

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID - TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE MAGISTER

SPECIALITE :

CATALYSE EN CHIMIE ORGANIQUE

Présentée par

M. BENSENANE SIDI MOHAMED BACHIR

THEME

ESSAIS DE REALUMINATION EN MILIEU ALCALIN
DES ZEOLITHES Y DESALUMINEES PAR L'HEXAFLUOROSILICATE
OU PAR TRAITEMENT HYDROTHERMIQUE :
APPLICATION A LA DESHYDRATATION DU CYCLOHEXANOL

Soutenue, le : /06/2001

Devant le Jury composé de

M. B. TABTI

Maître de conférences, Université de Tlemcen

Président

M. A. BENGUEDDACH

Professeur, Université d'Oran Es-Senia

Examineur

Melle F. DJAFRI

Professeur, Université d'Oran Es-Senia

Examineur

M. M.A. DIDI

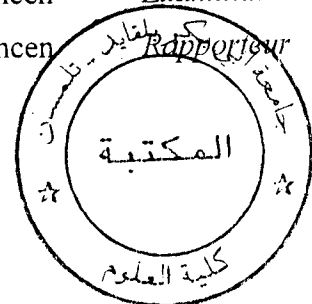
Maître de conférences, Université de Tlemcen

Examineur

Mme L. CHERIF

Maître de conférences, Université de Tlemcen

Rapporteur



DEDICACES

Je dédie ce travail à mes chers parents qui m'ont toujours soutenu lors de son élaboration et qui ont toujours su être là.

A ma femme pour son aide ainsi qu'à mon fils Yaniss âgé de 18 mois.

A toute ma famille, mes amis ainsi qu'à tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse organique de l'Université de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de chimie et au laboratoire de Chimie des Matériaux de l'Université d'Oran Es-senia.

Je voudrai tout d'abord remercier Mme Leila CHERIF, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de m'encadrer avec efficacité ainsi que l'intérêt constant avec lequel elle a dirigé mes recherches. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour le support et les conseils dont j'ai pu bénéficier durant ce travail et de croire en mon profond respect.

Je suis très honoré de remercier Monsieur B. TABTI Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen qui a bien voulu présider le Jury.

Je suis tout particulièrement reconnaissant envers Monsieur le Professeur A. BENGUEDDACH de l'Université d'Oran Es-senia qui a bien voulu m'accueillir au sein de son laboratoire et m'ouvrir toutes les portes pour finaliser ce travail. Je le remercie vivement pour m'avoir autorisé à effectuer l'analyse de mes échantillons, RX, IR, BET et CPG. Egalement qu'il trouve là l'expression de ma gratitude la plus sincère pour avoir bien voulu juger ce travail.

Que Melle F. DJAFRI Professeur à l'Université d'Oran Es-Senia trouve ici l'expression de mes remerciements distingués pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur M.A. DIDI, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour nous avoir fourni la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique ainsi que le laboratoire de catalyse à l'Institut de Chimie Industrielle de l'Université technique de Iasy en Roumanie pour cette même zéolithe et je voudrai encore remercier Monsieur M.A. DIDI pour avoir accepté de juger ce travail.

Que Monsieur TOUGNE, Ingénieur au laboratoire de Physique Quantique à L'ESPCI, trouve ici ma gratitude pour la réalisation des spectres ^{29}Si et ^{27}Al de nos échantillons.

Que Monsieur Y. KHATIR Maître de Conférences à l'Université d'Oran Es-Senia trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour la réalisation de l'analyse de mes échantillons par chromatographie en phase gazeuse. Qu'il soit vivement remercié pour sa patience et son dévouement.

Je ne pourrais passer sans exprimer ma reconnaissance la plus sincère à chacun des membres du laboratoire de chimie des matériaux de L'Université d'Oran Es-Senia. Ils m'ont toujours accueilli de la façon la plus aimable et ont montré une entière disponibilité à me fournir le matériel nécessaire à mes manipulations et pour les différentes analyses.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

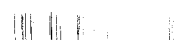
LES ZEOLITHES Y ET LEURS MODIFICATIONS

I. STRUCTURE POREUSE DES ZEOLITHES	4
II. BREF HISTORIQUE DE L'OBTENTION DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES	8
III. MODIFICATIONS.....	9
III.1. L'échange cationique :	9
III.2. La désalumination:	11
III.2.1. Désalumination par traitement hydrothermique	11
III.2.2. Désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	13
III.2.3. Désalumination par SiCl_4	14
III.2.4 Désalumination par l'EDTA.....	15
III.3. Désalumination - réalumination	16

CHAPITRE II

ESSAIS DE REALUMINATION EN MILIEU ALCALIN EN PRESENCE DE NaAlO_2 , DE LA ZEOLITHE Y DESALUMINEE PAR $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

I. INTRODUCTION.....	18
A. ETUDE DES ZEOLITHES Y DESALUMINEES PAR $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	18
1. Préparation des zéolithes Y désaluminées par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	18
2. Résultats.....	18
2.1. Etude par diffraction des Rayons X.....	18
2.2. Etude par spectroscopie infra-rouge	23
2.3 Etude par RMN des solides ^{29}Si et ^{27}Al	27
2.3.1. Etude par RMN du ^{29}Si	30
2.3.2. Etude par RMN du ^{27}Al	32
2.4. Etude par adsorption d'azote	34
B. ETUDE DES ZEOLITHES Y DESALUMINEES PAR $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ET ESSAIS DE REALUMINATION PAR NaAlO_2	36
1. Préparation des zéolithes Y désaluminées par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et réaluminées par NaAlO_2 . 36	
2. Résultats.....	37
2.1 Etude par diffraction des Rayons X.....	37
2.1.1. Influence de la concentration de l'aluminate	37
2.1.2. Influence du temps de contact zéolithe-solution d'aluminate.....	40
2.1.2.1. Réalumination de la zéolithe Y désaluminée à 27%.....	40



2.1.2.2 Réalumination de la zéolithe désaluminée à 47%	42
2.1.3. Influence du taux de désalumination sur les essais de réalumination pour une concentration de NaAlO ₂ de 0,025 M et un temps de contact de 8 heures	45
2.2. Etude par spectroscopie infra-rouge	47
2.2.1. Influence de la concentration d'aluminate	47
2.2.2. Influence du temps de contact	49
2.2.2.1 Essai de réalumination de la zéolithe désaluminée à 27%	49
2.2.2.2 Essai de réalumination de la zéolithe désaluminée à 47%	49
2.2.3. Influence du taux de désalumination sur les essais de réalumination pour une concentration de NaAlO ₂ de 0,025 M et un temps de contact de 8 heures	52
2.3. Etude par adsorption d'azote	54
2.3.1. Influence de la concentration de l'aluminate	54
2.3.2 Influence du taux de désalumination	56
CONCLUSION	59

CHAPITRE III

EVOLUTION CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA ZEOLITHE Y DESALUMINEE PAR (NH₄)₂SiF₆ ET SOUMISE A UN TRAITEMENT ALCALIN PAR NaOH OU KOH

INTRODUCTION	60
I. MODE OPERATOIRE	60
II. RESULTATS	61
II.1. Traitement alcalin par une solution de NaOH	61
II.1.1. Etude par diffraction des rayons X	61
II.1.1.1. Influence du taux de désalumination	61
II.1.2. Etude par spectroscopie infra-rouge	63
II.1.2.1. Influence du taux de désalumination	63
II.1.2.2 Influence du temps de contact	66
II.1.3. Etude par adsorption de l'azote	68
II.1.3.1 Influence du taux de désalumination	68
II.1.3.2 Influence du temps de contact	69
II.2. Traitement alcalin par une solution de KOH	71
II.2.1. Etude par spectroscopie infra-rouge	71
II.2.2. Etude par adsorption de l'azote	75
CONCLUSION	77



CHAPITRE IV

ÉVOLUTION CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA ZEOLITHE Y DESALUMINEE PAR TRAITEMENT HYDROTHERMIQUE ET SOUMISE A UN TRAITEMENT ALCALIN PAR NaOH

INTRODUCTION	78
I. CARACTERISTIQUES DE LA ZEOLITHE Y DESALUMINEE PAR TRAITEMENT HYDROTHERMIQUE	78
II. TRAITEMENT ALCALIN DE LA ZEOLITHE Y DESALUMINEE PAR TRAITEMENT HYDROTHERMIQUE	79
II.1. Mode opératoire.....	79
II.2. Résultats.....	79
II.2.1. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge (1200-300 cm ⁻¹)	79
II.2.2. Caractérisation par adsorption d'azote.....	82
CONCLUSION	85

CHAPITRE V

ÉTUDE DE LA DESHYDRATATION DU CYCLOHEXANOL SUR ZEOLITHES Y DESALUMINEES

I. PREPARATION DES CATALYSEURS HY.....	86
I.1. Rappel bibliographique	86
I.2. Préparation des zéolithes HY désaluminées par (NH ₄) ₂ SiF ₆	88
II. DESYDRATATION DU CYCLOHEXANOL SUR ZEOLITHES HY.....	89
II.1. Rappel bibliographique.....	89
II.2. Test catalytique.....	92
II.3. Résultats.....	92
II.3.1. Influence du rapport Si/Al	92
II.3.2. Influence du mode de désalumination.....	93
II.3.3. Influence du traitement alcalin.....	94
II.3.3.1. Zéolithe désaluminée par l'hexafluorosilicate.....	94
II.3.3.2. Zéolithe désaluminée par traitement hydrothermique.....	95
CONCLUSION.....	96
CONCLUSION GENERALE.....	97
ANNEXE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	100
BIBLIOGRAPHIE.....	103



INTRODUCTION GENERALE



INTRODUCTION GENERALE

La désalumination est une des plus importantes techniques de modification des zéolithes. Il s'agit d'éliminer partiellement les aluminiums du réseau cristallin sans modifier de façon appréciable la cristallinité. Dans les zéolithes hautement silicieuses, le silicium peut être substitué par l'aluminium par réalumination en milieu alcalin [1].

La substitution de l'aluminium ou du silicium dans les sites tétraédriques de la charpente zéolithique par désalumination et réalumination est d'une importance cruciale du point de vue fondamental et commercial. Les propriétés des zéolithes sont entièrement reliées au type d'occupation (Si ou Al) des sites tétraédriques. En effet, la modification de la composition de la charpente (modification du rapport Si/Al), particulièrement importante dans les catalyseurs faujasitiques (zéolithe X et Y), entraîne un changement significatif :

- De la stabilité thermique [2], les structures silicieuses étant généralement plus stables [2].
- De l'activité catalytique dans différentes réactions [3] par variation du nombre et de la force des sites acides ; la densité et la force des sites acides étant liées au rapport Si/Al de la charpente.

Les caractéristiques de la zéolithe dépendent également du mode de désalumination. La désalumination par des composés siliciques tel que $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ consiste à traiter la zéolithe avec $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (hexafluorosilicate) en solution aqueuse à des températures relativement basses [4], l'aluminium est extrait sous forme de complexe soluble et le silicium se réinsère dans les lacunes aluminiques. Cette désalumination ne crée pas de porosité secondaire [5] et entraîne la formation du silicium extra-réseau [6]. La désalumination à l'aide de composés non siliciques tel que le traitement hydrothermique consiste à calciner la zéolithe à haute température en présence de vapeur d'eau dégagée par le tamis ou injectée volontairement [7-11], il y a désalumination par hydrolyse. Contrairement à la désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, la désalumination par traitement hydrothermique



engendre une porosité secondaire (formation de mésopores et même de macropores) [12-14] et entraîne la formation de l'aluminium extra-réseau octaédriquement coordonné [15].

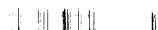
La réalumination des zéolithes Y désaluminées entraîne une modification de la distribution Si, Al [16], il nous a paru intéressant dans le premier volet de ce travail d'étudier à l'aide des techniques RX, IR RMN du solide ^{29}Si , ^{27}Al et adsorption d'azote (techniques permettant de contrôler de façon précise l'état de la zéolithe selon les traitements subis), l'évolution cristallographique après essais de réalumination en milieu alcalin des zéolithes Y désaluminées par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ou par traitement hydrothermique, deux modes de désalumination conduisant à des zéolithes ayant des caractéristiques différentes. Ce volet comprend quatre chapitres.

- Dans le premier chapitre, nous avons rappelé les principaux travaux de la littérature concernant les zéolithes Y et leurs modifications.
- Dans le chapitre II, nous avons étudié la désalumination de la zéolithe Y par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ suivie d'un traitement alcalin en présence de NaAlO_2 , dans ce chapitre a été étudié l'influence de la concentration de l'aluminate ainsi que celle du temps de contact (zéolithe désaluminée – aluminate) et du taux de désalumination sur l'évolution cristallographique de la zéolithe désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ à différents taux.
- Le troisième chapitre concerne l'évolution cristallographique de la zéolithe Y désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et soumise à un traitement alcalin par NaOH ou KOH .
- Le quatrième chapitre est relatif à l'évolution cristallographique de la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique et soumise à un traitement alcalin par NaOH .

Le deuxième volet de cette étude concerne la préparation des zéolithes Y désaluminées, soumises à un traitement alcalin et calcinées ; les propriétés catalytiques de ces zéolithes se réfèrent à la déshydratation du cyclohexanol, réaction catalysée par les acides. On étudiera :

- L'influence du taux de désalumination donc celle de la modification de la densité et la force acide
- L'influence de la désalumination-réalumination et donc celle de la modification de la distribution des sites acides
- L'influence du mode de la désalumination, donc de celle de la nature des espèces extra-réseau engendrées par la désalumination.

CHAPITRE I
LES ZEOLITHES Y ET LEURS MODIFICATIONS



CHAPITRE I

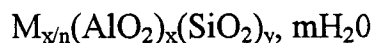
LES ZEOLITHES Y ET LEURS MODIFICATIONS

I. STRUCTURE POREUSE DES ZEOLITHES

Plusieurs ouvrages [17-21] décrivent de façon détaillée la structure des zéolithes.

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins dont la structure particulière présente une porosité régulière – grand volume poreux – (50 %) et une grande surface interne (800 m²/g) ce qui leur donne outre leurs importantes propriétés de tamis moléculaires, une intéressante activité en catalyse de contact. Elles existent à l'état naturel mais les formes synthétiques sont généralement utilisées comme catalyseurs.

Dans le cas de la faujasite et ses formes synthétiques X et Y, la formule chimique de la maille est :



Où M, est un cation échangeable de valence n,

m, le nombre de molécules d'eau intracristalline

et la somme x+y = 192 le nombre de tétraèdres dans la maille élémentaire.

Le réseau cristallin des zéolithes est constitué par des enchaînements tridimensionnels de tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 reliés entre eux par les atomes d'oxygène des sommets en respectant les règles suivantes :

- Tout sommet d'un tétraèdre appartient également à un autre tétraèdre.
- Un tétraèdre donné ne peut partager qu'un seul sommet avec un autre tétraèdre.
- Deux tétraèdres AlO_4^- ne peuvent être voisins : règle de Loewenstein [22].

L'unité de base est un cuboctaèdre tronqué ou « cage sodalite » (Figure I.1) formé de tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 ; son diamètre est de 6,6 Å et il est constitué de

huit faces hexagonales et six faces carrées. Ces cuboctaèdres sont connectés par quatre de leurs faces hexagonales à des prismes hexagonaux ayant pour base l'une des quatre faces hexagonales permises du polyèdre.

Ce type d'arrangement laisse libre un espace important appelé supercage α de diamètre interne d'environ 13 Å accessible par des pores délimités par des anneaux de 12 atomes d'oxygène et d'ouverture libre voisine de 8 Å. Ces grandes ouvertures permettant l'accès à la plupart des réactifs organiques.

La succession des supercages reliés les uns aux autres dans les trois dimensions par leurs ouvertures dodécagonales constitue la microporosité de la zéolithe Y [16,22].

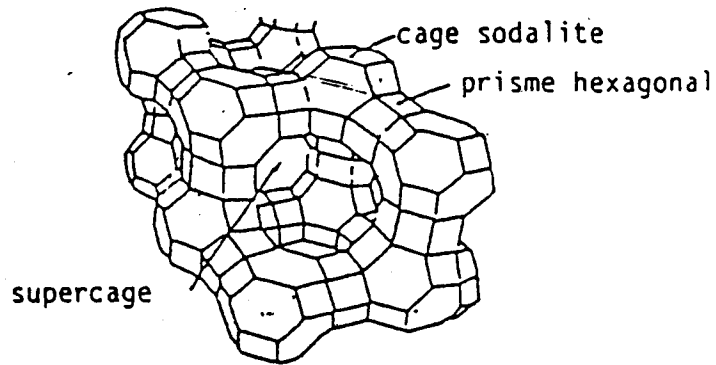
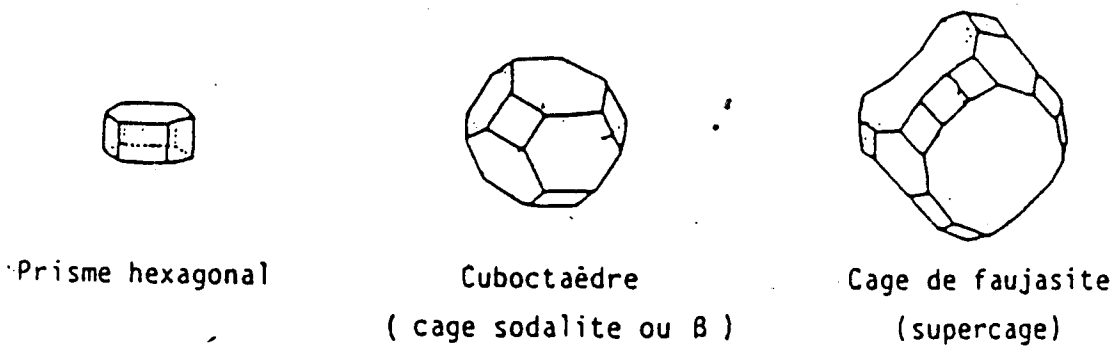
L'indice de contrainte (CI) rapport des constantes de vitesse de craquage du n-hexane et du méthyl-3 pentane mesuré en réactions compétitives est le paramètre le plus souvent utilisé pour caractériser la structure poreuse des zéolithes [24]. Les zéolithes à grands pores telles que les zéolithes X et Y présentent des indices de contraintes entre 0,4 et 0,6. Ces valeurs traduisent les réactivités intrinsèques des deux hydrocarbures, les dimensions des pores de ces zéolithes étant suffisamment grandes pour que les vitesses de réactions ne soient pas altérées par des gênes stériques.

La faujasite cristallise dans le système cubique et appartient au groupe spatial Fd3m. Les atomes d'aluminium étant tétracoordinés, les tétraèdres AlO_4 portent un excédent de charges négatives compensé par la présence de cations échangeables compensateurs de charges. Les cations sont en général des alcalins, alcalino-terreux, des protons, des terres rares ou des métaux de transition. Les sites cationiques possibles sont disposés selon l'axe ternaire passant par le centre des cages (Figure I.1).

Plusieurs nomenclatures ont été proposées pour désigner la localisation des cations dans la structure faujasite [17, 25, 26]. Le tableau I.1 indique le nombre de sites existants par maille.

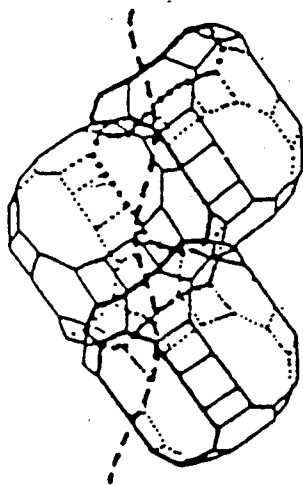


Représentation simplifiée : chaque sommet correspond à un atome de Si ou Al
l'atome d'oxygène se situe entre les deux sommets.

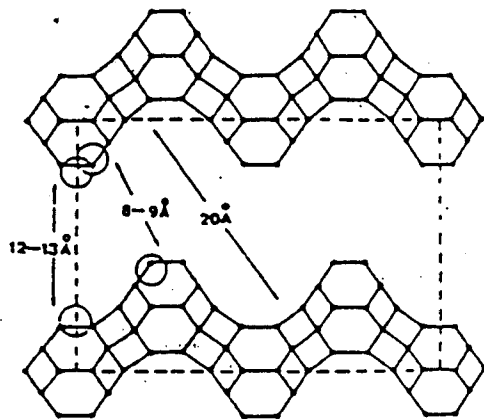


Charpente des zéolithes de type faujasite (zéolithes X, Y)

(a)



Connection tridimensionnelle
de grandes cavités.



Projection des atomes de Si et de Al
sur le plan (011).

Microporosité de zéolithes faujasites

(b)

Figure I.1 : Structure de la zéolithe faujasite (Y et X)



Tableau I.1 : Répartition des sites cationiques dans la zéolithe Y

Sites	Cavités	Nombre de Sites/Cavité	Nombre de Sites/maille
I'	Prismes	1	16
I'	Sodalites	4	32
II'	Sodalites	4	32
II	Supercages	4	32

Les facteurs d'occupation de ces sites varient d'un échantillon à un autre. Ils dépendent du degré d'hydratation [27], du cation d'échange et du rapport Si/Al. Toutefois la probabilité de rencontrer les cations dans les sites I et I', en particulier les cations polyvalents, est maximale pour des échantillons déshydratés. La localisation des cations dans les différents sites après déshydratation peut être déterminée par diffraction des rayons X [28].

Le paramètre de maille de la zéolithe Y varie entre 24,30 et 24,85 selon le nombre d'aluminium de la charpente [29] et les cations de compensation.

La résistance des zéolithes – utilisées en sorption ou en catalyse – aux traitements qu'elles subissent aux cours de la préparation ou au cours de leur utilisation dépend :

- Du rapport Si/Al : plus Si/Al est élevé, donc pour une structure plus silicieuse, la résistance aux calcinations et aux solutions acides est plus élevée.
- De la nature du cation de compensation.



II. BREF HISTORIQUE DE L'OBTENTION DES ZEOLITHES SYNTHETIQUES.

Bien que les zéolithes soient connues depuis très longtemps (18^{ème} siècle), elles n'ont reçu une utilisation industrielle qu'à partir de 1950 (adsorbants industriels). La synthèse de ces matériaux a alors connu un essor très important.

Les premières synthèses de zéolithes ont été reportées par la société Union Carbide (USA). Il s'agissait de zéolithe de type X et Y, le cation métallique étant le sodium et le rapport Si/Al variant de 1 (type X) à 2-3 (type Y). Barrer [31,32] et Milton [33] ont introduit un mode de synthèse faisant appel à des gels d'aluminosilicates alcalins très réactifs et à une cristallisation métastable dans des conditions modérées de température et de pression. C'est principalement le cation utilisé, sodium ou potassium ou leur mélange qui détermine la structure poreuse de la zéolithe synthétisée. Les années 1960 ont vu apparaître l'utilisation de cations organiques de type alkylammonium [34]. L'addition de ces alkylammoniums à des gels très riches en silice a permis d'obtenir une nouvelle classe de zéolithes, zéolithes ZSM qui présentent des structures variées dont les plus connues sont les zéolithes ZSM-5 et ZSM-11 [35]. La variation des deux paramètres de synthèse, cation et rapport Si/Al a permis la synthèse de toutes les zéolithes. Ces zéolithes ont été obtenues par simple modification de la méthode développée par Barrer et Milton [31-33]. La température est d'autant plus élevée que le rapport Si/Al de la zéolithe est plus grand : 25 - 125 °C pour les zéolithes riches en aluminium ; 100 - 150 °C pour les zéolithes à rapport Si/Al intermédiaire et 125 - 200°C pour les zéolithes riches en silicium. Il existe également une relation entre la température de synthèse et le volume poreux des zéolithes obtenues : Des températures basses favorisent la formation des matériaux à volume poreux important (0,4 cm³/g) comme les zéolithes A, X et Y et des températures plus élevées favorisant les zéolithes à volume poreux plus petit (0,15 - 0,20 cm³/g) comme la mordénite, la zéolithe Ω et la ZSM-5.



D'autres travaux [6,36] ont montré que le mécanisme de formation des structures et la morphologie des zéolithes obtenues dépendent non seulement des conditions de synthèse (pression, température), mais également de deux facteurs supplémentaires :

- De la chimie du gel de synthèse : matériau de départ, temps et température de digestion, pH, présence d'anions etc...
- De la nature et donc du rôle directeur des cations et des bases organiques.

D'autres phases cristallines ou des impuretés amorphes peuvent se former lors de la synthèse ; leur présence peut modifier l'activité et la sélectivité des zéolithes comme catalyseurs et comme adsorbants. Il est donc fondamental de préciser leur pureté et leur cristallinité [38,39] par des techniques telles que la diffraction des rayons X et la microscopie électronique.

III. MODIFICATIONS

La mise au point d'un catalyseur compétitif à base de zéolithe nécessite des modifications post-synthèse, pour ajuster les propriétés physiques et chimiques à l'emploi auquel la zéolithe est destinée. Parmi ces modifications :

III.1. L'échange cationique :

Dans le cas des catalyseurs acides, une première étape est l'élimination des cations métalliques (Na ou K). Les zéolithes synthétiques dont le cation de compensation est un métal alcalin (Na ou K) ont une acidité pratiquement nulle. Les cations alcalins peuvent être échangés partiellement ou totalement soit directement par des protons en milieu acide (si la stabilité de la structure le permet), soit indirectement par des ions ammonium décomposés ensuite par calcination en NH_3 volatil et protons, soit enfin par des cations multivalents (Ca, La, Ce, etc...) ce qui rend les zéolithes capables de catalyser des réactions acides [23]. La nature du cation échangé et le degré d'échange déterminent l'acidité et l'activité de la zéolithe.



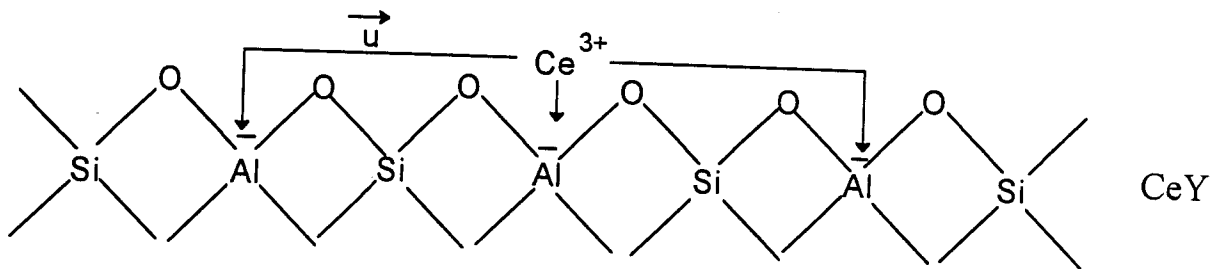
Les paramètres déterminant la vitesse et le degré de l'échange sont [38] :

- Les caractéristiques structurales et le rapport Si/Al de la zéolithe.
- La nature, la charge et la taille des espèces cationiques.
- La concentration des espèces cationiques dans la solution d'échange.
- La température

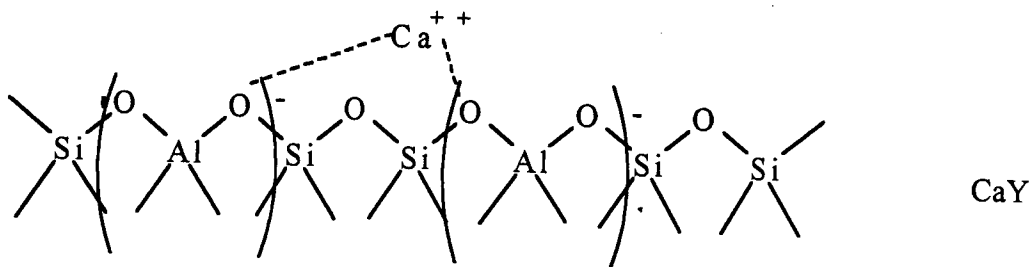
L'introduction des cations multivalents dans les zéolithes entraîne [40] :

- Une augmentation de la force acide par polarisation des hydroxyles

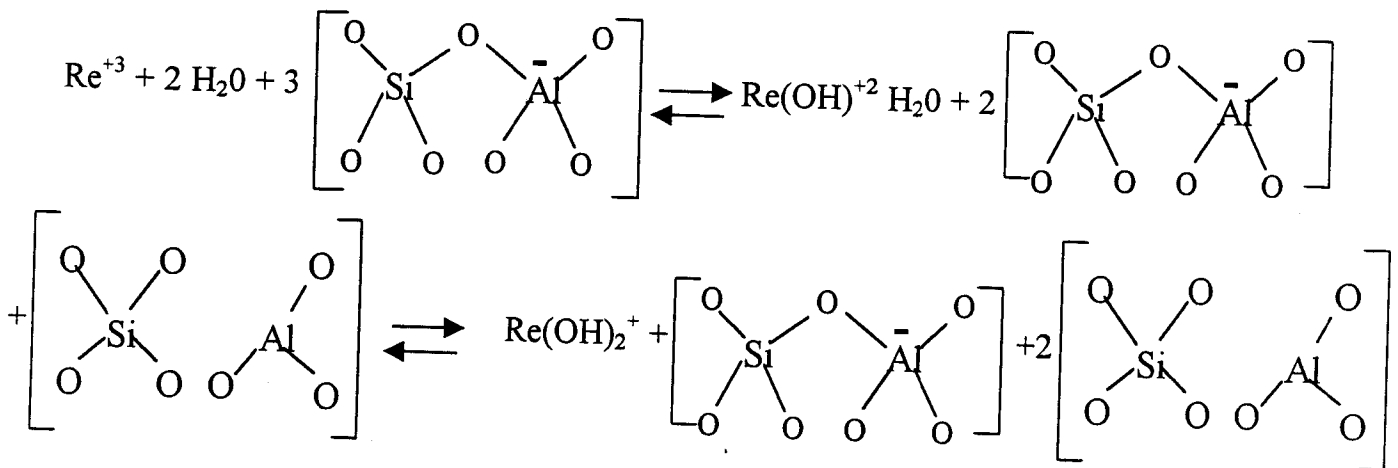
(1)



(2)



- La formation des sites acides par hydrolyse. Pour les zéolithes échangées aux terres rares les réactions suivantes montrent le processus probable de formation de ces acides [41-43].



La présence des sites de Bronsted sur ces zéolithes a été mise en évidence par IR [44].

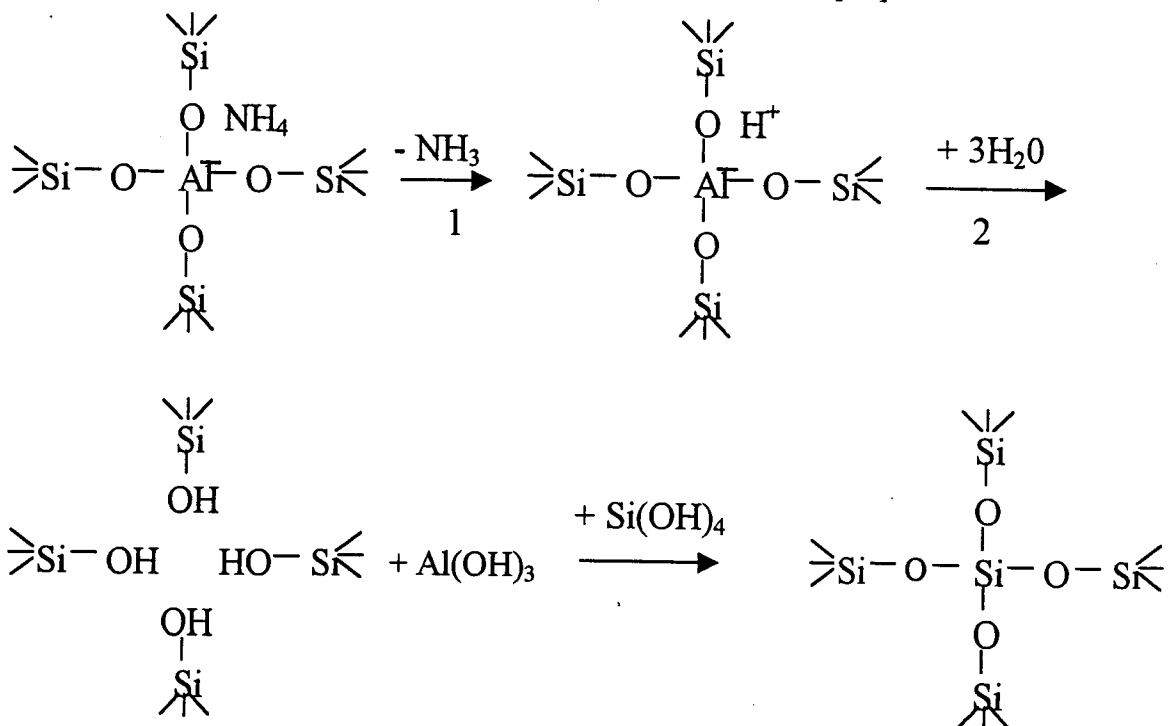
Les réactions précédentes permettent d'expliquer que les zéolithes REY présentent une concentration de sites de Bronsted intermédiaire entre celle de la zéolithe protonique et celle échangée par les alcalino-terreux. L'échange de la zéolithe par des cations multivalents modifie son acidité et sa sélectivité et améliore sa stabilité thermique [23, 38]

III.2. La désalumination:

La zéolithe Y, phase essentielle de plusieurs catalyseurs industriels utilisés par exemple dans le craquage, l'hydrocraquage et le réformage, subit des conditions thermiques et hydrothermiques très sévères. De très nombreuses recherches ont été menées sur la désalumination des zéolithes Y dont le premier but est l'augmentation de la stabilité thermique et hydrothermique de la charpente zéolithique. Plusieurs méthodes permettent la stabilisation de la zéolithe Y:

III.2.1. Désalumination par traitement hydrothermique

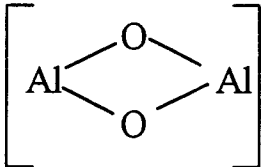
La désalumination par traitement hydrothermique est la plus répandue et consiste à calciner la zéolithe à température élevée (600-800°C) sous pression de vapeur d'eau qui est injectée ou dégagée par la zéolithe [7-11]. L'ultrastabilisation de la zéolithe est due à une désalumination partielle de la charpente suivie d'une recristallisation par migration d'espèces $\text{Si}(\text{OH})_4$ à partir des régions amorphes et remplacent les aluminiums éliminés selon le schéma suivant [45].



La liaison Al-O est plus longue (Al-O : 1,74 Å) et moins stable que la liaison Si-O (Si-O : 1,61 Å) ; la désalumination suivie de l'insertion du silicium dans le réseau est donc favorisée thermodynamiquement. La plus faible stabilité des liaisons AlO explique l'augmentation de la stabilité thermique provoquée par la désalumination de la charpente zéolithique. Les zéolithes désaluminées par traitement hydrothermique ne devraient présenter que peu de défauts, puisque les lacunes laissées après extractions sont ensuite réoccupées par des siliciums [46,47].

La plupart des auteurs s'accordent à penser que les atomes d'aluminium extraits sont situés en majorité dans les sites cationiques [45, 48-53]. L'étude par RMN ^{27}Al a montré que les espèces aluminiques extraites en position extra-réseau sont en coordination octaédrique et sont localisées dans les supercages après désammoniation à 300°C et dans les supercages et les sodalites après désammoniation à 500 °C [15]. Le tableau I.2 résume les différents types d'espèces aluminiques extra-réseau observées par divers auteurs.

Tableau I.2 : Nature des espèces aluminiques extra-réseau.

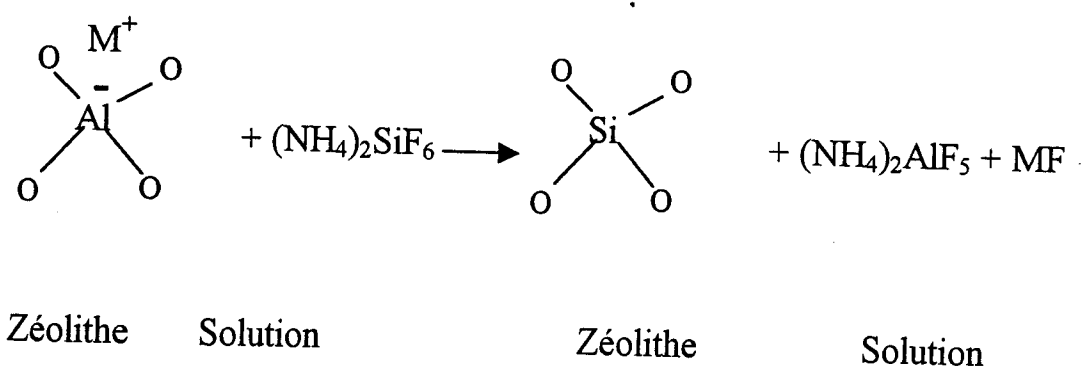
<i>Espèces</i>	<i>Références</i>
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	[45,48]
AlO^+	[45,54]
$(\text{Al}_2\text{O})^{4+}$	[55]
$\text{Al}(\text{OH})_3$	[48]
$\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$	[7,45,48]
Al^{3+}	[7,48]
 $2+$	[55]
$\text{AlO}(\text{OH})$	[7,45]
$\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$	[15,56]
Pseudo bohémite	[57,58]

Le traitement thermique sous air sec des zéolithes Y désaluminées par traitement hydrothermique entraîne un accroissement des groupements silanol [59].

Il a été montré [60] que le traitement hydrothermique produit un enrichissement en aluminium sur la surface externe.

Les espèces aluminiques extra-réseau peuvent être éliminées par traitement avec une solution acide. La stabilité du réseau étant augmentée par suite de la diminution de son rapport Si/Al, ce traitement peut alors s'appliquer à des zéolithes telle que la zéolithe Y qui, sans traitement hydrothermique, sa cristallinité est considérablement réduite par traitement acide. La combinaison du traitement hydrothermique et de l'extraction par une solution acide permet d'obtenir des zéolithes Y ayant des rapport Si/Al supérieurs à 50 [61]. Cependant, cette méthode conduit à la formation de mésopores par suite de l'élimination d'une partie des cuboctaèdres [62]. Une étude récente [63] a montré par microscopie électronique à transmission que les mésopores sont distribués tridimensionnellement.

III.2.2. Désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [4]



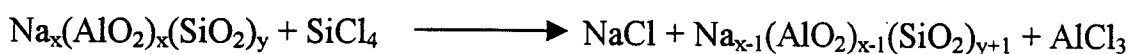
Cette désalumination consiste à traiter à 80 °C la zéolithe placée dans une solution tampon par une solution aqueuse d'hexafluorosilicate d'ammonium. Le contrôle du pH est très important. En présence d'une grande quantité de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, le pH de la solution décroît rapidement entraînant une destruction de la zéolithe. Les zéolithes A et X sont rapidement détruites. La zéolithe Y est susceptible d'être



dégradée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Pour éviter cette dégradation, on contrôle lors de la désalumination, le $\text{pH} = 6$ en ajoutant par exemple l'acétate d'ammonium ou en ajoutant lentement $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. A $\text{pH} > 7$, on assiste à la polymérisation de SiO_2 ce qui diminue l'insertion du silicium [64]. L'influence sur les caractéristiques de la zéolithe des différentes variables opératoires : Température, temps de réaction et rapport $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ / zéolithe a été étudiée [65].

La température de destruction des zéolithes Y désaluminées par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ est inversement proportionnelle à la teneur en aluminium de la charpente ($\text{Al}/\text{Al} + \text{Si}$), c'est à dire proportionnelle au taux de désalumination [66]. La désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ne crée pas de pores secondaires et le rapport Si/Al de la zéolithe ne varie pas avec la profondeur [5]. La désalumination se ferait donc de façon homogène dans tout le grain. Cependant, NESS [67] en combinant XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) et EDX (Energy Dispersive X ray microanalysis) a montré que le rapport Si/Al diminue de la surface vers l'intérieur des cristallites. D'autres auteurs ont trouvé le même comportement [68]. Ils en concluent que la désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ est limitée par la diffusion de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et/ou qu'il y a un dépôt d'espèces siliciques sur la surface externe de la zéolithe Y désaluminée. Wang [69] pour sa part a montré que le gradient en silicium dans les cristallites de la zéolithe désaluminée est dû d'une part à un dépôt de silice et d'autre part à une limitation de la désalumination par la diffusion de l'hexafluorosilicate. SANTIAR [6] a également trouvé que la désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ conduit à du silicium extra-réseau. Il a été trouvé que la cristallinité de la zéolithe désaluminée est liée à la teneur en silicium hors réseau [6]. ABRAMOVA [70] a montré que lorsque le degré de désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ augmente, la concentration des groupements silanol (défauts) augmente. La vitesse de formation des défauts excède celle de l'insertion du silicium.

III.2.3. Désalumination par SiCl_4 [71].



La désalumination se fait par réaction à température élevée (350 – 550 °C) entre SiCl_4 gazeux et la zéolithe préalablement déshydratée ; les atomes de silicium remplacent les atomes d'aluminium selon la réaction précédente. Cette désalumination ne peut s'appliquer qu'aux zéolithes à larges pores, dans lesquelles le SiCl_4 peut pénétrer. Elle a été utilisée avec succès dans le cas des zéolithes Y et mordénite [71,72]. Les zéolithes désaluminées par SiCl_4 présentent une grande stabilité thermique et une bonne résistance aux traitements acides [71]. La désalumination par SiCl_4 ne semble pas créer de mésopores [5]. Une étude par RMN du ^{29}Si , ^{27}Al et du ^{29}Xe [73] a montré que la désalumination par SiCl_4 de la zéolithe Y entraîne l'insertion du silicium et le dépôt de l'aluminium dans les pores.

III.2.4 Désalumination par l'EDTA.

KERR [48,74] a utilisé l'EDTA pour la préparation de zéolithes Y désaluminées. Le mécanisme qu'il a proposé comprend l'hydrolyse de la liaison Si-O-Al suivi de la formation d'un chélate soluble entre le cation d'aluminium et l'EDTA. La désalumination par l'EDTA crée des défauts dans la charpente de zéolithe. Pour former une structure stabilisée, une calcination à température élevée est indispensable. La présence de méso et macropores a été observée dans les zéolithes Y désaluminées par l'EDTA [5].

D'après ce qui vient d'être exposé sur les différents modes de désalumination, on voit que la désalumination à l'aide de composés non siliciques (traitement hydrothermique, EDTA) engendre une porosité secondaire (formation de mésopores et même de macropores).

La présence de ces pores secondaires peut influencer la diffusion du réactif et des produits de réaction d'où un changement éventuel des propriétés catalytiques.

Il a été montré que le type d'adsorption polaire ou apolaire de la zéolithe dépend du taux de désalumination [75] ; les zéolithes très désaluminées adsorbent préférentiellement les composés apolaires dans un mélange d'adsorbats de différentes polarités.



III.3. Désalumination - réalumination

Les résultats obtenus par différents chercheurs pour la réalumination des zéolithes faujasitiques sont controversés. BRECK et SKEELS [53] reportent en premier que la réalumination par NaOH des zéolithes désaluminées par traitement hydrothermique entraîne l'insertion dans la charpente des espèces aluminiques extra-réseau présentes dans ces zéolithes stabilisées. Liu et al. [76] ont trouvé que Si/Al de la zéolithe Y désaluminée redevient égal à celui de la zéolithe d'origine après traitement de l'échantillon avec une solution alcaline de KOH. HAMDAN [16] confirme la réinsertion de l'aluminium extra-réseau. En contradiction avec ces résultats, ENGELHARD et LOHSE [77] et AOUALI [78] montrent que la réalumination n'intervient pas durant le processus. La diminution de Si/Al de la charpente n'est pas due à la réalumination de la charpente mais à l'élimination des atomes de silicium de la charpente. ZHANG [79] a étudié la réalumination des zéolithes Y désaluminées par l'EDTA (présence de lacunes aluminiques) ou par SiCl_4 (présence de l'aluminium extra-réseau). Les résultats ont montré que la réalumination de la zéolithe Y désaluminée par l'EDTA entraîne une diminution de Si/Al, cette diminution n'est pas due à l'élimination de Si mais à l'insertion des espèces aluminiques présentes dans la phase liquide (réalumination par NaAlO_2).

Cette insertion fait intervenir deux mécanismes.

- Les espèces aluminiques occupent les lacunes aluminiques présentes dans la charpente.
- Les espèces aluminiques se substituent aux atomes de silicium de la charpente.

Quant à la zéolithe désaluminée par SiCl_4 (présence des espèces aluminiques extra-réseau et absence de lacunes aluminiques) la réalumination a été étudiée soit par une solution aqueuse de NaOH soit par une solution de NaAlO_2 ; il a été trouvé que les espèces aluminiques réinsérées sont les espèces aluminiques extra-réseau ou l'aluminate provenant de la solution; comme les lacunes aluminiques sont inexistantes dans cette zéolithe, la réalumination s'effectue par substitution des atomes

de silicium par les espèces aluminiques, seuls les Si(OAl) peuvent être remplacés pour respecter la règle de LOWENSTEIN.

Une étude [16] a montré que la réalumination d'une zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique aboutit à la même teneur en aluminium que la zéolithe de départ mais de distribution différente ; le mécanisme de réalumination proposé dans cette étude est comme suit : Le traitement hydrothermique élimine l'aluminium de la charpente de façon hasardeuse [62,80,81], l'aluminium extra-réseau s'accumule à ou près de la surface des cristallites ; en milieu alcalin des anions aluminates solubles se forment. Au même moment, la zéolithe subit une dissolution partielle dans la base ; l'anion aluminate s'insère dans la charpente par élimination des sites Si(OAl).

Une étude [82] sur l'insertion de l'aluminium dans la mordénite par réaction avec $AlCl_3$ a montré que l'aluminium s'insère dans les lacunes de la mordénite désaluminée.

La désalumination réalumination entraîne donc une distribution différente de Si, Al ; ceci peut avoir des conséquences directes sur l'activité et la stabilité des catalyseurs zéolithiques.

CHAPITRE II

**ESSAIS DE REALUMINATION EN MILIEU ALCALIN EN
PRESENCE DE NaAlO_2 , DE LA ZEOLITHE Y
DESALUMINEE PAR $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$**



CHAPITRE II

ESSAIS DE REALUMINATION EN MILIEU ALCALIN EN PRESENCE DE NaAlO_2 , DE LA ZEOLITHE Y DESALUMINEE PAR $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

I. INTRODUCTION

La réalumination des zéolithes Y désaluminées entraîne une modification de la distribution Si,Al [16]. Les propriétés des zéolithes dépendent fortement de cette distribution. A l'aide des techniques RX, IR, RMN du solide ^{29}Si , ^{27}Al et adsorption d'azote, nous avons étudié l'évolution cristallographique après essais de réalumination en présence de NaAlO_2 , des zéolithes Y désaluminées à différents taux par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Nous avons étudié l'influence :

- de la concentration de l'aluminate.
- du temps de contact zéolithe désaluminée/aluminate.
- Influence du taux de désalumination.

A. ETUDE DES ZEOLITHES Y DESALUMINEES PAR $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

1. Préparation des zéolithes Y désaluminées par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

La zéolithe NH_4Y est mise en contact avec une solution d'acétate d'ammonium 0,8M (pH = 6,6). Une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 0,5 M est ajoutée à ce mélange à une vitesse de $0,25 \text{ cm}^3/\text{min}$ (pH = 5,9). La solution obtenue est laissée en agitation pendant 3 heures à 80°C puis filtrée, lavée 3 fois à l'eau chaude (90°C) et séchée à l'étuve.

2. Résultats

2.1. Etude par diffraction des Rayons X

Les résultats de la littérature ont montré que les spectres de diffraction des zéolithes Y désaluminées présentent tous les pics de diffraction de la zéolithe non désaluminée mais avec des intensités très différentes [71] ; les pics qui correspondent aux plans de



réflexion de bas indice ($hkl = 220, 311, 331$) sont plus intenses tandis que ceux correspondant aux plans de réflexion d'indice élevé ($hkl = 440, 533, 642, 733, 822, 751$) sont moins intenses ce qui s'explique par la modification de la composition chimique. Cette évolution de l'intensité est caractéristique d'une évolution de la cristallinité de la zéolithe. Une méthode standard a été définie permettant d'estimer la cristallinité relative des zéolithes désaluminées à partir de leurs diffractogrammes de poudre [83] ; la cristallinité des échantillons est déterminée par comparaison de la somme des intensités des pics correspondants aux indices de Miller 331, 333, 440, 533, 642, 660, 555 et 664 des zéolithes désaluminées et de la NH_4Y prise comme référence (cristallinité de la NH_4Y prise égale à 100%). Par ailleurs, tous les pics sont déplacés vers des valeurs de 2θ plus élevées. Ce déplacement est d'autant plus élevé que le taux de désalumination est plus poussé [2,12,17]. Cette augmentation indique une contraction de la maille, ce qui se traduit par une diminution du paramètre de maille qui s'explique par le fait que la liaison Al-O est plus longue (1,74 Å) que la liaison Si-O (1,61 Å). Notons que la désalumination par l'EDTA (pas de réinsertion de silicium) n'altère pas la valeur du paramètre de maille car les lacunes créées par l'extraction de l'aluminium ont des tailles de même ordre de grandeur que les tétraèdres AlO_4 [74]. Cependant, la calcination de la zéolithe Y désaluminée par l'EDTA entraîne une contraction de la maille et une forme de Y stabilisée peut être obtenue [2,74] ce qui indique l'insertion du silicium dans les lacunes aluminiques.

Plusieurs équations empiriques décrivent une relation linéaire entre le paramètre de maille et le nombre d'aluminium de la charpente des zéolithes Y [66,84,87]. Les équations obtenues sont toutefois différentes (tableau II.1.) ce qui s'explique très probablement par des différences entre les échantillons considérés. En effet, si le nombre d'aluminium par maille est certainement le paramètre principal qui détermine la taille de cette maille, d'autres caractéristiques de la zéolithe : Nature du cation d'échange, présence d'espèce extra-réseau et de défauts [66,84,88] influencent également cette taille.



Tableau II.1. Equations liant le nombre d'aluminium par maille NAI et la paramètre de la maille a_0 , $NAI = m (a_0 - x)$ où x est le paramètre de maille de la zéolithe purement silicique.

	m	X (Å)
GAO ZI et TANG YI [66]	105,5	24,117
KERR [84]	112,1	24,222
FICHTNER, SCHMITTLER et al [85]	112,4	24,233
SOHN et al [86]	107,1	24,238
BRECK et FLANIGEN [87]	115,2	24,191

WANG [89] a trouvé dans le cas des zéolithes désaluminées par traitement hydrothermique que le meilleur accord avec les valeurs trouvées par RMN ^{29}Si est donné par l'équation de BRECK et FLANIGEN [87]. L'équation de KERR [84] donne aussi des valeurs proches. Nous avons utilisé l'équation de BRECK et FLANIGEN pour la détermination de NAI de nos échantillons.

Nous avons caractérisé par diffraction des RX les zéolithes Y désaluminées à différents taux.

Les valeurs des rapports Si/Al ainsi que la cristallinité des différents échantillons sont regroupés dans le tableau II.2.

La comparaison des spectres (figure II.1.) des zéolithes NH_4Y désaluminées par $(NH_4)_2SiF_6$ à différents taux de désaluminisation montre :

- L'absence de pics supplémentaires attribués à d'autres phases cristallines
- L'absence de phases amorphes (absence de l'anneau de diffusion ; il n'y a pas de déplacement de la ligne de base)

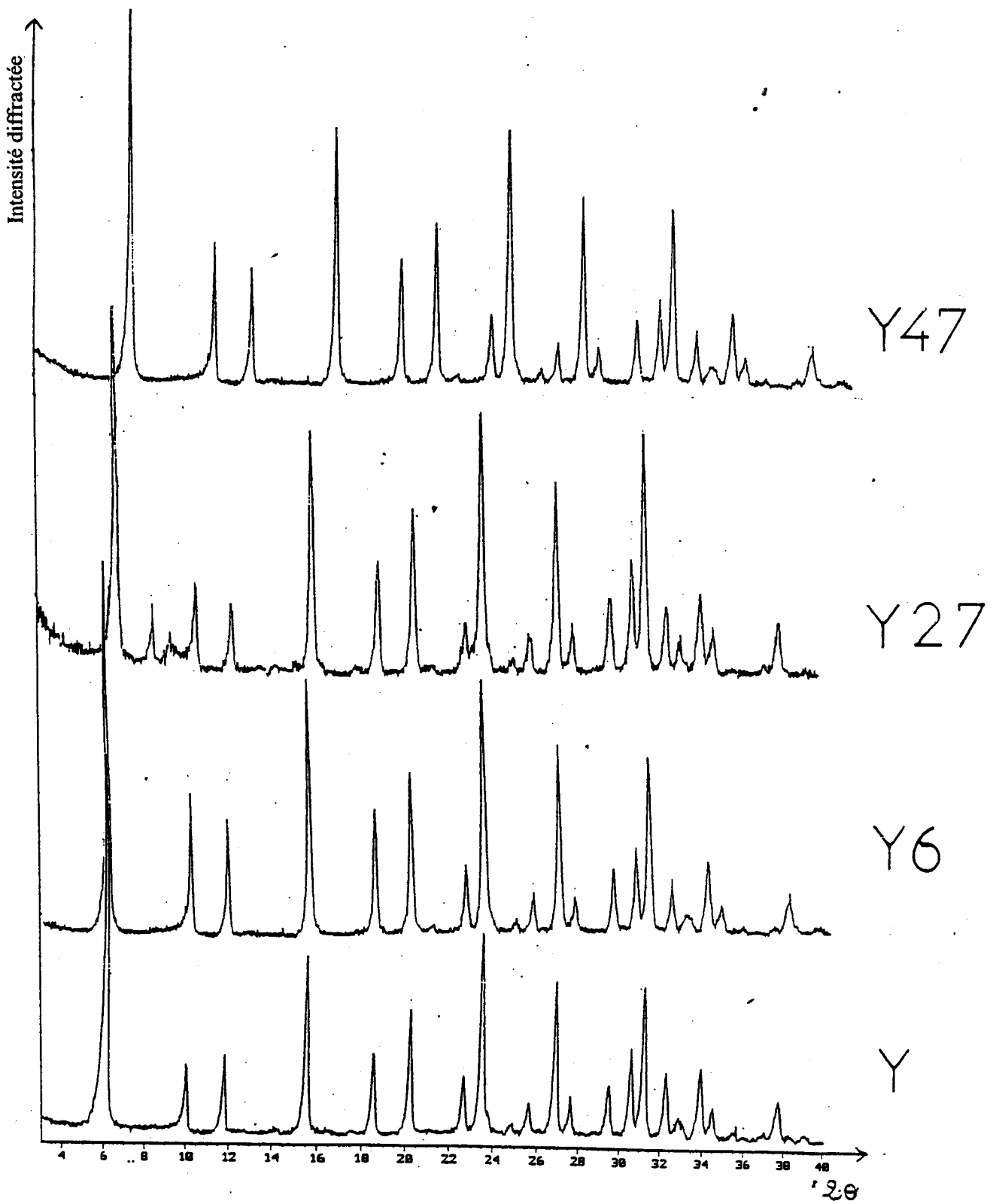


Figure II.1. : Caractérisation par diffraction des rayons X des zéolithes NH_4Y déaluminées à différents taux par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:



- Les spectres de diffraction des zéolithes Y désaluminées présentent tous les pics de diffraction de la zéolithe non désaluminée mais avec des intensités différentes, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [71].
- Tous les pics sont déplacés vers les valeurs de 2θ plus élevées. Ce déplacement est d'autant plus élevé que le taux de désalumination est plus poussé, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [2,12,17]. Ceci met en évidence que la désalumination entraîne une contraction de la maille ce qui se traduit par une diminution du paramètre de maille (tableau II.2.)

D'autre part, le tableau II.2. montre une diminution de la cristallinité, ce qui se traduit par la présence de lacunes aluminiques (défauts de structure). Notons cependant que la cristallinité est pratiquement maintenue pour le taux de désalumination de 47%, ce qui implique une réinsertion presque totale du silicium dans les lacunes aluminiques.

Tableau II.2. Caractérisation par diffraction des Rayons X des zéolithes NH_4Y désaluminées à différents taux par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Zéolithe	Paramètre de maille ^b ($a \pm 0,02$) Å	Si/Al ^c	% cristallinité ^d	Taux de désalumination
Y ^a	24,81	1,7	100	
Y6	24,77	1,86	74	6
Y27	24,64	2,69	80	27
Y47	24,52	4,05	99	47

a) NH_4Y est la référence

b) $a = \sqrt{h^2+k^2+l^2}$ où d : distance interreticulaire ; h,k,l , indices de Miller

c) $\text{Si/Al} = 192/\text{NAI} - 1$; où NAI est le nombre d'Al par maille de zéolithe calculé à partir de: $\text{NAI} = 115,2 (a - 24,191)$ [87]

d) La cristallinité est calculée par rapport à NH_4Y selon la méthode ASTM [83]

2.2. Etude par spectroscopie infra-rouge

La substitution des atomes d'aluminium par des atomes de silicium plus petits entraîne une contraction de la maille ce qui produit un changement dans le spectre infra rouge de la zéolithe dans la région $1200-300 \text{ cm}^{-1}$. Cette région a été largement étudiée par de nombreux auteurs [90-98]. Des dépendances linéaires entre le nombre d'onde des bandes TO (T = Al ou Si) asymétrique et symétrique et le nombre d'aluminium NAl ont été trouvées pour des zéolithes de synthèse [99] ou celles désaluminées par l'EDTA [100,101], par SiCl_4 [86] ou par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [66] NAl est déduit de l'analyse chimique. Les équations trouvées par SOHN [86] sont :

$$\text{NAl} = 0,766(1086,7 - \nu_1)$$

$$\text{NAl} = 1,007(838,8 - \nu_2)$$

ν_1 et ν_2 sont respectivement les nombres d'ondes des bandes de valence asymétriques et symétriques. Dans le cas de la désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ GAO et TANG [66] ont trouvé l'équation suivante :

$$\text{NAl} = 0,760(1090 - \nu_1)$$

Le déplacement du nombre d'onde de la bande de valence asymétrique ($950-1200 \text{ cm}^{-1}$) dépend du mode de désalumination. En effet, l'extraction de 48% de l'aluminium par EDTA d'une zéolithe Y produit un déplacement de 14 cm^{-1} . Cependant, le déplacement est de 30 cm^{-1} pour un même taux de désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [4]. Le nombre d'onde de la bande de valence symétrique ($750-835 \text{ cm}^{-1}$) est plus sensible à la teneur globale en SiO_2 de la charpente et dépend également du mode de désalumination [4], le déplacement est de 21 cm^{-1} pour la zéolithe désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et de 3 cm^{-1} pour une zéolithe de même rapport Si/Al et désaluminée par EDTA. Le nombre d'onde aux environs de 550 cm^{-1} est attribué à l'aluminium extra réseau en position octaédrique [102].

Les zéolithes désaluminées ont été également très étudiées dans la région de vibration des hydroxyles $3800-3400 \text{ cm}^{-1}$. Dans les zéolithes désaluminées par l'hexafluorosilicate, les centres fortement acides sont attribués à la présence des bandes OH à 3602 et 3625 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux groupements

OH dans les supercages et les petites cages [103]. La zéolithe désaluminée par l'hexafluorosilicate possède des sites acides de Bronstéd et très peu de sites acides de Lewis [104].

La réalumination des zéolithes désaluminées régénère les groupements OH à 3550 et 3640 cm^{-1} (éliminés lors de la désalumination) [105]. Les bandes à 3600 et 3690 cm^{-1} caractéristiques des zéolithes désaluminées, correspondant aux groupements OH fortement acides liés à l'aluminium extra-réseau. Elles existent encore après la réalumination et sont de faible intensité ce qui indique qu'une faible quantité de l'aluminium extra-réseau reste dans la zéolithe [105]. L'adsorption de la pyridine montre que dans les deux cas zéolithe désaluminée (par traitement hydrothermique)-réaluminée et zéolithe non désaluminée, les groupements hydroxyles basse fréquence 3550 cm^{-1} situés dans les prismes hexagonaux sont inaccessibles à la pyridine ce qui indique que la désalumination par traitement hydrothermique n'a pas créé de lacune facilitant l'accès à ces hydroxyles comme c'est le cas lors de la désalumination par l'EDTA [105]. L'adsorption du benzène montre que la force acide des groupements OH à 3640 cm^{-1} dans la zéolithe désaluminée-réaluminée est plus élevée que celle de la zéolithe non désaluminée, ceci est attribué au changement relatif de la population des groupements Si(nAl) au cours du processus désalumination-réalumination [105].

Nous avons effectué l'étude par spectroscopie IR dans le domaine 1200 - 300 cm^{-1} :

Les principales bandes attribuées aux vibrations de la charpente des zéolithes Y désaluminées par l'hexafluorosilicate à différents taux de désalumination sont regroupées dans le tableau II.3.

Tableau II.3.: Caractérisation par spectroscopie infra rouge des zéolithes Y à différents taux de désalumination.

Zéolithes	Taux de désalumination	Elongation asymétrique TO (cm ⁻¹)	Elongation symétrique TO (cm ⁻¹)	Anneaux à 6 côtés	(Si/Al)** _{IR}	(Si/Al)***_RX
Y		1008,20	775,20	571,98	1,99	1,70
Y6	6	*	779,52	573,52	2,21	1,86
Y27	27	*	792,31	576,98	3,10	2,69
Y47	47	*	808,80	588,18	5,36	4,05

* La bande est large ce qui ne nous permet pas de déterminer le nombre d'onde

** $(Si/Al)_{IR} = 192/NAI - 1$ où $NAI = 1,007 (838,8 - \nu_{sym})$ [86]

*** $Si/Al = 192/NAI - 1$; où $NAI = (115,2 (a - 24,191))$ [87]

Le tableau II.3. montre :

- Un déplacement vers un nombre d'onde plus élevé de la bande d'élongation symétrique quand le taux de désalumination augmente ce qui est en accord avec les résultats publiés [86].
- Le rapport $(Si/Al)_{IR}$ déterminé à partir de la bande d'élongation symétrique est toujours plus élevé par rapport au $(Si/Al)_{RX}$ déterminé à partir du paramètre de maille. Si le nombre d'aluminium par maille est le paramètre principal qui détermine la taille de cette maille, d'autres caractéristiques de la zéolithe : nature du cation d'échange, présence d'espèces extra-réseau et de défauts [66,84,85] influençant cette taille. Dans le cas des zéolithes Y désaluminées par l'hexafluorosilicate, nous avons mis en évidence la présence du silicium extra-réseau ; ces espèces interstitielles font gonfler la maille, ce qui entraîne une sous évaluation du rapport Si/Al.

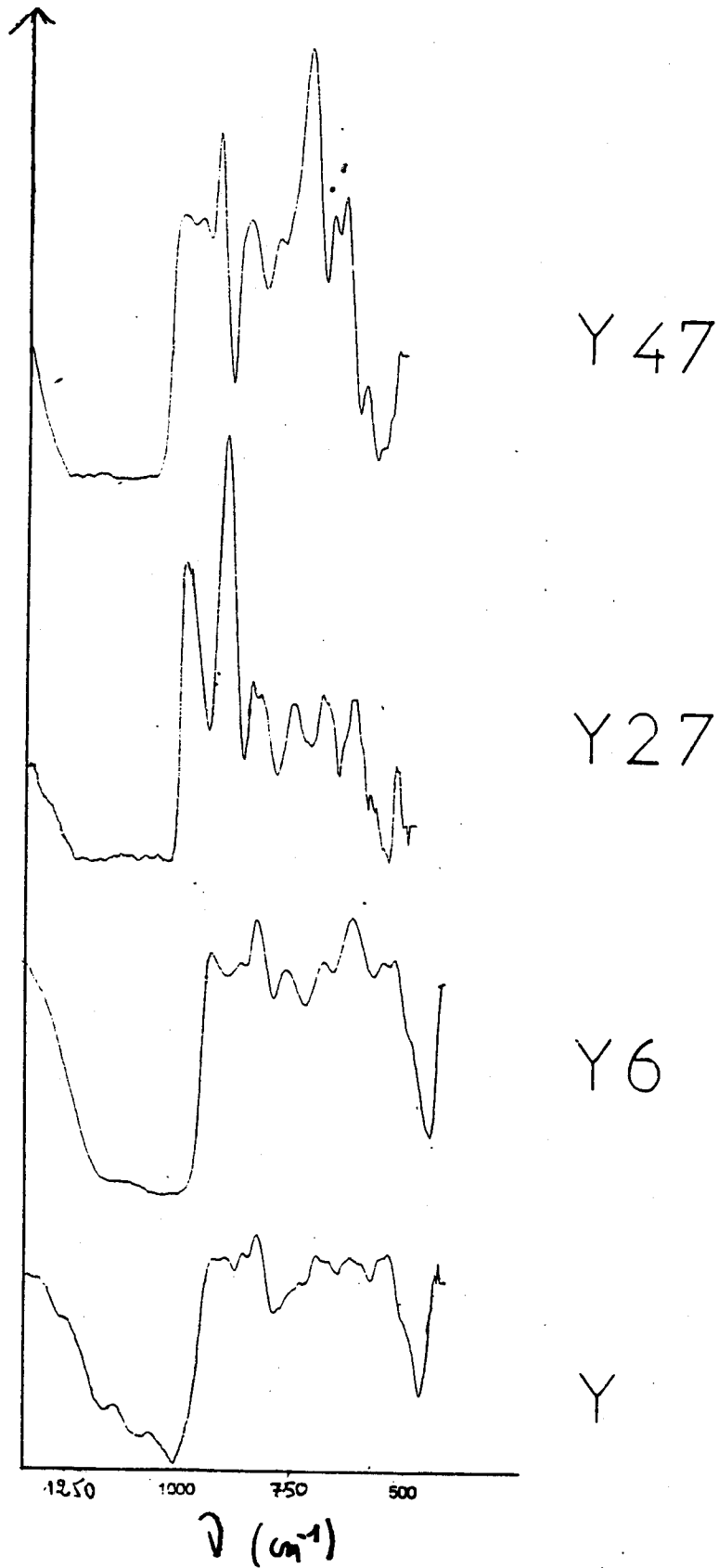


Figure II.2. : Caractérisation par spectroscopie infra-rouge des zéolithes NH_4Y désaluminées à différents taux par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$:

D'autre part, les spectres (figure II.2.) montre un élargissement de la bande d'élongation asymétrique par rapport à la zéolithe non désaluminée, ce qui implique une baisse de la cristallinité, ce qui est en accord avec les résultats observés par RX

2.3 Etude par RMN des solides ^{29}Si et ^{27}Al

La structure globale des zéolithes peut être déterminée de façon satisfaisante par les rayons X ; par contre, l'ordre détaillé de la chaîne Si, Al dans la charpente, facteur de grande importance puisqu'il gouverne les performances catalytiques et un grand nombre de propriétés ne peut en général être facilement déterminé par rayon X. La résonance magnétique nucléaire de haute résolution avec rotation à l'angle magique s'est révélé très efficace pour les études des structures des zéolithes et a conduit à des résultats très intéressants. Dans le cas des zéolithes désaluminées, les premières applications de cette technique ont été faites par ENGELHAND [106]. La RMN du solide ^{29}Si donne des informations sur la composition et la distribution des atomes Si et Al de la charpente des zéolithes [107], le spectre RMN ^{29}Si présente cinq signaux différents qui sont attribués aux cinq groupes structuraux distincts $\text{Si}(\text{OAl})_n(\text{OSi})_{4-n}$ ($n=0,1,2,3,4$) [107,108] (figure II.3.).

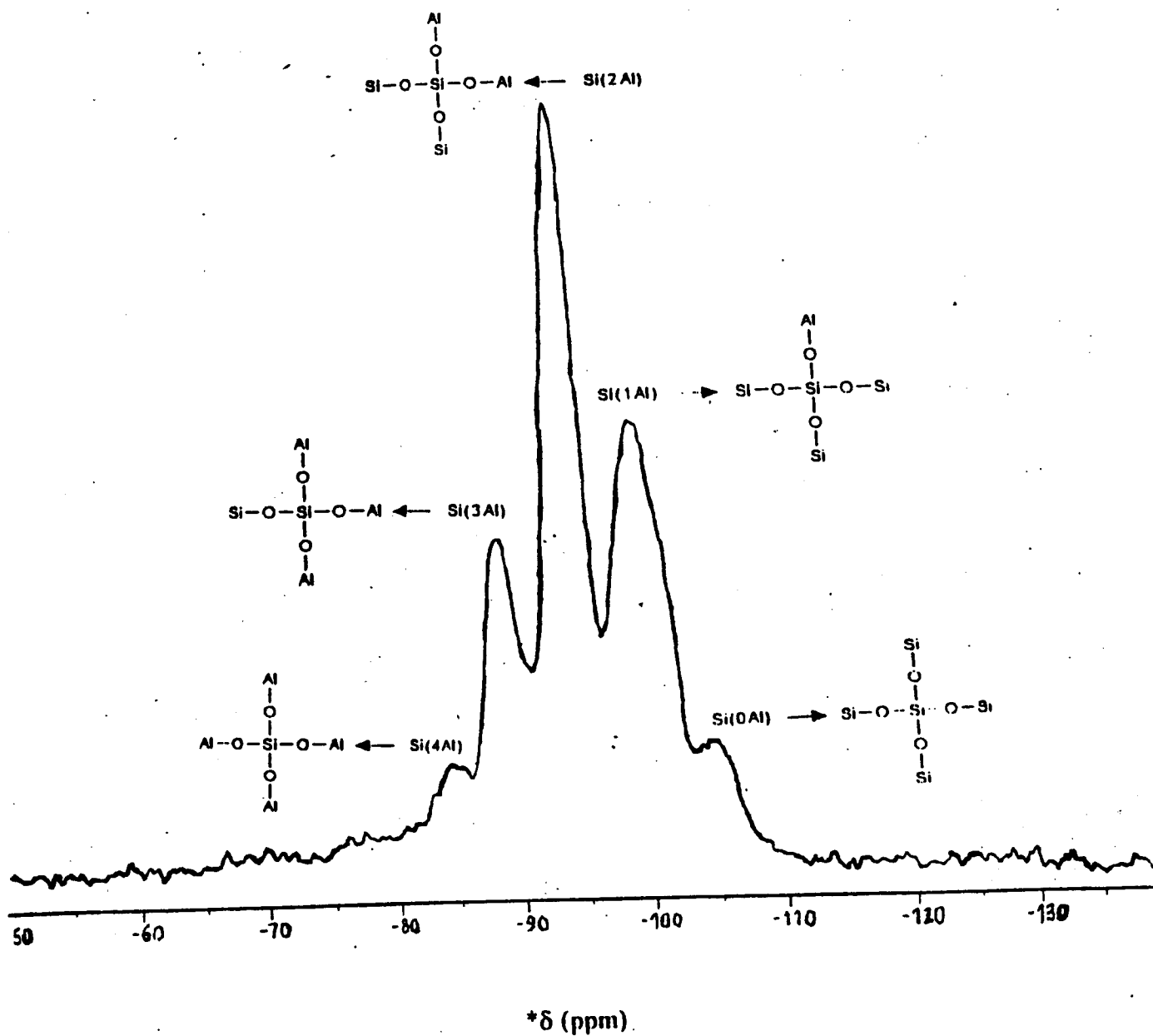
Le rapport Si/Al de la charpente est donné par :

$$\text{Si/Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0,25n I_{\text{Si}(n\text{Al})}} \quad [109]$$

où $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ est l'intensité relative des cinq configurations.

Il est clair que l'intensité des pics correspondants aux configurations Si (4Al), Si (3Al), Si (2Al) diminue quand le rapport Si/Al augmente, tandis que celle des pics Si(0Al) augmente [109]. Il a été montré pour des zéolithes de rapport Si/Al > 2 que la distribution des siliciums et aluminiums de la charpente est déterminé par leur rapport Si/Al et satisfait une relation binomiale [110], P^4 pour Si(4Al), $4(1-P)P^3$ pour Si(3Al), $6(1-P)^2P^2$ pour Si(2Al), $4(1-P)^3P$ pour Si(1Al) et $(1-P)^4$ pour Si(0Al) et $P = 1 / (\text{Si/Al})$.

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{RMN} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_n (Al)}{\sum_{n=0}^4 0.25 n I_{Si} (nAl)} \quad [109]$$



* déplacement chimique par rapport au tétraméthylsilane

Figure II.3. : Caractérisation par RMN du ^{29}Si d'une zéolithe Y

Il suffit donc d'avoir le rapport Si/Al de la charpente par une autre méthode RX, IR pour accéder à la population moyenne des cinq configurations Si(nAl).

La polarisation croisée $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ permet de mettre en évidence la présence de nids hydroxyles (lacunes aluminiques) $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ [80]. L'exaltation du pic Si(1Al) en polarisation croisée met en évidence la présence de nids hydroxyles [108] conséquence de la substitution incomplète des lacunes aluminiques par le silicium. La coïncidence du signal Si(1Al) et $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ à 100 ppm entraîne une erreur sur le rapport Si/Al de la charpente déduit du spectre RMN car une part de l'intensité de ce signal appartient au groupement $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ et doit donc être attribuée à Si(0Al) plutôt qu'à Si(1Al) ce qui conduit à une sous-évaluation du rapport Si/Al. La polarisation croisée ne donne pas une estimation quantitative de la teneur en groupements $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$.

La RMN ^{27}Al avec rotation à l'angle magique permet de distinguer l'aluminium tétraédrique attribué à l'aluminium de la charpente et l'aluminium octaédrique attribué à l'aluminium extra-réseau (figure II.4.).

La surface des pics correspondant à l'aluminium tétraédrique et à l'aluminium octaédrique est directement proportionnelle à la teneur en aluminium dans chaque coordination

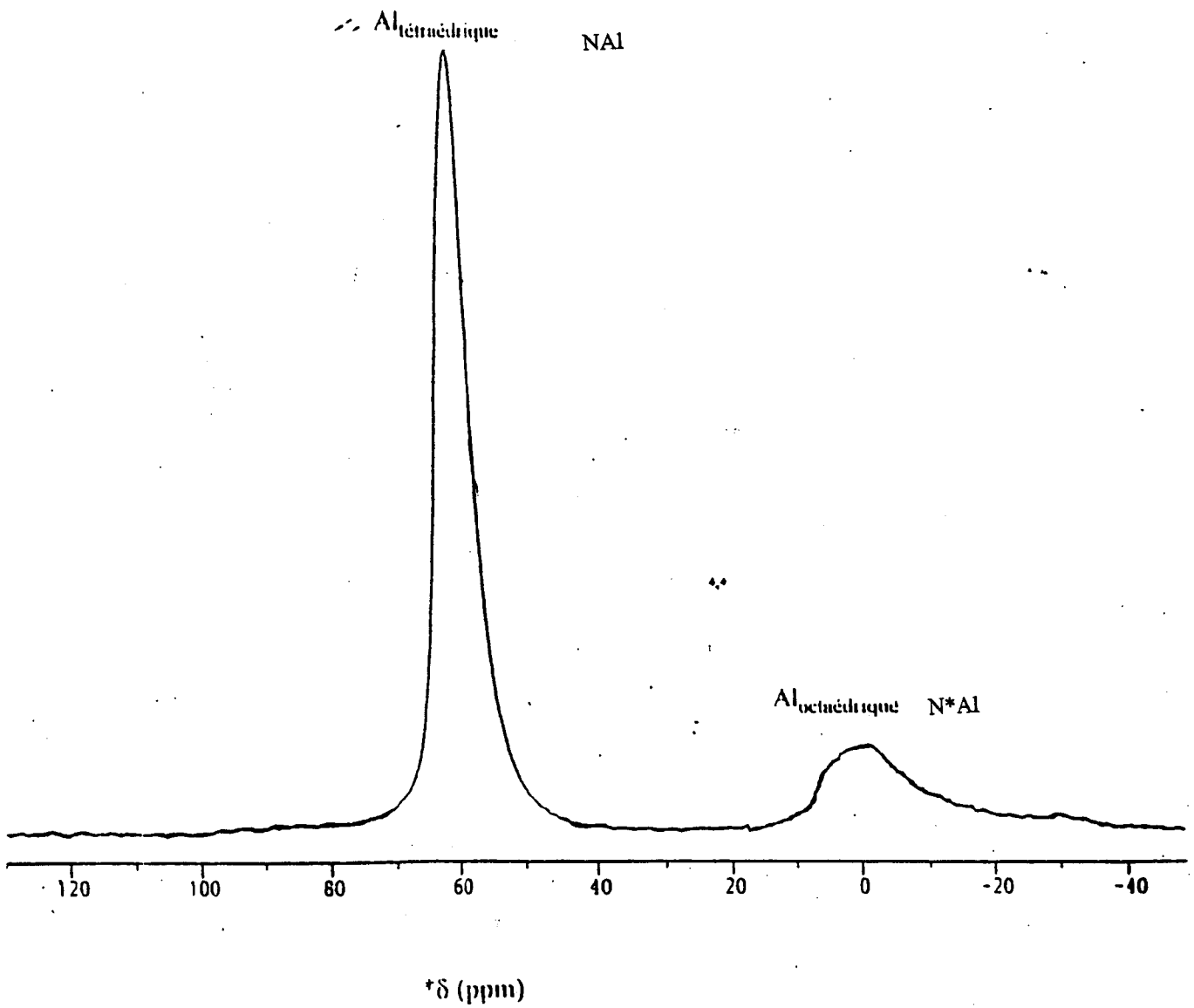
2.3.1. Etude par RMN du ^{29}Si

Nous avons étudié l'environnement du silicium de la zéolithe NH_4Y désaluminée à 6% par l'hexafluorosilicate NH_4Y_6 . Le spectre est porté sur la figure II.5.

Le spectre (figure II.5.) RMN ^{29}Si de la zéolithe NH_4Y_{27} montre :

- cinq signaux caractéristiques de la zéolithe :
 - o 3 signaux de faible intensité Si(4Al), Si(3Al), Si(0Al)
 - o 2 signaux d'intensité plus forte Si(2Al) Si(1Al)
 ce qui montre que la zéolithe est modérément désaluminée
- un signal caractéristique du silicium hors réseau Si(HR). Ce résultat est en accord avec celui de SANTIAR [6] et WANG [69].

$$\frac{N^*_{Al}}{N^*_{Al} + N_{Al}} = \frac{1}{1 + \frac{N_{Al}}{N^*_{Al}}}$$



* Déplacement chimique par rapport à $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Figure II.4. : Caractérisation par RMN de ^{27}Al d'une zéolithe Y

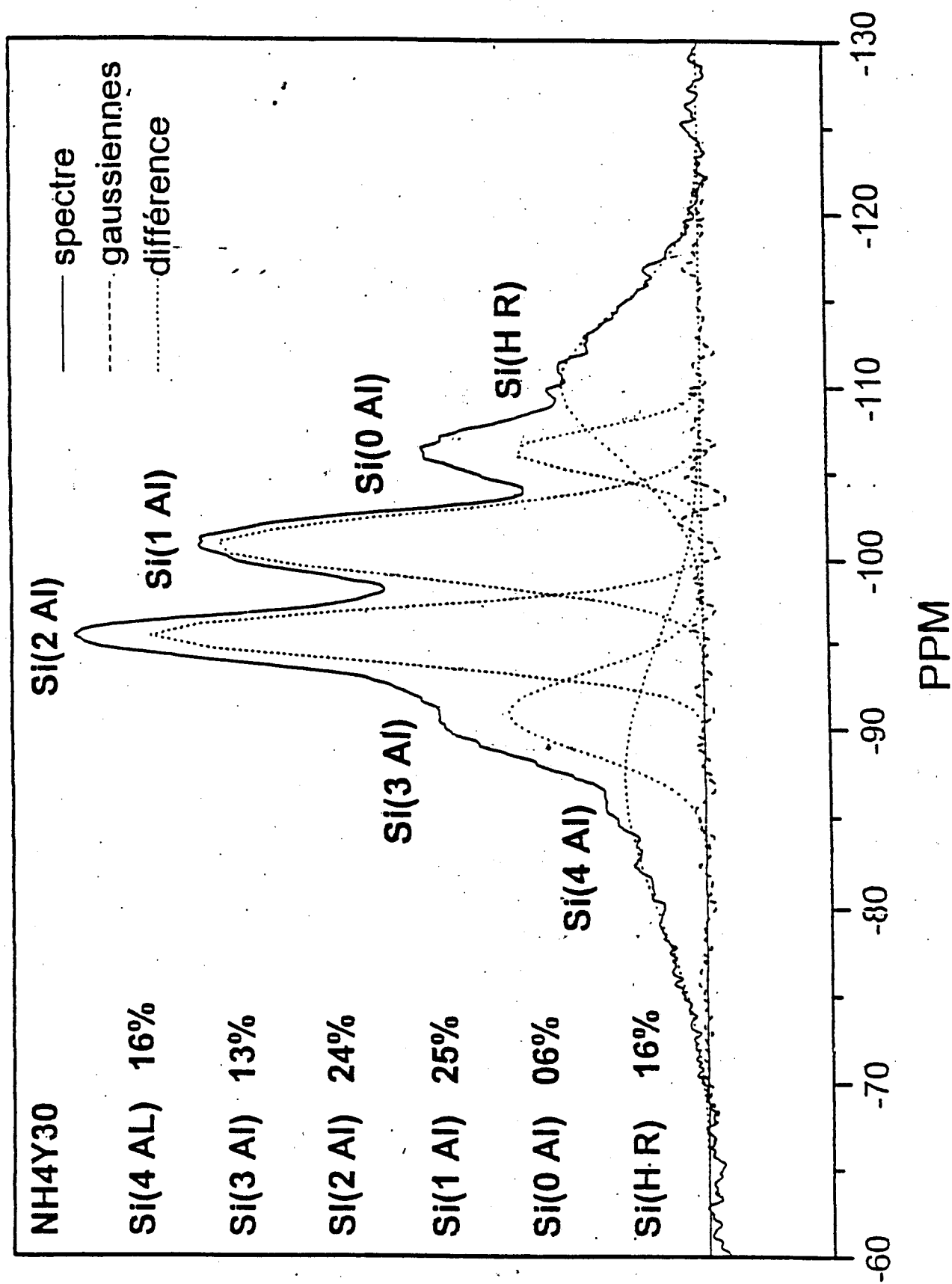


Figure II.5. : Caractérisation par RMN ^{29}Si de la zéolithe Y6

Tableau II.4.: Caractérisation par RMN ^{29}Si de la zéolithe Y6.

Zéolithe	Paramètre de maille	$(\text{Si}/\text{Al})^{\text{a}}_{\text{RX}}$	$(\text{Si}/\text{Al})^{\text{b}}_{\text{RMN}}$	$\text{Si}(4\text{Al})_{\text{RMN}}$ I/I_0^{c}	$\text{Si}(3\text{Al})$ I/I_0	$\text{Si}(2\text{Al})$ I/I_0	$\text{Si}(1\text{Al})$ I/I_0	$\text{Si}(0\text{Al})$ I/I_0	$\text{Si}(\text{HR})$ I/I_0
Y6	24,77	1,86	1,91	16	13	24	25	6	16

a: $\text{Si}/\text{Al} = 192/\text{NAI} - 1$; $\text{NAI} = (115,2 (a - 24,191))$ [87]

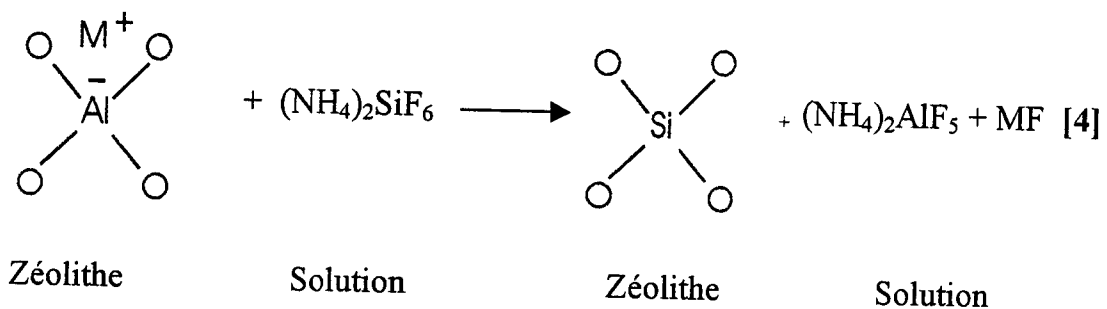
b:
$$\text{Si}/\text{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I \text{Si}(n\text{Al})}{\sum_{n=0}^4 0,25n I \text{Si}(n\text{Al})} \quad [109]$$

c: Intensité relative du pic $\text{Si}(n\text{Al})$ en RMN ^{29}Si

Le tableau II.4. montre une différence entre le rapport Si/Al calculé par Rayons X à partir du paramètre de maille et celui calculé par RMN du ^{29}Si ; Le rapport $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RX}}$ est inférieur à celui $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RMN}}$. Cette différence peut s'expliquer par la présence du silicium hors réseau, espèces siliciques interstitielles qui élargissent la maille.

2.3.2. Etude par RMN du ^{27}Al

Le spectre de la zéolithe Y6 (figure II.6.) présente un signal étroit et intense à $\delta = 60$ ppm. Le signal $\delta = 0$ ppm attribué à l'aluminium extra-réseau est absent dans cette zéolithe désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ce qui vérifie bien l'équation qui régit cette désaluminisation.



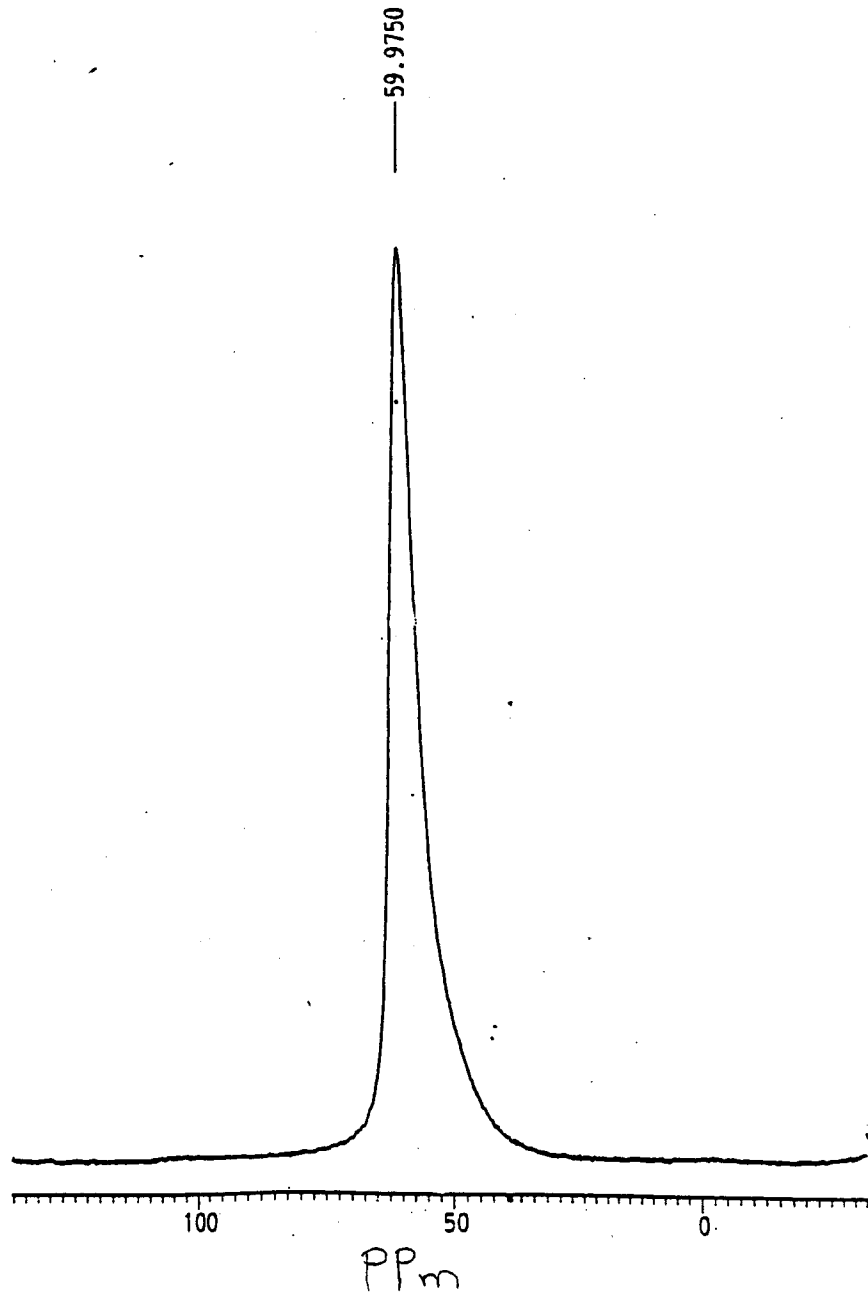


Figure II.6. : Caractérisation par RMN de ^{27}Al de la zéolithe Y6

2.4. Etude par adsorption d'azote

La zéolithe Y non désaluminée présente une isotherme du type I caractéristique d'un solide microporeux [17]. Selon le mode de désalumination, les zéolithes désaluminées peuvent présenter différents types d'isothermes [12].

Il est commun [12-14] que la désalumination à l'aide de composés non siliciques engendre une porosité secondaire (formation de mésopores et même de macropores), le volume microporeux est diminué. La présence de méso et macropores dans les zéolithes Y désaluminées montre que la désalumination a perturbé la charpente zéolithique y provoquant la création de trous. La porosité secondaire dans la zéolithe désaluminée est mise en évidence par la présence d'hystérésis lors de l'adsorption-désorption de l'azote [14]. La présence des pores secondaires peut influencer la diffusion du réactif et des produits de réaction d'où un changement éventuel des propriétés catalytiques.

A l'inverse, la désalumination par SiCl_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, composés siliciques ne semble pas créer de pores secondaires.

Nous avons caractérisé par adsorption d'azote les zéolithes Y désaluminées à différents taux par l'hexafluorosilicate, les isothermes d'adsorption-désorption correspondant sont portées sur la figure II.7.

L'examen de la figure II.7. montre que les zéolithes Y désaluminées par l'hexafluorosilicate présentent comme la zéolithe Y de départ une isotherme du type I dans la classification de BRUNAUER caractéristiques des solides microporeux. Ce résultat est en accord avec celui de DEAKPORIAYE [5] qui a trouvé que la désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ne crée pas de pores secondaires. D'autre part, les courbes t (figure II.8.) montrent une déviation des droites aux faibles pressions, caractéristiques de la présence d'ultramicropores. Les caractéristiques texturales de la zéolithe Y de départ et celles désaluminées par l'hexafluorosilicate à différents taux sont regroupés dans le tableau II.5.

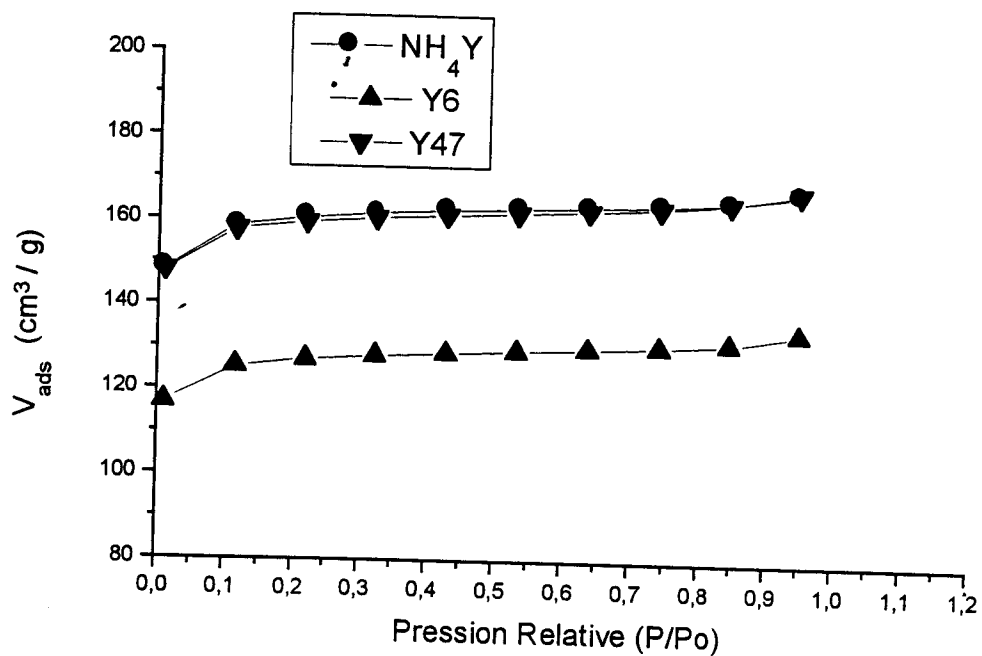


Figure II.7. : Caractérisation par adsorption d'azote. Isothermes d'adsorption de la zéolithe Y et celles désaluminées à différents taux.

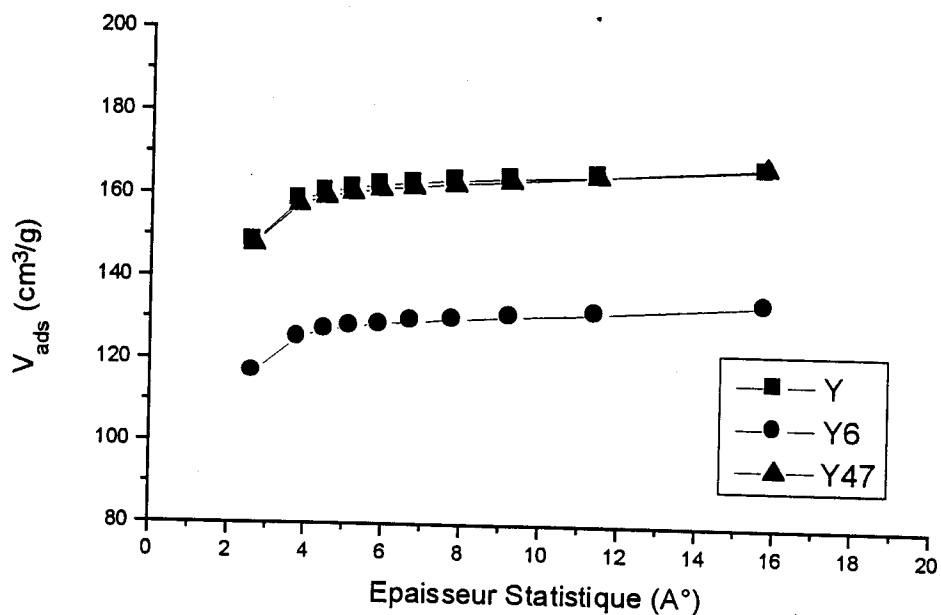


Figure II.8. : Caractérisation par adsorption d'azote. Courbe t de la zéolithe Y et celles désaluminées à différents taux.

Tableau II.5. : Caractérisation par adsorption de l'azote de la zéolithe Y et celles désaluminées à différents taux.

Zéolithe	S_{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)		% Cristallinité
		V_{micro}	V_{tota}	
Y	500.33	0,2286	0,2590	100
Y6	396.20	0,1796	0,2079	74
Y47	496.69	0,2281	0,2596	99

La cristallinité est calculée par rapport à la NH_4Y selon la méthode ASTM [83]

Le tableau II.5. montre que la surface spécifique évolue de la même façon que la cristallinité des échantillons. Il faut cependant rester prudent car il est connu qu'une zéolithe peut perdre en partie son organisation structurale (chute de la cristallinité) sans pour autant que sa porosité soit atteinte et reste intacte. On ne peut donc pas affirmer avec certitude que la baisse de la surface spécifique est due à la baisse de la cristallinité. La deuxième raison que l'on peut avancer pour expliquer la baisse de la surface spécifique avec la désaluminisation est la présence du silicium extra-réseau (Cf. chapitre II, A.2.3.1.) qui bloque la porosité.

B. ETUDE DES ZEOLITHES Y DESALUMINEES PAR $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ET ESSAIS DE REALUMINATION PAR NaAlO_2

1. Préparation des zéolithes Y désaluminées par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et réaluminées par NaAlO_2 .

Les zéolithes Y désaluminées par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ à différents taux (Cf. Chapitre A.1.) sont traitées en milieu alcalin par NaAlO_2 . 0,5 g de zéolithe désaluminée sont mis en contact avec une solution de NaAlO_2 de différentes concentrations le mélange réactionnel est porté sous agitation à une température de 60°C à différents temps de contact. La solution obtenue est ensuite filtrée, lavée et séchée à 100°C

2. Résultats

2.1 Etude par diffraction des Rayons X

2.1.1. Influence de la concentration de l'aluminate

Les spectres (figure II.9.) montrent l'évolution cristallographique de la zéolithe Y désaluminée par l'hexafluorosilicate à 27% et réaluminée par NaAlO_2 à différentes concentrations pendant un temps de contact de 8 heures. La comparaison des spectres montre :

- L'absence de phases amorphes
- L'absence de pics supplémentaires attribués à d'autres phases cristallines

Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau II.6. :

Tableau II.6. : Caractérisation par diffraction des RX. Essai de réalumination par NaAlO_2 pendant 8 h de la zéolithe Y désaluminée à 27% par l'hexafluorosilicate.

Echantillon	Concentration de NaAlO_2 (mol/l)	Paramètre de maille	Si/Al	% Cristallinité
Y		24,81	1,7	100
Y27	-	24,64	2,69	80
*R ₁ Y27	0,05	24,55	3,57	82
R ₂ Y27	0,1	24,53	3,80	94
R ₃ Y27	1,0	24,50	4,33	70

*R : Zéolithe désaluminée et essai de réalumination.

Les figures II.10 et II.11 montrent respectivement l'évolution du rapport Si/Al ainsi que celle de la cristallinité en fonction de la concentration de NaAlO_2 . Le rapport Si/Al de la zéolithe après essai de réalumination est plus élevé que celui de la zéolithe désaluminée et ceci quelque soit la concentration en NaAlO_2 . Ce résultat est en contradiction avec une réalumination qui conduit à une diminution du rapport Si/Al. Rappelons que la caractérisation de la zéolithe par RMN ^{29}Si (Cf. chap. II.A.2.3.) a mis en évidence le silicium hors réseau ; d'autre part, la réalumination par NaAlO_2 se fait en milieu alcalin à $\text{pH} = 12$, ce qui nous laisse penser que le silicium se réinsère dans la charpente.

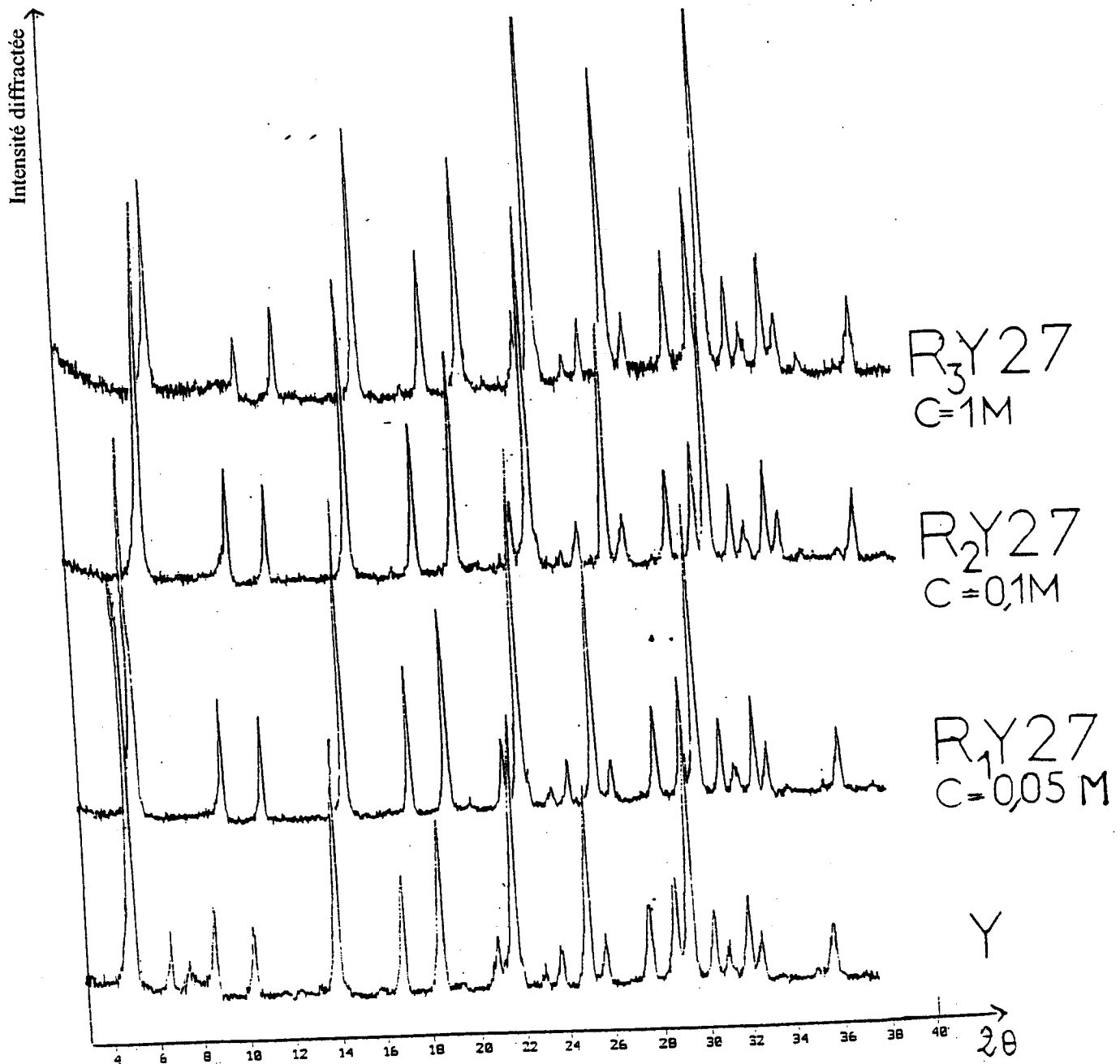


Figure II.9. : Caractérisation par diffraction des RX.Evolution cristallographique de la zéolithe Y désaluminée par l'hexafluorosilicate à 27% et essais de réalumination par $NaAlO_2$ à différentes concentrations pendant un temps de contact de 8 heures :

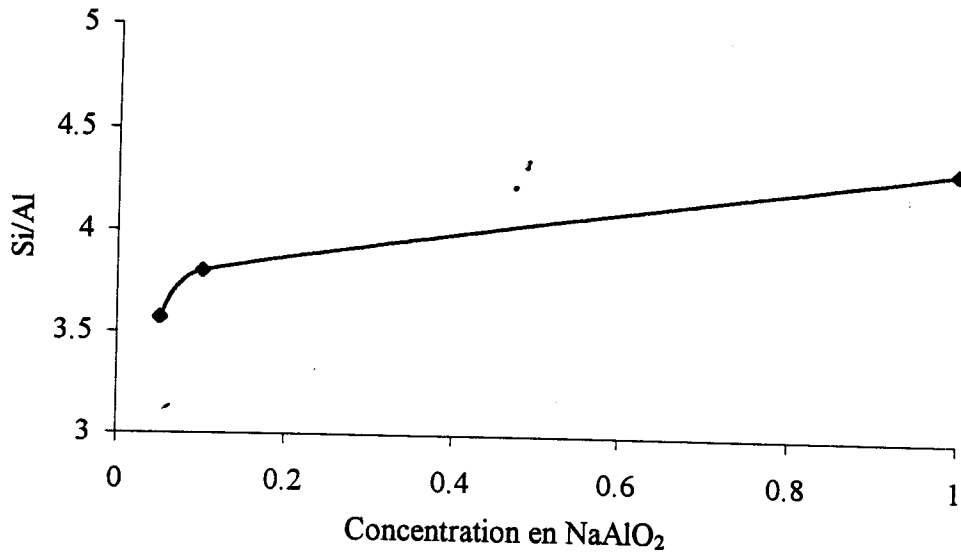


Figure II.10. Evolution du rapport Si/Al en fonction de la concentration de NaAlO₂

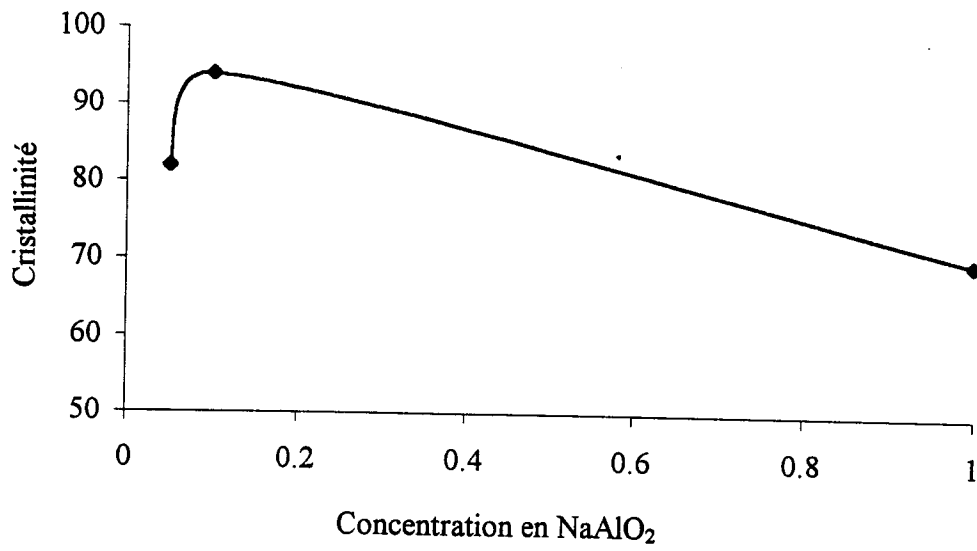


Figure II.11. Evolution de la cristallinité en fonction de la concentration de NaAlO₂

AOUALI [78] étudiant le comportement en milieu alcalin d'une zéolithe désaluminée par SiCl_4 a mis en évidence l'extraction du silicium de la charpente ; la zéolithe désaluminée par SiCl_4 ne renferme pas de silicium hors réseau. Notre résultat montre que le comportement de la zéolithe vis-à-vis de la réalumination dépend du mode de désalumination.

D'autre part, on voit d'après la figure II.11 et le tableau II.6 que la cristallinité décroît de façon notable pour une concentration de NaAlO_2 égal à 1 mole/l. La raison est que lorsque la concentration de la solution de NaAlO_2 est supérieure à 0,2 mole/l, l'alcalinité de la solution de NaAlO_2 est tellement élevée que la zéolithe ne peut résister, ce qui explique cette dégradation. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par ZHANG [79].

2.1.2. Influence du temps de contact zéolithe-solution d'aluminate

Nous avons étudié l'influence du temps de contact pour deux zéolithes de taux de désalumination respectifs 27% et 47%

2.1.2.1. Réalumination de la zéolithe Y désaluminée à 27%.

La figure II.12 montre l'évolution cristallographique de la zéolithe Y désaluminée à 27% après essai de réalumination par NaAlO_2 à différents temps de contact

La comparaison des spectres montre :

- L'absence de phases amorphes
- L'absence de phases cristallines supplémentaires.

Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau II.7.

Tableau II.7. Caractérisation par diffraction des RX. Influence du temps de contact sur l'essai de réalumination par NaAlO_2 0,1 M de la zéolithe Y désaluminée à 27% par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Echantillon	Temps de contact (heure)	Paramètre de maille	Si/Al	% Cristallinité
Y	-	24,81	1,70	100
Y27	-	24,64	2,69	80
R ₁ Y27	2	24,59	3,08	85
R ₂ Y27	8	24,53	3,80	94

*R : Zéolithe désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et essai de réalumination par NaAlO_2

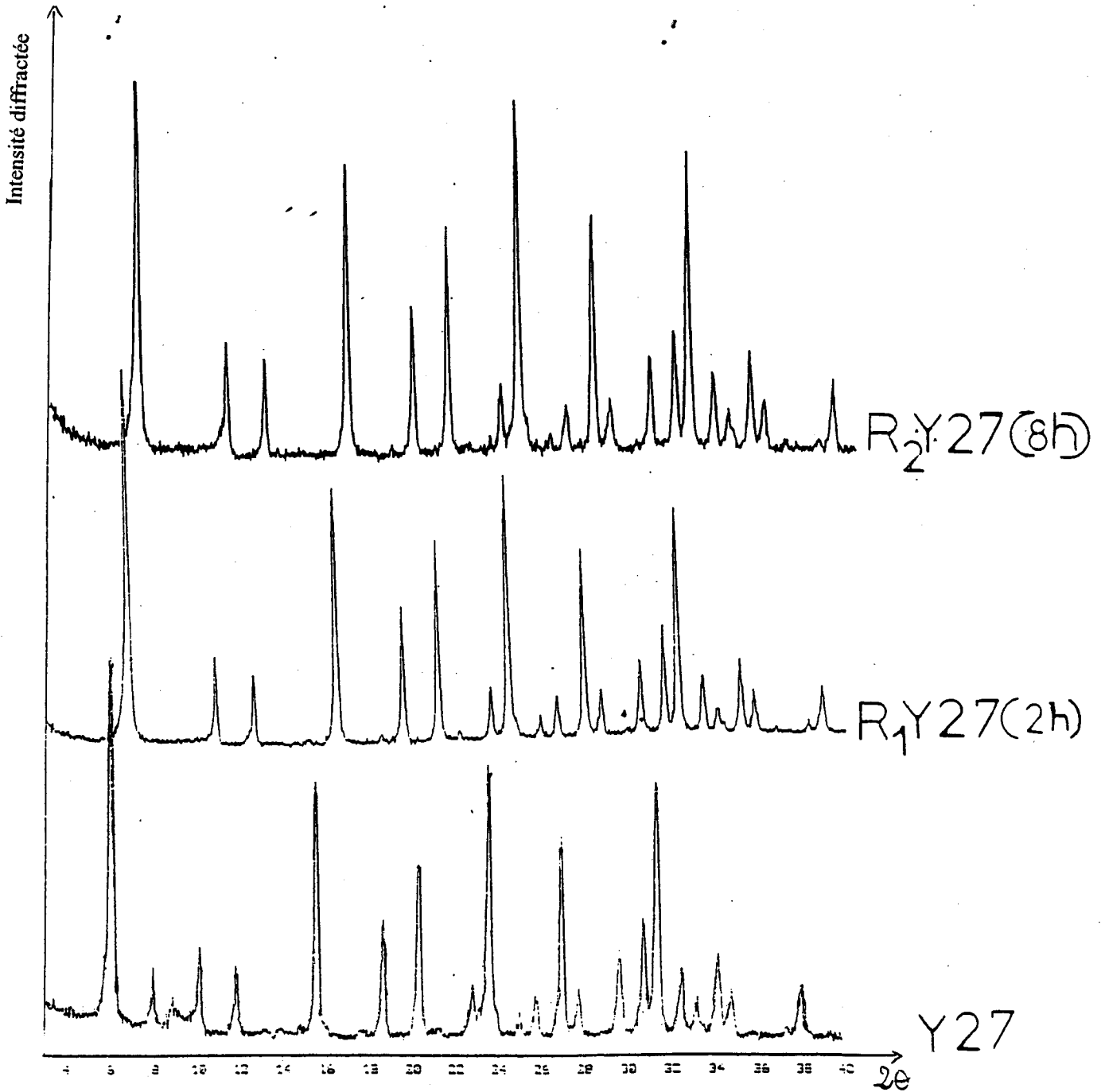
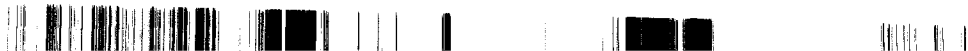


Figure II.12. : Caractérisation par diffraction des RX. Influence du temps de contact sur l'évolution cristallographique de la zéolithe NH₄Y27 après réalumination :



On voit d'après le tableau II.7. que le rapport Si/Al augmente avec le temps de contact ce qui implique qu'au lieu d'avoir une réalumination, on assiste à la réinsertion du silicium extra-réseau qui augmente avec le temps de contact. La cristallinité augmente avec le temps de contact, ce qui implique une diminution des lacunes par suite de l'insertion du silicium

2.1.2.2 Réalumination de la zéolithe désaluminée à 47%.

La figure II.13 donne l'évolution cristallographique de la zéolithe désaluminée à 47 % après essai de réalumination à différents temps de contact. La comparaison des spectres montre :

- L'absence de phases amorphes
- L'absence de phases cristallines supplémentaires

Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau II.8.

Tableau II.8. Caractérisation par diffraction des RX. Influence du temps de contact sur l'essai de réalumination par NaAlO_2 0,025 M de la zéolithe Y désaluminée à 47% par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Echantillon	Temps de contact (heure)	Paramètre de maille	Si/Al	% Cristallinité
Y*	-	24,81	1,70	100
Y47	-	24,52	4,05	99
R ₁ Y47	2	24,58	3,26	91
R ₂ Y47	8	24,66	2,49	52

* Référence



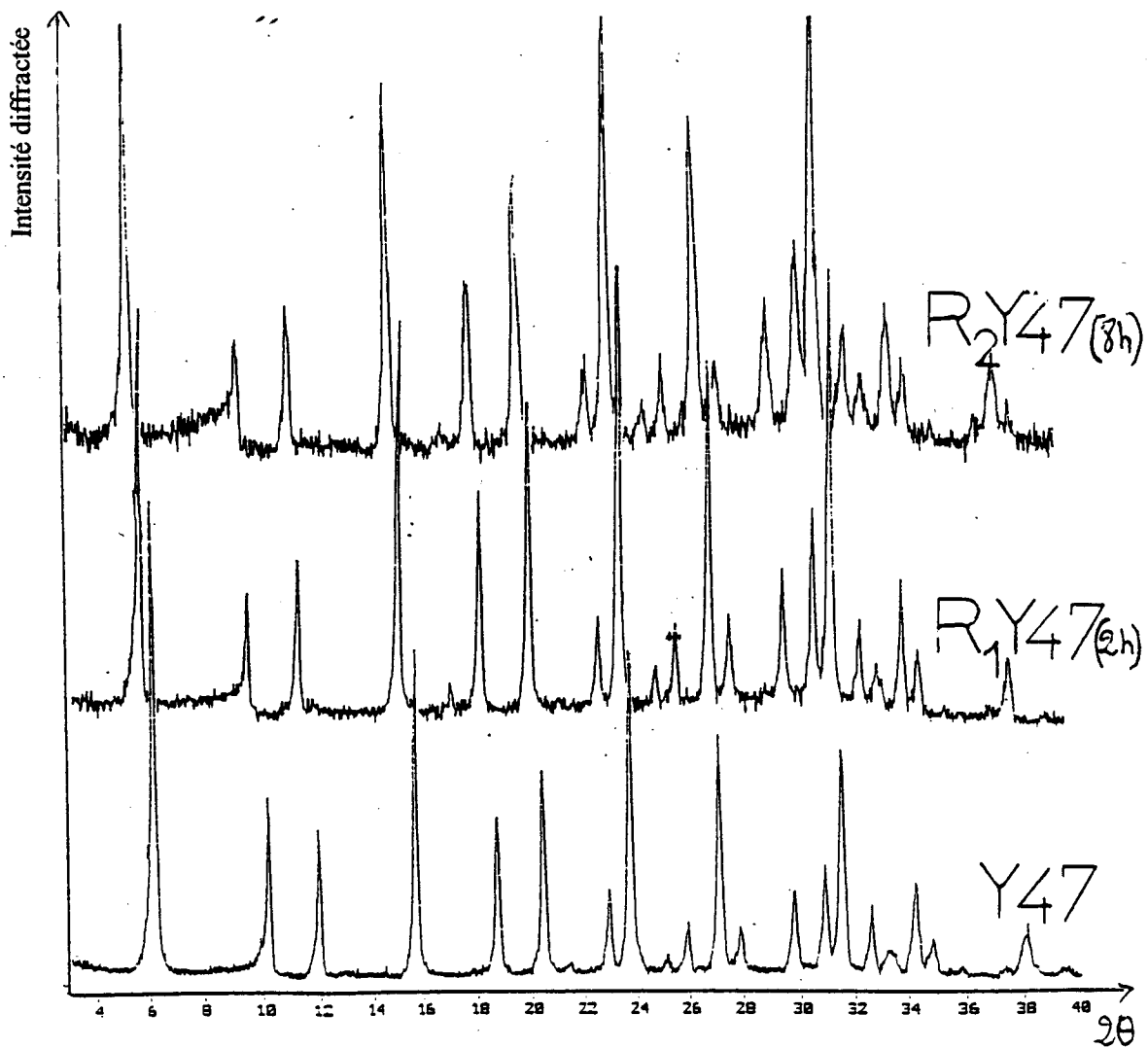


Figure II.13. : Caractérisation par diffraction des RX. Influence du temps de contact sur l'évolution cristallographique de la zéolithe NH_4Y_{47} après réalumination :

On voit d'après le tableau II.8. que le rapport Si/Al diminue quand on passe de la zéolithe désaluminée à la zéolithe traitée par la solution d'aluminate ; cette diminution augmente avec le temps de contact zéolithe-solution d'aluminate. La diminution du rapport Si/Al implique soit :

- L'insertion de l'aluminium dans la charpente
- L'extraction du silicium.

D'autre part, le tableau II.8. montre que la cristallinité diminue après la mise en contact de la zéolithe désaluminée avec la solution d'aluminate. Cette diminution est notable après un temps de contact de 8 heures où la cristallinité passe de 99% à 52%. Cette baisse de cristallinité après un temps de contact de 8 heures nous laisse suggérer qu'il y a extraction du silicium, ce qui entraîne la présence de lacunes, ce qui explique la chute de la cristallinité. L'extraction du silicium est en accord avec les résultats d'ENGELHARD et LOHSE [77] et d'AOUALI [78] et est en contradiction avec celui d'HAMDAN [16] et CALSAVAR [112]. Notons cependant que les zéolithes utilisées par ces chercheurs ont été désaluminées par des traitements autres que le traitement par l'hexafluorosilicate ce qui explique probablement les résultats controversés puisque selon le mode de désalumination on aboutit à des zéolithes ayant des caractéristiques différentes.

N'ayant pas pu doser le silicium et l'aluminium après filtration des solutions, on ne peut cependant pas écarter qu'il puisse y avoir extraction du silicium et/ou insertion de l'aluminium. La désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ conduisant à très peu de lacunes, s'il y a insertion, les espèces aluminiques s'insèrent principalement en se substituant aux atomes de silicium de la charpente ; seuls les Si(0Al) peuvent être remplacés [79] pour respecter la règle de Lowenstein.

2.1.3. Influence du taux de désalumination sur les essais de réalumination pour une concentration de NaAlO_2 de 0,025 M et un temps de contact de 8 heures

Tableau II.9. Caractérisation par diffraction des RX. Influence du taux de désalumination sur les essais de réalumination pour une concentration de NaAlO_2 de 0,025 M et un temps de contact de 8 heures

Echantillon	Paramètre de maille	Si/Al	% * Cristallinité
Y6	24,77	1,86	74
R**Y6	24,68	2,37	99
Y47	24,52	4,05	99
RY47	24,66	2,49	52

* La cristallinité est calculée par rapport à NH_4Y

** : Zéolithe désaluminée et essai de réalumination

La figure II.14. montre l'évolution cristallographique lors de l'essai de réalumination dans les mêmes conditions de deux zéolithes Y désaluminées respectivement faiblement (6%) et fortement (47%) par l'hexafluorosilicate. Dans les deux cas, l'essai de réalumination ne conduit ni à la formation de phases amorphes ni à la formation de phases cristallines supplémentaires. Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau II.9. L'examen du tableau montre un comportement différent des deux zéolithes vis-à-vis du traitement par une solution d'aluminate :

- Au faible taux de désalumination (6%), on assiste à une réinsertion du silicium hors réseau puisque le rapport Si/Al augmente et comme conséquence, on assiste à un accroissement de la cristallinité.
- A un taux de désalumination élevé (47%), on assiste à une diminution du rapport Si/Al qui peut se traduire soit par une extraction du silicium, soit par une réalumination. La chute brutale de la cristallinité nous laisse penser à une extraction du silicium mais comme nous l'avons dit précédemment, on ne peut exclure qu'il puisse y avoir extraction du silicium et/ou insertion de l'aluminium.

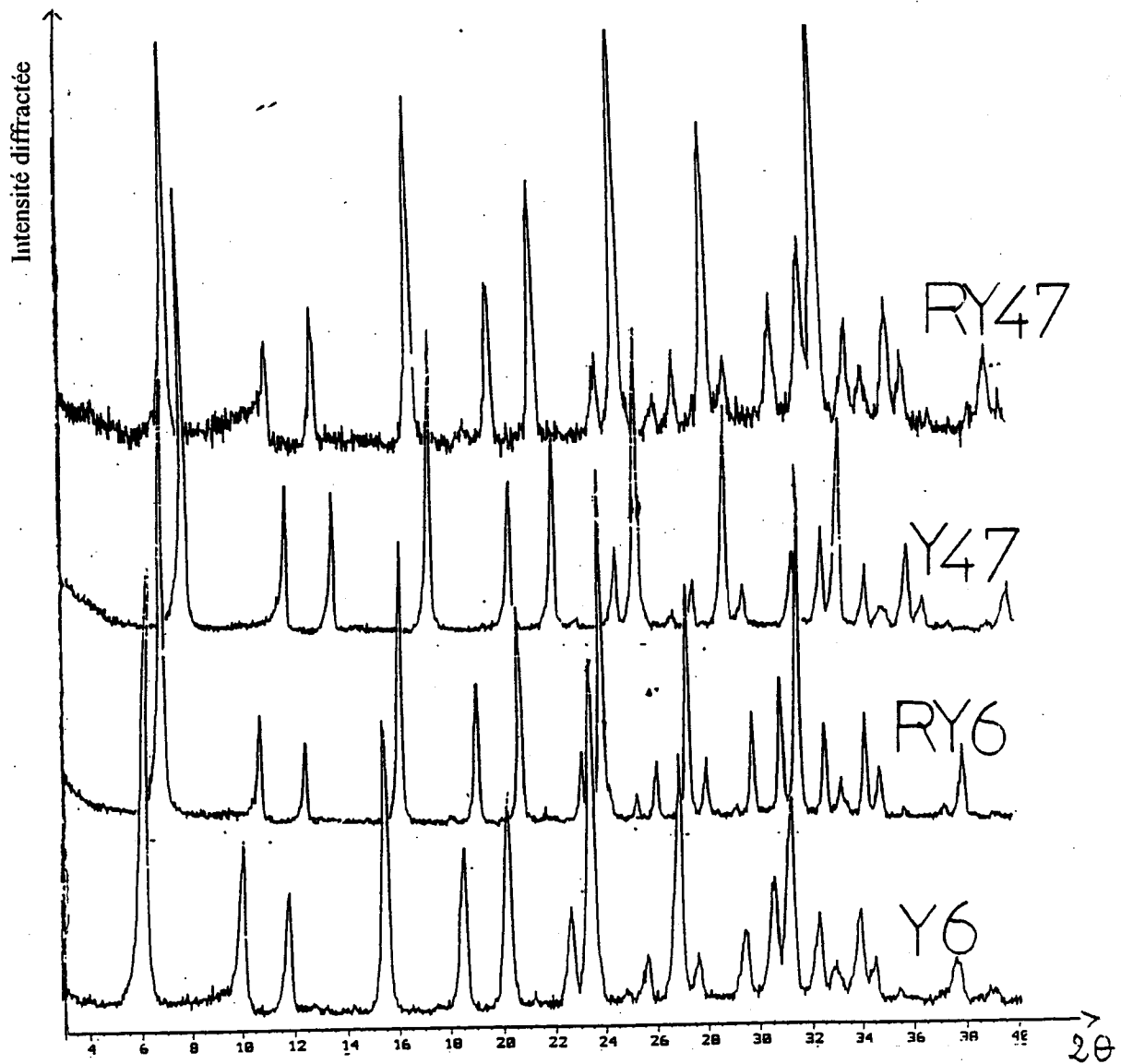


Figure II.14. : caractérisation par diffraction des Rayons X après essais de réalumination (concentration aluminatée 0,025 M et temps de contact 8 heures) de deux zéolithes désaluminées par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ à 6% et 47%.

2.2. Etude par spectroscopie infra-rouge

2.2.1. Influence de la concentration d'aluminate

Les spectres de la zéolithe Y désaluminée à 27% après essai de réalumination par NaAlO_2 à différentes concentrations pendant un temps de contact de 8 heures sont portés sur la figure II.15. Les spectres montrent que l'élargissement de la bande d'élongation asymétrique diminue avec l'augmentation de la concentration de l'aluminate. Ceci indique une augmentation de la cristallinité quand la concentration de l'aluminate augmente ($C < 1 \text{ mol/l}$). Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

Tableau II.10. : Caractérisation par spectroscopie infra-rouge. Influence de la concentration de NaAlO_2 sur la réalumination pendant 8 heures de la zéolithe NH_4Y désaluminée à 27% par l'hexafluorosilicate

Zéolithes	Concentration de NaAlO_2 (mol/l)	Elongation asymétrique TO (cm^{-1}) (T= Al ou Si)	Elongation symétrique TO (cm^{-1})	Anneaux à 6 côtés	(Si/Al) ^{**} _{IR}	(Si/Al) ^{***} _{RX}	Cristallinité ^{****}
Y27	-	*	792,31	576,98	3,10	2,69	80
R ₁ Y27	0,05	*	795,39	579,78	3,39	3,57	82
R ₂ Y27	0,1	1027,10	797,61	581,62	3,63	3,80	94

* La bande est large

** $(\text{Si/Al})_{\text{IR}} = 192/\text{NAI} - 1$ où $\text{NAI} = 1,007 (838,8 - \nu_{\text{sym}})$ [86]

*** $(\text{Si/Al})_{\text{RX}} = 192/\text{NAI} - 1$; où $\text{NAI} = (115,2 (a - 24,191))$ [87]

**** La cristallinité est calculée par rapport NH_4Y

D'autre part, le tableau II.10. montre

- Une augmentation du nombre d'onde de la bande d'élongation symétrique après essai de réalumination, ce qui se traduit par une augmentation du rapport Si/Al, ce qui implique une réinsertion du silicium. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par RX.
- Le rapport $(\text{Si/Al})_{\text{IR}}$ après réinsertion du silicium est plus faible que $(\text{Si/Al})_{\text{RX}}$. A l'inverse, avant réinsertion du silicium $(\text{Si/Al})_{\text{IR}}$ est supérieur à celui de $(\text{Si/Al})_{\text{RX}}$ par suite du gonflement de la maille par le silicium extra-réseau, ce qui implique une sous évaluation de $(\text{Si/Al})_{\text{RX}}$. Tout ceci montre bien qu'il y a réinsertion du silicium.

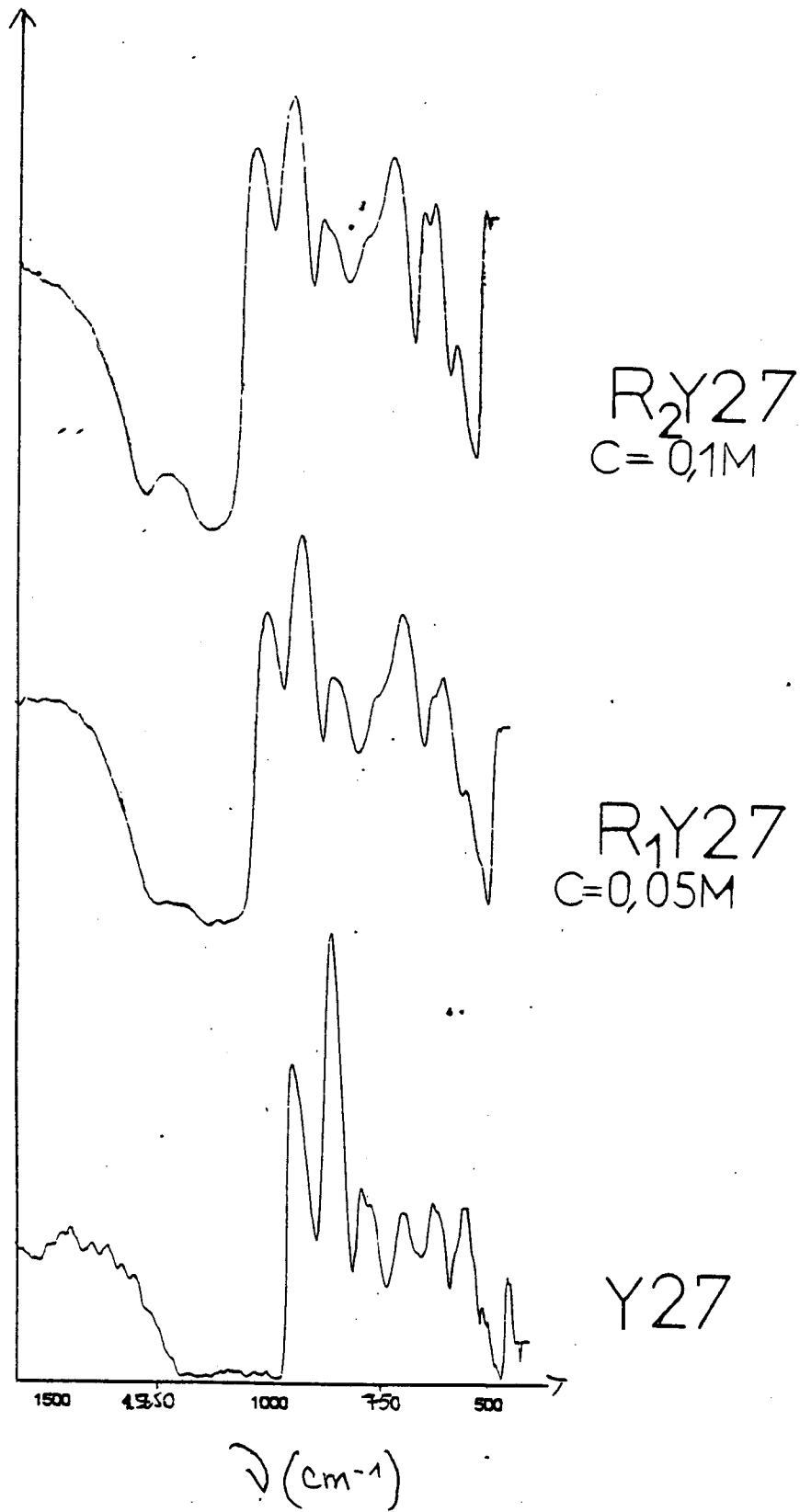


Figure II.15. : Caractérisation par spectroscopie infra-rouge : Influence de la concentration de $NaAlO_2$ sur l'essai de réalumination pendant 8 heures de la zéolithe NH_4Y désaluminée à 27% par $(NH_4)_2SiF_6$



2.2.2. Influence du temps de contact.

Nous avons étudié l'influence du temps de contact pour deux zéolithes de taux de désalumination respectifs 27% et 47%

2.2.2.1 Essai de réalumination de la zéolithe désaluminée à 27%

Les spectres de la figure II.16. montrent un rétrécissement de bande d'élongation asymétrique quand le temps de contact passe de 2 à 8 heures, ce qui indique un accroissement de la cristallinité ; ce résultat est en accord avec celui obtenu par RX.

D'autre part, le tableau II.11. montre que le nombre d'onde de la bande d'élongation symétrique augmente avec le temps de contact , ce qui se traduit par un rapport Si/Al plus élevé. Ceci implique que l'insertion est d'autant plus importante que le temps de contact est élevé.

Tableau II.11. : Caractérisation par spectroscopie infra-rouge : Influence du temps de contact sur l'essai de réalumination par NaAlO₂ 0,1 M de la zéolithe Y désaluminée à 27%.

Zéolithes	Temps de contact (heure)	Elongation asymétrique TO (cm ⁻¹)	Elongation symétrique TO (cm ⁻¹)	Anneaux à 6 côtés	(Si/Al) ^{**} _{IR}	(Si/Al) ^{***} _{RX}	Cristallinité ^{****}
Y27	-	*	792,31	576,98	3,10	2,69	80
R ₁ Y27	2	*	793,77	578,01	3,23	3,08	85
R ₂ Y27	8	1027,10	797,61	581,62	3,63	3,80	94

* La bande est large

** (Si/Al)_{IR} = 192/NAI - 1 où NAI = 1,007 (838,8 - v_{sym}) [86]

*** (Si/Al)_{RX} = 192/NAI - 1 ; où NAI = (115,2 (a - 24,191) [87]

**** La cristallinité est calculée par rapport NH₄Y

2.2.2.2 Essai de réalumination de la zéolithe désaluminée à 47%

Les spectres de la figure II.17. montrent que la bande d'élongation asymétrique s'élargit quand on passe du temps de contact passe de 2 à 8 heures, on observe également une baisse importante de l'intensité de la bande d'élongation symétrique ;

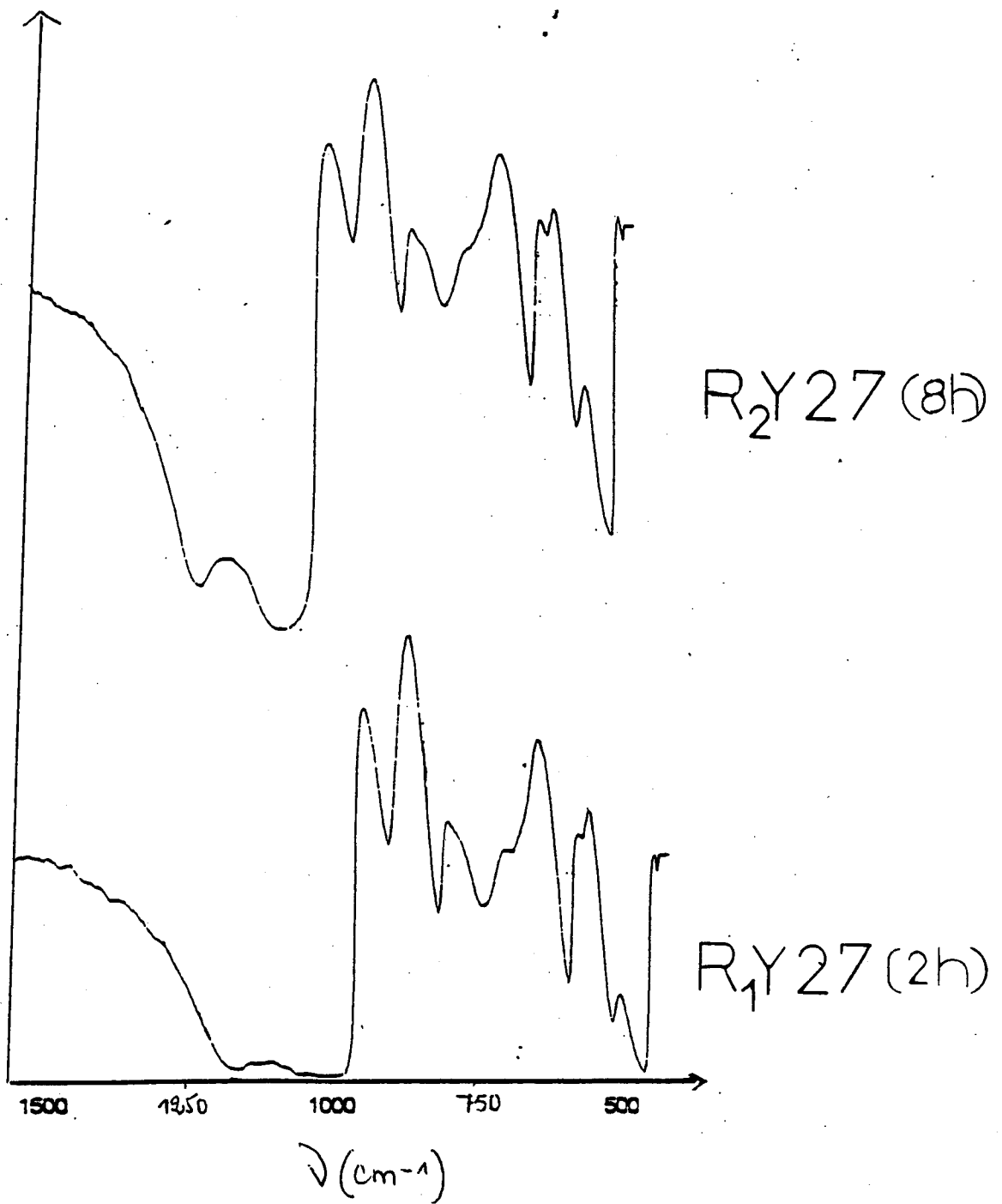


Figure II.16. : Caractérisation par spectroscopie infra-rouge : Influence du temps de contact sur l'essai de réalumination par NaAlO_2 0,1 M de la zéolithe Y désaluminée à 27%

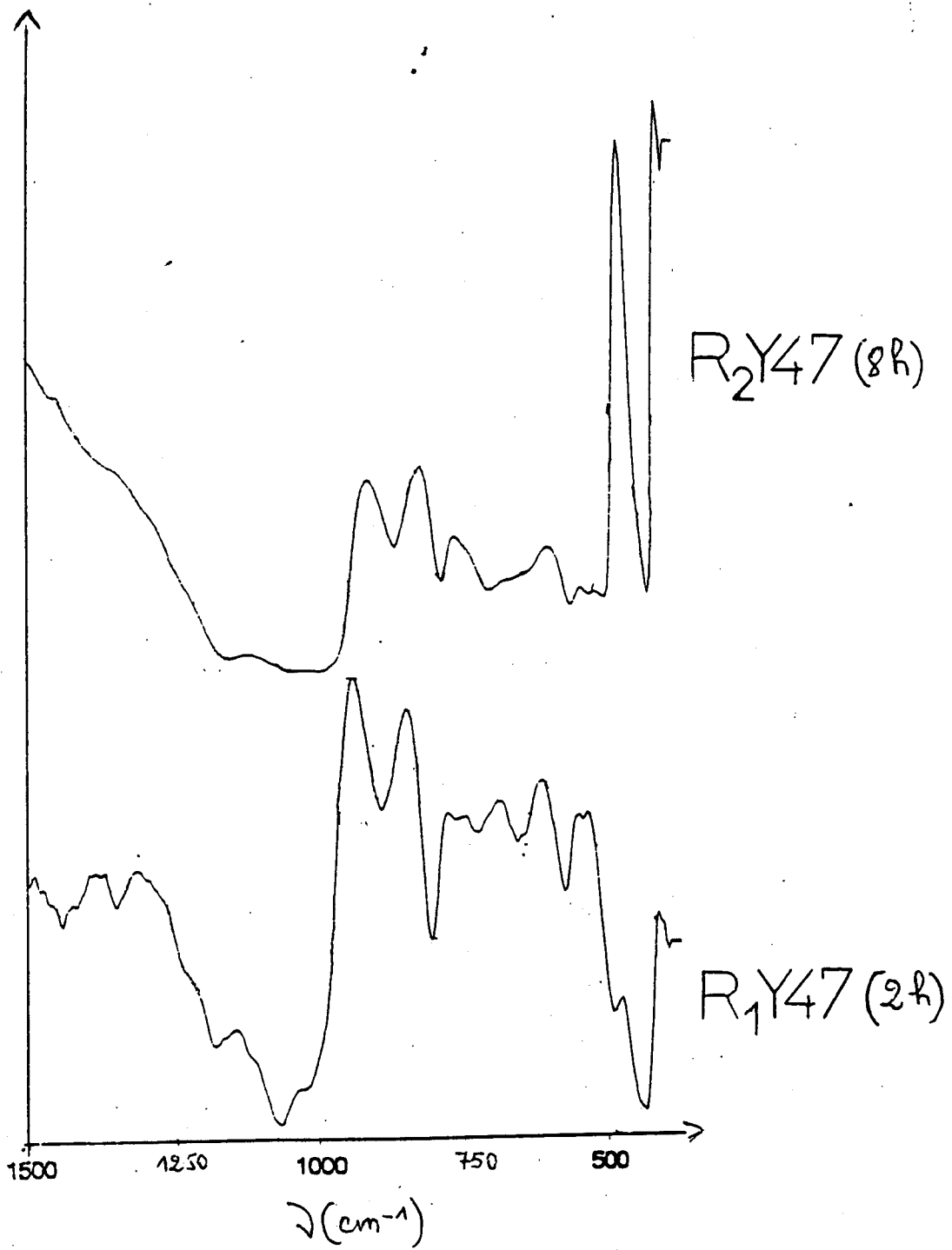


Figure II.17. : Caractérisation par spectroscopie infra-rouge : Influence du temps de contact sur l'essai de réalumination par NaAlO_2 0,025 M de la zéolithe Y désaluminée à 47%



Tout ceci se traduit par une baisse de cristallinité quand on passe d'un temps de contact de 2 heures à 8 heures ; en effet, la caractérisation par diffraction des RX (Cf. chapitre II, B2.1.2.2.) a montré que la cristallinité passe de 91% à 52%.

D'autre part, le tableau II.12. montre que le rapport $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{IR}}$ diminue avec le temps de contact. Ce résultat est en accord avec celui observé par RX. Cette diminution implique soit une réalumination soit une extraction du silicium. Comme nous l'avons signalé lors de la caractérisation par diffraction des RX, on ne peut cependant pas exclure qu'il y ait extraction du silicium et/ou réalumination.

Tableau II.12. : Caractérisation par spectroscopie infra-rouge : Influence du temps de contact sur l'essai de réalumination par NaAlO_2 0,025 M de la zéolithe Y désaluminée à 47%.

Zéolithes	Temps de contact (heure)	Elongation asymétrique TO (cm^{-1})	Elongation symétrique TO (cm^{-1})	Anneaux à 6 côtés	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{IR}}^{**}$	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RX}}^{***}$	Cristallinité ^{****}
Y47	-	*	808,80	588,18	5,36	4,05	99
R ₁ Y47	2	1049,09	800,80	580,95	4,02	3,26	91
R ₂ Y47	8	*	790,26	571,41	2,93	2,49	52

* La bande est large

** $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{IR}} = 192/\text{NAI} - 1$ où $\text{NAI} = 1,007 (838,8 - \nu_{\text{sym}})$ [86]

*** $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RX}} = 192/\text{NAI} - 1$; où $\text{NAI} = (115,2 (a - 24,191))$ [87]

**** La cristallinité est calculée par rapport NH_4Y

2.2.3. Influence du taux de désalumination sur les essais de réalumination pour une concentration de NaAlO_2 de 0,025 M et un temps de contact de 8 heures

Les spectres figure II.18. montrent qu'à faible taux de désalumination (6%), l'essai de réalumination donne des bandes de structure plus intenses. A l'inverse, à taux de désalumination élevé (47%), l'essai de réalumination conduit à une baisse de l'intensité des bandes de structure. Rappelons que la caractérisation par diffraction des RX a montré une exaltation de la cristallinité après essai de réalumination de la zéolithe faiblement désaluminée (6%) ; à l'inverse, pour la zéolithe plus désaluminée (47%), on assiste à une chute brutale de la cristallinité. Les résultats obtenus par spectroscopie IR sont donc en accord avec ceux obtenus par RX.

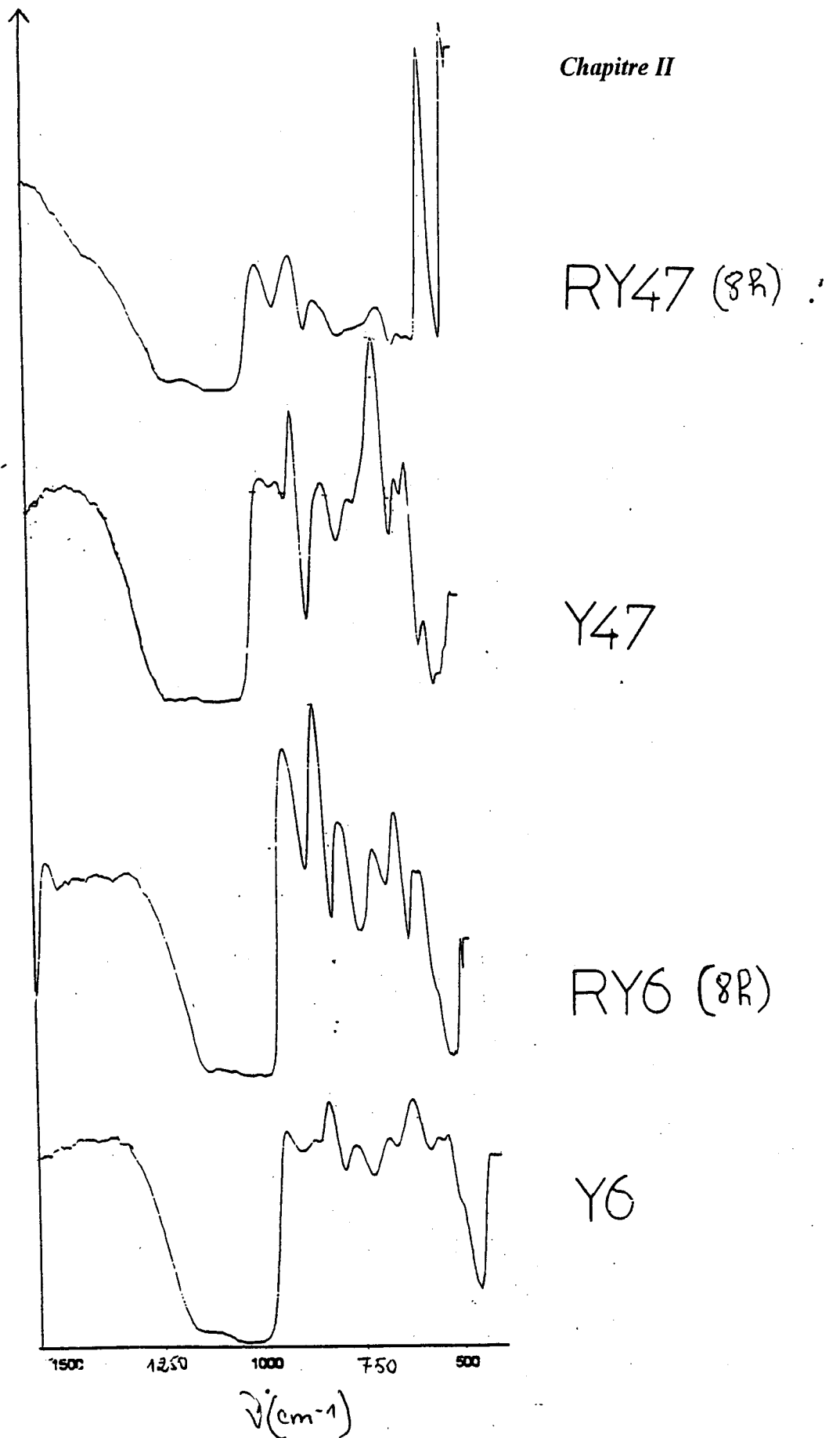


Figure II.18. : Caractérisation par spectroscopie infra-rouge : Influence du taux de désalumination sur les essais de réalumination par NaAlO_2 0,025 M pendant un temps de contact de 8 heures.



D'autre part, le tableau II.13. montre une évolution différente du rapport $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{IR}}$ selon le taux de désalumination ; à faible taux (6%), on assiste à une augmentation du rapport $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{IR}}$; à l'inverse, à taux élevé de désalumination, on assiste à une diminution du rapport $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{IR}}$. Les rapports $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RX}}$ évoluent de façon analogue.

A faible taux de désalumination, on assiste à la réinsertion du silicium hors réseau. A taux élevé de désalumination, on assiste à une extraction du silicium et/ou insertion de l'aluminium.

Tableau II.13. : Caractérisation par spectroscopie infra-rouge : Influence du taux de désalumination sur les essais de réalumination par NaAlO_2 0,025 M pendant un temps de contact de 8 heures.

Zéolithes	Elongation asymétrique TO (cm^{-1})	Elongation symétrique TO (cm^{-1})	Anneaux à 6 côtés	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{IR}}^{\text{c}}$	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RX}}^{\text{d}}$	Cristallinité ^e
Y6	* ^b	779,52	573,52	2,21	1,86	74
R ^a Y6	*	792,10	577,77	3,09	2,37	99
Y47	*	808,80	588,18	5,36	4,05	99
RY47	*	790,26	571,41	2,93	2,49	52

a : R : zéolithe réaluminée

b : La bande est large

c : $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{IR}} = 192/\text{NAI} - 1$ où $\text{NAI} = 1,007 (838,8 - \nu_{\text{sym}})$ [86]

d : $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RX}} = 192/\text{NAI} - 1$; où $\text{NAI} = (115,2 (a - 24,191))$ [87]

e : La cristallinité est calculée par rapport NH_4Y

2.3. Etude par adsorption d'azote.

2.3.1. Influence de la concentration de l'aluminate

Les isothermes d'adsorption de la zéolithe Y désaluminée à 27% et traitée par une solution de NaAlO_2 a différentes concentrations pendant un temps de contact de 8 heures sont portés figure II. 19

les isothermes montrent une adsorption initiale élevée qui résulte de la saturation rapide d'un réseau microporeux. Cette adsorption atteint un pseudo-palier puis se remet à croître sans atteindre de limite nette lorsque P tend vers P_0

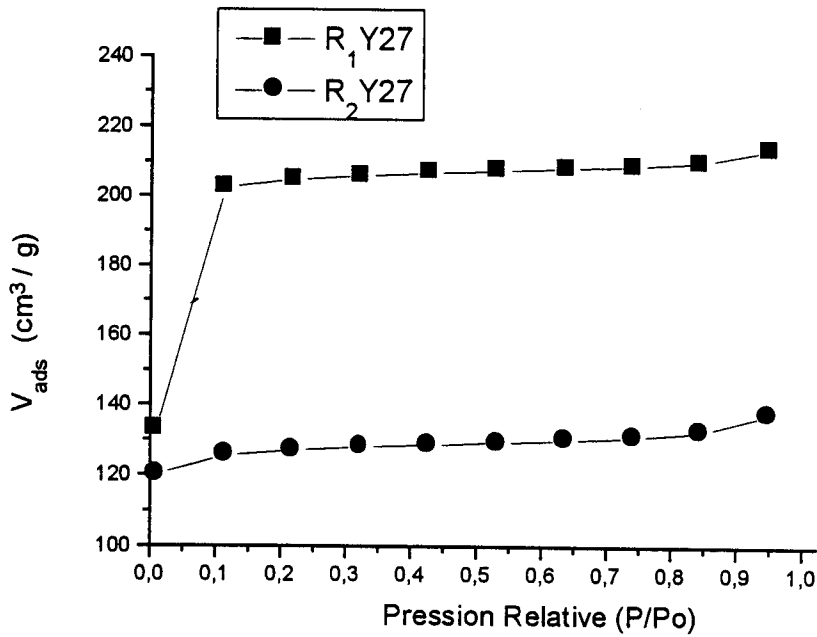


Figure II.19. Caractérisation par adsorption de l'azote de la zéolithe Y désaluminée à 27% et traitée par une solution de NaAlO₂ à différentes concentrations pendant 8 heures

Tableau II.14.: Caractérisation par adsorption de l'azote de la zéolithe Y désaluminée à 27% et traitée par une solution de NaAlO₂ à différentes concentrations pendant 8 heures

Zéolithe	Concentration (mol/l NaAlO ₂)	S _{spec} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	
			V _{micro}	V _{tota}
Y27	-	740,85	0,2397	0,2723
R1Y27	0,05	900,93	0,2961	0,3306
R2Y27	1	559,88	0,1824	0,2126

R : zéolithe désaluminée et après essai de réalumination

Le tableau II.14. montre :

- Le traitement alcalin par une solution de NaAlO_2 , de concentration 0,05 M de la zéolite Y désaluminée à 27% par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ entraîne une exaltation de la surface spécifique.
- Le même traitement mais à une concentration de NaAlO_2 de 1 M entraîne une diminution sensible de la surface spécifique
- La caractérisation par diffraction des RX a montré la réinsertion du silicium extra-réseau lors du traitement alcalin par une solution de NaAlO_2 . Pour une concentration de 0,1 M, on assiste parallèlement à la réinsertion du silicium à une exaltation de la cristallinité. A l'inverse, pour une concentration de 1 M, la zéolithe subit une dégradation due à l'alcalinité trop élevée de la solution.

La réinsertion du silicium extra-réseau libère la porosité et exalte la cristallinité, ce qui explique l'accroissement de la surface spécifique pour une concentration de 0,05 M.

- La dégradation de la zéolithe à une concentration de NaAlO_2 de 1M peut expliquer la baisse de la surface spécifique.
- D'autre part, les courbes t de la zéolithe Y désaluminée à 27% et traitée par une solution de NaAlO_2 de concentration de 0,05 M et 1 M (figure II.20.) montrent une déviation des droites aux faibles pressions, caractéristiques de la présence d'ultramicropores.

2.3.2 Influence du taux de désalumination

Nous avons étudié l'évolution de la zéolithe Y désaluminée respectivement à 6% et 47% après traitement alcalin par une solution de NaAlO_2 à une concentration 0,025 M et après un temps de contact de 8 heures.

Les isothermes d'adsorption sont portés sur la figure II.21.

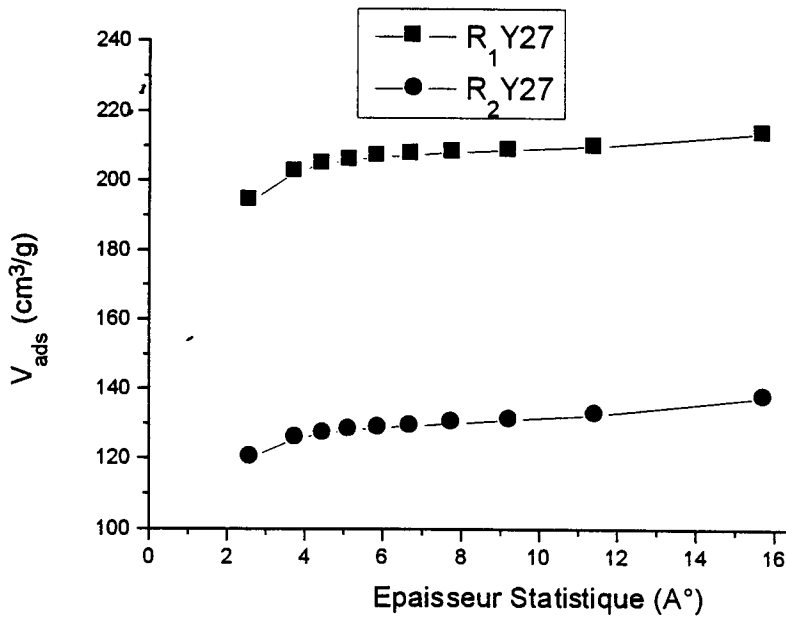


Figure II.20. Caractérisation par adsorption d'azote. Courbe t des zéolithes Y désaluminées à 27% après essai de réalumination pendant 8 heures à différentes concentrations.

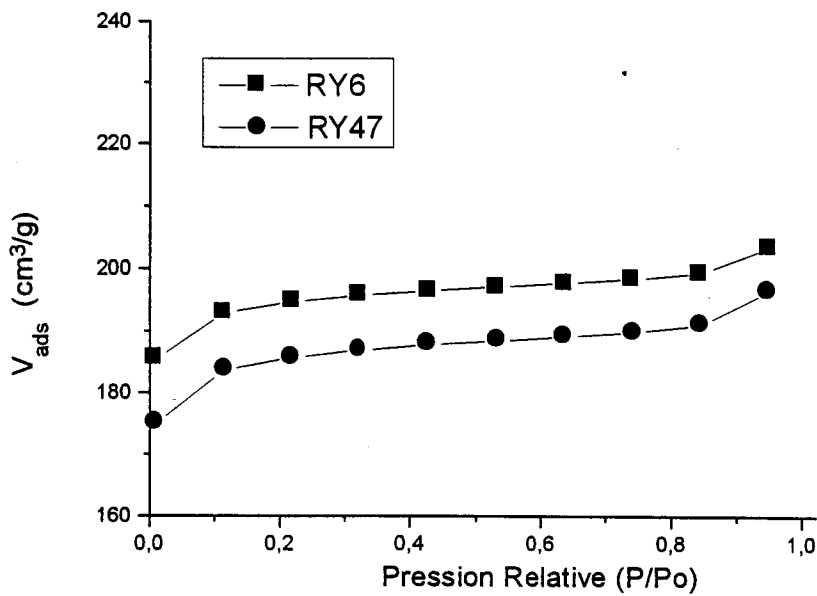


Figure II.21. Caractérisation par adsorption d'azote de la zéolithe Y désaluminée respectivement à 6% et 47% et traitée par une solution de NaAlO_2 0,025 M pendant 8 heures.

Tableau II.15 : Caractérisation par adsorption de l'azote de la zéolithe Y désaluminée respectivement à 6 et 47% et traitée par une solution de NaAlO_2 0,025 M pendant 8 heures

Zéolithe	$S_{\text{spécifique}} \text{ (m}^2\text{/g)}$	Volume poreux ($\text{cm}^3\text{/g}$)	
		$V_{\text{microporeux}}$	V_{tota}
Y6	561,58	0,1797	0,2079
R*Y6	856,53	0,2829	0,3148
Y47	703,50	0,2281	0,2596
RY47	630,88	0,2170	0,2340

R* : Réalumination

Le tableau II.15. montre :

- A faible taux de désalumination (6%), on assiste à une exaltation de la surface spécifique
- A taux de désalumination très élevé, on assiste à une diminution de la surface spécifique.
- La caractérisation par diffraction des RX a montré qu'à faible taux de désalumination, il y a réinsertion du silicium avec exaltation de la cristallinité. A l'inverse, à taux de désalumination très élevé, on assiste à une extraction du silicium et/ou insertion de l'aluminium avec dégradation de la zéolithe.
- A faible taux de désalumination, l'insertion du silicium libère la porosité ce qui entraîne l'accroissement de la surface spécifique.
- A taux de désalumination très élevé, le traitement alcalin par NaAlO_2 entraîne une dégradation importante de la zéolithe ce qui peut expliquer la diminution de la surface spécifique.

CONCLUSION

Les techniques RX, IR, RMN du solide ^{29}Si et ^{27}Al et adsorption d'azote utilisées pour caractériser la zéolithe Y désaluminée après traitement alcalin par une solution de NaAlO_2 (présence d'une source d'aluminium) conduisent aux résultats suivants :

- La désalumination de la zéolithe Y par l'hexafluorosilicate entraîne la formation du silicium extra-réseau.
- L'évolution structurale et texturale après traitement alcalin par une solution de NaAlO_2 (présence de source d'aluminium) de la zéolithe Y désaluminée par l'hexafluorosilicate dépend de la concentration de l'aluminate, du temps de contact (zéolithe-aluminate) et du taux de désalumination.
 - o Le rapport Si/Al de la zéolithe augmente avec la concentration de NaAlO_2 , ce qui implique une réinsertion du silicium en dépit de la présence d'une source d'aluminium. Pour des concentrations en NaAlO_2 inférieure à 1 M, on assiste parallèlement à la réinsertion du silicium à un accroissement de la cristallinité. Pour une concentration égale à 1 M, l'alcalinité de la solution est tellement élevée que la zéolithe ne peut résister, ce qui se traduit par une dégradation.
 - o Pour une zéolithe moyennement désaluminée (27%), la réinsertion du silicium augmente avec le temps de contact ; à l'inverse, pour une zéolithe très désaluminée, on assiste à l'extraction du silicium et/ou réalumination qui augmente avec le temps de contact.
 - o La réinsertion du silicium libère la porosité, ce qui se traduit par une exaltation de la surface spécifique.

CHAPITRE III

**EVOLUTION CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA ZEOLITHE
Y DESALUMINEE PAR $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ET SOUMISE A UN
TRAITEMENT PAR NaOH ou KOH**



CHAPITRE III

EVOLUTION CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA ZEOLITHE Y DESALUMINEE PAR $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ET SOUMISE A UN TRAITEMENT ALCALIN PAR NaOH OU KOH

INTRODUCTION

La caractérisation par RMN ^{29}Si et ^{27}Al (Cf. chapitre II.A.2.3.) de la zéolithe Y désaluminée par l'hexafluorosilicate a mis en évidence la présence du silicium extra-réseau et l'absence de l'aluminium extra-réseau. Afin de voir si en milieu alcalin (en absence de toute source d'aluminium), le silicium extra-réseau se réinsère dans la charpente tout comme l'aluminium extra-réseau dans le cas des zéolithes désaluminées par traitement hydrothermique [112], nous avons étudié le comportement de la zéolithe Y désaluminée par l'hexafluorosilicate et soumises à des traitements par des solutions de NaOH ou KOH.

Soulignons qu'aucune étude en milieu alcalin n'a été effectuée sur les zéolithes renfermant du silicium extra-réseau.

I. MODE OPERATOIRE

La zéolithe Y désaluminée par l'hexafluorosilicate est mise en contact avec une solution de NaOH ou KOH à pH =12 pendant 2 et 8 heures à une température de 60°C

La solution est ensuite filtrée et séchée à l'étuve à 110 °C

II. RESULTATS

II.1. Traitement alcalin par une solution de NaOH

II.1.1. Etude par diffraction des rayons X

II.1.1.1. Influence du taux de désaluminat¹ion

La comparaison des spectres de diffraction (figure III.1.) des zéolithes Y désaluminées respectivement à 6% et 47% et celles de même taux de désaluminat¹ion traitées par une solution alcaline de NaOH pendant 2 heures montre :

- l'absence de phases cristallines supplémentaires
- l'absence de phases amorphes.

Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. : Caractérisation par diffraction des rayons X des zéolithes Y désaluminées respectivement à 6% et 47% et celles de même taux de désaluminat¹ion et traitées par une solution alcaline de NaOH à pH = 12 pendant 2 heures

Zéolithe	Paramètre de maille**	(Si/Al)***	Cristallinité****
Y6	24,77	1,86	74
Y6N*2	24,72	2,15	76
Y47	24,52	4,05	80
Y47N2	24,44	5,20	97

* Zéolithe traitée par NaOH pendant 2 heures

** paramètre de maille $a = d\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ (h,k,l : indices de Miller)

*** $Si/Al = 192/NAI - 1$; où NAI est le paramètre de maille calculé à partir de :
 $NAI = (115,2(a - 24,191))$ [87]

**** La cristallinité est calculée par rapport à NH₄Y selon la méthode ASTM [83]

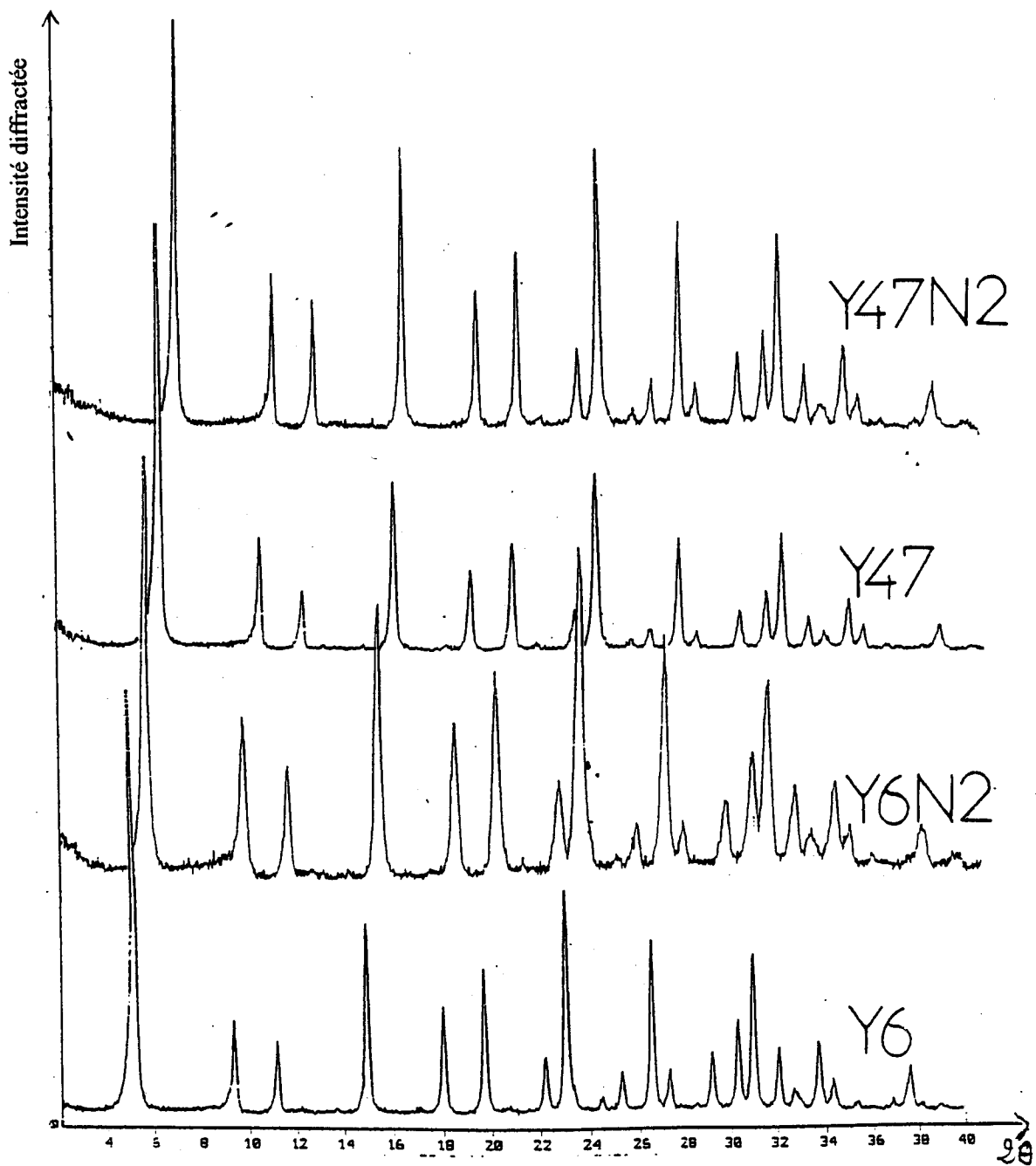


Figure III.1. : Caractérisation par diffraction des rayons X des zéolithes Y désaluminées respectivement à 6% et 47% et celles de même taux de désaluminisation et traitées par une solution alcaline de NaOH à pH=12 pendant 2 heures :

Le tableau III.1. montre qu'à faible taux de désalumination, le traitement alcalin entraîne une très faible augmentation du rapport Si/Al. Par contre, à taux de désalumination élevé, on assiste parallèlement à une augmentation assez importante du rapport Si/Al, à un accroissement assez important de la cristallinité. Rappelons que la zéolithe Y désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ renferme du silicium extra-réseau (Cf. chapitre II A.2.3.1.) ; l'augmentation du rapport Si/Al implique une réinsertion du silicium extra-réseau, l'accroissement de Si/Al étant plus important avec la zéolithe de taux de désalumination plus élevé ce qui implique que la réinsertion du silicium est plus importante ; ceci provient probablement de la différence entre les teneurs en silicium extra-réseau dans les deux zéolithes. Pour pouvoir confirmer ce résultat, il aurait été intéressant de caractériser par RMN du ^{29}Si la zéolithe désaluminée à 47%. Le silicium se réinsère dans les lacunes ou se substitue à l'aluminium du réseau comme dans la réinsertion de l'aluminium extra-réseau [76]. La désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ conduisant à une faible quantité de lacunes, la réinsertion se fait principalement par substitution de l'aluminium du réseau. Ce comportement est analogue à celui observé lors du traitement alcalin par une solution de NaAlO_2 (présence d'une source d'aluminium) de la zéolithe Y désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (Cf. chapitre II B.2.1.2.). Le traitement alcalin en présence ou non d'une source d'aluminium entraîne la réinsertion du silicium extra-réseau ; comportement analogue à celui de l'insertion de l'aluminium extra-réseau lors du traitement alcalin des zéolithes Y désaluminées par traitement hydrothermique [76,112].

II.1.2. Etude par spectroscopie infra-rouge.

II.1.2.1. Influence du taux de désalumination

Les spectres et les bandes attribuées aux vibrations de la charpente de la zéolithe Y désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ avant et après traitement alcalin sont portés sur la figure III.2. et le tableau III.2.

Tableau III.2. : Caractérisation par spectroscopie infra-rouge des zéolithes Y désaluminées par l'hexafluorosilicate à 6% et 47% et celles de même taux de désaluminisation et traitées par une solution alcaline de NaOH à pH = 12 pendant 2 heures.

Zéolithes	Elongation asymétrique TO (cm ⁻¹)	Elongation symétrique TO (cm ⁻¹)	Anneaux à 6 côtés	Si/Al	
				(Si/Al) ^{**} _{IR}	(Si/Al) ^{***} _{RX}
Y6	*	779,52	573,52	2,12	1,86
Y6N2	*	780,20	577,77	2,25	2,15
Y47	*	808,80	588,18	5,36	4,05
Y47N2	1052,70	811,33	592,42	5,94	5,20

* La bande asymétrique est trop large pour pouvoir estimer le nombre d'onde

** $(Si/Al)_{IR} = 192/NAI - 1$ où $NAI = 1,007 (838,8 - \nu_{sym})$ [86]

*** $(Si/Al)_{RX} = 192/NAI - 1$; où $NAI = (115,2 (a - 24,191))$ [87]

Le tableau III.2. montre :

- Un très faible déplacement vers un nombre d'onde plus élevé de la bande d'élongation symétrique quand on traite par une solution alcaline de NaOH la zéolithe faiblement désaluminée, ce qui montre une très faible réinsertion du silicium, ce qui est en accord avec les résultats observés par diffraction des rayons X.
- Un déplacement assez important vers un nombre d'onde plus élevé de la bande d'élongation symétrique de la zéolithe désaluminée à 47% après traitement par une solution alcaline de NaOH, ce qui montre que la réinsertion du silicium est plus importante, ce qui est conforme avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

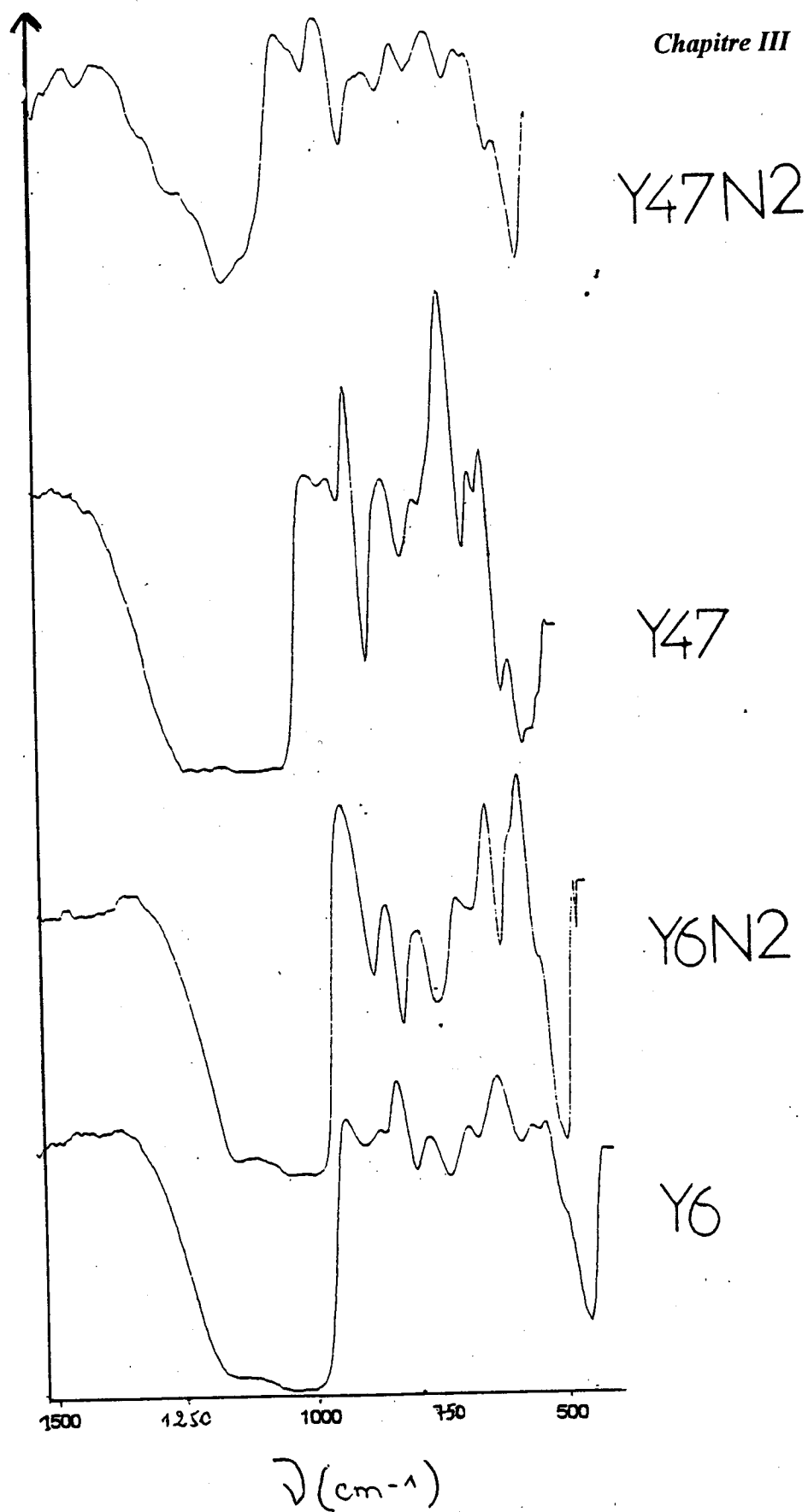


Figure III.2. : Caractérisation par spectroscopie infra-rouge des zéolithes Y désaluminées par l'hexafluorosilicate à 6% et 47% et celles de même taux de désalumination et traitées par une solution alcaline de NaOH à pH=12 pendant 2 heures (N : zéolithe traitée)

D'autre part, d'après le tableau III.2., on remarque que le rapport $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{IR}}$ déduit à partir du nombre d'onde de la bande d'élongation asymétrique est toujours supérieur à $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{RX}}$ déduit à partir du paramètre de maille, cette différence provient du fait que les zéolithes renferment du silicium extra-réseau, ce qui entraîne un gonflement de la maille et par conséquent, la valeur du rapport Si/Al est sous évaluée. En effet, il a été montré que bien que le nombre d'aluminium par maille soit le paramètre principal qui détermine la taille de cette maille, d'autres caractéristiques de la zéolithe : Nature du cation d'échange, présence d'espèces extra-réseau et de défauts [66,84,85] influencent cette taille.

II.1.2.2 Influence du temps de contact.

Nous avons caractérisé par spectroscopie infra-rouge deux zéolithes désaluminées par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ respectivement à 6% et 47% et traitées par une solution alcaline de NaOH à $\text{pH} = 12$ à deux temps de contact 2 et 8 heures.

Les spectres caractéristiques sont portés sur la figure III.3.

L'examen des spectres montre que le traitement alcalin de NaOH aux temps de contact de 8 heures entraîne une destruction très importante de la zéolithe faiblement désaluminée (6%). On n'observe pas les bandes d'élongation symétriques et asymétriques. Pour la zéolithe de taux de désalumination plus élevée, on assiste à une baisse importante de l'intensité des bandes, ce qui implique une baisse importante de la cristallinité. La meilleure résistance de la zéolithe désaluminée à 47% est due au fait que cette zéolithe est mieux cristallisée (Cf. chapitre III, II.1.1.)

La destruction et la baisse importante de cristallinité respectivement de la zéolithe désaluminée à 6% et 47% peut s'expliquer de la sorte :

Dans les zéolithes désaluminées par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, il peut rester après lavage des traces de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ non détectables par RX. Après un temps de contact suffisamment long de la zéolithe désaluminée avec la solution de NaOH, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ se transforme en Na_2SiF_6 qui, en solution aqueuse, conduit au dépôt de NaF dans la zéolithe. Le fluorure de sodium réagit avec la zéolithe entraînant la décomposition de cette dernière [4]. La décomposition est d'autant plus importante que la zéolithe est moins cristallisée.

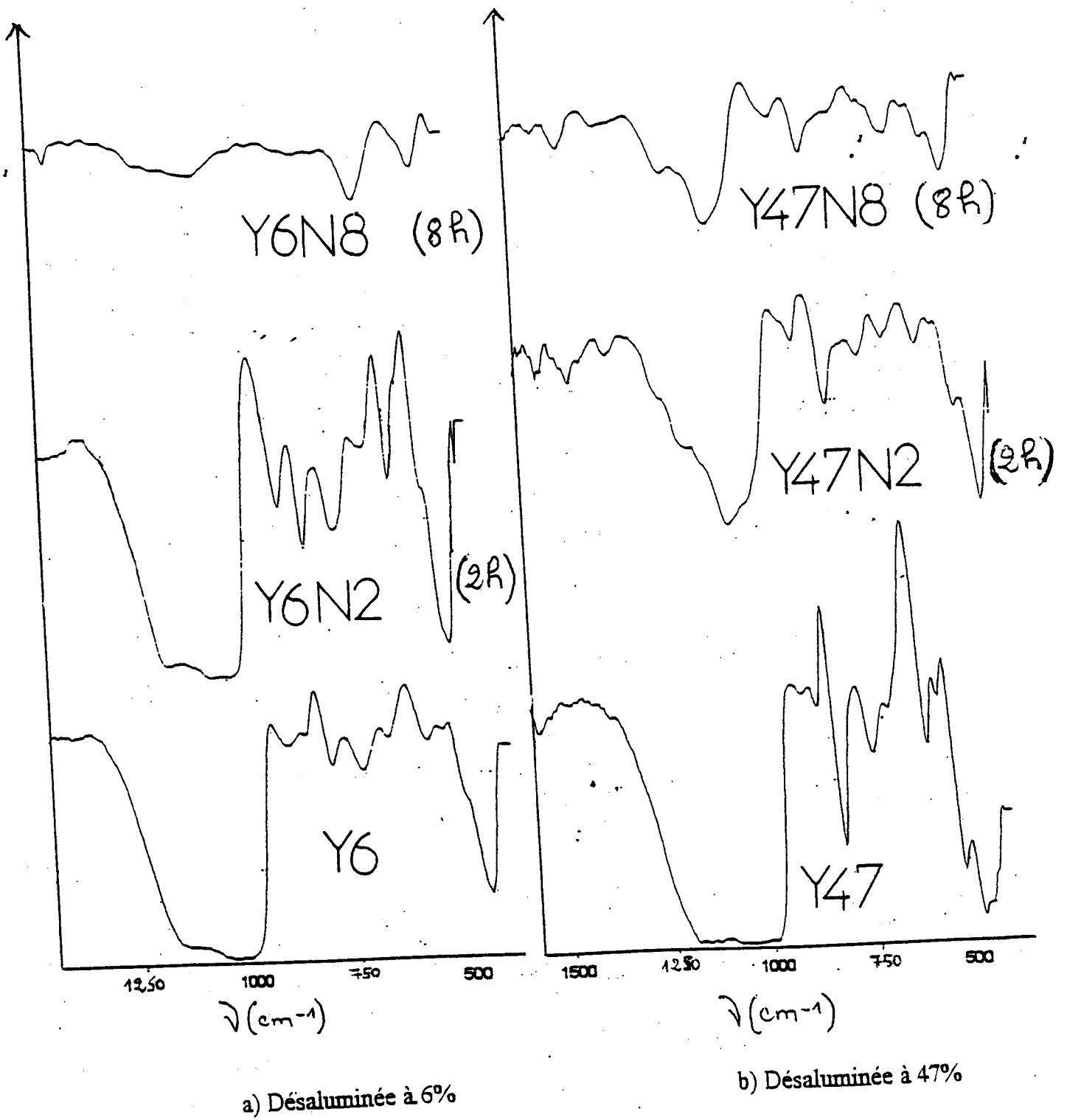


Figure III.3.: Caractérisation par spectroscopie infra-rouge des zéolithes désaluminées à 6% et 47% et traitées par une solution alcaline de NaOH aux deux temps de contact 2 et 8 heures

II.1.3. Etude par adsorption de l'azote.

II.1.3.1 Influence du taux de désalumination

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote de la zéolithe Y désaluminée respectivement à 6% et 47% par l'hexafluorosilicate avant et après traitement alcalin par une solution de NaOH pendant 2 heures à pH = 12 sont portées sur la figure III.4.

L'examen de la figure III.4. montre que l'adsorption initiale est particulièrement élevée, ceci résulte de la saturation rapide d'un réseau microporeux.

Tableau III.4. Caractérisation par adsorption d'azote de la zéolithe Y désaluminée à 6% et 47% et traitées par une solution alcaline de NaOH pH = 12 pendant 2 heures.

Zéolithe	Si/Al	S _{spécifique} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{tota} (cm ³ /g)	Cristallinité
Y6	1,86	561,58	0,1797	0,2079	74
Y6N*2	2,15	948,96	0,3116	0,3497	76
Y47	4,05	703,50	0,2596	0,2281	80
Y47N2	5,20	892,89	0,2892	0,3327	97

* Zéolithe traitée par une solution de NaOH à pH = 12 pendant 2 heures

Le tableau III.4. montre :

- Un accroissement de la surface spécifique après traitement par une solution de NaOH et ceci, quelque soit le taux de désalumination de la zéolithe. L'étude par diffraction des RX a mis en évidence une réinsertion du silicium après traitement alcalin. Cet accroissement de surface spécifique peut donc s'expliquer par un déblocage de la porosité.
- Une surface spécifique plus élevée après traitement de la zéolithe faiblement désaluminée (6%) malgré une cristallinité plus faible que celle de la zéolithe traitée et de taux de désalumination plus élevé (47%). Il est connu qu'une zéolithe peut perdre une partie de sa cristallinité tout en conservant intacte sa porosité.

- D'autre part, il est fort probable que le déblocage de la porosité n'est que partiel dans le cas de la zéolithe traitée et de taux de désaluminée plus élevée (47%) ce qui pourrait expliquer sa surface spécifique plus faible en dépit d'une cristallinité plus élevée.

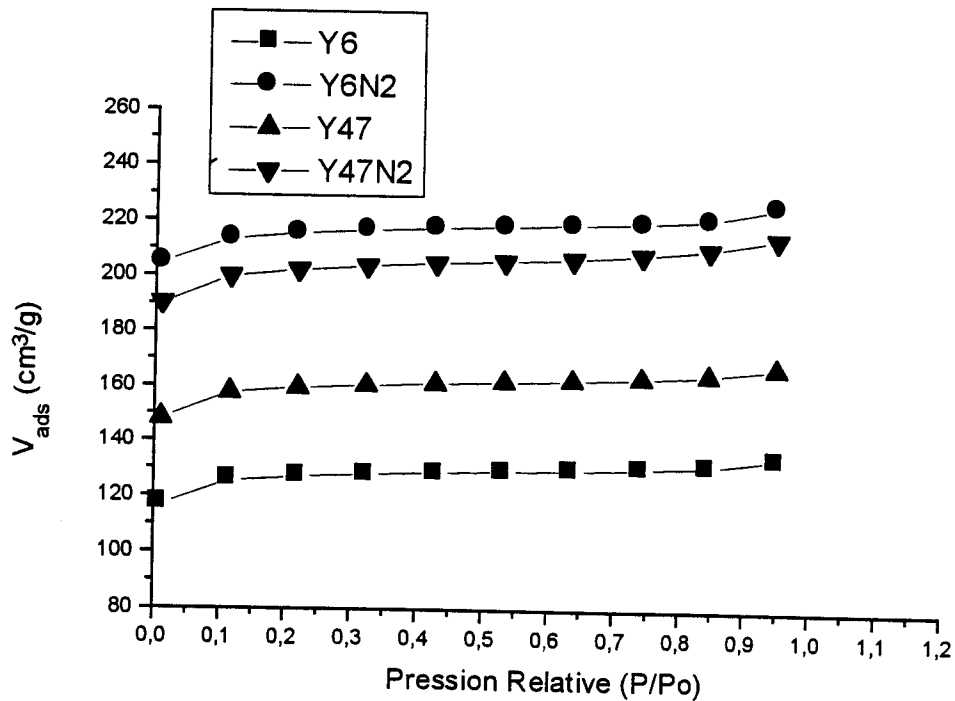


Figure III.4. Caractérisation par adsorption d'azote de la zéolithe Y désaluminée à 6% et 47% et traitées par une solution alcaline de NaOH pH = 12 pendant 2 heures.

II.1.3.2 Influence du temps de contact

Nous avons caractérisé par adsorption d'azote, la zéolithe désaluminée à 47% et traitée par une solution de NaOH à pH = 12 pendant deux temps de contact de 2 heures et 8 heures.

La figure III.5. montre aux deux temps de contact une adsorption initiale élevée qui résulte de la saturation rapide d'un réseau microporeux. Au temps de contact de 8 heures, l'adsorption atteint un pseudo palier puis se remet à croître sans atteindre de limite nette lorsque P tends vers P₀

Le tableau III.5. montre que la surface spécifique diminue considérablement quand on passe d'un temps de contact de 2 heures à 8 heures. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie infra-rouge (Cf. chapitre III, II.1.2.2.) qui ont montré que la zéolithe est partiellement dégradée.

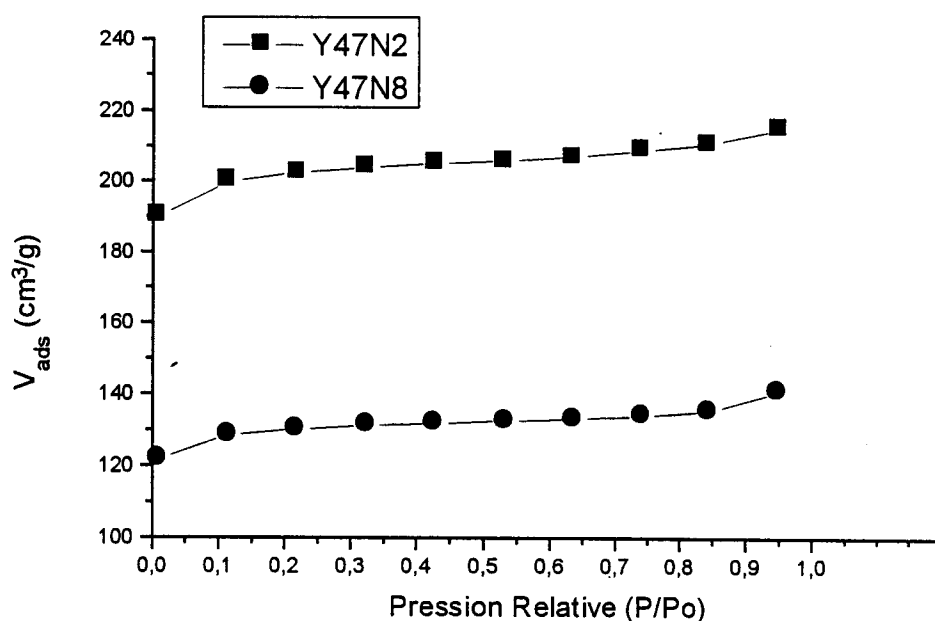


Figure III.5. Caractérisation par adsorption d'azote de la zéolithe Y désaluminée à 47% par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et traitées par une solution de NaOH pH = 12 pendant deux temps de contact 2 heures et 8 heures.

Tableau III.5. Caractérisation par adsorption d'azote de la zéolithe Y désaluminée à 47% par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et traitée par une solution de NaOH pH = 12 pendant deux temps de contact 2 heures et 8 heures.

Zéolithe	Temps de contact	$S_{\text{spécifique}}$ (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{tota} (cm^3/g)
Y47N2	2 heures	892,89	0,2892	0,3327
Y47N8	8 heures	574,47	0,1858	0,2178

II.2. Traitement alcalin par une solution de KOH

II.2.1. Etude par spectroscopie infra-rouge

Nous avons porté figure III.6. les spectres de la zéolithe Y désaluminée à 6% par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et traitée par une solution de NaOH à pH = 12 pendant 8 heures et celui de la même zéolithe traitée par une solution de KOH dans les mêmes conditions.

L' examen des spectres (figure III.6) montre selon la nature de la base utilisée, un comportement différent de la zéolithe Y désaluminée à 6% :

- Un traitement alcalin par une solution de NaOH dégrade complètement la zéolithe
- Un traitement alcalin par une solution de KOH à une même pH = 12 et à un même temps de contact (8 heures) améliore la cristallinité de la zéolithe ; en effet on constate un rétrécissement de la largeur de la bande d'élongation asymétrique par rapport à celle de la zéolithe non traitée.

Nous avons également traité par une solution de KOH la zéolithe Y désaluminées à 47 % par l'hexafluorosilicate pendant 24 heures. Les spectres IR avant et après traitement sont portés sur la figure III.7.

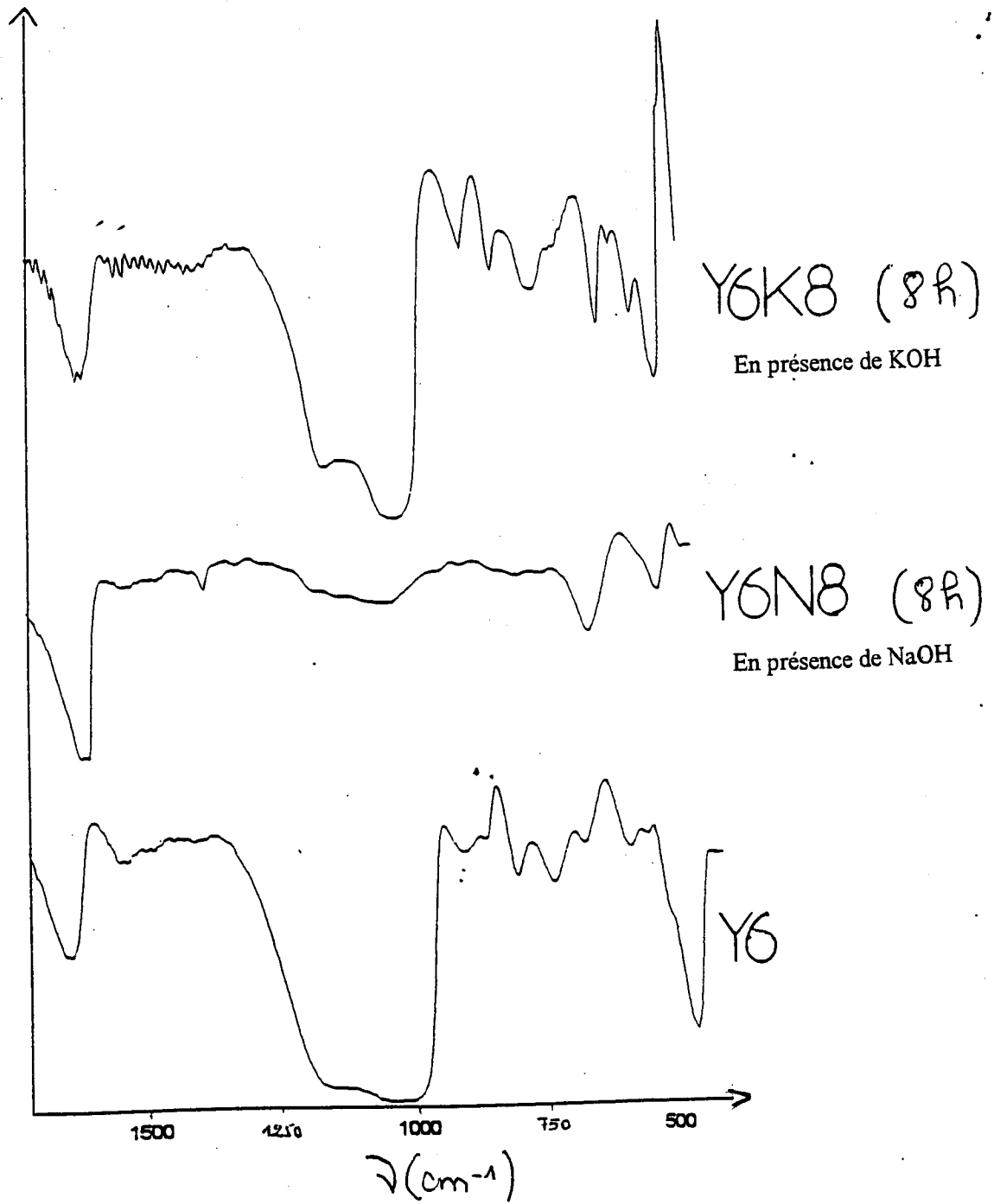


Figure III.6. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge de la zéolithe Y désaluminée à 6% avant et après traitement alcalin pendant 8 heures.



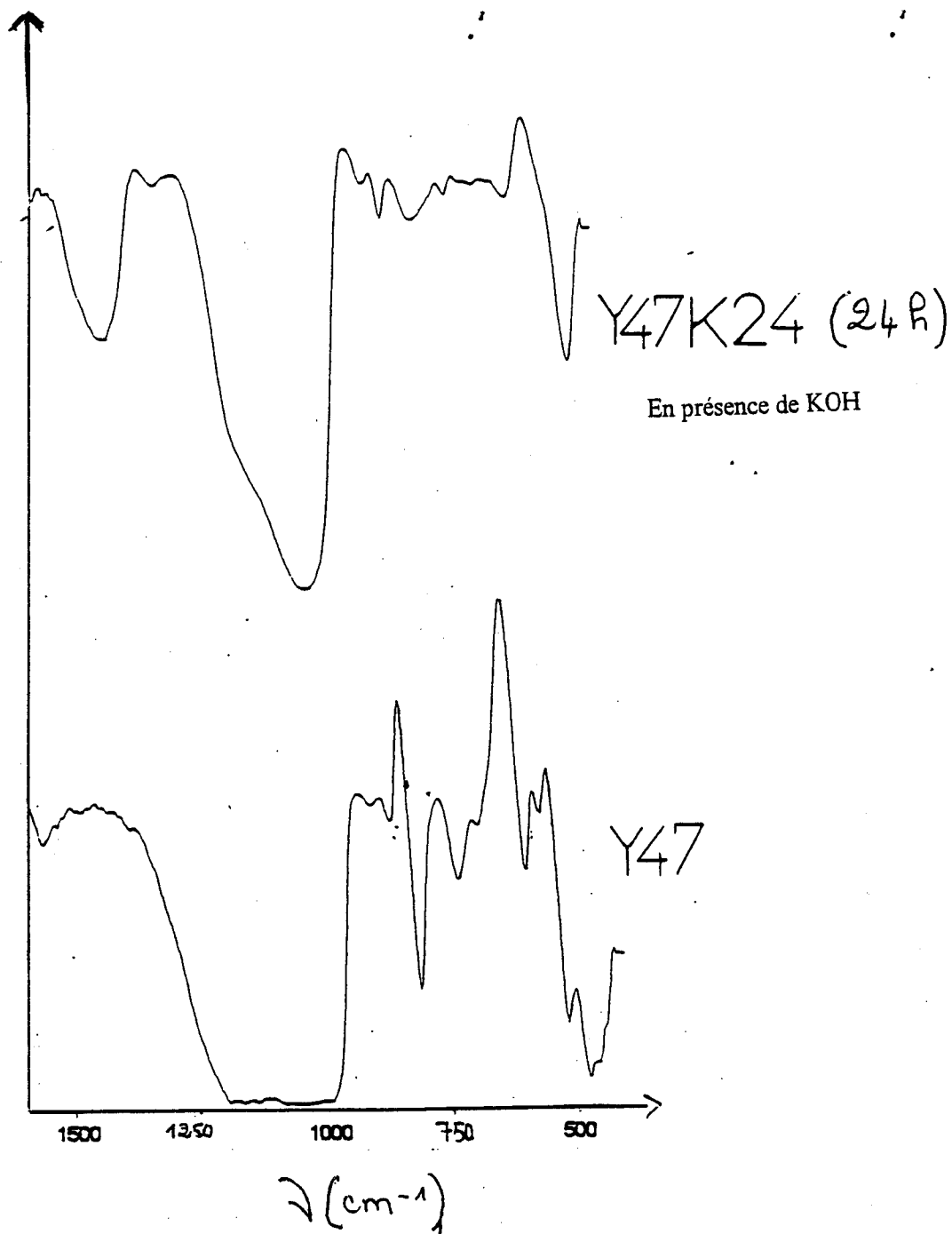


Figure III.7. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge de la zéolithe Y désaluminée à 47% avant et après traitement alcalin par KOH pendant 24 heures.

On voit que le traitement alcalin par une solution de KOH améliore la cristallinité de la zéolithe ; en effet , la bande d'élongation asymétrique est plus intense et moins large.

Toutes ces constatations renforcent l'hypothèse que nous avons avancé pour expliquer la dégradation de la zéolithe Y désaluminée par l'hexafluorosilicate et soumise à un traitement alcalin par une solution de NaOH pendant un temps suffisamment long (8 heures).

Les principaux résultats du traitement alcalin par une solution de KOH de la zéolithe Y désaluminée par l'hexafluorosilicate sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. : Caractérisation par spectroscopie infra-rouge des zéolithes Y désaluminées par l'hexafluorosilicate et traitées par une solution alcaline de KOH.

Zéolithes	Temps de contact	Elongation asymétrique TO (cm^{-1}) (T=Al ou Si)	Elongation symétrique TO (cm^{-1})	Anneaux à 6 côtés	(Si/Al) ^{**} _{IR}
Y6	-	*	779,52	573,52	2,12
Y6K8	8	1013,99	791,44	577,00	3,03
Y47	-	*	808,80	588,18	5,3
Y47K24	24	1077,29	829,24	575,07	18,94

* La bande est large.

** $(\text{Si}/\text{Al})_{\text{IR}} = 192/\text{NAI} - 1$ où $\text{NAI} = 1,007 (838,8 - \nu_{\text{sym}})$ [86]

On voit d'après le tableau III.3. que quel que soit le taux de désaluminisation et le temps de contact, le traitement alcalin par une solution de KOH entraîne un accroissement du rapport $\frac{\text{Si}}{\text{Al}}$ d'autant plus élevé que le temps de contact est plus grand. Ceci traduit l'insertion du silicium extra-réseau ce qui montre un comportement analogue à celui des espèces aluminiques extra-réseau qui se réinsèrent dans la charpente après traitement alcalin [76,112].

II.2.2. Etude par adsorption de l'azote.

Les isothermes d'adsorption d'azote de la zéolithe Y désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ avant et après traitement alcalin par une solution de KOH sont portées figure III.8.

Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau III. 4.

Tableau III.4. : Caractérisation par adsorption d'azote de la zéolithe Y désaluminée à 47% avant et après traitement alcalin par une solution de KOH ou NaOH à pH = 12 pendant 8 heures.

Base utilisée	Zéolithe	Temps de contact (heures)	$S_{\text{spécifique}}$ (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	
				V_{micro}	V_{tota}
	Y47	-	703,50	0,2281	0,2596
KOH	Y47K8	8	808,89	0,2669	0,3013
NaOH	Y47N8	8	574,48	0,1857	0,2178

Le tableau montre un accroissement important de la surface spécifique après traitement alcalin par une solution de KOH pendant 8 heures. La caractérisation par spectroscopie infra-rouge (Cf. chapitre III, II.2.2.) a montré que le traitement alcalin par KOH entraîne la réinsertion du silicium extra-réseau, (déblocage de la porosité) et améliore la cristallinité, ce qui explique l'exaltation de la surface spécifique.

D'autre part, le tableau III.4. montre un comportement différent selon la base utilisée.

- En présence de KOH, l'exaltation de la surface spécifique
- En présence de NaOH, diminution importante de la surface spécifique.

Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie infra-rouge qui ont montré que le traitement alcalin par NaOH pendant 8 heures détruit partiellement la zéolithe (Cf. chapitre III, II.2.2.)

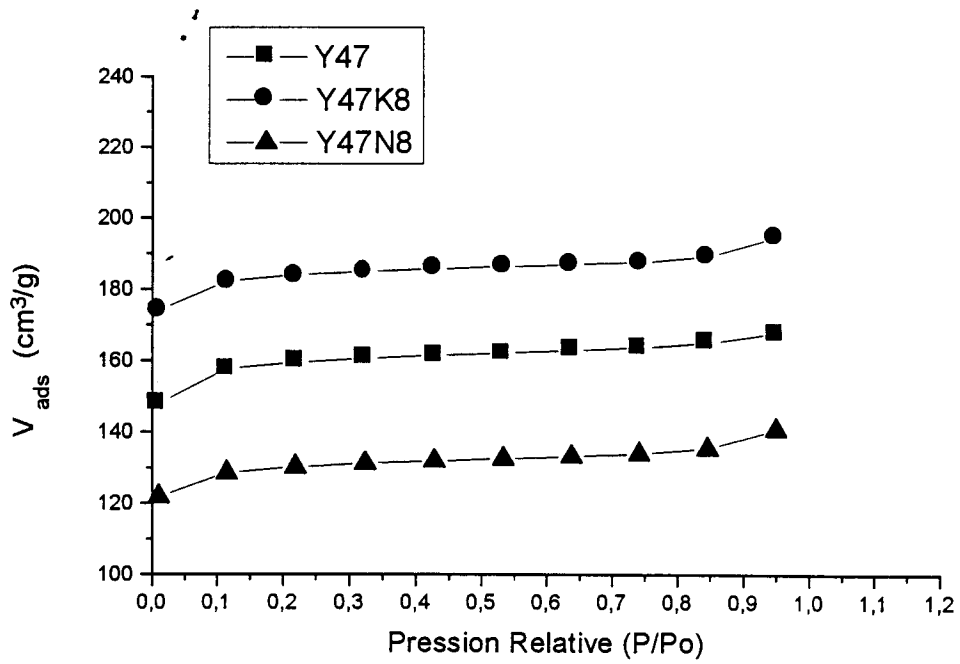


Figure III.8. : Caractérisation par adsorption d'azote de la zéolithe Y désaluminée à 47% avant et après traitement alcalin par une solution de KOH à $\text{pH} = 12$ pendant 8 heures.

CONCLUSION

Les techniques RX, IR et adsorption d'azote utilisées pour caractériser la zéolithe Y désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et soumise à un traitement alcalin conduisent aux résultats suivants :

- L'évolution structurale et texturale de la zéolithe désaluminée après traitement alcalin dépend de la nature de la base, du taux de désalumination et du temps de contact avec la base :
 - En présence de NaOH, à un temps de contact de 2 heures, on assiste à la réinsertion du silicium extra-réseau, d'autant plus important que le rapport Si/Al est plus élevé, ce qui se traduit par une exaltation de la cristallinité. A l'inverse, à un temps de contact plus élevé (8 heures), on assiste à une dégradation de la zéolithe d'autant plus importante que le rapport Si/AL est plus faible.
 - En présence de KOH, quel que soit le taux de désalumination et le temps de contact (zéolithe-base) on assiste à la réinsertion du silicium extra-réseau qui se traduit par l'exaltation de la cristallinité. Les zéolithes désaluminées par l'hexafluorosilicate renfermant peu de lacunes ; la réinsertion du silicium se fait par substitution de l'aluminium du réseau.

CHAPITRE IV

**EVOLUTION CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA
ZEOLITHE Y DESALUMINEE PAR TRAITEMENT
HYDROTHERMIQUE ET SOUMISE A UN
TRAITEMENT ALCALIN PAR NaOH**

CHAPITRE IV

EVOLUTION CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA ZEOLITHE Y DESALUMINEE PAR TRAITEMENT HYDROTHERMIQUE ET SOUMISE A UN TRAITEMENT ALCALIN PAR NaOH

INTRODUCTION

La désalumination de la zéolithe Y par traitement hydrothermique conduit à la formation de l'aluminium extra-réseau, des nids hydroxyls et de mésopores suite à une destruction partielle de la structure cristalline [12]. La réinsertion de l'aluminium extra-réseau dans la charpente a été reporté en premier par BRECK et SKEELS [53]. Certains auteurs ont écarté cette possibilité mais différentes techniques [77,78] ont été utilisées pour confirmer cette réinsertion [16,76]. Le traitement implique la mise en contact de la zéolithe désaluminée avec une solution très alcaline ; la dissolution des espèces aluminiques en milieu fortement basique conduit à la formation d'anions aluminate qui s'insèrent dans les nids hydroxyls de la charpente ou se substitue directement au silicium de la charpente [76]. La méthode conduit à la formation d'une zéolithe avec la même structure mais avec une distribution de l'aluminium, silicium différente ; ceci entraîne une modification de la stabilité thermique et de l'activité catalytique.

I. CARACTERISTIQUES DE LA ZEOLITHE Y DESALUMINEE PAR TRAITEMENT HYDROTHERMIQUE

Cette zéolithe nous a été fournie par le laboratoire de catalyse institut de chimie industrielle, Université Technique de IASY, Roumanie. Les principales caractéristiques de cette zéolithe sont regroupées dans le tableau IV-1

Tableau IV.1. : Caractéristiques de la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique

Zéolithe	(Si/Al) _{IR} charpente ^a	(Si/Al) _{RX} charpente ^b	(Si/Al) _{global} ^c	%Al _{ER} ^d
Y	5,46	5,72	2,58	55

$$a : (\text{Si/Al})_{\text{IRcharpente}} = 192/\text{NAI} - 1 \quad \text{où NAI} = 0,760 (1090 - \nu_1) \quad [66]$$

$$b : (\text{Si/Al})_{\text{RXcharpente}} = 192/\text{NAI} - 1 \quad \text{où NAI} = 115,2 (a - 24,191) \quad [87]$$

c : (Si/Al)_{global} : déterminé par adsorption atomique (institut d'analyse Lyon)

$$d : \% \text{Al}_{\text{ER}} : \text{pourcentage de l'aluminium extra-réseau} \quad \% \text{Al}_{\text{ER}} = 1 - \frac{(\text{Si/Al})_{\text{global}}}{(\text{Si/Al})_{\text{charpente}}}$$

Le tableau IV.1. montre que la zéolithe est modérément désaluminée et possède une quantité élevée en aluminium extra-réseau. De plus, les valeurs de Si/Al calculées par RX et infra-rouge sont très proches.

II. TRAITEMENT ALCALIN DE LA ZEOLITHE Y DESALUMINEE PAR TRAITEMENT HYDROTHERMIQUE

II.1. Mode opératoire

La zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique est mise en contact avec une solution de NaOH ou KOH à pH =12 pendant 2 heures à une température de 60°C. La solution est ensuite filtrée et séchée à l'étuve à 110 °C.

II.2. Résultats

II.2.1. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge (1200-300 cm⁻¹)

Les spectres IR ainsi que les bandes attribuées aux vibrations de la charpente de la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique et soumise à un traitement alcalin par une solution de NaOH sont reportés respectivement sur la figure IV.1. et le tableau IV.2.

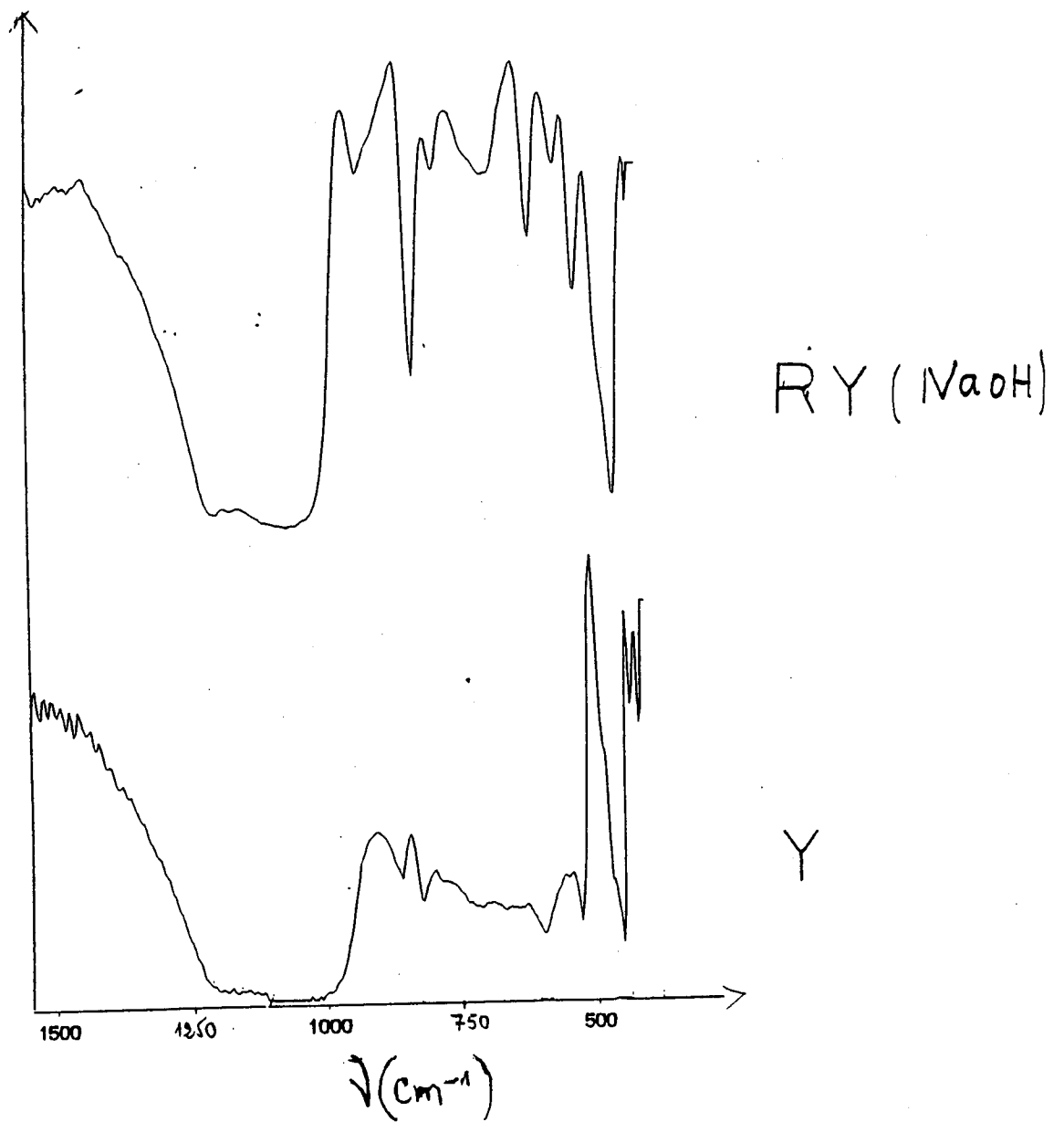


Figure IV.1.: Caractérisation par spectroscopie infra-rouge de la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique avant et après traitement alcalin par NaOH.

Tableau IV-2 : Caractérisation par spectroscopie infra-rouge de la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique avant et après traitement alcalin par NaOH

Zéolithe	Elongation asymétrique TO (cm ⁻¹)	Elongation symétrique TO (cm ⁻¹)	Anneaux à 6 côtés	(Si/Al) _{IR} ^{***}	(Si/Al) _{RX} ^{****}	(Si/Al) ^{*****} _{global}
Y	**	809	589	5,46	5,72	2,58
R*Y	**	784	573	2,50	-	-

R* : après traitement alcalin

** : la bande d'élongation asymétrique est large pour pouvoir estimer le nombre d'onde

*** : $(Si/Al)_{IR} = 192/NAI - 1$ où $NAI = 1,007 (838,8 - \nu_{sym})$ [86]

**** : $(Si/Al)_{RX} = 192/NAI - 1$ où $NAI = 115,2 (a - 24,191)$ [87]

***** : $(Si/Al)_{global}$ déterminé par absorption atomique

Le tableau IV.2. montre :

- un déplacement vers un nombre d'onde plus petit de la bande d'élongation symétrique quand on traite la zéolithe Y désaluminée par traitement alcalin par une solution de NaOH, pH = 12.

Cette bande est sensible à la teneur en aluminium, en effet, SOHN [86] a trouvé une relation linéaire entre le nombre d'aluminium de la charpente et le nombre d'onde ; la teneur en aluminium augmentent quand le nombre d'onde diminue, ceci se traduit par une diminution du rapport Si/Al ; ce rapport passe de 5,46 à 2,50. Rappelons que la zéolithe désaluminée par traitement hydrothermique est traitée en milieu alcalin par une solution de NaOH donc absence dans le milieu réactionnel d'une source d'aluminium. D'autre part, cette zéolithe renferme une teneur considérable (55%) d'espèces aluminiques extra-réseau (tableau IV.1.) toutes ces considérations impliquent que les espèces aluminiques extra-réseau s'insèrent dans la charpente. En milieu fortement basique, la dissolution des espèces aluminiques conduit à la formation d'anions aluminates qui s'insèrent dans les nids hydroxyls de la charpente ou se substituent directement au silicium de la charpente [76]. Ce résultat est en accord avec ceux de HAMDAN, BRECK, LIU et CALSAVARA [16,53,76,112]. L'énergie d'activation du processus de réinsertion des espèces aluminiques est de

l'ordre de 6Kj/mole [112] ; c'est une valeur très faible comparativement aux énergies d'activation de cristallisation des zéolithes (50-60 Kj/mole), de désalumination (20-70 Kj/mole) ceci implique que la réinsertion est un processus très aisé.

— Le rapport $(Si/Al)_{IR}$ après traitement alcalin est très proche du rapport $(Si/Al)_{Global}$ de la zéolithe de départ ce qui nous laisse penser que la majorité des espèces aluminiques s'insèrent dans la charpente. D'autre part les spectres Figure IV.1 montrent que la bande d'élongation asymétrique est large ; l'élargissement et/(ou) la diminution de l'intensité des bandes sensibles à la structure sont attribuées à une baisse de cristallinité

II.2.2. Caractérisation par adsorption d'azote.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique et celle désaluminée par traitement hydrothermique et soumise à un traitement alcalin par NaOH sont regroupées dans la figure IV.2.

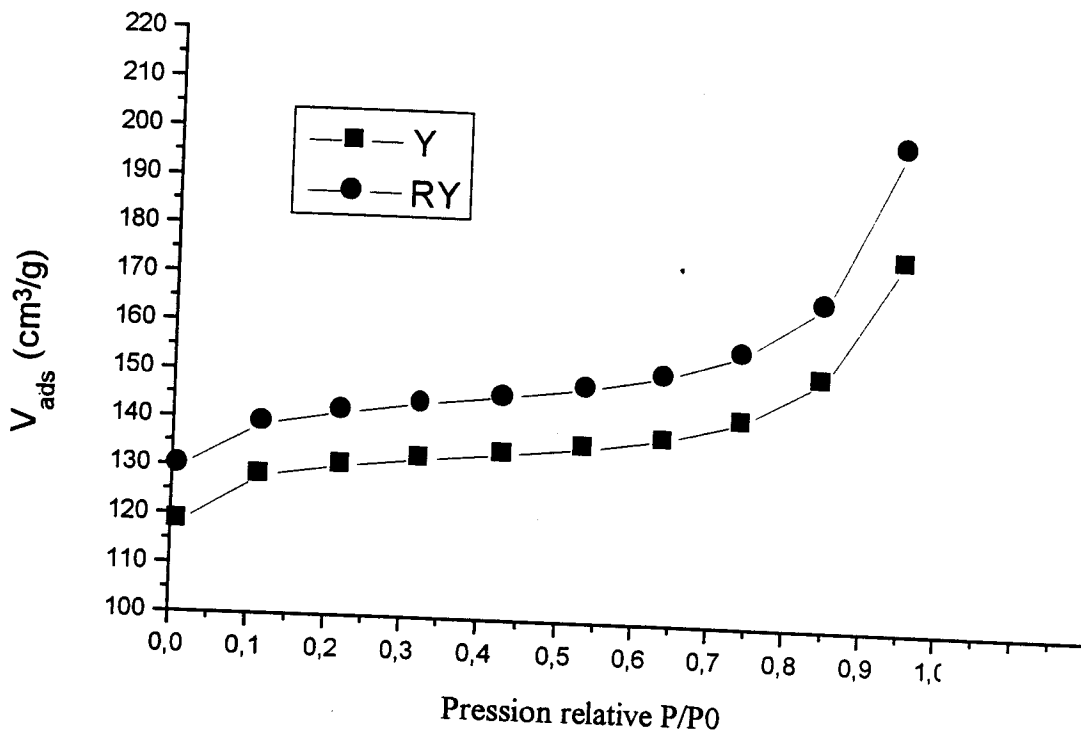


Figure IV.2. Caractérisation par adsorption d'azote : isothermes de la zéolithes Y désaluminée par traitement hydrothermique avant et après traitement alcalin par une solution de NaOH

L'examen de la figure IV.2. montre que les isothermes de la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique avant et après traitement alcalin par une solution de NaOH sont de type II dans la classification de BRUNAUER. Ceci montre qu'à côté des micropores, les mésopores sont créés lors de la désaluminisation par suite de l'élimination d'une partie des cuboctaédres [62]. Ce résultat est en accord avec les résultats publiés par d'autres auteurs [12-14] qui ont trouvé que la désaluminisation à l'aide de composés non siliciques tel que le traitement hydrothermique engendre une porosité secondaire (formation des mésopores et même de macropores). La présence de mésopores explique donc l'élargissement observé de la bande d'élongation asymétrique (figure IV.1.) qui traduit la baisse de cristallinité.

D'autre part, les courbes t (figure IV.3.) où sont portées les valeurs adsorbées à une pression relative donnée en fonction de l'épaisseur t (thickness) de la couche adsorbée montrent une déviation des droites aux faibles pressions, caractéristiques de la présence de petits micropores (ultramicropores).

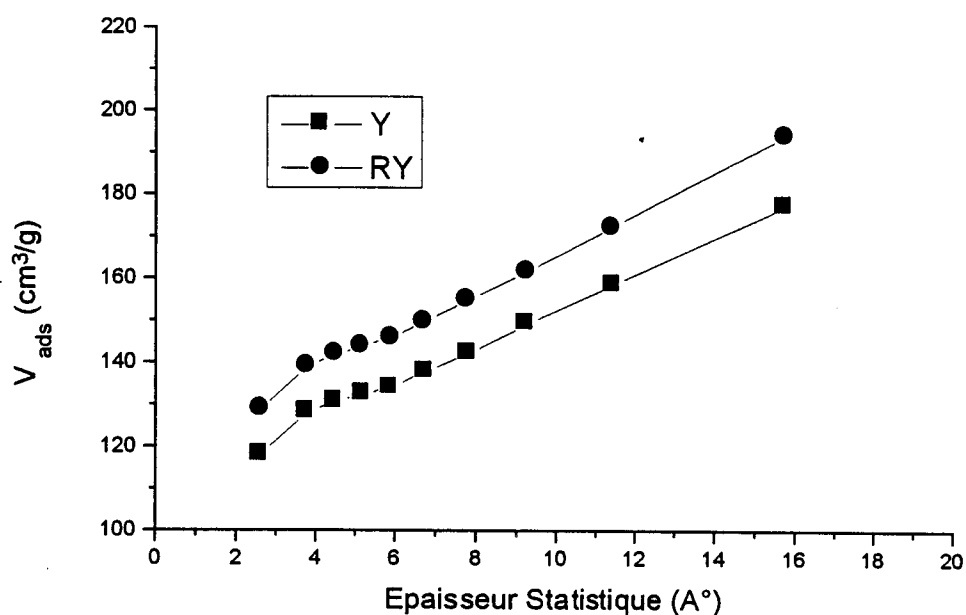


Figure IV.3. Caractérisation par adsorption d'azote : Courbes t de la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique avant et après traitement alcalin par une solution de NaOH.

Le tableau IV.3. donne les caractéristiques texturales de la zéolithe désaluminée par traitement hydrothermique avant et après traitement alcalin par une solution de NaOH.

Tableau IV.3. : Caractérisation par adsorption d'azote de la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique avant et après traitement alcalin par NaOH

Zéolithe	Surface BET (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{méso} ** (cm ³ /g)
Y	408,14	0,1778	0,2727	0,0948
R*Y	443,82	0,1902	0,3090	0,1188

R* : après traitement alcalin

** : $V_{\text{meso}} = V_{\text{total}} - V_{\text{microporeux}}$

L'examen du tableau IV.3. montre :

- Une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux après traitement alcalin par une solution de NaOH. Rappelons que la zéolithe Y désaluminée par traitement renferme une quantité considérable d'espèces aluminiques extra-réseau. Les espèces aluminiques extra-réseau se situent en surface des cristallites mais aussi dans les mésopores [12], elle entraîne donc un blocage de la porosité. La caractérisation par spectroscopie infra-rouge a montré qu'après traitement alcalin, il y a réinsertion dans la charpente des espèces aluminiques, ce qui a pour effet de libérer les pores, ce qui entraîne une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux. Les valeurs des surfaces spécifiques et du volume poreux sont inférieures aux valeurs trouvées pour des zéolithes parfaitement cristallisées 930 m²/g et 0,33 cm³/g [17] Cette diminution est due à la présence de mésopores qui indiquent que le traitement hydrothermique a entraîné une destruction partielle de la zéolithe provoquant a création de trous et également à la présence des espèces aluminiques extra-réseau qui bloquent la porosité.

CONCLUSION

Les différentes méthodes utilisées pour caractériser la zéolithe désaluminée par traitement hydrothermique avant et après traitement alcalin par une solution de NaOH conduisent aux résultats suivants :

- La désalumination de la zéolithe Y par traitement hydrothermique conduit à la formation des espèces aluminiques extra-réseau.
- Le traitement hydrothermique entraîne la formation de mésopores résultant de la destruction partielle de la zéolithe.
- Le traitement alcalin par une solution NaOH entraîne la réinsertion des espèces aluminiques extra-réseau ce qui a pour effet de libérer la porosité, ceci se traduit par une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE LA DESHYDRATATION DU CYCLOHEXANOL SUR ZEOLITHES Y DESALUMINEES

CHAPITRE V

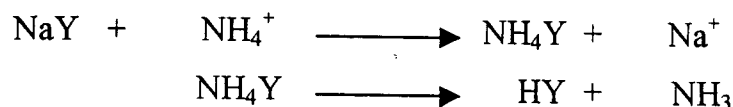
ÉTUDE DE LA DESHYDRATATION DU CYCLOHEXANOL SUR ZEOLITHES Y DESALUMINEES

I. PREPARATION DES CATALYSEURS HY.

I.1. Rappel bibliographique

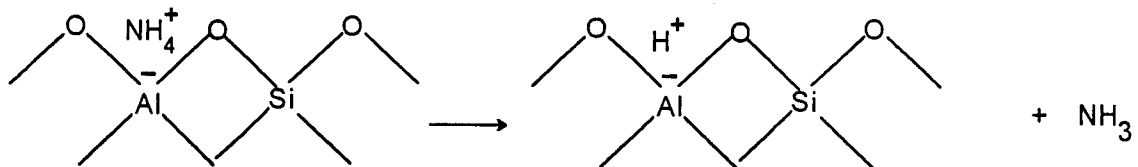
Dans la plupart des zéolithes synthétisées, le cation de compensation est un métal alcalin (Na ou K). Leur acidité est alors pratiquement nulle. Pour l'obtention de l'acidité de Bronstéd les cations alcalins peuvent être échangés partiellement ou totalement par des protons ou par des cations multivalents (Ca, Mg, La, Ce, etc...) ce qui rend les zéolithes capables de catalyser des réactions acides. Pour de nombreuses réactions, les propriétés catalytiques des zéolithes Y dépendent directement de leur acidité protonique [113-117]. La nature du cation échangé et le degré d'échange détermine l'acidité et l'activité de la zéolithe. L'influence du taux d'échange protonique sur l'acidité et les propriétés catalytiques des zéolithes Y non désaluminées a été examinée en détail [118-120]. De façon générale, plus le taux d'échange protonique est élevé, plus les sites acides sont forts et par conséquent actifs [118-121]. La forme protonique des zéolithes (HY) peut être obtenue par traitement acide ; toutefois ce traitement provoque fréquemment une désalumination, accompagnée dans le cas des zéolithes à faible rapport Si/Al de la dégradation de leur structure cristalline [122]. Pour cette raison, les zéolithes protoniques sont le plus souvent préparées par un échange par un sel d'ammonium suivi de la calcination de la zéolithe ammoniacale [23].

Par exemple, dans le cas de la zéolithe Y :



La calcination de toute zéolithe forme ammonium donne lieu aux étapes suivantes : Départ de l'eau adsorbée, desammoniation, deshydroxylation et éventuellement réaction de désalumination.

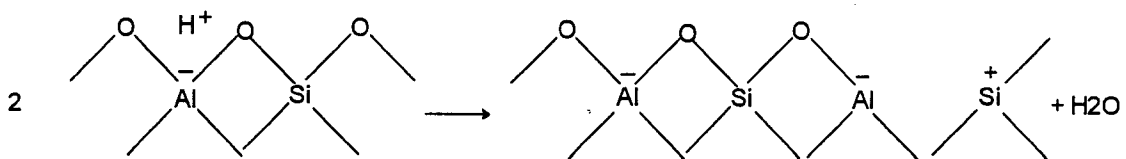
- Départ de l'eau adsorbée ; cette désorption a lieu au dessous de 300 °C [49].
- Désammoniation, cette réaction correspond au schéma suivant [123,124].:



La décomposition de NH_4Y se traduit par le départ d'une molécule d'ammoniac et par la formation d'un site acide de Bronsted sur le solide; dans le cas des faujasites, la désammoniation est complète dès 460°C [125].

- *Déshydroxylation*: la calcination à haute température des zéolithes forme protonée provoque le départ d'eau structurale. La déshydroxylation est liée à la perte de protons provenant de la décomposition de NH_4^+ [123,126]. La déshydroxylation débute au-dessus de 500°C. Pour la zéolithe NH_4Y , elle commence à 520°C [127]. La température du début de déshydroxylation dépend de la concentration des groupes hydroxyles, des cations présents et de leur localisation dans la zéolithe; l'échange partiel de NH_4^+ par Cu^{2+} fait baisser la température du début de déshydroxylation de 520°C à 515°C [127].

UYTTERHOEVEN [124] a proposé le schéma suivant pour la zéolithe NH_4Y :



Des études infra-rouge [124,128] ont montré que la déshydroxylation se traduisait par une perte de sites acides de Brønsted et par la création de sites acides de Lewis qui seraient les atomes d'aluminium tricoordinés [123,124,128]. JACOBS et BEYER [129] proposent plutôt comme sites responsables de l'acidité de Lewis les espèces extraréticulaires du type $[AlO]^+$ par contre GILSON et al. [130] ont proposé la formation d'espèces aluminiques pentacoordinées engendrées aussi bien dans les aluminosilicates cristallins que dans les amorphes, par un traitement hydrothermique.

- *Désalumination* : parallèlement aux réactions de désammoniation et de déshydroxylation, il peut se produire sous l'action de la vapeur d'eau dégagée par le tamis ou injectée volontairement [7-11] une extraction d' Al^{IV} de la charpente cristalline. Afin d'éviter une extraction supplémentaire de l'aluminium de la charpente au cours de la calcination des zéolithes NH_4Y désaluminées (désalumination par $(NH_4)_2SiF_6$ ou par traitement hydrothermique) et désaluminées réaluminées, nous avons calciné nos échantillons à $500^\circ C$ (6 heures de palier sous débit d'air sec).

I.2. Préparation des zéolithes HY désaluminées par $(NH_4)_2SiF_6$

La zéolithe NH_4Y désaluminée par $(NH_4)_2SiF_6$ à différentes taux (Cf. Chapitre II.A.1.) est calcinée à $500^\circ C$ sous débit d'air sec. Les caractéristiques des échantillons préparés sont regroupées dans le tableau V.1.

Tableau V.1. Caractéristiques des zéolithes HY désaluminées par l'hexafluorosilicate.

Catalyseur	Si/Al _(charpente)	Mode de traitement
HY	1,70	
HY6	1,86	Désaluminée par $(NH_4)_2SiF_6$
HY47	4,05	Désaluminée par $(NH_4)_2SiF_6$
HY6N**2	2,15	Désaluminée puis traitement alcalin par NaOH
HY47N**2	5,20	Désaluminée puis traitement alcalin par NaOH
HY (T.hy*)	5,46	Désaluminée par traitement hydrothermique
HY (T.hy*)N**2	2,50	Désaluminée puis traitement alcalin par NaOH

* Traitement hydrothermique

** Traitement alcalin par une solution de NaOH à pH = 12 pendant 2 heures

II. DESYDRATATION DU CYCLOHEXANOL SUR ZEOLITHES HY.

II.1. Rappel bibliographique

Ces dernières années, pour des considérations environnementales et économiques, les chercheurs se sont intéressés à la reconception des procédés commercialement importants dans lesquels l'utilisation des substances nocives et la génération de résidus toxiques peuvent être évitées. Dans cet optique, il est clair que la catalyse hétérogène peut jouer un rôle clé [131,132]. Des solides acides sont utilisés comme catalyseurs dans de très nombreux procédés de raffinage du pétrole et de la pétrochimie et devraient remplacer les solutions acides polluantes et corrosives souvent utilisées en chimie organique. Parmi les catalyseurs solides acides, les zéolithes ont suscité un intérêt particulier.

La conversion des alcools sur zéolithe β , zéolithe ZSM-5 et zéolithe Y a été étudié [132]. La zéolithe H-Béta est aussi active que la zéolithe H-ZSM-5, tandis que la zéolithe Y est moins active. Dans la conversion du méthanol [132] la zéolithe β conduit principalement aux hydrocarbures C_2-C_4 avec comme produit majoritaire l'isobutane et à une faible fraction en hydrocarbures C_5^+ . A l'inverse, la zéolithe H-ZSM-5 conduit à une fraction plus faible en isobutane et à une fraction considérablement plus importante d'hydrocarbures C_5^+ . La zéolithe β et la zéolithe H-ZSM-5 avec un rapport Si/Al similaire exhibent une activité initiale comparable pour la conversion du méthanol mais la zéolithe β se désactive plus rapidement à cause du dépôt plus important du coke [133]. La zéolithe β est considérablement plus active que la zéolithe Y et a une durée de vie plus longue. Ces différences dans l'activité et la sélectivité sont reliées à la structure microporeuse et au rapport Si/Al donc au nombre de sites acides de Bronstéd [133]. Dans la conversion de l'éthanol, propanol et le 2-propanol [133], la zéolithe β conduit exclusivement aux alcènes correspondant.

La perte d'activité dans la déshydratation des alcools a également été attribuée à l'empoisonnement par l'eau, produit de la réaction [134], et le réactif l'alcool [135]. BALLANTINE [136] étudiant la déshydratation des alcools en phase liquide sur la

montmorillonite a conclu que les alcools primaires subissent préférentiellement une déshydratation intermoléculaire en donnant l'éther avec un rendement élevé ; par contre les alcools secondaires conduisent préférentiellement aux alcènes via une déshydratation intramoléculaire. Sur les catalyseurs solides, la formation des éthers est favorisée à basse température, par contre, celle des alcènes est favorisée à haute température [137,138]. Un résultat analogue a été trouvé avec les acides inorganiques liquides [139]. Dans la déshydratation du n-butanol sur zéolithe H-ZSM-5 et sur un aluminosilicate amorphe [140], il a été trouvé que les concentrations élevées en alcool favorisent la formation de l'éther par contre les faibles concentration favorisent celle du butène. La sélectivité en butène change avec la température et l'effet est plus marqué sur la zéolithe H-ZSM-5. En effet, la sélectivité en butène sur la zéolithe H-ZSM-5 passe de 6% à 105°C à 60% à 180°C par contre sur l'aluminosilicate amorphe elle passe de 57% à 80%. Il a également été trouvé que le degré de désactivation augmente avec la taille des cristallites et avec la teneur en sodium résiduel [140].

La déshydratation de l'hexanol-1, hexanol-2 et cyclohexanol a été étudiée [141] sur zéolithe NaY, HY et NiNaY. Il a été trouvé que l'activité est directement proportionnelle à la densité des sites acides et qu'il y a une très faible dépendance avec la force acide ce qui montre que les sites acides forts ne sont pas impliqués dans cette réaction, ce qui est en accord avec les résultats trouvés par JACOBS [142]. Sur ces catalyseurs, la réaction est accompagnée d'une désactivation appréciable due à la formation du coke qui dépend aussi de la densité des sites acides.

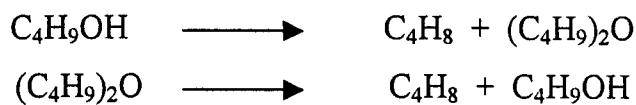
La déshydratation de l'hexanol-1 sur la zéolithe NaY [141] conduit à une faible conversion donnant essentiellement de l'hexanal ; le dihexyl ether a également été observé. JACOBS [143,144] a également observé la déshydrogénation de l'isopropanol sur les zéolithes X et Y échangées par des métaux alcalins. La déshydratation de l'hexanol-1 sur les zéolithes HY et NiNaY [141] conduit à la formation de l'hexene-1, hexene-2, hexene-3, dihexylether, l'hexanal et l'hexane. L'hexene-2 est le produit majoritaire (40%).

Les zéolithes HY et NiNaY exhibent une activité supérieure à celle de la zéolithe NaY mais subissent une désactivation appréciable [141]. La déshydratation du

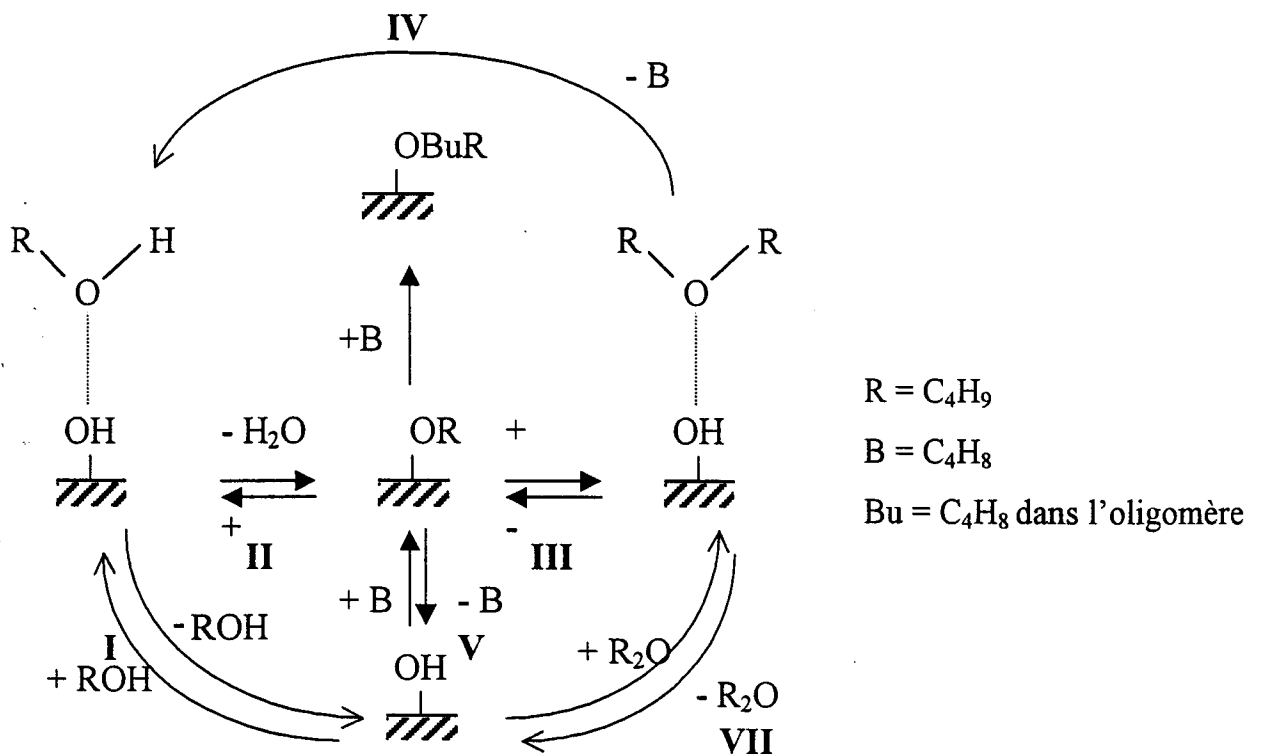
cyclohexanol sur la zéolithe NiNaY [141] conduit au cyclohexène comme produit majoritaire (>90%). CRUZ [145] a reporté que dans les conditions similaires, le cyclohexanol conduit au cyclohexène comme produit majoritaire sur un catalyseur au zirconium.

La formation de l'alcène implique une protonation de l'alcool par les sites acides de Bronstéd, une dissociation en ion carbonium et une rapide expulsion de l'ion hydronium pour former l'alcène [141]. La formation de l'éther implique une réaction de condensation entre une molécule d'alcool protonée et une seconde molécule d'alcool [141].

KNOSINGER [146,147] a développé le schéma consécutif parallèle pour la déshydratation des alcools en oléfines et éthers. Dans la déshydratation du n-butanol sur zéolithe ZSM-5 [140] :



La transformation alcool \leftrightarrow éther peut être représentée par le schéma réactionnel suivant [140] :



Le but de notre travail n'est pas d'effectuer une étude cinétique complète de la déshydratation du cyclohexanol sur nos catalyseurs zéolithiques mais d'utiliser cette réaction comme test afin de comparer entre eux nos échantillons selon :

- le taux de désalumination de la zéolithe (la désalumination diminue la densité des sites acidés et augmente la force acide).
- Le mode de désalumination (présence d'espèces siliciques extra-réseau ou aluminiques extra-réseau).
- Le traitement alcalin par une solution de NaOH (le traitement alcalin entraîne la réinsertion des espèces extra-réseau).

II.2. Test catalytique

On introduit 100 mg de zéolithe en présence de 25 ml de cyclohexanol. Le mélange est homogénéisé sous agitation à $T=70$ °C. Les produits sont analysés après 3 heures de réaction par chromatographie en phases gazeuse (voir annexe).

II.3. Résultats

II.3.1. Influence du rapport Si/Al

Tableau V.2. Déshydratation du cyclohexanol. Influence du taux de désalumination sur la conversion du cyclohexene.

Catalyseur	Taux de désalumination	Si/Al	α^*
HY	-	1,70	8,6
HY6	6	1,86	100
HY47	47	4,05	68

* Pourcentage du cyclohexene obtenu par rapport à celui par le catalyseur HY6

Le tableau V.2. montre que la conversion en cyclohexene varie avec le taux de désalumination de la zéolithe. Elle augmente à faible taux (6%) puis diminue à taux de désalumination plus élevé (47%). Les travaux de BARTHOMEUF [148] ont montré que les sites faiblement acides sont éliminés au dessous de 33% de désalumination, au delà, ce sont les sites fortement acides qui sont détruits. Une première explication que nous pouvons donner à cette variation de la conversion en cyclohexene est que la réaction de déshydratation du cyclohexanol en cyclohexene est liée à la force acide

plutôt qu'à la densité des sites acides (la zéolithe HY ayant le plus grand nombre de sites acides) contrairement à ce qui a été trouvé par PARK [141]. Une deuxième explication est que l'analyse des produits étant effectuée après 3 heures de réaction, la faible conversion en cyclohexene observée sur la zéolithe HY peut être la conséquence de l'intervention des réactions secondaires conduisant au coke. La formation du coke nécessite de très nombreuses étapes souvent bimoléculaires et par conséquent, la participation de très nombreux sites acides. La zéolithe HY ayant la plus grande densité de sites acides, ceci pourrait expliquer sa faible conversion en cyclohexene. Pour pouvoir affirmer si la conversion en cyclohexene est liée à la densité des sites acides ou à la force acide, il est impératif de travailler en cinétique initiale.

Bien que nous ne pouvons pas affirmer si la réaction de déshydratation du cyclohexanol est liée à la densité ou à la force acide, ce résultat nous permet de constater la variation de l'acidité de nos supports avec le taux de désalumination.

II.3.2. Influence du mode de désalumination.

Selon le mode de désalumination de la zéolithe Y, on abouti à des zéolithes ayant des caractéristiques différentes. Nous avons comparé la conversion en cyclohexene sur deux zéolithes de rapport Si/Al de la charpente voisin mais dont l'une est désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et l'autre par traitement hydrothermique.

Les principaux résultats sont regroupés tableau V.3.

Tableau V.3. Déshydratation du cyclohexanol sur zéolithe Y désaluminée soit par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ soit par traitement hydrothermique.

Zéolithe	Mode de désalumination	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{Charpente}}$	Espèces extra-réseau	R
HY1	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	4,05	Silicium extra-réseau	70
HY2	Traitement hydrothermique	5,46	Aluminium extra-réseau	100

R : Pourcentage du cyclohexene obtenu par rapport à celui obtenu par le catalyseur HY2

Bien que les rapports Si/Al des deux zéolithes soient voisins, les rendements en cyclohexene sont différents. En catalyse acide, si le rapport Si/Al de la zéolithe est le

principal paramètre, d'autres caractéristiques peuvent intervenir telles la porosité secondaire et les espèces extra-réseau.

Il est connu [12-14] que la désalumination à l'aide de composés non siliciques tel que le traitement hydrothermique engendre une porosité secondaire (formation de mésopores et parfois même de macropores). A l'inverse, la désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ n'engendre pas de porosité secondaire [5]. La présence de ces pores secondaires peut influencer la diffusion du réactif et des produits de réaction, d'où un changement éventuel de propriétés catalytiques. Ceci est une des explications que l'on peut avancer pour expliquer le comportement de deux zéolithes.

Une deuxième explication de la conversion en cyclohexène plus élevée observée avec la zéolithe désaluminée par traitement hydrothermique est la présence des espèces aluminiques extra-réseau. Les résultats publiés sur l'influence des espèces aluminiques extra-réseau sur l'acidité et les propriétés catalytiques sont controversés. Certains auteurs montrent que les zéolithes désaluminées par traitement hydrothermique possèdent certaines espèces aluminiques extra-réseau très acides [149]. Selon d'autres auteurs [150], des sites superacides seraient créés par interaction des sites de Lewis des espèces aluminiques extra-réseau et des sites de Bronstéd de la zéolithe ; une augmentation importante d'activité découlerait de cette interaction.

II.3.3. Influence du traitement alcalin.

II.3.3.1. Zéolithe désaluminée par l'hexafluorosilicate.

Les principaux résultats sont portés sur le tableau V.4.

Tableau V.4. Déshydratation du cyclohexanol. Influence du traitement alcalin de la zéolithe Y désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ sur la conversion en cyclohexène.

Catalyseur	$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{Charpente}}$	R**
HY6	1,86	82
HY6N*2	2,15	100
HY47	4,05	76
HY47N2	5,20	100

* : Traitement alcalin par une solution de NaOH à pH 12 pendant 2 heures de la zéolithe Y désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

** : Le rendement en cyclohexène est calculé par rapport à celui de la zéolithe traitée par une solution de NaOH.

Le tableau V.4. montre que la conversion en cyclohexene est plus importante après traitement alcalin et ceci, quelque soit le taux de désalumination. Rappelons que le traitement alcalin par une solution de NaOH entraîne la réinsertion du silicium extra-réseau (Cf. Chapitre III, II.1.1).

La réinsertion du silicium extra-réseau libère la porosité, ce qui pourrait expliquer l'exaltation de l'activité catalytique. Un comportement analogue a été observé avec les espèces aluminiques extra-réseau dont l'extraction exaltait l'activité craquante des molécules organiques [151].

II.3.3.2. Zéolithe désaluminée par traitement hydrothermique.

Les principaux résultats sont portés sur le tableau V.5.

Tableau V.5. Déshydratation du cyclohexanol. Influence du traitement alcalin de la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique sur la conversion en cyclohexene.

Catalyseur	(Si/Al) _{Charpente}	R ^{***}
HY(Th) [*]	5,46	54
HY(Th)N ^{**} 2	2,50	100

*Th : traitement hydrothermique

** : Traitement alcalin par une solution de NaOH à pH 12 pendant 2 heures de la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique.

*** : Le rendement en cyclohexene est calculé par rapport à la zéolithe traitée par une solution de NaOH.

Le tableau V.5. montre que le traitement alcalin entraîne une exaltation importante de l'activité catalytique. Rappelons que cette zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique renferme une quantité importante d'espèces aluminiques extra-réseau (55%). Le traitement alcalin de cette zéolithe par une solution de NaOH entraîne la réinsertion des espèces aluminiques extra-réseau (Cf. Chapitre IV, II.2.1.). Les espèces aluminiques extra-réseau se situent en surface des cristallites mais aussi dans les mésopores [12] ; leur réinsertion augmente le volume des mésopores favorisant ainsi la diffusion des molécules vers les sites acides, ce qui entraîne l'accroissement de l'activité catalytique.

CONCLUSION.

La déshydratation du cyclohexanol sur nos catalyseurs zéolithiques a montré que la conversion en cyclohexène dépend :

- du rapport Si/Al de la zéolithe ; en dépit de ne pouvoir affirmer si la réaction de déshydratation du cyclohexanol est liée à la densité ou à la force acide, cette réaction modèle nous a permis de constater la variation de l'acidité de nos catalyseurs avec le taux de désalumination.
- de l'influence du mode de désalumination ;
 - A l'inverse de la désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, la désalumination par traitement hydrothermique entraîne une mésoporosité qui peut influencer la diffusion des réactifs et des produits de la réaction d'où un changement des propriétés catalytiques. Cette mésoporosité peut expliquer l'exaltation de l'activité de la zéolithe désaluminée par traitement hydrothermique.
 - La zéolithe désaluminée par traitement hydrothermique renferme des espèces aluminiques extra-réseau, par contre, celle désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ renferme du silicium extra-réseau. Les espèces aluminiques extra-réseau peuvent être très acides ou peuvent engendrer une superacidité par interaction avec les sites de Bronstéd de la zéolithe d'où l'accroissement d'activité observé par la zéolithe désaluminée par traitement hydrothermique.
- du traitement alcalin par une solution de NaOH ; le traitement alcalin entraîne la réinsertion des espèces siliciques extra-réseau dans le cas des zéolithes désaluminées par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et des espèces aluminiques dans le cas des zéolithes désaluminées par traitement hydrothermique. La réinsertion des espèces extra-réseau libère la porosité favorisant la diffusion des molécules vers les sites acides d'où un accroissement de l'activité catalytique après traitement alcalin.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le but de notre travail étant d'étudier dans la première partie, à l'aide des techniques RX,IR, RMN du solide ^{29}Si et ^{27}Al et adsorption d'azote, l'évolution structurale et texturale de la zéolithe Y désaluminée après traitement alcalin ; l'étude a été effectuée sur deux zéolithes Y désaluminées par deux modes différents : désalumination par un composé silicique $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et désalumination par un composé non silicique, le traitement hydrothermique.

Le traitement alcalin de la zéolithe Y désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ a été effectué selon deux protocoles :

- En présence d'une source d'aluminium (NaAlO_2)
- En présence de NaOH ou KOH (absence de source d'aluminium)

La zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique renfermant des espèces aluminiques extra-réseau, le traitement alcalin a été effectué en présence de NaOH . Les conclusions que l'on peut tirer de cette première partie sont :

- La désalumination de la zéolithe Y par l'hexafluorosilicate entraîne la formation du silicium extra-réseau, par contre, celle par traitement hydrothermique entraîne la formation de l'aluminium extra-réseau ainsi que la formation de mésopores.
- L'évolution de la zéolithe Y désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ après traitement alcalin en présence d'une source d'aluminium NaAlO_2 dépend :
 - de la concentration de l'aluminate ; le rapport Si/Al de la zéolithe augmente avec la concentration, ce qui implique la réinsertion du silicium extra-réseau en dépit de la présence d'une source d'aluminium. La réinsertion du silicium s'accompagne d'une exaltation de la cristallinité pour des concentrations inférieures à 1 M ; pour une

concentration égale à 1 M, la zéolithe ne peut résister à l'alcalinité trop élevée de la zéolithe, ce qui se traduit par une dégradation

- de l'influence du temps de contact ; pour une zéolithe moyennement désaluminée, la réinsertion du silicium augmente avec le temps de contact ; à l'inverse, pour une zéolithe très désaluminée, on assiste à l'extraction du silicium et/ou réalumination qui augmente avec le temps de contact
 - de la réinsertion du silicium libère la porosité, ce qui se traduit par une exaltation de la surface spécifique
- L'évolution de la zéolithe Y désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ après traitement alcalin en présence de NaOH ou KOH (absence d'une source d'aluminium) dépend de la nature de la base, du taux de désalumination et du temps de contact avec la base :
- En présence de NaOH, à un temps de contact de 2 heures, on assiste à la réinsertion du silicium extra-réseau d'autant plus importante que le rapport Si/Al est plus élevé, ce qui se traduit par un accroissement de la cristallinité. A l'inverse, à un temps de contact plus élevé de 8 heures, on assiste à une dégradation de la zéolithe d'autant plus importante que le rapport Si/Al est plus faible.
 - En présence de KOH, quel que soit le taux de désalumination et le temps de contact (zéolite-base), on assiste à la réinsertion du silicium qui se traduit par l'exaltation de la cristallinité.
- Le traitement alcalin, par une solution de NaOH, de la zéolithe désaluminée par traitement hydrothermique, entraîne la réinsertion des espèces aluminiques extra-réseau ce qui a pour effet de libérer la porosité ; ceci se traduit par une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux.

La deuxième partie de ce travail étant d'utiliser une réaction modèle, la déshydratation du cyclohexanol pour comparer les différents catalyseurs préparés selon le taux de désalumination, le mode de désalumination et le traitement alcalin par une solution de NaOH. La déshydratation du cyclohexanol en cyclohexène dépend :

- Du rapport Si/Al de la zéolithe ; nous n'avons pas pu établir si la déshydratation du cyclohexanol est reliée à la densité ou à la force acide ; cette réaction modèle nous a cependant permis de constater la variation de l'acidité de nos catalyseurs avec le taux de désalumination.
- De l'influence du mode de désalumination :
 - A l'inverse de la désalumination par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, la désalumination par traitement hydrothermique engendre une mésoporosité qui peut faciliter la diffusion du réactif et du produit, ce qui s'est traduit par une activité plus élevée de la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique
 - La présence d'espèces aluminiques extra-réseau dans la zéolithe Y désaluminée par traitement hydrothermique peut expliquer son activité plus élevée ; ces espèces peuvent être très acides ou peuvent engendrer une superacidité par interaction avec les sites de Bronstéd de la zéolithe.
- Du traitement alcalin par une solution de NaOH ; ce traitement entraîne la réinsertion des espèces siliciques dans la zéolithe Y désaluminée par $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et les espèces aluminiques dans les zéolithes Y désaluminées par traitement hydrothermique ; ceci a pour effet de libérer la porosité favorisant la diffusion des molécules vers les sites acides d'où un accroissement de l'activité catalytique après traitement alcalin.

Il serait intéressant dans la suite de cette étude de combiner les deux modes de désalumination l'un entraînant la formation du silicium extra-réseau, l'autre la formation de l'aluminium extra-réseau, la combinaison des deux modes de désalumination peut donc entraîner la formation d'une nouvelle phase aluminosilicate. La présence de cette phase avec la phase zéolithique peut entraîner un effet de synergie en catalyse acide.

ANNEXE :
TECHNIQUES EXPERIMENTALES



ANNEXE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. DIFFRACTION DES RAYONS X

Les échantillons de zéolithe ont tous été analysés à l'aide d'un diffractogramme X de type Phillips assisté par un microprocesseur PW 3710 équipé d'une anticathode du type $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) sous atmosphère ambiante.

La zéolithe faujasite cristallise dans le système cubique du groupe spatial Fd3m.

La diffraction des rayons X nous permet donc de calculer le paramètre de maille a_0 et d'en déduire la cristallinité des zéolithes traitées par rapport à la zéolithe Y de départ.

2. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

Le spectrophotomètre utilisé pour la caractérisation des bandes de vibration de valence symétrique, asymétrique et de déformation T-O (T = Si ou Al) est du type AIT MATTSON GENESIS série FTIR (Transformée de fourier).

0,5 mg de zéolithe est diluée dans 100 mg de KBr anhydre, une petite quantité du mélange est pastillée sous une pression de 6 tonnes pendant 2 minutes, la pastille transparente ainsi obtenue est immédiatement analysée afin d'enregistrer le spectre de la zéolithe correspondante.

3. RMN DU SOLIDE

Les spectres RMN du ^{29}Si et de ^{27}Al à haute résolution avec rotation à l'angle magique ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre ASX500 BRUCKER.

Les conditions d'acquisition sont :

^{29}Si MAS 5 KHz.

Fréquence : 99,35 MHz

Temps de cycle : 5 s

Nombre d'acquisitions : 1000

Durée du pulse : 4,8 μs

Durée du pulse : 4,8 μ s

$^{27}\text{Al MAS } 13 \text{ KHz}$.

Fréquence : 130,31 MHz

Temps de cycle : 1 s

Nombre d'acquisitions : 600

Durée du pulse : 1 μ s

4. ADSORPTION D'AZOTE

Les isothermes d'adsorption d'azote des zéolithes ont été déterminées à l'aide d'un appareil de type GEMINI 2375 V4.00 assisté par ordinateur.

La quantité d'échantillon à analyser n'excède pas 150 mg.

Les zéolithes sont prétraitées par préchauffage à 90°C pendant une heure puis à 350 °C sous vide poussé pendant plus de 4 heures, la perte en masse due au prétraitement est considérée comme correspondant à la teneur en eau de la zéolithe hydratée.

La vitesse d'évacuation est de 800 mmhg/mn et le temps d'évacuation est de 1 mn.

Pression de saturation : 740 mmHg

Temps d'équilibre 5 secondes.

L'exploitation de l'isotherme se fait à l'aide d'un logiciel qui contrôle l'évolution de l'adsorption d'azote et qui nous permet de calculer le volume poreux total ainsi que la surface spécifique, les volumes mésoporeux micro et ultramicroporeux sont déterminés à l'aide de l'équation de Dubinin-Radushkevich qui suppose que dans les pores de petite taille, le mécanisme d'adsorption correspond à un remplissage des pores semblables à la condensation capillaire plutôt qu'à un recouvrement couche par couche d'un film sur les parois des pores.

5. CARACTERISATION PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

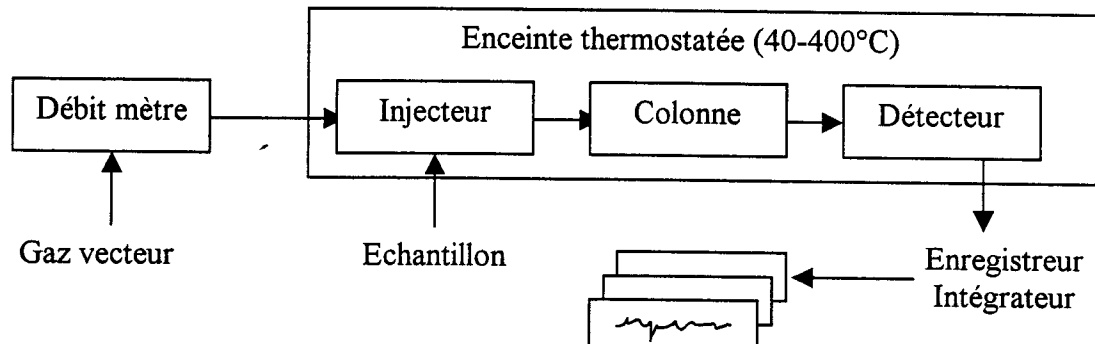
Les produits de la réaction de déshydratation du cyclohexanol ont été analysés en CPG à l'aide d'un chromatographe de type PERICHROM piloté par ordinateur .

Les débits des gaz sont : - gaz vecteur : $\text{N}_2 = 25 \text{ ml/mn}$

- hydrogène = 20 ml/mn

- air = 200 ml/mn

La longueur de la colonne étant de 2 m de section S.E.30 10% CHRWHP 80 mesh.
 La température du four étant réglée à 190°C (température d'ébullition du cyclohexanol : 161 °C). la solution est injectée et on suit l'évolution de l'analyse à l'aide d'un micro-ordinateur



L'analyse proprement dite commence à l'instant où l'on introduit une très petite quantité du mélange homogène à séparer dans l'injecteur, dont la double fonction est de porter l'échantillon à l'état de vapeur et de l'amener dans le flux gazeux en tête de la colonne. Celle-ci est un tube de faible section, enroulé sur lui-même, de 2 m de long et renfermant la phase stationnaire. La colonne est installée dans une enceinte à température réglable. La phase gazeuse en sortie de la colonne traverse le détecteur.

BIBLIOGRAPHIE



BIBLIOGRAPHIE

- [1] : C.D. CHANG, S.D. HELLRING, J.N. MIALE, K.D. SCHMITT, P.W. BRIGANDI and E.L. WU
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 81, 2215 (1985).
- [2] : C.V.MCDANIEL and P.K.MAHER
"Zeolites chemistry and Catalysis", (Ed. J.A.RABO) A.C.S Monograph 171, Am. Chem. Soc., Washington, D.C, p. 285 (1976).
- [3] : R.M. LAGO, W.O. HAAG, R.J. MIKOWSKI, D.H. OLSON, S.D. HELLRING, K.D. SCHMITT and G.T. KERR
"New developments in zeolite science and technology" Proceeding 7th international zeolite conference, Y. MURAKAMI, A. LIJIMA, J.W. WARD, Eds., Elsevier Amsterdam; p 677 (1986).
- [4] : G.W.SKEELS and D.W.BRECK
Proceed 6th Intern. Zeolite Conf (ed. D.OLSON, A.BISIO), Butterworths, Guild Forg p. 87 (1984).
- [5] : D AKPORIAYE , A.P. CHAPPLE, D.M. CLARK, J. DWYER, I.S. ELLIOTT and D.J. RAWLANCE; "New developments in zeolites science and technology proceeding 7th Intern. Conf. Tokyo; p. 351 (1987).
- [6] : D.P. SIANTAR, W.S. MILLMUAN and J.J. FRIPIAT
Zeolites 24, 556 (1995).
- [7] : R.M.BARRER and J.KLINOWSKY
J.C.S.Farad.Trans.I, 71, 690 (1975).
- [8] : B.H.HA, J.GUIDOT and D.BARTHOMEUF
J.C.S.Farad.Trans.I, 75, 1245 (1979).
- [9] : B.H.HA and D.BARTHOMEUF
J.C.S.Farad.Trans.I, 75, 2367 (1979).
- [10] : G.H.KUHL
Molecular Sieves II-A.C.S.Symposium series 40. Washington DC.; p. 96 (1977).
- [11] : T.J. WEEK, H.F. HILLEY and A.P. BOLTON
J.C.S. Farad. Trans., 71, 2051 (1975).

- [12] : J.SHERZER
"Catalytic Materials, relationship between structure and reactivity" E.G. DEROUANE
et al. Eds., ACS Symposium series 248 Washington. D.C.; (1984)
- [13] : A. ZUKAL, V. PATZELOVA and U. LOHSE
Zeolites 6, 133 (1983).
- [14] : J. LYNCH, F. RAATZ and P. DUFRESNE
Zeolites 7, 333 (1987).
- [15] : D.FREUDE, T.FROHCICH, M.HUNGER, H.PFEIFER and C.SCHELER
Chem. Phys. Lett., 98, 263 (1983).
- [16] : H.HAMDAN, B.SULLYKOWSKI and J. KLINOWSI
J. Phys. Chem. 93, 350 (1989).
- [17] : D. W. BRECK;
"Zeolite Molecular Sieves", J. Wiley (1974).
- [18] : W.M. MEIR and D.H. OLSON
"Atlas of Zeolites structure type, structure commission of the international zeolite
association," Polycrystal Book Service, Pittsburg (1978).
- [19] : J.V. SMITH
"Zeolite chemistry and catalysis"; (R.A. RABO Eds.) ACS Monograph 171;
American Chemical Society, Washington D.C. (1976).
- [20] : R.M. BARRER
"Zeolites, Science and Technology", NATO ASC Series, (F.R. RIBEIRO et al. Eds)
Martinus Nijhoff Publishers, The Hague p. 35 (1984).
- [21] : G.T. KOKOTAILO
"Zeolites, Science and Technology", NATO ASC Series, (F.R. RIBEIRO et al. Eds) p.
83 (1984).
- [22] : W. LOWENSTEIN
Amer. Mineral, 39, 92 (1954)
- [23] : H.W. HAYNES
Catal. Rev. Sci. Eng. 17(2), 273 (1978).
- [24] : V.J. FRILETTE, W.O. HAGG and R.M. LAGO
J. Catal., 67, 218 (1981).
- [25] : D.H.OLSON, G.T.KOKOTAILO and J.F. CHANNEL
J. Colloid Interface Sci. 28, 305 (1968).

- [26] : G.T. KOKOTAILO and W.M. MEIER
"Properties and Application of Zeolites", (R.P. Tounesend Ed.) Soc. Chem. Ind., London, p. 133 (1981).
- [27] : J. TURKEVICK
Catal. Rev., 1, 1 (1967).
- [28] : P. GALLEZOT
- [29] : J.RABO
Zeolite Chemistry and Catalysis, A.C.S.Monograph, p. 326 (1976).
- [30] : C. MARCILLY
"Les zéolithes, Publication IFP", Janvier (1983), Ref 30856.
- [31] : R.M. BARRER
J. Chem. Soc. 2158 (1948).
- [32] : R.M. BARRER
"Conf. Molecular Sieves" Soc. Chem. Ind., London. 39 (1967).
- [33] : R.M. MILTON
"Molecular Sieves" Soc. Chem. Ind., London. 199 (1968).
- [34] : R.M. BARRER and P.J. DENNY
J. Chem. Soc. 971 (1961).
- [35] : G.T.KERR and G.T. KOTOLAILO
J. Amer. Chem. Soc.; 83, 4675 (1961).
- [36] : R.M. BARRER
Zeolite 1, 130 (1981).
- [37] : B.M. LOK, T.R. CANNAN and C.A. MESSINA
Zeolites 3, 282 (1983).
- [38] : A.P. BOLTON
"Experimental Method in Catalysis research", Vol. II Academic Press, NewYork, p.1 (1976).
- [39] : L.D. ROLLMAN
"Zeolites, Science and Technology", NATO ASC Series, (F.R. RIBEIRO et al. Eds) Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, p. 109 (1984).

- [40] : D. BARTHOMEUF
"Catalysis by Zeolites" (Imelik et al. Eds), Elsevier sc. Publishing co, Amsterdam, p.55 (1980).
- [41] : P.B.VENUTO, L.A.HAMILTON, P.SLANDIS and J.JWISL
J. Catal, **5**, 484 (1966).
- [42] : J.W. WARD
J. Phy. Chem., **69**, 4211 (1968).
- [43] : J.W. WARD
J. Catal., **13**, 321 (1969).
- [44] : J.W. WARD
"Zeolite chemistry and catalysis" (J.A. RABO Ed.), A.C.S.Monograph, 171 American Chemical Society DC, p. 118 (1976).
- [45] : P.K.MAHER, F.T. HUNTER and J. SCHERZER
"In molecular sieves zeolites" 1, Adv Chem. Ser. 101, p. 265 (1971).
- [46] : P. GALLEZOT, R. BEAUMONT, and D BARTHOMEUF
J. Phys. Chem.; **78**, 1550 (1974).
- [47] : R.M. BARRER
"Hydrothermal Chemistry of Zeolites", Academic Press, Chapter 6, (1982).
- [48] : G.T.KERR
J. Phys. Chem., **71**, 4155 (1967).
- [49] : G.T.KERR
J. Catal., **15**, 200 (1969).
- [50] : J.B.PERI
Proc. Inter. Cong. Catal., 5th paper 18, 329 (1972).
- [51] : G.T.KERR
"Molecular sieves" adv. Chem.. ser., 121, Washington DC, p. 219 (1973).
- [52] : D.W.BRECK and G.W.SKEELS
Proc.6th Int. Zeo. Conf. 645 (1976).
- [53] : D.W.BRECK and G.W.SKEELS
Proc.5th Int. Zeo. Conf. 335 (1980).

- [54] : G.H. KUHL
Proc. Third Int. Conf. Mol. Sieves, J.B. Uytterhoeven Ed. Leuven Univers. Press,
p.227 (1973).
- [55] : P.A. JACOBS and J. UYTTERHOEVEN
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 69, 373 (1973).
- [56] : J. KLINOWSKI, J.M. THOMAS, G.C. GOBBI and C.A. FYFE
Nature, London 296, 533 (1982).
- [57] : R.D. SHANNON, K.H. GARDNER, R.H. STALEY, G. BERGERET, P.
GALLEZOT and A.AUROUX
J. Phys. Chem. 89, 4778 (1985).
- [58] : D. FREUDE
Zeolite, 3, 171 (1983).
- [59] : Y. KAMIYAMA
Sekiyu gakkai shi, 41(6), 388 (1998).
- [60] : E.V. SOBRINHO, D. CARDOSO, E.F. SAGUIAR, J.G. SILVA
Applied Catal. A. General. 127(1-2), 157 (1995).
- [61] : J. SCHERZER
J. Catal., 54, 285 (1978).
- [62] : V.LOHSE, H. STACH, H. THAMM, W. SCHRIMMER, A.A. ISIRKJIAN, W.I.
REGENT and M.M. DUBIN
Z.Anorg.Allg.Chem., 460, 179 (1980).
- [63] : I. SASAKI, I. SUZUKI, Y. TAKAMURA, A. SAJI and H. SAKA
J. Catal., 178(1), 94 (1998).
- [64] : R.K. ILLER
"The Chemistry of Silica", Willy, New York, p. 239 (1979).
- [65] : G. GARRALON, V. FORNES and A. CORMA
Zeolite, 8, 268 (1988).
- [66] : GAO ZI and TANG YI
Zeolite, 8, 232 (1988).
- [67] : J.M. NESS
Zeolite, 9, 250 (1989).

- [68] : J.M. CRUZ
Applied Catal., 50, 287 (1989).
- [69] : Q. L. WANG, M. TORREABLA, G. GIANNETTO, M. GUISET, G.
PERROT,
M. LACHOREAU, and J. CAISSO

- [82] : P. WU, T. KOMATSU and T. YASHIMA
J. Phys. Chem. **99**, 10923 (1995).
- [83] : a) ASTM D3906-80
b) ASTM D3942-80
- [84] : G.T. KERR
Zeolite, **9**, 350 (1989)
- [85] : H. FICHTNER SCHMITLER
"Cyst. Research and Technology", **19**, K₁-K₂ (1984)
- [86] : J.R. SOHN, S.J. DECANIO and J.H. LUNSFORD and D.J. O'DONELL
Zeolites, **6**, 225 (1986).
- [87] : D.W. BRECK and E.M. FLANIGEN
"Molecular sieves, Society of Chemical Industry" London, p. 47 (1968).
- [88] : P.O. FRITZ, J.H. LUNSFORD and CHIA MIN FU
Zeolite, **8**, 205 (1988).
- [89] : Q. L. WANG
Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers 1989.
- [90] : S.P. ZHDANOV, A.V. KISELEV, V.I. LYGIN and T.I. TOTOVA
Russ. J. Phys. Chem., **38**, 1299 (1964).
- [91] : A.V. KISELEV and V.I. LYGIN
"Infrared spectra of adsorbed species", L.H. Little, Ed., Academic, London, 361-367 (1967).
- [92] : S.P. ZHDANOV, V.I. LYGIN and T.I. TOTOVA
"Zeolites, their synthesis, properties and applications", M.M. DUBININ, Ed. USSR, Academic of sciences, p. 137 (1964).
- [93] : F. WOLF and H. FUERTIG
Tonind, Ztg. Keram. Rundschau, **90**, 310 (1966).
- [94] : F. WOLF, H. FUERTIG and V. HAEDICKE
Chem. Tech. (Berlin), **18**, 524 (1966).
- [95] : F. WOLF, H. FUERTIG and H. KNOLL
Chem. Tech. (Leipzig), **23**, 368 (1971).
- [96] : A.C. WRIGHT, J.P. RUPERT and W.T. GRANQUIST
Amer. Mineralogist, **53**, 1293 (1968).

- [97] : T.I. AVDEEVA and I.A. VORSINA
Acad. Sci. USSR, Bull. Div. Chem. Sci., 10, 2051 (1969).
- [98] : E.M. FLANIGEN, H. KHATAMI and H.A. SZYMMANSKY
Adv. Chem. Series, 101, 201 (1971).
- [99] : E.M. FLANIGEN
"Zeolite chemistry and catalysis" J. RABO Ed. A.C.S. Monogr., 171, Washington DC,
p 80 (1976).
- [100] : P. PICHAT, R. BEAUMONT and D. BARTHOMEUF;
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 70, 1402 (1975).
- [101] : P. PICHAT, R. BEAUMONT and D. BARTHOMEUF
Compte Rendu Acad. Sc. Paris , 272, 612 (1971).
- [102] : E.M. FLANIGEN
Union Carbide Corps, Unpublished Results.
- [103] : F.LONYL and J.H.LUNSFORD
J. Catal., 136, 566 (1992).
- [104] : M.A.KUEHNE, S.M.BABITZ, H.H.KUNG and J.T.MILLER
Applied Catalysis -A- General, 166 (2), 293 (1998).
- [105] : J.DATKA, B.SULIKOWSKI and B.GIL
J. Phys. Chem., 100 (27), 11242 (1996).
- [106] : G.ENGELHARDT, D.KUNATH, A.SOMOSON, M.TARMAK, M.MAGI and
E.LIPPMAA;
"Workshop on adsorption of Hydrocarbons in Zeolites", Berlin, Adlershof, November
19-22 (1979).
- [107] : M.T. MELCHIOR, D.E.W. WAUGHAM and A.J.JACOBSON
J. Am. Chem. Soc. 104, 4859 (1982)
- [108] : E. LIPPMAA, M. MAGI, A. SAMOSON, M. TARMAK and
G.ENGELHARDT;
J. Am. Chem. Soc., 103, 4992 (1981).
- [109] : J.KLINOWSKI, C.A.FYFE and J.S.HARTMAN; J. Chem. Soc. Faraday.
Trans II, 78, 1025 (1982).
- [110] : J.KLINOWSKI, C.A.FYFE and G.C.GOBBI; J. Chem. Soc. Faraday. Trans I,
81, 3003 (1985).

[111] : R.J. MIKOVSKY
Zeolite, 3, 90 (1983).

[112] : V. CALSAVARA, E. AGUIAR and N. MACHADO ;
Zeolite, 17, 340 (1996).

[113] : R. BEAUMONT and D. BARTHÔMEUF;
J. Catal., 26, 218 (1972).

[114] : Δ. ΔΑΚΥΠΟΥΜΕΟΥ,
in "Materials Chem. Phys.", 17, 49 (1987).

[115] : S.J. DECANIO, J.R. SOHN, P.O. FRITZ and J.H. LUNSFORD
J. Catal., 101, 132 (1986).

[116] : R.A. BEYERLEIN
A.S.C. Division Petrol. Chem. Prepr., 31, 190 (1986).

[117] : S.J. DECANIO
J. Phys. Chem., 90, 847 (1986).

[118] : R. BEAUMONT and D. BARTHÔMEUF
J. Catal., 27, 45 (1972).

[119] : S. BERAN
J. Phys. Chem., 89, 5586 (1985).

[120] : Y.S. CHEN, M. GUISET, M. KERN and J.L. LUMBERTON
"New Journal of Chemistry", 11, 623 (1987).

[121] : A. CORMA, B.W. WOYCIECHOWSKI
Cata. Rev. Sc. Eng., 24(1), 1 (1982).

[122] : J. SCHERZER and J.L. BASS
J. Catal., 28, 101 (1973).

[123] : J.A. RABO, P.E. PICKERT, D.W. STAMIREN and J.E. BOYLE
Actes Congr. Inter Catal., 2nd, Paris, 2, 2055 (1961).

[124] : J.B. UYTTERHOEVEN, L.G. CHRISTNER and W. KHALI;
J. Phys. Chem., 69, 2117 (1965).

[125] : G.T. KERR and A.W. CHESTER
Thermochemica Acta, 3, 113 (1971).

- [126] : T.H. MILLIKEN, G.A. MILLS and A.G. OBLAD
Disc. Farad. Soc., 8(1950).
- [127] : P.P. LAI and I.V.C. REES
J.S.C. Faraday I, 72, 1840 (1976).
- [128] : J.W. WARD
J. Catal., 11, 251 (1968).
- [129] : P.A.JACOBS and H.K. BEYER
J. Phys. Chem., 83, 1174 (1979)
- [130] : J.P.GILSON and H.K. BEYER
J. Phys. Chem., 83, 1174 (1979)
- [131] : D.C. BAILEY and S.H. LAUGER
Chem. Rev., 81, 109 (1981).
- [132] : A. CORMA
Chem. Rev., 95, 559 (1995).
- [133] : G.J. HUTCHINGS, P. JOHNSTON, D.F. LEE, A. WARWICK, C.D.
WILIAMS and M.WILKINSON
J. Catal., 147, 177 (1994).
- [134] : B.C. GATES and W. RODRIGUEZ
J. Catal., 31, 27 (1973).
- [135] : R.THOMAS and B.C. GATES
J. Catal., 34, 275 (1974).
- [136] : J.A. BALLANTINE, M. DAVIES, I. PATEL, J.H. PUNELL, M.
RAYANAKOM,
K.J. WILLIAMS and J.M. THOMAS,
J. mol. Catal. 26, 37 (1984).
- [137] : H. FOUER and J. HOUZ
"The chemistry of the ether linkage", Wiley, New York, 445 (1967).
- [138] : G.A. OLAH, T. SHUMMA and G.K.S. PRAKASH
Catal. Lett., 46, 1 (1997).
- [139] : F.A. CUREY
"Organic Chemistry" Mc Graw Hill, New York, 1987.

- [140] : M.A. MAKAROVA, E.A. PAVKSHTIS, J.M. THOMAS, C. WILLIAMS and K.I. ZAMARAER
J. Catal., 149, 36 (1994).
- [141] : C. PARK and M.A. KEANE
J. mol. Catal. A. Chemical 166, 303 (2001).
- [142] : P.A. JACOBS
"Carboniagenic activity of zeolites", Elsevier, Amsterdam p. 99 (1977)
- [143] : P.A. JACOBS, T. TIELEN and J.B. UYTTERHOEVEN
J. Catal., 50, 98 (1977).
- [144] : P.A. JACOBS and J.B. UYTTERHOEVEN
J. Catal., 50, 109 (1977).
- [145] : M.C. CRUZ, I.P. HODSON, A.W. JOHNSTONE, J.Y. LIU and D. WHITTAKER
J. mol. Catal. A. Chemical 142, 349 (1999).
- [146] : H. KNOSINGER
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Z, 791 (1968).
- [147] : H. KNOSINGER and KOHNE
J. Catal., 5, 264 (1966).
- [148] : D. BARTHOMEUF
in "Catalysis", J.W. Warid (Ed.), Elsevier science publisher B.V., Amsterdam 1977.
- [149] : A. CORMA, V. FORNES, A. MARTINEZ, F. MELO and O. PALLOTA
In "Innovation in zeolite materials science", Elsevier Science Publisher, Amsterdam, p. 498 (1988).
- [150] : C. MIRODATOS and D BARTHOMEUF.
J.C.S. Chem. 39 (1981).
- [151] : S.W. ADDISON, S.CARTLIDGE, D.A. HARDING and G.M.C. ELHINEY
Applied Catal., 45, 307 (1988).

