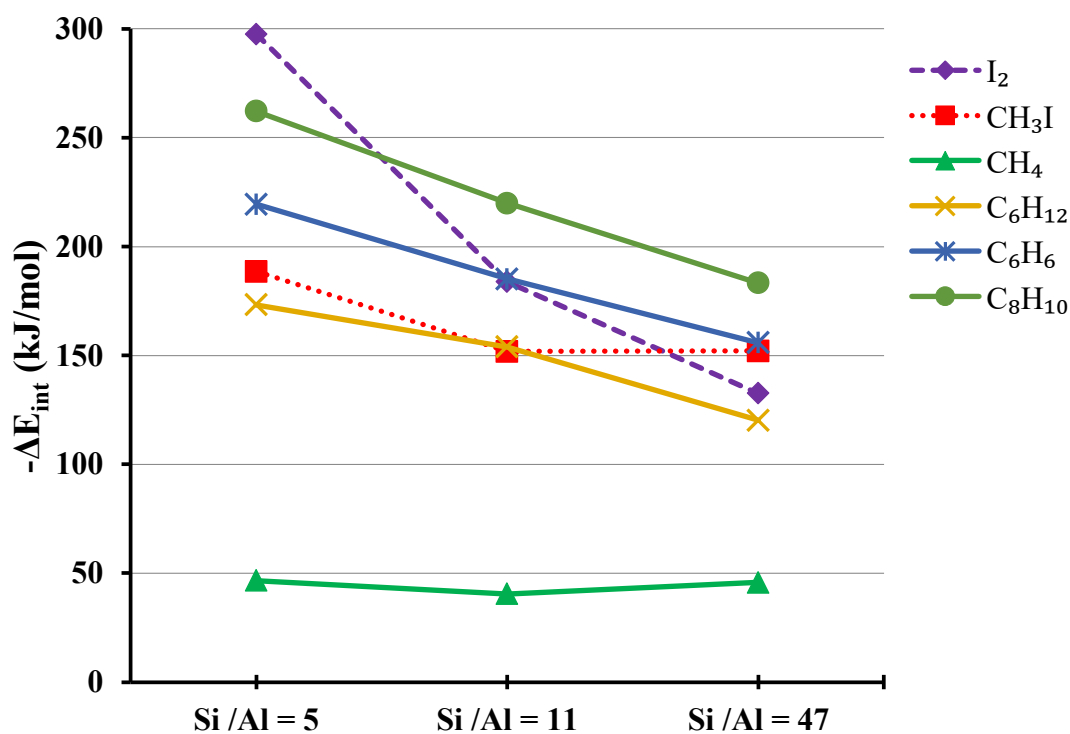


Fig. 2. Interaction energies ΔE_{int} (kJ/mol) of the investigated hydrocarbons and iodine species adsorbed on Ag-MOR with three Si/Al ratios of 5, 11 and 47.

2. Hydrocarbons

2.1. *Aromatic molecules*

We found that the interaction energies of aromatic compounds increase when the Si/Al ratio decreases. Indeed, the total interaction energies of benzene/1,3-dimethylbenzene are -155.8/-183.3 kJ/mol in the case of Si/Al = 47, -185.1/-219.9 kJ/mol for Si/Al = 11 and -219.4/-254.3 kJ/mol for Si/Al = 5 (See Fig. 2 and Table 1). The long-range dispersion

contributions of benzene/1,3-dimethylbenzene are 41/51% for Si/Al = 5, 42/51% for Si/Al = 11, and 47/50% for Si/Al = 47. We note that these molecules have almost the same contribution regardless of the Si/Al ratio (about 50%). These results show that about half of the interaction between benzene or 1,3-dimethylbenzene and Ag-MORs is due to dispersion forces. This contribution can be correlated with π -cation interactions, which are ubiquitous in systems involving aromatic compounds and metallic ions as has been confirmed by different theoretical [244–246] and experimental [175,247] investigations. Generally, aromatic molecule adsorptions on cations are particularly interesting in view of the participation of π -electrons in the total interaction. Benzene and its derivatives can form a variety of charge-transfer complexes depending on their ability to donate electrons or to accept electrons [248].

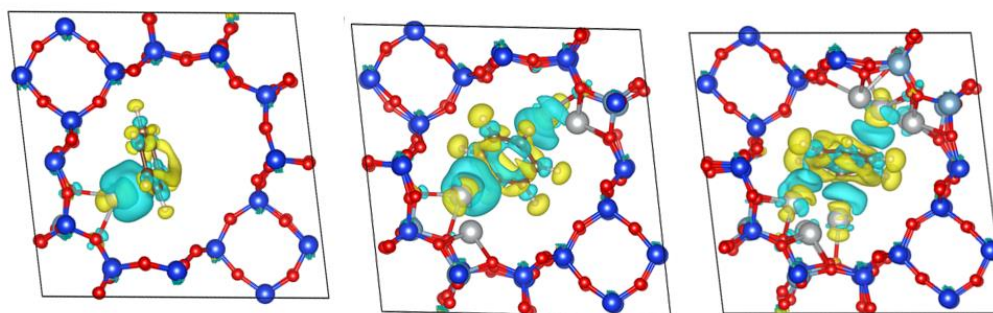
In this regard, Kozyra et al. [249] have studied the π -cation interactions between benzene and Ag sites in ZSM-5, where a large charge transfer from benzene to Ag occurs. This is in line with our own results as a significant electron transfer between benzene or 1,3-dimethylbenzene and Ag-MOR is observed for all the tested Si/Al ratios and especially with the ratio 5, see Fig. 3. For the latter ratio, benzene and 1,3-dimethylbenzene exhibit for most composed atoms positive Delta Q (Table SI-2), highlighting their important interaction with the MOR structure.

To discuss the adsorption of both aromatic molecules into Ag-MORs in term of geometric parameters and with π -cation interactions [162,250,251], we have reported in Table 2 the distances between the silver atoms and the center of the aromatic rings. For Si/Al = 47, a single Ag atom interacts with the aromatics rings of benzene and 1,3-dimethylbenzene at a distance of 2.66 Å and 2.74 Å, respectively. Here, the 1,3-dimethylbenzene molecule is more adsorbed than benzene by around 27 kJ/mol. For Si/Al = 11, the adsorption of 1,3-dimethylbenzene into Ag-MOR is achieved through the interaction between its aromatic ring and one Ag atom at a distance of 2.68 Å. In contrast, for the benzene adsorption into Ag-MOR for Si/Al = 11, there are 2 Ag atoms bonded to the aromatic ring at distances of 2.89 Å and 3.17 Å, which show that the adsorption of 1,3-dimethylbenzene is stronger than with benzene by around 34 kJ/mol.

In the case of Ag-MOR for Si/Al=5, 1,3-dimethylbenzene and benzene interact with two and three silver atoms, respectively. The reported distances are 2.73 Å and 2.79 Å for 1,3-dimethylbenzene and 3.09 Å, 3.13 Å and 3.27 Å for benzene (see Table 2). In this case, the 1,3-dimethylbenzene is more adsorbed than the benzene molecule by around 43 kJ/mol. Fig. 3

is showing the electron transfers occurring upon adsorption of benzene and 1,3-dimethylbenzene in Ag-MORs (see Fig. 3).

benzene



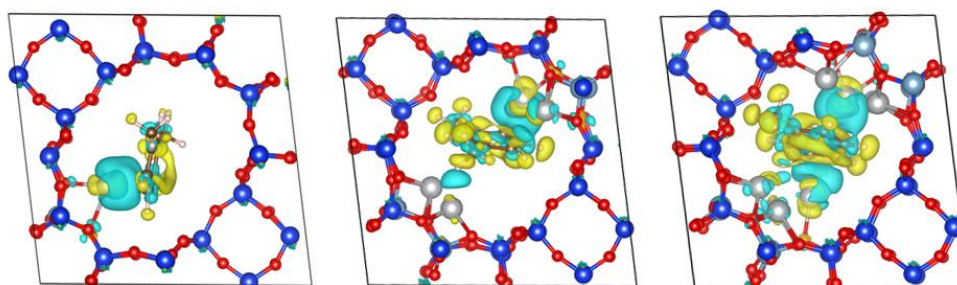
Si/Al:

47

11

5

1,3-dimethylbenzene



Si/Al:

47

11

5

Fig. 3. Difference in electronic density ($\Delta\rho$) induced by adsorption in various Ag-MORs of benzene (top) and 1,3-dimethylbenzene (bottom). The blue (yellow) zones indicate density increase (decrease).

2.2. Cyclohexane

Regarding the influence of the Si/Al ratio on cyclohexane-Ag interactions, the total interaction energy of cyclohexane is equal to -173.2 kJ/mol for Si/Al = 5 while it is -153.9 kJ/mol for Si/Al = 11, and -120.3 kJ/mol for Si/Al = 47. Here, we found that cyclohexane having no π -electrons is mainly adsorbed by dispersion forces whatever the Si/Al ratio. This result is in a good agreement with reported by Suda et al. [252], who have experimentally investigated the adsorption of benzene, cyclohexene, and cyclohexane on the surface of titanium dioxide.

As reported by Barthomeuf et al. [252], cyclohexane and benzene have the same number of carbon atoms and similar polarizabilities, but differ in that benzene can give rise to specific interactions between its aromatic ring and cations in zeolites. In our work, we found that benzene is more adsorbed than cyclohexane (which have no π -electrons) by around 46

kJ/mol in Ag-MOR (Si/Al=5), 31 kJ/mol in Ag-MOR (Si/Al=11), and 36 kJ/mol in Ag-MOR (Si/Al=47). So, the benzene π -electrons contribute to the increase of total interaction energy. While zeolites have localized charges that render their surface heterogeneous [253], it can be assumed that the cyclohexane-silver interactions are weak enough to permit the adsorption of cyclohexane on an apparently homogeneous surface.

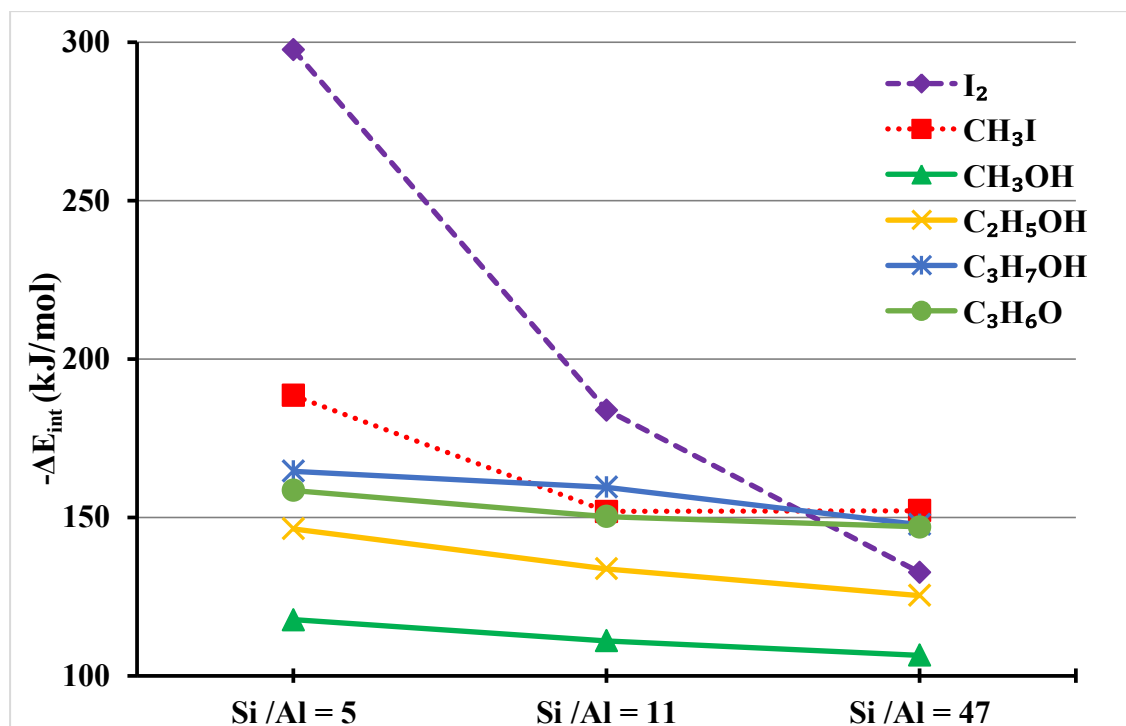


Fig. 4. Interaction energies ΔE_{int} (kJ/mol) of the investigated oxygenated and iodine species adsorbed in Ag-MOR with three Si/Al ratios of 5, 11 and 47.

3.3. Methane

The total interaction energy of methane is -46.6 kJ/mol for Ag-MOR (Si/Al = 5), -40.5 kJ/mol for Ag-MOR (Si/Al = 11), and -45.5 kJ/mol for Ag-MOR (Si/Al = 47). We can remark that the total interaction energy has almost the same values for all used Si/Al ratios in Ag-MOR. Also, the dispersion energy increases to -25.1 kJ/mol for Si/Al = 5 against -21.8 kJ/mol for Si/Al = 11, and -17.0 kJ/mol for Si/Al = 47. Therefore at low Ag content in Ag-MOR, the adsorption of methane is mainly directed by short range interactions (more than 62% of the total interaction energy). In contrast, the methane adsorption is mainly achieved through dispersion energy (long-range interaction) when the silver content of the zeolite is high (54%).

Table 2. Distances between Ag cations and aromatic centers of benzene and 1,3-dimethylbenzene in Ag-MOR

Molecules	Si/Al ratio	π -cation bond (Å)
Benzene	5	3.09 ; 3.13 ; 3.27 ; 5.25 ; 5.26 ; 5.42 ; 5.68 ; 5.73
	11	2.89 ; 3.17 ; 5.13 ; 5.36
	47	2.66
1,3-dimethylbenzene	5	2.73 ; 2.79 ; 3.79 ; 4.48 ; 4.91 ; 6.00 ; 6.21 ; 6.40
	11	2.68 ; 3.87 ; 4.227 ; 4.84
	47	2.74

3. Oxygenated hydrocarbons

The effect of the Ag content in Ag-MOR on the oxygenated molecules adsorption is also studied. We choose as case studies the alcohols: methanol, ethanol, propan-2-ol, and propanone. The interaction energies of methanol/ethanol/propan-2-ol goes from -117.6/-146.4/-164.0 kJ/mol (for Si/Al = 5 to -106.5/-125.3/-147.7 kJ/mol for Si/Al = 47, and it increases with the carbon atoms number (See Fig. 5), suggesting that there exists a linear function relating the interaction energy variation with respect to the carbon atoms number (nC) of the studied alcohols, which can be expressed as follows:

$$\Delta E_{\text{int}}(\text{nC}) = a(\text{nC}) + b \quad (5)$$

Where “a” and “b” represents the contribution of dispersion and DFT energies to the total interaction energy, respectively. To combine the different contribution reported in Table 1 and in Eq.5, we can identify the different energetic terms contributing to the adsorption of each alcohol. Table 3 shows the dispersion and DFT contributions of the carbon and oxygen atoms to the adsorption of the investigated alcohols. Thus, these findings indicate that the high adsorption of alcohols is directly related to the carbon chain. Indeed, going from one alcohol to another by adding a carbon, one can estimate an increase of the interaction energy to be ~20 kJ/mol.

Table 3. DFT and dispersion contributions of oxygen and carbon atoms to the alcohol adsorptions into Ag-MORs.

	Si/Al	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH
ΔE_{int} (kJ/mol)	5	-117.6	-146.4	-164.5
	11	-111.0	-133.7	-159.5
	47	-106.5	-125.3	-147.7
ΔE_{disp} (kJ/mol)	5	-32.3	-51.4	-74.7
	11	-29.3	-45.8	-64.4
	47	-24.4	-39.5	-53.6
ΔE_{DFT} kJ/mol	5	-85.3	-95.0	-89.8
	11	-81.7	-87.9	-95.1
	47	-82.1	-85.8	-94.1
ΔE_{disp} (CH _x) in kJ/mol	5	-23.4	-46.9	-70.3
	11	-24.3	-48.5	-72.8
	47	-20.6	-41.2	-61.9
ΔE_{disp} (OH) in kJ/mol	5	-8.9	-4.5	-4.4
	11	-5.0	+2.7	+8.4
	47	-3.8	+1.7	+8.3

The comparison of the C-O distance of alcohols before and after their adsorption enable us to evaluate the occurrence of C-O bond breaking upon adsorption and therefore the possibility of formation of undesirable byproducts that can affect the adsorption of iodine species. We found that this distance in methanol/ethanol/propan-2-ol varies from to 1.44 Å (gaseous phase, for all alcohol molecules) to about 1.45 Å/1.45 Å/1.48 Å (adsorbed state) for every Si/Al ratio (See Table 3 and Fig. SI-2). Therefore the propanol is expected to react upon adsorption much more than methanol or ethanol.

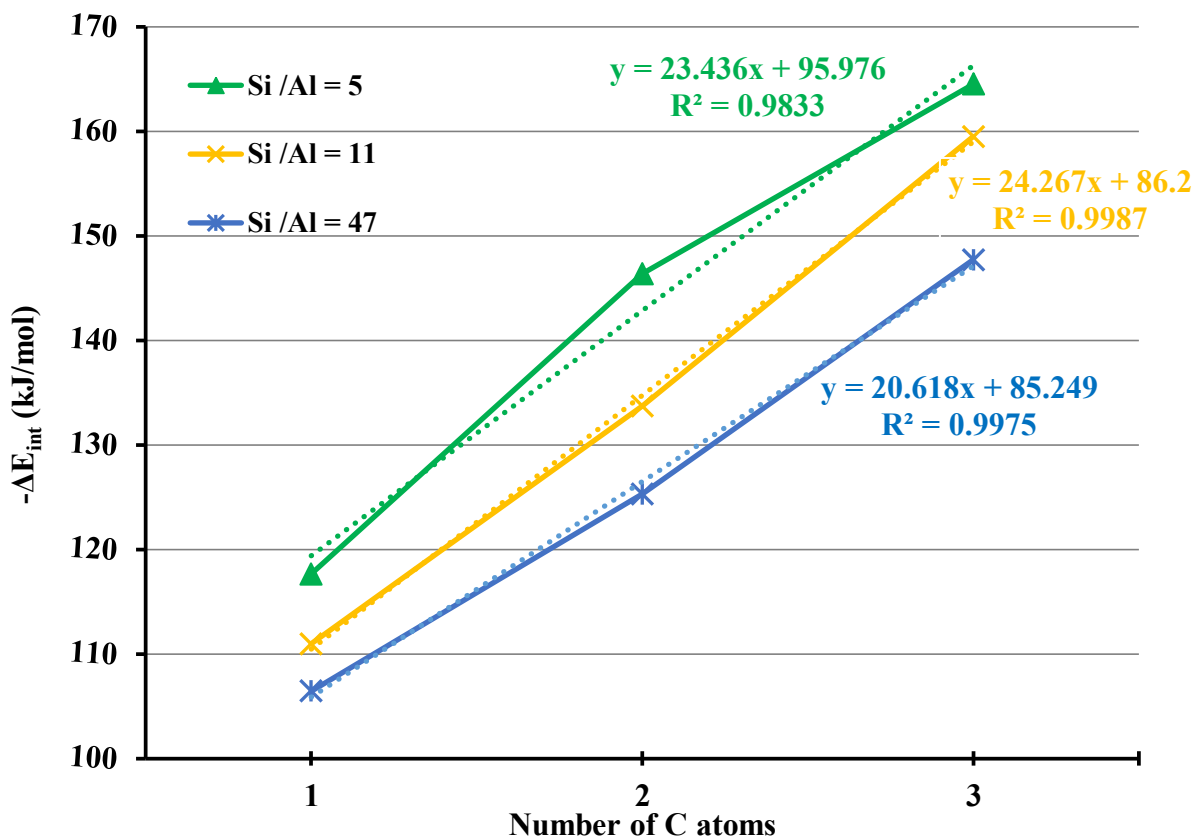


Fig. 5. Evolution of the interaction energy of C1 to C3 alcohols with Ag-MOR as a function as their number of carbon atoms for three different Si/Al ratios of 5, 11 and 47.

The adsorption of propanone in Ag-MOR prefers to be via its oxygen atoms. So, as Si/Al ratio decreases in Ag-MOR, the total interaction energy raises to -158.4 kJ/mol (for Si/Al = 5) compared to -142.7 kJ/mol (for Si/Al = 11) and -146.9 kJ/mol (for Si/Al = 47). On the other hand, we found that propan-2-ol is slightly more adsorbed than propanone by around 6.1 kJ/mol for Si/Al = 5, 16.8 kJ/mol for Si/Al = 11, and 0.8 kJ/mol for Si/Al = 47.

4. Effect of the Si/Al on the selective trapping of iodine species towards VOCs

For Ag-MOR with different Si/Al ratios, we have compared the adsorptions of the iodine species and the investigated VOCs as reported in Fig. 2 and Fig. 4. For each ratio, we show the most adsorbed VOCs and the less adsorbed iodine compound (I_2 for Si/Al = 47, CH_3I for Si/Al = 5 and 11) as follows:

- For Si/Al = 47, the most adsorbed VOCs are 1,3-dimethylbenzene/benzene/propan-2-ol/propane and they present higher total interaction energies than I_2 by around ~ 50/23/15/14 kJ/mol, respectively.
- For Si/Al=11, 1,3-dimethylbenzene/benzene/cyclohexane/propan-2-ol are more adsorbed than CH_3I by around ~ 68/33/2/7 kJ/mol, respectively.
- For Si/Al = 5, the most strongly adsorbed VOCs are 1,3-dimethylbenzene/benzene, showing a total interaction energy higher than that of CH_3I by around ~ 37/30 kJ/mol.

In general, aromatic molecules potentially present the strongest inhibiting effects on the iodine removal compared to other VOCs. More precisely, benzene, 1,3-dimethylbenzene and propan-2-ol are expected to inhibit the adsorption of I_2 and CH_3I .

Moreover, we conclude that in Ag-MOR with a low Si/Al ratio, larger molecules such as I_2 , benzene, 1,3-dimethylbenzene and propan-2-ol have total interaction energies that are 5-35% higher than in Ag-MOR with a high Si/Al ratio. This increase can be correlated with the increase in the number of cations interacting with those molecules. This behavior is clearly confirmed by the electronic density map (see Figs 1 and 3). In the opposite case, small molecules such as methane and CH_3I interact with almost the same number of cations, even though the Si/Al ratio decreases, resulting in the neglected effects of increasing cations on total interaction energies of these molecules.

However, decreasing the Si/Al ratio drastically limits the potential inhibiting effect of propan-2-ol on the adsorption of I_2 and CH_3I . Finally, the inhibiting effects of 1,3-dimethylbenzene and benzene on I_2 trapping are also limited for a low Si/Al ratio, but these effects are still present in the trapping of CH_3I .

IV. Conclusion

Using periodic DFT calculations, we have investigated the interaction between Ag-MORs and different type of gaseous molecules which can be present in the atmosphere of a containment environment generated from a severe nuclear accident, with the aim to determine the influence of the Si/Al ratio on the adsorption selectivity of iodine compounds towards VOCs.

We have found that the adsorption of iodine species is strongly influenced by the Si/Al ratio variation in Ag-MOR. Indeed, the interaction energies of I₂ and CH₃I with Ag-MORs strongly increase when the silver content increases, i.e. the Si/Al ratio decreases. So, both CH₃I and I₂ prefer to be absorbed by Ag by their iodine I atom with at a distance I-Ag of 2.6 Å, which is accompanied by a large electron transfer between Ag atoms and I atoms. On the other hand, when the iodine molecule is absorbed in Ag-MOR for Si/Al = 5 and 11, the I-I bond is elongated. Thus, these results indicate that the I-I bond becomes weak upon adsorption and the formation of AgI precipitates could be favored.

Regarding the VOCs, the cyclohexane, benzene, 1,3-dimethylbenzene and propan-2-ol are more adsorbed than iodine species in Ag-MOR for Si/Al=47, and 11, which can play an inhibiting effect on the iodine trapping. For the considered aromatic molecules, benzene and 1,3-dimethylbenzene prefer to be absorbed on Ag⁺ through π -electrons at a distance of Ag-aromatic center ranging from 2.65 Å to 3.16 Å. In the case of the alcohols, the investigated molecules are adsorbed via their oxygen atom at a distance of 2.2Å. This issue can be overcome by decreasing of the Si/Al ratio. However, even for a low Si/Al content in Ag-MOR, the problem of the inhibiting effects of benzene and 1,3-dimethylbenzene on the trapping of CH₃I is still present. Besides, methane exhibits a weaker interaction with Ag-MORs than the other studied molecules, which means that methane shows no inhibiting effect on iodine trapping.

Our findings show that benzene, 1,3-dimethylbenzene and propan-2-ol (in a lesser extent) are the VOCs present in the containment atmosphere which can mostly affect the capture of iodine species. We have highlighted that Ag-MORs with a low Si/Al ratio should be used to ensure the trapping of iodine in presence of VOCs. Remarkably, at low Si/Al ratio, the complete adsorption of I₂ and CH₃I could be achieved in the presence of alcohols, whereas only the adsorption of CH₃I is affected by the presence of aromatic hydrocarbons.

V. *Associated content*

Supporting Information. Contains configurations of alcohols adsorbed in Ag-MOR (Si/Al=5) and computed Bader charges for several systems.

VI. *Acknowledgments*

This work was performed in the frame of the French research program ANR-11-RSNR-0013-01 called MiRE (Mitigation of Iodine Releases in the Environment). We thank The PMMS (Pôle Messin de Modélisation et de Simulation) and GENCI-CCRT/CINES (Grant No. x2018- A0030810169) for providing us computer time.

Supplementary Information: Adsorption of Volatile Organic and Iodine Compounds Over Silver-Exchanged Mordenites: A Comparative Periodic DFT Study for Several Silver Loadings

1. Dissociative adsorption

We have investigated the dissociative adsorption of investigated molecules, and found that there was no dissociative adsorption in any case, except iodine which is described in the main manuscript.

Before running our DFT calculations, we considered a dissociation situation of an investigated molecule by taking several range orders (short $<3.4 \text{ \AA}$, $3.5 < \text{medium} < 4 \text{ \AA}$ and long range $> 4 \text{ \AA}$) to define the distance between the fragments of this molecule.

After full relaxation of the categories of molecules different from iodine species, we found that there was either a recombination of a molecule with a similar value of the adsorption energy, or no recombination with the endothermic energy.

Obviously, aromatic molecules such as benzene or toluene are known to be very stable at room temperature.

In the following, we present the case of alcohols which are the most expected species to be dissociated upon adsorption among all our investigated species:

Here we found that there is a recombination process between the alcoholates and their attached proton (CH_3O^- and H^+ ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ and H^+ ; $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-$ and H^+) with a distance less than 3.4 \AA (short range), which correspond to the exothermic adsorptions (see Fig. S1 and Table S1).

On Fig. S2 we have reported some results showing the distances between fragments of the molecules, before and after full relaxation. There is no recombination observed for a distance larger than 3.4 \AA (medium and long ranges). The same trend is observed for ratio 11 and 5.

Table S1. Study of the alcohol dissociated adsorptions into Ag-MOR (ratio 47)

Molecule		Configuration		Adsorption energy (kJ/mol)	Adsorption state	Reaction
		Distance O—H (Å) before	Distance O—H (Å) after			
Methanol	Without dissociation	-	0.98	-106.5	-	Exothermic
	Dissociation possibility test1	2.62	0.98	-107.0	Recombination	Exothermic
	Dissociation possibility test2	3.01	0.98	-103.4	Recombination	Exothermic
	Dissociation possibility test3	3.73	4.09	174.3	Non-recombination	Endothermic
	Without dissociation	-	0.98	-125.3	-	Exothermic
	Dissociation possibility test1	2.91	0.98	-127.5	Recombination	Exothermic
Ethanol	Dissociation possibility test2	3.19	0.98	-125.9	Recombination	Exothermic
	Dissociation possibility test3	7.61	7.47	179.1	Non-recombination	Endothermic
	Without dissociation	-	0.98	-147.7	-	Exothermic
	Dissociation possibility test1	2.49	0.98	-148.0	Recombination	Exothermic
Propan-2-ol	Dissociation possibility test2	3.30	0.98	-139.3	Recombination	Exothermic
	Dissociation possibility test3	4.99	5.13	140.9	Non-recombination	Endothermic

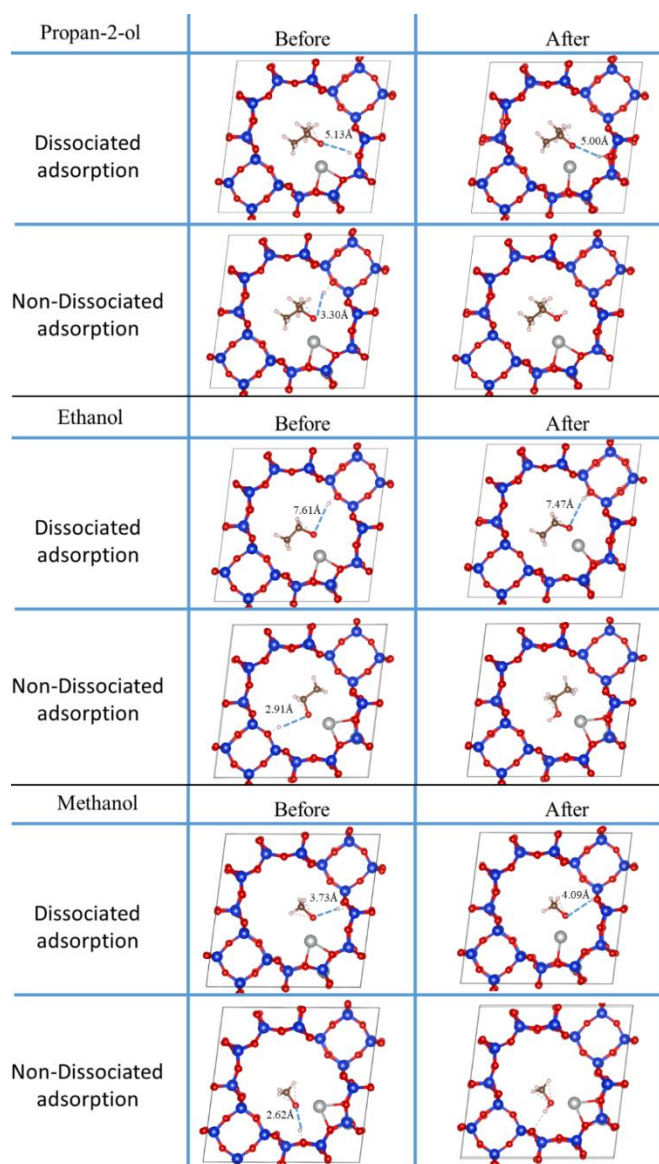


Fig. S1. The dissociative adsorption in alcohol molecules, methanol, ethanol, propan-2-ol, into Ag-MOR (Si/Al = 47).

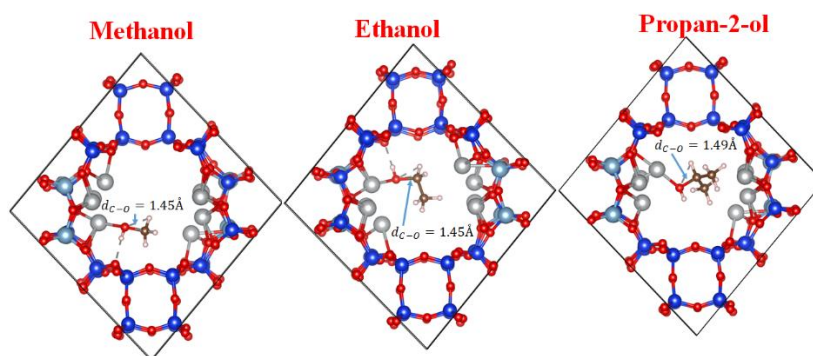


Fig. S2. C-O bond distance of the adsorbed alcohol molecules, methanol, ethanol, propan-2-ol, in Ag-MOR (Si/Al = 5).

Table S2. Bader charges computed upon interactions between I₂, CH₃I or benzene and Ag-MOR (Si/Al = 47 and 5).

Molecules/ratio	Atoms		Q(A+B)	QA+QB	Delta Q
Si/Al					
I ₂ /47	I	1	6.8603	7.0004	-0.1401
	I	2	6.898	6.9996	-0.1016
	Al	3	0.5405	0.5399	0.0006
	Ag	4	10.4776	10.2677	0.2099
CH ₃ I/47	I	1	6.8018	7.0171	-0.2153
	C	2	4.3479	4.2600	0.0879
	H	3	0.8330	0.9374	-0.1044
	H	4	0.8672	0.8872	-0.0199
	H	5	0.8598	0.8984	-0.0385
	Al	6	0.5295	0.5290	0.0005
	Ag	7	10.4865	10.2485	0.2379
CH ₃ I/5	I	1	6.7781	7.0171	-0.2390
	C	2	4.3882	4.2600	0.1282
	H	3	0.7860	0.9374	-0.1514
	H	4	0.8068	0.8872	-0.0803
	H	5	0.8606	0.8984	-0.0378
	Al	6	0.5307	0.5269	0.0038
	Al	7	0.5291	0.5255	0.0037
	Al	8	0.5261	0.5331	-0.0070
	Al	9	0.5300	0.5329	-0.0029
	Al	10	0.5307	0.5305	0.0002
	Al	11	0.5314	0.5280	0.0034
	Al	12	0.5291	0.5309	-0.0018
	Al	13	0.5314	0.5251	0.0064
	Ag	14	10.3860	10.3533	0.0327
	Ag	15	10.3461	10.2692	0.0769
	Ag	16	10.5173	10.4951	0.0222
	Ag	17	10.3596	10.3345	0.0251
	Ag	18	10.4346	10.4080	0.0266

	Ag	19	10.3324	10.3443	-0.0119
	Ag	20	10.3600	10.3444	0.0157
	Ag	21	10.3633	10.3378	0.0256
I ₂ /5	I	1	7.153	7	0.153
	I	2	7.146	7	0.146
	Al	3	0.5356	0.5350	0.0006
	Al	4	0.5347	0.5339	0.0008
	Al	5	0.5441	0.5443	-0.0002
	Al	6	0.5405	0.5405	0.0000
	Al	7	0.5385	0.5383	0.0002
	Al	8	0.5432	0.5439	-0.0007
	Al	9	0.539	0.5393	-0.0003
	Al	10	0.5313	0.5313	0.0000
	Ag	11	10.4832	10.3705	0.1127
	Ag	12	10.2094	10.2609	-0.0515
	Ag	13	10.5627	10.5048	0.0579
	Ag	14	10.3093	10.3385	-0.0292
	Ag	15	10.4895	10.4208	0.0687
	Ag	16	10.2664	10.3334	-0.067
	Ag	17	10.402	10.3534	0.0486
	Ag	18	10.315	10.3404	-0.0254
Benzene/47	C	1	4.109	4.1146	-0.0056
	C	2	3.9267	3.9463	-0.0196
	C	3	4.0499	4.0029	0.0470
	C	4	4.1189	4.1366	-0.0177
	C	5	4.1134	4.0782	0.0352
	C	6	4.1175	4.1225	-0.0050
	H	7	0.9141	0.9472	-0.0331
	H	8	0.9385	0.9727	-0.0342
	H	9	0.8878	0.9298	-0.0420
	H	10	0.861	0.8963	-0.0353
	H	11	0.9038	0.9414	-0.0376
	H	12	0.8837	0.9115	-0.0278
	Al	13	0.5378	0.5379	-0.0001

	Ag	14	10.387	10.2597	0.1273
Benzene/5	C	1	4.0767	4.008	0.0687
	C	2	4.1016	4.1289	-0.0273
	C	3	4.0785	4.0259	0.0526
	C	4	4.0379	4.043	-0.0051
	C	5	4.1266	4.109	0.0176
	C	6	4.155	4.0464	0.1086
	H	7	0.819	0.9443	-0.1253
	H	8	0.8396	0.9159	-0.0763
	H	9	0.9009	0.9471	-0.0462
	H	10	0.9284	0.9451	-0.0167
	H	11	0.8503	0.9501	-0.0998
	H	12	0.7932	0.9362	-0.1430
	Al	13	0.5385	0.5394	-0.0009
	Al	14	0.5352	0.5360	-0.0008
	Al	15	0.5391	0.5389	0.0002
	Al	16	0.548	0.5482	-0.0002
	Al	17	0.5388	0.5390	-0.0002
	Al	18	0.5395	0.5395	0.0000
	Al	19	0.5386	0.5394	-0.0009
Al	20	0.5432	0.5360	-0.0008	
Ag	21	10.3924	10.384	0.0084	
Ag	22	10.3474	10.3191	0.0283	
Ag	23	10.453	10.4382	0.0148	
Ag	24	10.3654	10.3479	0.0175	
Ag	25	10.3660	10.3530	0.0130	
Ag	26	10.3364	10.3233	0.0131	
Ag	27	10.3667	10.3639	0.0028	
Ag	28	10.3405	10.3101	0.0304	
I ₂ /47	I	1	6.8603	7.0004	-0.14
	I	2	6.898	6.9996	-0.10
	Al	3	0.5405	0.5399	0.00
	Ag	4	10.4776	10.2677	0.21

CH ₃ I/47	I	1	6.8018	7.0171	-0.22
	C	2	4.3479	4.2600	0.09
	H	3	0.8330	0.9374	-0.10
	H	4	0.8672	0.8872	-0.02
	H	5	0.8598	0.8984	-0.04
	Al	6	0.5295	0.5290	0.00
	Ag	7	10.4865	10.2485	0.24
Benzene/47	C	1	4.109	4.1146	-0.01
	C	2	3.9267	3.9463	-0.02
	C	3	4.0499	4.0029	0.05
	C	4	4.1189	4.1366	-0.02
	C	5	4.1134	4.0782	0.06
	C	6	4.1175	4.1225	-0.01
	H	7	0.9141	0.9472	-0.03
	H	8	0.9385	0.9727	-0.03
	H	9	0.8878	0.9298	-0.04
	H	10	0.861	0.8963	-0.04
	H	11	0.9038	0.9414	-0.04
	H	12	0.8837	0.9115	-0.03
	Al	13	0.5378	0.5379	0.00
	Ag	14	10.387	10.2597	0.13
I ₂ /5	I	1	7.153	7	0.15
	I	2	7.146	7	0.15
	Al	3	0.5356	0.5350	0.00
	Ag	11	10.4832	10.3705	0.11
	Ag	12	10.2094	10.2609	-0.05
	Ag	13	10.5627	10.5048	0.06
	Ag	14	10.3093	10.3385	-0.03
	Ag	15	10.4895	10.4208	0.07
	Ag	16	10.2664	10.3334	-0.07
	Ag	17	10.402	10.3534	0.05
Ag	18	10.315	10.3404	-0.03	
CH ₃ I/5	I	1	6.7781	7.0171	-0.24

	C	2	4.3882	4.2600	0.13
	H	3	0.7860	0.9374	-0.15
	H	4	0.8068	0.8872	-0.08
	H	5	0.8606	0.8984	-0.04
	Al	6	0.5307	0.5269	0.00
	Ag	14	10.3860	10.3533	0.03
	Ag	15	10.3461	10.2692	0.08
	Ag	16	10.5173	10.4951	0.02
	Ag	17	10.3596	10.3345	0.03
	Ag	18	10.4346	10.4080	0.03
	Ag	19	10.3324	10.3443	-0.01
	Ag	20	10.3600	10.3444	0.02
	Ag	21	10.3633	10.3378	0.03
Benzene/5	C	1	4.0767	4.008	0.07
	C	2	4.1016	4.1289	-0.03
	C	3	4.0785	4.0259	0.05
	C	5	4.1266	4.109	0.02
	C	6	4.155	4.0464	0.11
	H	7	0.819	0.9443	-0.13
	H	8	0.8396	0.9159	-0.08
	H	9	0.9009	0.9471	-0.05
	H	10	0.9284	0.9451	-0.02
	H	11	0.8503	0.9501	-0.10
	H	12	0.7932	0.9362	-0.14
	Al	13	0.5385	0.5394	0.00
	Ag	21	10.3924	10.384	0.01
	Ag	22	10.3474	10.3191	0.03
	Ag	23	10.453	10.4382	0.01
	Ag	24	10.3654	10.3479	0.02
	Ag	25	10.3660	10.3530	0.01
	Ag	26	10.3364	10.3233	0.01
	Ag	28	10.3405	10.3101	0.03

Annexe B : Publications, communications et autres activités

1. Publications

1. Publications liées au contexte principal de la thèse

- *Ab Initio* Screening of Cation-Exchanged Zeolites for Biofuel Purification, **Hicham Jabraoui**, Ibrahim Khalil, Sébastien Lebègue, Michael Badawi. **Mol. Syst. Des. Eng. (RSC)**. Accepted 2019, [Link](#)
- Selective capture of phenol from biofuel using protonated faujasite zeolites with different Si/Al Ratios, I.Khalil, **H. Jabraoui**, G. Maurin, S. Lebègue, M. Badawi, K. Thomas, F. Maugé. **J. Phys. Chem. C (ACS)** 2018, 122, 46, 26419-26429, [Link](#)
- Using the HY zeolite for an efficient separation of phenol from toluene for biofuel purification, Ibrahim Khalil, **Hicham Jabraoui**, Sébastien Lebègue, Karine Thomas, Françoise Maugé, and Michael Badawi, **to be submitted**.

2. Publications sur d'autres applications de matériaux zéolitiques

- Proton Mobility, Intrinsic Acid Strength, and Acid Site Location in Zeolites Revealed by Varying Temperature Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Studies, Pit Losch, Hrishikesh R. Joshi, Olena Vozniuk, Anna Gruenert, Cristina Ochoa-Hernandez, **Hicham Jabraoui**, Michael Badawi, Wolfgang Schmidt. **J. Am. Chem. Soc. (ACS)**, 2018, 140, 17790–17799, [Link](#)
- Adsorption of volatile organic and iodine compounds over silver-exchanged Mordenites: A comparative periodic DFT study for several silver loadings, **H. Jabraoui**, E. P. Hessou, S. Chibani, L.Cantrel, S. Lebègue, M. Badawi. **Appl. Surf. Sci. (Elsevier)** In press 2019, [Link](#)
- A first principle evaluation of the adsorption mechanism and stability of Volatile Organic Compounds into NaY Zeolite, Etienne P. Hessou, **Hicham Jabraoui**, M. T. Alice Kpota Hounou, Jean-Baptiste Mensah, Mariachiara Pastore, Michaël Badawi. **Zeitschrift für Kristallographie – Cryst. Mater. (De Gruyter)** Accepted 2019.

3. Publications pour d'autres travaux

- Elastic and structural properties of low silica calcium aluminosilicate glasses from molecular dynamics simulations, **H. Jabraoui**, M. Badawi, S. Lebègue, Y. Vaills. **J. Non-Cryst. Solids (Elsevier)** 2018. 499, 142-152, [Link](#)
- Thermodynamic and structural properties of binary calcium silicate glasses: Insights from molecular dynamics, **H. Jabraoui**, M. Malki, M. Badawi, S. Lebègue. A.

Hasnaoui, S. Ouaskit, Y. Vaills, **Phys. Chem. Chem. Phys. (RSC) 2017, 19, 19083-19093, [Link](#)**

- Effect of Sodium Oxide Modifier on Structural and Elastic Properties of Silicate Glass, **H. Jabraoui**, Y. Vaills, A. Hasnaoui, M. Badawi, S. Ouaskit, **J. Phys. Chem. B (ACS) 2016, 120, 13193–13205, [Link](#)**

II. *Chapitres de livre*

- Evaluation of the Inhibiting Effect of Organic Compounds on the Adsorption of Iodine Compounds in Cation-Exchanged Zeolites: A DFT Study, E. Hessou, **H. Jabraoui**, M. Chebbi, S. Chibani, L. Cantrel, M. Badawi, Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions, **Springer (2018), [Link](#)**

III. *Séminaire invité*

- **Jan. 2017**, *Non-equilibrium and equilibrium models to understand the glass transition and the glassy State*, CEMHTI-CNRS Orléans, France, invite par M. Yann Vaills, Professeur d'Orléans

IV. *Communications*

1. Internationale

- Mar. 2019, *Molecular Dynamics Simulations of the Elastic and Structural Properties of Calcium Aluminate Glass: Effects of Low Silica Contents (Poster)*
APS March Meeting in Boston, Massachusetts, March 4-8, 2019, USA
- Mar. 2019 *Adsorption of Phenol in Zeolites: A Multi-Technique Modeling (Orale)*
APS March Meeting in Boston, Massachusetts, March 4-8, 2019, USA
- Mar. 2018, *Design of an optimized zeotype material for biofuel purification by a combined experimental and theoretical approach (Orale)*.
International meeting Groupe Français des Zéolites 'GFZ2018', March 26-29, 2018. Carbourg, France
- Mar. 2018 *Capture of iodine species by silver zeolites in a nuclear accident: evaluation of inhibiting effects of containment compounds using DFT calculations (Poster)*
International meeting Groupe Français des Zéolites 'GFZ2018', March 26-29, 2018. Carbourg, France

- Jul. 2018, *Silica content effects on the elastic and structural properties of calcium aluminate glass: insights from molecular dynamics (Poster)*
2018 Glass and Optical Materials Division (GOMD) Meeting, Hilton Palacio Del Rio, San Antonio Texas, USA
- Mar. 2018 *Molecular dynamics simulations of calcium–silicate glasses (Poster)*
Conférence Internationale Franco-Maghrébine des Nanosciences 'CFMN2018', March 19-21, 2018. Casablanca, Morocco
- Mar. 2018, *Adsorption of volatile iodine and organic compounds by silver-exchanged zeolites for nuclear safety: A DFT study (Poster)*
Conférence Internationale Franco-Maghrébine des Nanosciences 'CFMN2018', March 19-21, 2018. Casablanca, Morocco
- Nov. 2017, *Evaluation of the inhibiting effect of organic compounds on the adsorption of iodine compounds in cation-exchanged zeolites: a DFT study (Orale)*
1st Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration EMCEI, Sousse (Tunisie) November 22-25, 2017
- Jul. 2017, *On the production of entropy during glass transition (Orale)*
8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Wisla, Poland

2. Nationale

- Feb. 2019, *Computational Study of Phenol Adsorbed in Protonated Zeolites (Orale)*
8èmes Journées de l'Association Française de l'Adsorption, Dijon, France
- Jun. 2017, *Adsorption of phenol onto zeolites ZSM-5 and faujasite: a systematic study (Orale)*
RCTGE 11 : Journées de Chimie Théorique du Grand Est, Besançon, France
- Mar. 2017, *Calculs DFT de l'adsorption de composés oxygénés dans la H-ZSM5 (Poster)*
Réunion annuelle du Groupe Français des Zéolites, Paris, France
- Aug. 2018, *Effects of the decrease of Si/Al ratio in silver exchanged zeolite on the efficiency of iodine trapping : insights from DFT calculations*
International School on Advanced Computational Materials Sciences, August 27-31, Paris, France

V. *Stages et formations*

- *Jan-Apr.2018, Grand Canonical Monte Carlo to model the adsorption isotherm. (CADSS)*

Institute Charles Gerhardt, Montpellier, France

Encadré par: **Prof. Guillaume MAURIN** (Stage de 3 mois et 15 jours)

- *Aug. 2018, Modeling and simulation methods.*

International School on Advanced Computational Materials Sciences, August 27-31, Paris, France

- *Dec. 2017, Ab-initio quantum chemistry methods. (VASP)*

Slovak Academy of Sciences · Institute of Inorganic Chemistry, Bratislava, Slovakia

Encadrée par : **Dr. Tomas BUCKO** (Formation de 10 jours)

Bibliographie

- [1] M. Stöcker, Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 9200–9211. doi:10.1002/anie.200801476.
- [2] G. Fogassy, C. Lorentz, G. Toussaint, N. Thegarid, Y. Schuurman, C. Mirodatos, Analytical techniques tailored for biomass transformation to biofuels, *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 32 (2013) 377–383. doi:10.1002/ep.10631.
- [3] J. Carlos Serrano-Ruiz, J. A. Dumesic, Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 83–99. doi:10.1039/C0EE00436G.
- [4] D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, Catalytic conversion of biomass to biofuels, *Green Chem.* 12 (2010) 1493–1513. doi:10.1039/C004654J.
- [5] F. de Miguel Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, N.W.J. Way, C.J. Schaverien, J.A. Hogendoorn, Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 57–66. doi:10.1016/j.apcatb.2010.01.033.
- [6] C. Liu, H. Wang, A.M. Karim, J. Sun, Y. Wang, Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7594–7623. doi:10.1039/C3CS60414D.
- [7] D. Kpogbemabou, Procédé de fabrication de biocarburants à partir de biomasse lignocellulosique biologiquement déstructurée, thesis, Poitiers, 2011. <http://www.theses.fr/2011POIT2267> (accessed April 11, 2019).
- [8] Z. Zhang, Q. Wang, P. Tripathi, C.U.P. Jr, Catalytic upgrading of bio-oil using 1-octene and 1-butanol over sulfonic acid resin catalysts, *Green Chem.* 13 (2011) 940–949. doi:10.1039/C0GC00464B.
- [9] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 37–46. doi:10.1016/S0960-8524(01)00118-3.
- [10] K. Robak, M. Balcerek, Review of Second Generation Bioethanol Production from Residual Biomass, *Food Technol. Biotechnol.* 56 (2018) 174–187. doi:10.17113/ftb.56.02.18.5428.
- [11] T.D. Foust, A. Aden, A. Dutta, S. Phillips, An economic and environmental comparison of a biochemical and a thermochemical lignocellulosic ethanol conversion processes, *Cellulose.* 16 (2009) 547–565. doi:10.1007/s10570-009-9317-x.
- [12] M. Bertero, G. de la Puente, U. Sedran, Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning, *Fuel.* 95 (2012) 263–271. doi:10.1016/j.fuel.2011.08.041.
- [13] R.E.H. Sims, W. Mabee, J.N. Saddler, M. Taylor, An overview of second generation biofuel technologies, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 1570–1580. doi:10.1016/j.biortech.2009.11.046.
- [14] F. de M. Mercader, M.J. Groeneveld, S.R.A. Kersten, R.H. Venderbosch, J.A. Hogendoorn, Pyrolysis oil upgrading by high pressure thermal treatment, *Fuel.* 89 (2010) 2829–2837. doi:10.1016/j.fuel.2010.01.026.
- [15] A. Oasmaa, S. Czernik, Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils State of the Art for the End Users, *Energy Fuels.* 13 (1999) 914–921. doi:10.1021/ef980272b.
- [16] D.C. Elliott, Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils, *Energy Fuels.* 21 (2007) 1792–1815. doi:10.1021/ef070044u.
- [17] E. Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation, *Appl. Catal. Gen.* 199 (2000) 147–190. doi:10.1016/S0926-860X(99)00555-4.
- [18] N. Thegarid, G. Fogassy, Y. Schuurman, C. Mirodatos, S. Stefanidis, E.F. Iliopoulou, K. Kalogiannis, A.A. Lappas, Second-generation biofuels by co-processing catalytic pyrolysis oil in FCC units, *Appl. Catal. B Environ.* 145 (2014) 161–166. doi:10.1016/j.apcatb.2013.01.019.

- [19] G.W. Huber, P. O'Connor, A. Corma, Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, *Appl. Catal. Gen.* 329 (2007) 120–129. doi:10.1016/j.apcata.2007.07.002.
- [20] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, J. Bilbao, Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. I. Alcohols and Phenols, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2610–2618. doi:10.1021/ie030791o.
- [21] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, B. Valle, J. Bilbao, Undesired components in the transformation of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite catalyst, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 1244–1251. doi:10.1002/jctb.1316.
- [22] S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, M.G. Gallo, Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading–regenerating cycles, *Fuel*. 80 (2001) 17–26. doi:10.1016/S0016-2361(00)00063-6.
- [23] I. Graça, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, M. Badawi, S. Laforge, P. Magnoux, F. Ramôa Ribeiro, n-Heptane cracking over mixtures of HY and HZSM-5 zeolites: Influence of the presence of phenol, *Fuel*. 94 (2012) 571–577. doi:10.1016/j.fuel.2011.11.033.
- [24] M.N. Nabi, M.M. Rahman, M.A. Islam, F.M. Hossain, P. Brooks, W.N. Rowlands, J. Tulloch, Z.D. Ristovski, R.J. Brown, Fuel characterisation, engine performance, combustion and exhaust emissions with a new renewable Licella biofuel, *Energy Convers. Manag.* 96 (2015) 588–598. doi:10.1016/j.enconman.2015.02.085.
- [25] V. Mathan Raj, L.R. Ganapathy Subramanian, S. Thiyagarajan, V. Edwin Geo, Effects of minor addition of aliphatic (1-pentanol) and aromatic (benzyl alcohol) alcohols in Simarouba Glauca-diesel blend fuelled CI engine, *Fuel*. 234 (2018) 934–943. doi:10.1016/j.fuel.2018.07.122.
- [26] D.-X. Peng, Effects of Biofuels (Methanol, Ethanol, and Butanol) on Internal Combustion Engine Performance and Exhaust Emissions, *Chem. Technol. Fuels Oils*. 54 (2018) 29–36. doi:10.1007/s10553-018-0894-y.
- [27] B. Rajesh Kumar, S. Saravanan, R. Niranjana Kumar, B. Nishanth, D. Rana, A. Nagendran, Effect of lignin-derived cyclohexanol on combustion, performance and emissions of a direct-injection agricultural diesel engine under naturally aspirated and exhaust gas recirculation (EGR) modes, *Fuel*. 181 (2016) 630–642. doi:10.1016/j.fuel.2016.05.052.
- [28] P. Hellier, M. Talibi, A. Eveleigh, N. Ladommatos, An overview of the effects of fuel molecular structure on the combustion and emissions characteristics of compression ignition engines, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Automob. Eng.* 232 (2018) 90–105. doi:10.1177/0954407016687453.
- [29] J. Andrae, D. Johansson, P. Björnbohm, P. Risberg, G. Kalghatgi, Co-oxidation in the auto-ignition of primary reference fuels and n-heptane/toluene blends, *Combust. Flame*. 140 (2005) 267–286. doi:10.1016/j.combustflame.2004.11.009.
- [30] M. Foti, K.U. Ingold, J. Lusztyk, The Surprisingly High Reactivity of Phenoxy Radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9440–9447. doi:10.1021/ja00100a005.
- [31] CORIA - Complexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie | Institut national des sciences appliquées de Rouen, (n.d.). <https://www.insa-rouen.fr/recherche/laboratoires/coria> (accessed April 11, 2019).
- [32] E.M. Flanigen, J.C. Jansen, H. van Bekkum, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, 1991.
- [33] A. Di Lella, Méthodes de simulation moléculaire pour l'étude de la distribution des cations et de l'adsorption de molécules polaires dans les zéolithes, thesis, Paris 11, 2007. <http://www.theses.fr/2007PA112303> (accessed April 11, 2019).
- [34] X.S. Zhao, G.Q. (Max) Lu, G.J. Millar, Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2075–2090. doi:10.1021/ie950702a.
- [35] A.W. Chester, E.G. Derouane, eds., *Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial*, Springer Netherlands, 2009. <https://www.springer.com/gp/book/9781402096778> (accessed April 24, 2019).

- [36] J.S. Mattson, *Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution*, M. Dekker, New York, 1971.
- [37] J.-L. Guth, P. Caullet, *Synthèse des zéolites. Perspectives d'avenir*, *J. Chim. Phys.* 83 (1986) 155–175. doi:10.1051/jcp/1986830155.
- [38] W.J. Mortier, *Compilation Of Extra Framework Sites In Zeolites*, Westbury Ho., Guildford, Surrey, UK, 1982.
- [39] J. Scott, *Zeolite technology and applications: recent advances*, Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J., 1980. <https://catalog.hathitrust.org/Record/000716692> (accessed April 23, 2019).
- [40] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, 2007.
- [41] O. Babajide, N. Musyoka, L. Petrik, F. Ameer, Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production, *Catal. Today.* 190 (2012) 54–60. doi:10.1016/j.cattod.2012.04.044.
- [42] H.S. Sherry, The Ion-Exchange Properties of Zeolites. I. Univalent Ion Exchange in Synthetic Faujasite, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 1158–1168. doi:10.1021/j100876a031.
- [43] V. Nikolakis, G. Xomeritakis, A. Abibi, M. Dickson, M. Tsapatsis, D.G. Vlachos, Growth of a faujasite-type zeolite membrane and its application in the separation of saturated/unsaturated hydrocarbon mixtures, *J. Membr. Sci.* 184 (2001) 209–219. doi:10.1016/S0376-7388(00)00623-2.
- [44] B. Wang, A.P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs, *Nature.* 453 (2008) 207–211. doi:10.1038/nature06900.
- [45] G.T. Kerr, *Synthetic Zeolites*, *Sci. Am.* 261 (1989) 100–105.
- [46] R.M. Milton, *Molecular sieve adsorbents*, US2882244A, 1959. <https://patents.google.com/patent/US2882244A/en> (accessed April 11, 2019).
- [47] H. Rastelli, C.C. Chao, D.R. Garg, *Selective adsorption of CO₂ on zeolites*, US4775396A, 1988. <https://patents.google.com/patent/US4775396A/en> (accessed April 11, 2019).
- [48] M. Khalid, G. Joly, A. Renaud, P. Magnoux, Removal of Phenol from Water by Adsorption Using Zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 5275–5280. doi:10.1021/ie0400447.
- [49] M.D. Oleksiak, K. Muraoka, M.-F. Hsieh, M.T. Conato, A. Shimojima, T. Okubo, W. Chaikittisilp, J.D. Rimer, Organic-Free Synthesis of a Highly Siliceous Faujasite Zeolite with Spatially Biased Q4(nAl) Si Speciation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 13366–13371. doi:10.1002/anie.201702672.
- [50] M. Khalid, *Dépollution des eaux : élimination du phénol et de divers composés phénoliques par adsorption sur zéolithes*, thesis, Poitiers, 2005. <http://www.theses.fr/2005POIT2285> (accessed April 11, 2019).
- [51] C. Pagis, *Synthèse et évaluation catalytique de cristaux creux de zéolithe Y*, phdthesis, Université de Lyon, 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01969320/document> (accessed April 12, 2019).
- [52] J.V. SMITH, Faujasite-Type Structures: Aluminosilicate Framework: Positions of Cations and Molecules: Nomenclature, in: *Mol. Sieve Zeolites-I*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1974: pp. 171–200. doi:10.1021/ba-1971-0101.ch015.
- [53] Y. Li, J.N. Armor, Catalytic decomposition of nitrous oxide on metal exchanged zeolites, *Appl. Catal. B Environ.* 1 (1992) L21–L29. doi:10.1016/0926-3373(92)80019-V.
- [54] G. Maurin, P.L. Llewellyn, R.G. Bell, Adsorption Mechanism of Carbon Dioxide in Faujasites: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Microcalorimetry Measurements, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 16084–16091. doi:10.1021/jp052716s.
- [55] P. Losch, H.R. Joshi, O. Vozniuk, A. Grünert, C. Ochoa-Hernández, H. Jabraoui, M. Badawi, W. Schmidt, Proton Mobility, Intrinsic Acid Strength, and Acid Site Location in Zeolites Revealed by Varying Temperature Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Studies, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 17790–17799. doi:10.1021/jacs.8b11588.

- [56] M. Jeffroy, Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales, phdthesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2010. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00517043/document> (accessed April 11, 2019).
- [57] T. Luo, J.R. Lloyd, GRAND CANONICAL MONTE CARLO SIMULATION OF HYDROGEN ADSORPTION IN DIFFERENT CARBON NANOSTRUCTURES, *Int. J. Energy Clean Environ.* 10 (2009). doi:10.1615/InterJEnerCleanEnv.v10.i1-4.30.
- [58] A. Gotzias, H. Heiberg-Andersen, M. Kainourgiakis, Th. Steriotis, Grand canonical Monte Carlo simulations of hydrogen adsorption in carbon cones, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5226–5231. doi:10.1016/j.apsusc.2009.12.108.
- [59] V.V. Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier, R.G. Bell, C.R.A. Catlow, Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7044–7111. doi:10.1039/C5CS00029G.
- [60] G. Piccini, M. Alessio, J. Sauer, Y. Zhi, Y. Liu, R. Kolvenbach, A. Jentys, J.A. Lercher, Accurate Adsorption Thermodynamics of Small Alkanes in Zeolites. Ab initio Theory and Experiment for H-Chabazite, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 6128–6137. doi:10.1021/acs.jpcc.5b01739.
- [61] P. Kumar, C.-Y. Sung, O. Muraza, M. Cococcioni, S. Al Hashimi, A. McCormick, M. Tsapatsis, H₂S adsorption by Ag and Cu ion exchanged faujasites, *Microporous Mesoporous Mater.* 146 (2011) 127–133. doi:10.1016/j.micromeso.2011.05.014.
- [62] C.-Y. Sung, S. Al Hashimi, A. McCormick, M. Cococcioni, M. Tsapatsis, A DFT study on multivalent cation-exchanged Y zeolites as potential selective adsorbent for H₂S, *Microporous Mesoporous Mater.* 172 (2013) 7–12. doi:10.1016/j.micromeso.2012.12.006.
- [63] B.A. De Moor, M.-F. Reyniers, O.C. Gobin, J.A. Lercher, G.B. Marin, Adsorption of C₂–C₈ n-Alkanes in Zeolites, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 1204–1219. doi:10.1021/jp106536m.
- [64] F. Göltl, A. Grüneis, T. Bučko, J. Hafner, Van der Waals interactions between hydrocarbon molecules and zeolites: Periodic calculations at different levels of theory, from density functional theory to the random phase approximation and Møller-Plesset perturbation theory, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 114111. doi:10.1063/1.4750979.
- [65] M. Chebbi, S. Chibani, J.-F. Paul, L. Cantrel, M. Badawi, Evaluation of volatile iodine trapping in presence of contaminants: A periodic DFT study on cation exchanged-faujasite, *Microporous Mesoporous Mater.* 239 (2017) 111–122. doi:10.1016/j.micromeso.2016.09.047.
- [66] G.D. Pirngruber, P. Raybaud, Y. Belmabkhout, J. Čejka, A. Zúkal, The role of the extra-framework cations in the adsorption of CO₂ on faujasite Y, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 13534–13546. doi:10.1039/B927476F.
- [67] P. Čičmanec, R. Bulánek, E. Frýdová, M. Kolářová, Study of thermodynamic characteristics of CO adsorption on Li exchanged zeolites, *Adsorption.* 19 (2013) 381–389. doi:10.1007/s10450-012-9461-8.
- [68] T.A. Egerton, F.S. Stone, Adsorption of carbon monoxide by calcium-exchanged zeolite Y, *Trans. Faraday Soc.* 66 (1970) 2364–2377. doi:10.1039/TF9706602364.
- [69] P. Nachtigall, M.R. Delgado, D. Nachtigalova, C.O. Arean, The nature of cationic adsorption sites in alkaline zeolites—single, dual and multiple cation sites, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 1552–1569. doi:10.1039/C2CP23237E.
- [70] G. Whiting, D. Grondin, S. Bennici, A. Auroux, Heats of water sorption studies on zeolite–MgSO₄ composites as potential thermochemical heat storage materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 112 (2013) 112–119. doi:10.1016/j.solmat.2013.01.020.
- [71] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles, *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 581. doi:10.1021/ed045p581.
- [72] R.G. Parr, R.G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7512–7516. doi:10.1021/ja00364a005.
- [73] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases—the evolution of a chemical concept, *Coord. Chem. Rev.* 100 (1990) 403–425. doi:10.1016/0010-8545(90)85016-L.

- [74] B. Azambre, M. Chebbi, Evaluation of Silver Zeolites Sorbents Toward Their Ability to Promote Stable CH₃I Storage as AgI Precipitates, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 25194–25203. doi:10.1021/acsami.7b02366.
- [75] K.W. Chapman, P.J. Chupas, T.M. Nenoff, Radioactive Iodine Capture in Silver-Containing Mordenites through Nanoscale Silver Iodide Formation, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 8897–8899. doi:10.1021/ja103110y.
- [76] M. Chebbi, B. Azambre, L. Cantrel, A. Koch, A Combined DRIFTS and DR-UV-Vis Spectroscopic In Situ Study on the Trapping of CH₃I by Silver-Exchanged Faujasite Zeolite, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 18694–18706. doi:10.1021/acs.jpcc.6b07112.
- [77] I. Friberg, N. Sadokhina, L. Olsson, The effect of Si/Al ratio of zeolite supported Pd for complete CH₄ oxidation in the presence of water vapor and SO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 250 (2019) 117–131. doi:10.1016/j.apcatb.2019.03.005.
- [78] S. Kang, J. Ma, Q. Wu, H. Deng, Adsorptive Removal of Dichloromethane Vapor on FAU and MFI Zeolites: Si/Al Ratio Effect and Mechanism, *J. Chem. Eng. Data*. 63 (2018) 2211–2218. doi:10.1021/acs.jced.8b00174.
- [79] C.-T. Yang, A. Janda, A.T. Bell, L.-C. Lin, Atomistic Investigations of the Effects of Si/Al Ratio and Al Distribution on the Adsorption Selectivity of n-Alkanes in Brønsted-Acid Zeolites, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 9397–9410. doi:10.1021/acs.jpcc.7b11190.
- [80] S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, L. Cantrel, M. Badawi, Impact of the Si/Al ratio on the selective capture of iodine compounds in silver-mordenite: a periodic DFT study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 25574–25581. doi:10.1039/C6CP05015H.
- [81] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids: Second Edition*, Oxford University Press, 2017.
- [82] G. Maurin, Y. Belmabkhout, G. Pirngruber, L. Gaberova, P. Llewellyn, CO₂ adsorption in LiY and NaY at high temperature: molecular simulations compared to experiments, *Adsorption*. 13 (2007) 453–460. doi:10.1007/s10450-007-9038-0.
- [83] N.A. Ramsahye, G. Maurin, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, T. Loiseau, C. Serre, G. Férey, On the breathing effect of a metal–organic framework upon CO₂ adsorption: Monte Carlo compared to microcalorimetry experiments, *Chem. Commun.* 0 (2007) 3261–3263. doi:10.1039/B702986A.
- [84] C.C. Brunchi, J.M. Castillo Sanchez, A.I. Stankiewicz, H.J.M. Kramer, T.J.H. Vlugt, Adsorption of Volatile Organic Compounds. Experimental and Theoretical Study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 16697–16708. doi:10.1021/ie302394d.
- [85] A. Ghoufi, L. Gaberova, J. Rouquerol, D. Vincent, P.L. Llewellyn, G. Maurin, Adsorption of CO₂, CH₄ and their binary mixture in Faujasite NaY: A combination of molecular simulations with gravimetry–manometry and microcalorimetry measurements, *Microporous Mesoporous Mater.* 119 (2009) 117–128. doi:10.1016/j.micromeso.2008.10.014.
- [86] M. Fischer, Computational evaluation of aluminophosphate zeotypes for CO₂/N₂ separation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 22801–22812. doi:10.1039/C7CP03841K.
- [87] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087–1092. doi:10.1063/1.1699114.
- [88] E. Fermi, P. Pasta, S. Ulam, M. Tsingou, *STUDIES OF THE NONLINEAR PROBLEMS*, Los Alamos Scientific Lab., N. Mex., 1955. doi:10.2172/4376203.
- [89] B.J. Alder, T.E. Wainwright, Phase Transition for a Hard Sphere System, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 1208–1209. doi:10.1063/1.1743957.
- [90] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, 1987. <http://adsabs.harvard.edu/abs/1987imsm.book.....C> (accessed April 9, 2019).
- [91] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799. doi:10.1002/jcc.20495.

- [92] J.W. (Josiah W. Gibbs, Vector analysis; a text-book for the use of students of mathematics and physics, founded upon the lectures of J. Willard Gibbs ... by Edwin Bidwell Wilson ..., 2006. <http://name.umdl.umich.edu/0479777.0001.001>.
- [93] N.H. March, Electron density theory of atoms and molecules, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2262–2267. doi:10.1021/j100209a022.
- [94] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. doi:10.1103/PhysRev.136.B864.
- [95] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 5048–5079. doi:10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [96] A.D. Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372–1377. doi:10.1063/1.464304.
- [97] A. Tkatchenko, M. Scheffler, Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 073005. doi:10.1103/PhysRevLett.102.073005.
- [98] T. Bučko, S. Lebègue, J.G. Ángyán, J. Hafner, Extending the applicability of the Tkatchenko–Scheffler dispersion correction via iterative Hirshfeld partitioning, *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 034114. doi:10.1063/1.4890003.
- [99] T. Bučko, S. Lebègue, J. Hafner, J.G. Ángyán, Improved Density Dependent Correction for the Description of London Dispersion Forces, *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2013) 4293–4299. doi:10.1021/ct400694h.
- [100] T. Gould, S. Lebègue, J.G. Ángyán, T. Bučko, A Fractionally Ionic Approach to Polarizability and van der Waals Many-Body Dispersion Calculations, *J. Chem. Theory Comput.* 12 (2016) 5920–5930. doi:10.1021/acs.jctc.6b00925.
- [101] N. Marom, A. Tkatchenko, M. Scheffler, L. Kronik, Describing Both Dispersion Interactions and Electronic Structure Using Density Functional Theory: The Case of Metal–Phthalocyanine Dimers, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 81–90. doi:10.1021/ct900410j.
- [102] S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, T. Bučko, M. Badawi, A DFT investigation of the adsorption of iodine compounds and water in H-, Na-, Ag-, and Cu- mordenite, *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 244705. doi:10.1063/1.4954659.
- [103] A. Tkatchenko, R.A. DiStasio, R. Car, M. Scheffler, Accurate and Efficient Method for Many-Body van der Waals Interactions, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 236402. doi:10.1103/PhysRevLett.108.236402.
- [104] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 045112. doi:10.1103/PhysRevB.73.045112.
- [105] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515–562. doi:10.1103/RevModPhys.73.515.
- [106] R.M. Pick, M.H. Cohen, R.M. Martin, Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation, *Phys. Rev. B.* 1 (1970) 910–920. doi:10.1103/PhysRevB.1.910.
- [107] D. Karhánek, T. Bučko, J. Hafner, A density-functional study of the adsorption of methane-thiol on the (111) surfaces of the Ni-group metals: II. Vibrational spectroscopy, *J. Phys. Condens. Matter.* 22 (2010) 265006. doi:10.1088/0953-8984/22/26/265006.
- [108] D. Karhanek, Self-assembled monolayers studied by density-functional theory, phd, uniwienn, 2010. <http://othes.univie.ac.at/10117/> (accessed April 14, 2019).
- [109] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Green’s-function approach to linear response in solids, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1861–1864. doi:10.1103/PhysRevLett.58.1861.
- [110] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 7231–7242. doi:10.1103/PhysRevB.43.7231.
- [111] P. Giannozzi, S. Baroni, Vibrational and dielectric properties of C60 from density-functional perturbation theory, *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 8537–8539. doi:10.1063/1.466753.

- [112] J.F. Dobson, T. Gould, Calculation of dispersion energies, *J. Phys. Condens. Matter.* 24 (2012) 073201. doi:10.1088/0953-8984/24/7/073201.
- [113] N. Metropolis, S. Ulam, The Monte Carlo Method, *J. Am. Stat. Assoc.* 44 (1949) 335–341. doi:10.2307/2280232.
- [114] F. Jousse, S.M. Auerbach, D.P. Vercauteren, Adsorption Sites and Diffusion Rates of Benzene in HY Zeolite by Force Field Based Simulations, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 2360–2370. doi:10.1021/jp9935642.
- [115] P. Bai, M. Tsapatsis, J.I. Siepmann, TraPPE-zeo: Transferable Potentials for Phase Equilibria Force Field for All-Silica Zeolites, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 24375–24387. doi:10.1021/jp4074224.
- [116] N. Rai, J.I. Siepmann, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 10. Explicit-Hydrogen Description of Substituted Benzenes and Polycyclic Aromatic Compounds, *J. Phys. Chem. B.* 117 (2013) 273–288. doi:10.1021/jp307328x.
- [117] G.C. Maitland, others, *Intermolecular forces: Their origin and determination*, Oxford University Press, Oxford : New York, 1981.
- [118] H. Jabraoui, I. Khalil, S. Lebègue, M. Badawi, Ab initio screening of cation-exchanged zeolites for biofuel purification, *Mol. Syst. Des. Eng.* (2019). doi:10.1039/C9ME00015A.
- [119] C. Bouvier, Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, Effect of H₂S and CO on the transformation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: propositions of promoted active sites for deoxygenation pathways based on an experimental study, *Green Chem.* 13 (2011) 2441–2451. doi:10.1039/C1GC15181A.
- [120] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044–4098. doi:10.1021/cr068360d.
- [121] W. Kujawski, A. Warszawski, W. Ratajczak, T. Porębski, W. Capała, I. Ostrowska, Removal of phenol from wastewater by different separation techniques, *Desalination.* 163 (2004) 287–296. doi:10.1016/S0011-9164(04)90202-0.
- [122] F. Ektefa, S. Javadian, M. Rahmati, Computational comparison of the efficiency of nanoporous zeolite frameworks for separation of phenol from water, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 88 (2018) 104–113. doi:10.1016/j.jtice.2018.03.020.
- [123] B. Koubaissy, G. Joly, I. Batonneau-Gener, P. Magnoux, Adsorptive Removal of Aromatic Compounds Present in Wastewater by Using Dealuminated Faujasite Zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 5705–5713. doi:10.1021/ie100420q.
- [124] B. Van de Voorde, D. Damasceno Borges, F. Vermoortele, R. Wouters, B. Bozbiyik, J. Denayer, F. Taulelle, C. Martineau, C. Serre, G. Maurin, D. De Vos, Isolation of Renewable Phenolics by Adsorption on Ultrastable Hydrophobic MIL-140 Metal–Organic Frameworks, *ChemSusChem.* 8 (2015) 3159–3166. doi:10.1002/cssc.201500281.
- [125] S. Colombano et al., Nature des produits pétroliers et origine du vieillissement : tentative de l'identification de la source via la prise en compte des impacts et l'analyse de l'âge approximatif des déversements | SSP-Infoterre, (2014). <http://ssp-infoterre.brgm.fr/nature-des-produits-petroliers> (accessed April 14, 2019).
- [126] Jan Puszynski, *Zeolites for Cleaner Technologies* Edited by Michel Guisnet (Université de Poitiers) and Jean-Pierre Gilson (Université de Caen). Catalytic Science Series, Volume 3. Series Edited by Graham J. Hutchings (Cardiff University). Imperial College Press: London. 2002. x + 378 pp. \$78.00. ISBN 1-86094-329-2., *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 6839–6839. doi:10.1021/ja033503o.
- [127] K. Góra-Marek, A.E. Palomares, A. Glanowska, K. Sadowska, J. Datka, Copper sites in zeolites - quantitative IR studies, *Microporous Mesoporous Mater.* 162 (2012) 175–180. doi:10.1016/j.micromeso.2012.06.029.
- [128] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press, 2003.

- [129] Database of Zeolite Structures, (n.d.). <http://www.iza-structure.org/databases/> (accessed April 14, 2019).
- [130] F.P. Lobban, Process for removing phenols and mercaptans from light petroleum distillates, US2605212A, 1952. <https://patents.google.com/patent/US2605212A/en> (accessed April 14, 2019).
- [131] R.C. Schlicht, F.C. McCoy, Selective adsorption of phenols from solution in hydrocarbons, US3617531A, 1971. <https://patents.google.com/patent/US3617531A/en?q=R.+C.+Schlicht%2c+F.+C.+U.+S.+McCoy%2c+U.S.+Patent+1971%2c+No.+3%2c617%2c531>. (accessed April 14, 2019).
- [132] I. Khalil, H. Jabraoui, G. Maurin, S. Lebègue, M. Badawi, K. Thomas, F. Maugé, Selective Capture of Phenol from Biofuel Using Protonated Faujasite Zeolites with Different Si/Al Ratios, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 26419–26429. doi:10.1021/acs.jpcc.8b07875.
- [133] T. Frising, P. Leflaive, Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review, *Microporous Mesoporous Mater.* 114 (2008) 27–63. doi:10.1016/j.micromeso.2007.12.024.
- [134] A. Chawla, R. Li, R. Jain, R. John Clark, J. G. Sutjianto, J. C. Palmer, J. D. Rimer, Cooperative effects of inorganic and organic structure-directing agents in ZSM-5 crystallization, *Mol. Syst. Des. Eng.* 3 (2018) 159–170. doi:10.1039/C7ME00097A.
- [135] K. Adil, Y. Belmabkhout, R.S. Pillai, A. Cadiau, P.M. Bhatt, A.H. Assen, G. Maurin, M. Eddaoudi, Gas/vapour separation using ultra-microporous metal–organic frameworks: insights into the structure/separation relationship, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3402–3430. doi:10.1039/C7CS00153C.
- [136] J.W. Yoon, H. Chang, S.-J. Lee, Y.K. Hwang, D.-Y. Hong, S.-K. Lee, J.S. Lee, S. Jang, T.-U. Yoon, K. Kwac, Y. Jung, R.S. Pillai, F. Faucher, A. Vimont, M. Daturi, G. Férey, C. Serre, G. Maurin, Y.-S. Bae, J.-S. Chang, Selective nitrogen capture by porous hybrid materials containing accessible transition metal ion sites, *Nat. Mater.* 16 (2017) 526–531. doi:10.1038/nmat4825.
- [137] A. Cadiau, Y. Belmabkhout, K. Adil, P.M. Bhatt, R.S. Pillai, A. Shkurenko, C. Martineau-Corcós, G. Maurin, M. Eddaoudi, Hydrolytically stable fluorinated metal-organic frameworks for energy-efficient dehydration, *Science*. 356 (2017) 731–735. doi:10.1126/science.aam8310.
- [138] J.-R. Li, J. Yu, W. Lu, L.-B. Sun, J. Sculley, P.B. Balbuena, H.-C. Zhou, Porous materials with pre-designed single-molecule traps for CO₂ selective adsorption, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1538. doi:10.1038/ncomms2552.
- [139] X. Shen, T. Zhang, S. Broderick, K. Rajan, Correlative analysis of metal organic framework structures through manifold learning of Hirshfeld surfaces, *Mol. Syst. Des. Eng.* 3 (2018) 826–838. doi:10.1039/C8ME00014J.
- [140] E. Hessou, H. Jabraoui, M. Chebbi, S. Chibani, L. Cantrel, M. Badawi, Evaluation of the Inhibiting Effect of Organic Compounds on the Adsorption of Iodine Compounds in Cation-Exchanged Zeolites: A DFT Study, in: A. Kallel, M. Ksibi, H. Ben Dhia, N. Khélifi (Eds.), *Recent Adv. Environ. Sci. Euro-Mediterr. Surround. Reg.*, Springer International Publishing, 2018: pp. 107–109.
- [141] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [142] C.-Y. Sung, S. Al Hashimi, A. McCormick, M. Tsapatsis, M. Cococcioni, Density Functional Theory Study on the Adsorption of H₂S and Other Claus Process Tail Gas Components on Copper- and Silver-Exchanged Y Zeolites, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 3561–3575. doi:10.1021/jp2097313.
- [143] G. Maurin, D.F. Plant, F. Henn, R.G. Bell, Cation Migration upon Adsorption of Methanol in NaY and NaX Faujasite Systems: A Molecular Dynamics Approach, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 18447–18454. doi:10.1021/jp062059j.
- [144] S. Chibani, I. Medlej, S. Lebègue, J.G. Ángyán, L. Cantrel, M. Badawi, Performance of CuII-, PbII-, and HgII-Exchanged Mordenite in the Adsorption of I₂, ICH₃, H₂O, CO, ClCH₃, and Cl₂: A

- Density Functional Study, *ChemPhysChem*. 18 (2017) 1642–1652.
doi:10.1002/cphc.201700104.
- [145] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B*. 47 (1993) 558–561. doi:10.1103/PhysRevB.47.558.
- [146] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [147] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*. 50 (1994) 17953–17979. doi:10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [148] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*. 59 (1999) 1758–1775. doi:10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [149] S. Grimme, Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1463–1473. doi:10.1002/jcc.20078.
- [150] T. Bučko, S. Lebègue, T. Gould, J.G. Ángyán, Many-body dispersion corrections for periodic systems: an efficient reciprocal space implementation, *J. Phys. Condens. Matter*. 28 (2016) 045201. doi:10.1088/0953-8984/28/4/045201.
- [151] W.H. Baur, On the cation and water positions in faujasite, *Am. Mineral.* 49 (1964) 697–704.
- [152] E. Dempsey, G.H. Kuehl, D.H. Olson, Variation of the lattice parameter with aluminum content in synthetic sodium faujasites. Evidence for ordering of the framework ions, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 387–390. doi:10.1021/j100722a020.
- [153] F. Porcher, M. Souhassou, Y. Dusausoy, C. Lecomte, The crystal structure of a low-silica dehydrated NaX zeolite, *Eur. J. Mineral.* (1999) 333–344. doi:10.1127/ejm/11/2/0333.
- [154] S. Buttefey, A. Boutin, C. Mellot-Draznieks, A.H. Fuchs, A Simple Model for Predicting the Na⁺ Distribution in Anhydrous NaY and NaX Zeolites, *J. Phys. Chem. B*. 105 (2001) 9569–9575. doi:10.1021/jp0105903.
- [155] L. Benco, T. Bucko, J. Hafner, H. Toulhoat, Ab Initio Simulation of Lewis Sites in Mordenite and Comparative Study of the Strength of Active Sites via CO Adsorption, *J. Phys. Chem. B*. 108 (2004) 13656–13666. doi:10.1021/jp048056t.
- [156] L. Benco, T. Bucko, J. Hafner, H. Toulhoat, A Density Functional Theory Study of Molecular and Dissociative Adsorption of H₂ on Active Sites in Mordenite, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 22491–22501. doi:10.1021/jp0533729.
- [157] B. de Fonseca, J. Rossignol, I. Bezverkhyy, J.P. Bellat, D. Stuerger, P. Pribetich, Detection of VOCs by microwave transduction using dealuminated faujasite DAY zeolites as gas sensitive materials, *Sens. Actuators B Chem.* 213 (2015) 558–565. doi:10.1016/j.snb.2015.02.006.
- [158] D. Barthomeuf, B.-H. Ha, Adsorption of benzene and cyclohexane on faujasite-type zeolites. Part 2.—Adsorption site efficiency and zeolite field influence at high coverage, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*. 69 (1973) 2158–2165. doi:10.1039/F19736902158.
- [159] O.M. Dzhigit, A.V. Kiselev, T.A. Rachmanova, Henry's constants, isotherms and heats of adsorption of some hydrocarbons in zeolites of faujasite type with different content of sodium cations, *Zeolites*. 4 (1984) 389–397. doi:10.1016/0144-2449(84)90017-4.
- [160] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740. doi:10.1021/ic00277a030.
- [161] S. Namuangruk, P. Pantu, J. Limtrakul, Alkylation of benzene with ethylene over faujasite zeolite investigated by the ONIOM method, *J. Catal.* 225 (2004) 523–530. doi:10.1016/j.jcat.2004.04.016.
- [162] E.A.H. Griffith, E.L. Amma, Metal ion-aromatic complexes. XX. Preparation and molecular structure of anthracenetetrakis(silver perchlorate) monohydrate, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5407–5413. doi:10.1021/ja00824a015.

- [163] A. Takahashi, F.H. Yang, R.T. Yang, New Sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 2487–2496. doi:10.1021/ie0109657.
- [164] F.H. Yang, A.J. Hernandez-Maldonado, R.T. Yang, Selective Adsorption of Organosulfur Compounds from Transportation Fuels by π -Complexation, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2005) 1717–1732. doi:10.1081/SS-120035937.
- [165] M. Xue, R. Chitrakar, K. Sakane, T. Hirotsu, K. Ooi, Y. Yoshimura, Q. Feng, N. Sumida, Selective adsorption of thiophene and 1-benzothiophene on metal-ion-exchanged zeolites in organic medium, *J. Colloid Interface Sci.* 285 (2005) 487–492. doi:10.1016/j.jcis.2004.12.031.
- [166] T. Gould, E.R. Johnson, S.A. Tawfik, Are dispersion corrections accurate outside equilibrium? A case study on benzene, *Beilstein J. Org. Chem.* 14 (2018) 1181–1191. doi:10.3762/bjoc.14.99.
- [167] K. Bobuatong, J. Limtrakul, Effects of the zeolite framework on the adsorption of ethylene and benzene on alkali-exchanged zeolites: an ONIOM study, *Appl. Catal. Gen.* 253 (2003) 49–64. doi:10.1016/S0926-860X(03)00465-4.
- [168] T. Archipov, S. Santra, A.B. Ene, H. Stoll, G. Rauhut, E. Roduner, Adsorption of Benzene to Copper in CuHY Zeolite, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 4107–4116. doi:10.1021/jp805976a.
- [169] M.L.M. Oliveira, A.A.L. Miranda, C.M.B.M. Barbosa, C.L. Cavalcante, D.C.S. Azevedo, E. Rodriguez-Castellon, Adsorption of thiophene and toluene on NaY zeolites exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II), *Fuel.* 88 (2009) 1885–1892. doi:10.1016/j.fuel.2009.04.011.
- [170] L. Benco, D. Tunega, Adsorption of H₂O, NH₃ and C₆H₆ on alkali metal cations in internal surface of mordenite and in external surface of smectite: a DFT study, *Phys. Chem. Miner.* 36 (2009) 281–290. doi:10.1007/s00269-008-0276-9.
- [171] B. Hunger, O. Klepel, C. Kirschhock, M. Heuchel, H. Toufar, H. Fuess, Interaction of Water with Alkali-Metal Cation-Exchanged X Type Zeolites: A Temperature-Programmed Desorption (TPD) and X-ray Diffraction Study, *Langmuir.* 15 (1999) 5937–5941. doi:10.1021/la981284s.
- [172] A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski, J.A. Lercher, Adsorption of water on ZSM 5 zeolites, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 4837–4843. doi:10.1021/j100349a032.
- [173] A.G. Pelmenschikov, R.A. van Santen, Water adsorption on zeolites: ab-initio interpretation of IR data, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 10678–10680. doi:10.1021/j100143a025.
- [174] D. Verboekend, N. Nuttens, R. Locus, J.V. Aelst, P. Verolme, J. C. Groen, J. Pérez-Ramírez, B. F. Sels, Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 3331–3352. doi:10.1039/C5CS00520E.
- [175] M.C. Tsai, E.L. Muetterties, Platinum metal surface chemistry of benzene and toluene, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2534–2539. doi:10.1021/ja00373a034.
- [176] K. Tonigold, A. Groß, Adsorption of small aromatic molecules on the (111) surfaces of noble metals: A density functional theory study with semiempirical corrections for dispersion effects, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 224701. doi:10.1063/1.3439691.
- [177] S. Ehrlich, J. Moellmann, S. Grimme, Dispersion-Corrected Density Functional Theory for Aromatic Interactions in Complex Systems, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 916–926. doi:10.1021/ar3000844.
- [178] J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels, *Energy Env. Sci.* 4 (2011) 83–99. doi:10.1039/C0EE00436G.
- [179] E.A. Quadrelli, 25 years of energy and green chemistry: saving, storing, distributing and using energy responsibly, *Green Chem.* 18 (2016) 328–330. doi:10.1039/C5GC90069G.
- [180] J.-P. Lange, Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics, *Biofuels Bioprod. Biorefining.* 1 (2007) 39–48.
- [181] E.-M. Aro, From first generation biofuels to advanced solar biofuels, *Ambio.* 45 (2016) 24–31. doi:10.1007/s13280-015-0730-0.
- [182] R. Chaudhary, P.L. Dhepe, Solid base catalyzed depolymerization of lignin into low molecular weight products, *Green Chem.* 19 (2017) 778–788. doi:10.1039/C6GC02701F.

- [183] G. Fogassy, N. Thegarid, Y. Schuurman, C. Mirodatos, From biomass to bio-gasoline by FCC co-processing: effect of feed composition and catalyst structure on product quality, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 5068. doi:10.1039/c1ee02012a.
- [184] I. Fornefett, D. Rabet, C. Buttersack, K. Buchholz, Adsorption of sucrose on zeolites, *Green Chem.* 18 (2016) 3378–3388. doi:10.1039/C5GC02832A.
- [185] N. Roostaei, F.H. Tezel, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption, *J. Environ. Manage.* 70 (2004) 157–164. doi:10.1016/j.jenvman.2003.11.004.
- [186] D. Hank, Z. Azi, S. Ait Hocine, O. Chaalal, A. Hellal, Optimization of phenol adsorption onto bentonite by factorial design methodology, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2256–2263. doi:10.1016/j.jiec.2013.09.058.
- [187] L. Cherif, F.-Z. El-Berrichi, A. Bengueddach, P. Tougne, J. Fraissard, Structural evolution of calcium-exchanged (NH₄)₂SiF₆-dealuminated Y zeolite after various chemical treatments, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 220 (2003) 83–89. doi:10.1016/S0927-7757(03)00066-9.
- [188] R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz, M.A. Gutiérrez-Ortiz, J.R. González-Velasco, Dealuminated Y Zeolites for Destruction of Chlorinated Volatile Organic Compounds, *J. Catal.* 209 (2002) 145–150. doi:10.1006/jcat.2002.3591.
- [189] J.J. Potoff, J.I. Siepmann, Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen, *AIChE J.* 47 (2001) 1676–1682. doi:10.1002/aic.690470719.
- [190] H.A. Lorentz, Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase, *Ann. Phys.* 248 (1881) 127–136. doi:10.1002/andp.18812480110.
- [191] D. Berthelot, Sur les mélanges des gaz, *Comptes Rendus Hebd. Séances 1cadémie Sci.* 126 (1898) 1703.
- [192] T.J.H. Vlugt, E. García-Pérez, D. Dubbeldam, S. Ban, S. Calero, Computing the Heat of Adsorption using Molecular Simulations: The Effect of Strong Coulombic Interactions, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008) 1107–1118. doi:10.1021/ct700342k.
- [193] T. Bucko, L. Benco, J. Hafner, J. Angyan, Proton exchange of small hydrocarbons over acidic chabazite: Ab initio study of entropic effects, *J. Catal.* 250 (2007) 171–183. doi:10.1016/j.jcat.2007.05.025.
- [194] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 11169–11186. doi:10.1103/PhysRevB.54.11169.
- [195] G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Phys. Rev. B.* 49 (1994) 14251–14269. doi:10.1103/PhysRevB.49.14251.
- [196] T. Bučko, J. Hafner, S. Lebègue, J.G. Ángyán, Improved Description of the Structure of Molecular and Layered Crystals: Ab Initio DFT Calculations with van der Waals Corrections, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 11814–11824. doi:10.1021/jp106469x.
- [197] G. Maurin, R. Bell, B. Kuchta, T. Poyet, P. Llewellyn, Adsorption of Non Polar and Quadrupolar Gases in Siliceous Faujasite: Molecular Simulations and Experiments, *Adsorption.* 11 (2005) 331–336. doi:10.1007/s10450-005-5946-z.
- [198] G. Sastre, N. Katada, K. Suzuki, M. Niwa, Computational Study of Brønsted Acidity of Faujasite. Effect of the Al Content on the Infrared OH Stretching Frequencies, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 19293–19301. doi:10.1021/jp807623m.
- [199] A.H. Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong, Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y, *Angew. Chem.* 113 (2001) 1136–1138. doi:10.1002/1521-3757(20010316)113:6<1136::AID-ANGE11360>3.0.CO;2-V.
- [200] N. Malicki, G. Mali, A.-A. Quoineaud, P. Bourges, L.J. Simon, F. Thibault-Starzyk, C. Fernandez, Aluminium triplets in dealuminated zeolites detected by ²⁷Al NMR correlation spectroscopy, *Microporous Mesoporous Mater.* 129 (2010) 100–105. doi:10.1016/j.micromeso.2009.09.003.

- [201] S. Khabtou, T. Chevreau, J.C. Lavalley, Quantitative infrared study of the distinct acidic hydroxyl groups contained in modified Y zeolites, *Microporous Mater.* 3 (1994) 133–148. doi:10.1016/0927-6513(94)00015-8.
- [202] C. Leyva, J. Ancheyta, A. Travert, F. Maugé, L. Mariey, J. Ramírez, M.S. Rana, Activity and surface properties of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for hydroprocessing of heavy oils, *Appl. Catal. Gen.* 425–426 (2012) 1–12. doi:10.1016/j.apcata.2012.02.033.
- [203] M. Maache, A. Janin, J.C. Lavalley, E. Benazzi, FT infrared study of Brønsted acidity of H-mordenites: Heterogeneity and effect of dealumination, *Butterworth-Heinemann.* (1995) 507–516.
- [204] F. Thibault-Starzyk, B. Gil, S. Aiello, T. Chevreau, J.-P. Gilson, In situ thermogravimetry in an infrared spectrometer: an answer to quantitative spectroscopy of adsorbed species on heterogeneous catalysts, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 107–112. doi:10.1016/j.micromeso.2003.10.016.
- [205] J. Estephane, E. Groppo, A. Damin, J.G. Vitillo, D. Gianolio, C. Lamberti, S. Bordiga, C. Prestipino, S. Nikitenko, E.A. Quadrelli, M. Taoufik, J.M. Basset, A. Zecchina, Structure and Enhanced Reactivity of Chromocene Carbonyl Confined inside Cavities of NaY Zeolite, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 7305–7315. doi:10.1021/jp811240m.
- [206] F. Moradi, M.D. Ganji, Y. Sarrafi, Tunable phenol remediation from wastewater using SWCNT-based, sub-nanometer porous membranes: reactive molecular dynamics simulations and DFT calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 8388–8399. doi:10.1039/C6CP08525C.
- [207] P. Magnoux, P. Cartraud, S. Mignard, M. Guisnet, Coking, Aging, and Regeneration of zeolites, *J. Catal.* 106 (1987) 242–250.
- [208] A. Jentys, N.H. Pham, H. Vinek, Nature of hydroxy groups in MCM-41, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 3287. doi:10.1039/ft9969203287.
- [209] I. Graça, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, M. Badawi, S. Laforge, P. Magnoux, F. Ramôa Ribeiro, n-Heptane cracking over mixtures of HY and HZSM-5 zeolites: Influence of the presence of phenol, *Fuel.* 94 (2012) 571–577. doi:10.1016/j.fuel.2011.11.033.
- [210] D.L. Bish, D.W. Ming, *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, Mineral. Soc. Am. (2001).
- [211] M. Guisnet, J.-P. Gilson, *Zeolites for Cleaner Technologies*, (n.d.) 391.
- [212] L.A. Casper, A.M. Jensen, K.G. Magill, P.M. Wikoff, Deactivation of Silver Zeolite Adsorbers by Airborne Organics, *Nucl. Technol.* 61 (1983) 338–343. doi:10.13182/NT83-A33201.
- [213] J.G. Jolley, H.G. Tompkins, Desorption of organics from silver zeolite, *Appl. Surf. Sci.* 21 (1985) 288–296. doi:10.1016/0378-5963(85)90024-8.
- [214] J.G. Jolley, H.G. Tompkins, The poisoning of silver zeolite by organics, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 2870–2874. doi:10.1007/BF01026962.
- [215] J.C. Wren, D.J. Jobe, G.G. Sanipelli, J.M. Ball, Dissolution of organic solvents from painted surfaces into water, *Can. J. Chem.* 78 (2000) 464–473. doi:10.1139/v00-042.
- [216] H. Jabraoui, E.P. Hessou, S. Chibani, L. Cantrel, S. Lebègue, M. Badawi, Adsorption of volatile organic and iodine compounds over silver-exchanged mordenites: A comparative periodic DFT study for several silver loadings, *Appl. Surf. Sci.* (2019). doi:10.1016/j.apsusc.2019.03.282.
- [217] A.J. González, *CHERNOBYL VIS-À-VIS THE NUCLEAR FUTURE: AN INTERNATIONAL PERSPECTIVE*, *Health Phys.* 93 (2007) 571. doi:10.1097/01.HP.0000282037.88438.3d.
- [218] J. Huve, A. Ryzhikov, H. Nouali, V. Lalia, G. Augé, T. Jean Daou, Porous sorbents for the capture of radioactive iodine compounds: a review, *RSC Adv.* 8 (2018) 29248–29273. doi:10.1039/C8RA04775H.
- [219] B.J. Riley, J.D. Vienna, D.M. Strachan, J.S. McCloy, J.L. Jerden, Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review, *J. Nucl. Mater.* 470 (2016) 307–326. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.11.038.

- [220] S. Ma, S.M. Islam, Y. Shim, Q. Gu, P. Wang, H. Li, G. Sun, X. Yang, M.G. Kanatzidis, Highly Efficient Iodine Capture by Layered Double Hydroxides Intercalated with Polysulfides, *Chem. Mater.* 26 (2014) 7114–7123. doi:10.1021/cm5036997.
- [221] M. Ponce-Vargas, A. Muñoz-Castro, Tiara-like Complexes acting as Iodine Encapsulating Agents: The Role of M···I Interactions in [M(μ -SCH₂CO₂Me)₂]₈Cl₂ (M = Ni, Pd, Pt) Inclusion Compounds, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 23441–23448. doi:10.1021/acs.jpcc.6b08643.
- [222] M. Kitamura, K. Funabashi, M. Kikuchi, H. Yusa, Y. Fukushima, S. Horiuchi, Silver-impregnated alumina for removal of radioactive methyl iodide, *Trans Am Nucl Soc U. S.* 30 (1978). <https://www.osti.gov/biblio/6537164> (accessed April 16, 2019).
- [223] B. Li, X. Dong, H. Wang, D. Ma, K. Tan, S. Jensen, B.J. Deibert, J. Butler, J. Cure, Z. Shi, T. Thonhauser, Y.J. Chabal, Y. Han, J. Li, Capture of organic iodides from nuclear waste by metal-organic framework-based molecular traps, *Nat. Commun.* 8 (2017) 485. doi:10.1038/s41467-017-00526-3.
- [224] D.F. Sava, M.A. Rodriguez, K.W. Chapman, P.J. Chupas, J.A. Greathouse, P.S. Crozier, T.M. Nenoff, Capture of Volatile Iodine, a Gaseous Fission Product, by Zeolitic Imidazolate Framework-8, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 12398–12401. doi:10.1021/ja204757x.
- [225] S.U. Nandanwar, K. Coldsnow, V. Utgikar, P. Sabharwall, D. Eric Aston, Capture of harmful radioactive contaminants from off-gas stream using porous solid sorbents for clean environment – A review, *Chem. Eng. J.* 306 (2016) 369–381. doi:10.1016/j.cej.2016.07.073.
- [226] W.J. Maeck, D.T. Pence, J.H. Keller, HIGHLY EFFICIENT INORGANIC ADSORBER FOR AIRBORNE IODINE SPECIES (SILVER ZEOLITE DEVELOPMENT STUDIES)., Idaho Nuclear Corp., Idaho Falls, 1969. <https://www.osti.gov/biblio/4784095> (accessed April 16, 2019).
- [227] L.N. Rastunov, E.P. Magomedbekov, A.V. Obruchikov, L.A. Lomazova, Evaluation of the sorbent layer thickness in iodine filters, *At. Energy.* 110 (2011) 68–72. doi:10.1007/s10512-011-9392-6.
- [228] K.W. Chapman, P.J. Chupas, T.M. Nenoff, Radioactive Iodine Capture in Silver-Containing Mordenites through Nanoscale Silver Iodide Formation, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 8897–8899. doi:10.1021/ja103110y.
- [229] S.H. Bruffey, R.T. Jubin, J.A. Jordan, Capture of Elemental and Organic Iodine from Dilute Gas Streams by Silver-exchanged Mordenite, *Procedia Chem.* 21 (2016) 293–299. doi:10.1016/j.proche.2016.10.041.
- [230] E.R. Vance, D.K. Agrawal, X-ray studies of iodine sorption in some silver zeolites, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 1889–1894. doi:10.1007/BF00540404.
- [231] T.M. Nenoff, M.A. Rodriguez, N.R. Soelberg, K.W. Chapman, Silver-mordenite for radiologic gas capture from complex streams: Dual catalytic CH₃I decomposition and I confinement, *Microporous Mesoporous Mater.* 200 (2014) 297–303. doi:10.1016/j.micromeso.2014.04.041.
- [232] N. Soelberg, T. Watson, Deep Bed Iodine Sorbent Testing FY 2011 Report, Idaho National Laboratory (INL), 2011. doi:10.2172/1042398.
- [233] A. Alberti, P. Davoli, G. Vezzalini, The crystal structure refinement of a natural mordenite, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 175 (2015) 249–256. doi:10.1524/zkri.1986.175.14.249.
- [234] T. Bučko, J. Hafner, The role of spatial constraints and entropy in the adsorption and transformation of hydrocarbons catalyzed by zeolites, *J. Catal.* 329 (2015) 32–48. doi:10.1016/j.jcat.2015.04.015.
- [235] J.H. Robertson, Compilation of extra framework sites in zeolites by W. J. Mortier, *Acta Crystallogr. B.* 38 (1982) 2986–2986. doi:10.1107/S0567740882010644.
- [236] T. Bučko, J. Hafner, L. Benco, Adsorption and Vibrational Spectroscopy of CO on Mordenite: Ab initio Density-Functional Study, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 7345–7357. doi:10.1021/jp050151u.
- [237] T. Bučko, J. Hafner, L. Benco, Adsorption and vibrational spectroscopy of ammonia at mordenite: Ab initio study, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 10263–10277. doi:10.1063/1.1737302.

- [238] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 653–658. doi:10.1107/S0021889808012016.
- [239] W. Kutzelnigg, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory.* (Reihe: International Series of Monographs on Chemistry, Vol. 22.) Von R.F.W. Bader. Clarendon Press, Oxford, 1990. XVIII, 438 S., geb. £ 50.00. – ISBN 0-19-855168-1, *Angew. Chem.* 104 (1992) 1423–1423. doi:10.1002/ange.19921041040.
- [240] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 084204. doi:10.1088/0953-8984/21/8/084204.
- [241] E. Sanville, S.D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman, Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation, *J. Comput. Chem.* 28 (2007) 899–908. doi:10.1002/jcc.20575.
- [242] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density, *Comput. Mater. Sci.* 36 (2006) 354–360. doi:10.1016/j.commatsci.2005.04.010.
- [243] T. Bučko, S. Chibani, J.-F. Paul, L. Cantrel, M. Badawi, Dissociative iodomethane adsorption on Ag-MOR and the formation of AgI clusters: an ab initio molecular dynamics study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 27530–27543. doi:10.1039/C7CP05562E.
- [244] G. Witte, S. Lukas, P.S. Bagus, C. Wöll, Vacuum level alignment at organic/metal junctions: “Cushion” effect and the interface dipole, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 263502. doi:10.1063/1.2151253.
- [245] A. Bilić, J.R. Reimers, N.S. Hush, R.C. Hoft, M.J. Ford, Adsorption of Benzene on Copper, Silver, and Gold Surfaces, *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006) 1093–1105. doi:10.1021/ct050237r.
- [246] T.S. Chwee, M.B. Sullivan, Adsorption studies of C₆H₆ on Cu (111), Ag (111), and Au (111) within dispersion corrected density functional theory, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 134703. doi:10.1063/1.4755993.
- [247] V.H. Grassian, E.L. Muetterties, Vibrational electron energy loss spectroscopic study of benzene, toluene, and pyridine adsorbed on palladium(111) at 180 K, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 389–396. doi:10.1021/j100286a028.
- [248] R.S. Mulliken, *Molecular complexes;: A lecture and reprint volume*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
- [249] P. Kozyra, J. Załucka, M. Mitoraj, E. Broclawik, J. Datka, From Electron Density Flow Towards Activation: Benzene Interacting with Cu(I) and Ag(I) Sites in ZSM-5. DFT Modeling, *Catal. Lett.* 126 (2008) 241–246. doi:10.1007/s10562-008-9620-4.
- [250] M. Munakata, L.P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, G.L. Ning, T. Kojima, Supramolecular Silver(I) Complexes with Highly Strained Polycyclic Aromatic Compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 8610–8618. doi:10.1021/ja981483y.
- [251] M. Munakata, L.P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, K. Sugimoto, Construction and Conductivity of W-Type Sandwich Silver(I) Polymers with Pyrene and Perylene, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 4903–4905. doi:10.1021/ic9706360.
- [252] Y. Suda, Interaction of benzene, cyclohexene, and cyclohexane with the surface of titanium dioxide (rutile), *Langmuir.* 4 (1988) 147–152. doi:10.1021/la00079a027.
- [253] B.G. Aristov, V. Bosacek, A.V. Kiselev, Dependence of adsorption of krypton and xenon by crystals of zeolite LiX and NaX on pressure and temperature, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 2057–2067. doi:10.1039/TF9676302057.