

EVOLUTION THERMIQUE DES ZEOLITES SYNTHETIQUES DE TYPE "4 A"

INFLUENCE DES HETEROGENEITES DE COMPOSITION
SUR LA MANIFESTATION DES EFFETS EXOTHERMIQUES
ENTRE 800 ET 1000° C

M. MURAT

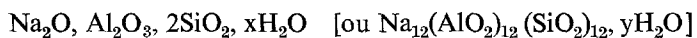
*Université Claude Bernard, Lyon I, Laboratoire de Chimie Appliquée
et de Génie Chimique, Villeurbanne, France*

(Reçu le 1 juillet 1971)

The DTA curves of fourteen samples of "4 A" zeolites, taken at various times during a synthesis where the ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ was chosen to be smaller than the theoretical value "two", exhibit either two or three exothermic peaks between 800 and 1000°. The third peak which appears between 900 and 1000°, is associated with the carnegieite-nepheline transformation. It occurs with a frequency which varies in an apparently random way as a function of the crystallization time during the synthesis. On the basis of the results of Berger and Yakoblev, the presence or the absence of the third exothermic peak has been attributed to the heterogeneity of the sample compositions. Small deviations around the value "1.85", arbitrarily chosen for the ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, have large effects on the kinetics of nepheline formation between 900 and 1000°.

Les avis sont assez souvent partagés en ce qui concerne le nombre et l'interprétation des effets thermiques associés à la décomposition des zéolites de type "4 A" au-delà de 800°. Certains auteurs trouvent seulement deux pics exothermiques, par analyse thermique différentielle, entre 800 et 1000° [1, 2], alors que d'autres en détectent trois selon le temps de cristallisation [3] ou l'origine de la zéolite [4].

Nous donnons à titre d'exemple le nombre et la position en température de ces effets, tirés de la bibliographie et d'observations personnelles (Tableau 1). Lahodny-Sarc et Dosen [2] attribuent les deux effets observés à 830° et 860° respectivement à la formation de carnegiéite et à la transformation de cette phase en néphéline. En fait, une observation attentive de leur courbe d'ATD permet de constater qu'il existe un troisième pic, de faible intensité, vers 960°. Les études radiocristallographiques de Berger et Yakoblev [5] ont permis d'associer le premier pic "a" à la formation de carnegiéite amorphe, et le second "b" à la cristallisation de cette phase qui présente alors au refroidissement un pic exothermique vers 670°, température à laquelle se manifeste la transformation $\beta-\alpha$ (du second ordre) de cette phase dont la structure est très voisine de celle de la cristobalite [6, 7]. Bien qu'ils n'aient pas étudié l'effet exothermique correspondant, Berger et Yakoblev ont montré également par radiocristallographie, que la cinétique de formation de la néphéline entre 900 et 1000° était fonction de la valeur du rapport silice/alumine de la zéolite de départ. La composition théorique de la zéolite "4 A" correspond à la formule suivante:



Le rapport silice/alumine vaut donc 2.

Dans ce cas, selon Berger et Yakoblev [5], la carnégiéite se transforme totalement en néphéline entre 900 et 1000°. Par contre, si $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ vaut 1,9, la transformation n'est que partielle, et devient pratiquement inexistante quand $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ vaut 1.8.

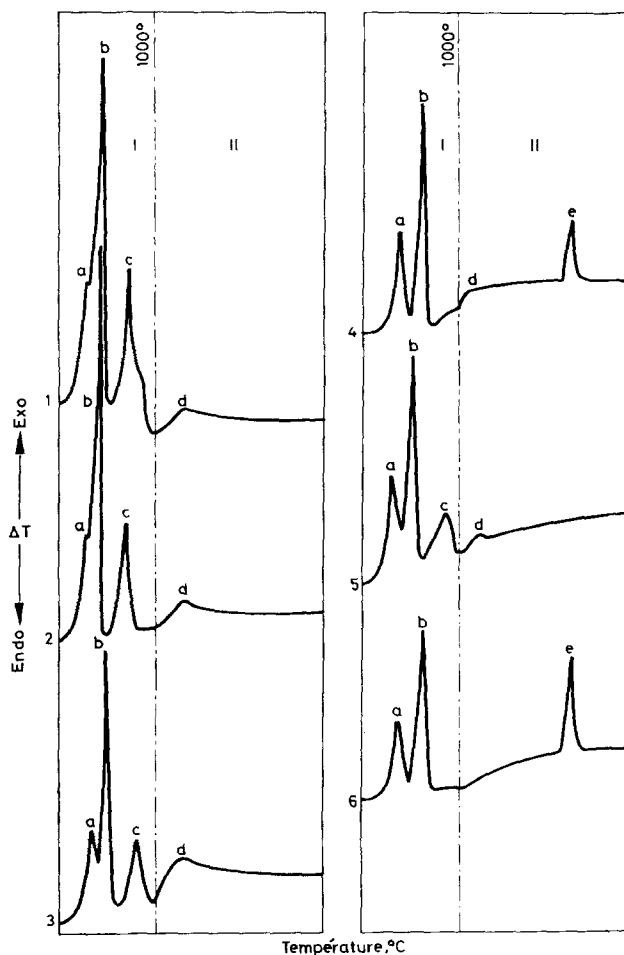


Fig. 1. Courbes d'ATD entre 800 et 1000° (portion I) et au refroidissement (portion II) de six zéolites "4 A" d'origine différente. 1 et 2: Linde "4 A"; 3: synthèse n° 2 au laboratoire; 4: synthèse n° 4 au laboratoire; 5: synthèse n° 4 au laboratoire; 6: synthèse n° 5 au laboratoire. La technique ATD a été décrite antérieurement [4]. Vitesse de chauffage: 300°/h (voir Tableau 1)

Tableau 1
Position, en température, des effets exothermiques observés par différents auteurs sur les courbes d'ATD de zéolites "4A" entre 700 et 1000°

Echantillons	Température, °C				Poids éch. mg	Vitesse d'échauffement	Bibliographie
	θ_m^I	θ_m^II	θ_m^III	θ_m^IV			
Linde Synth. labo.	810	860	(960)		900		Barrer et Langley [1] Lahodny-Sarc et Dosen [2]
	810	860					
Linde Synth. n° 2 Synth. n° 4 Synth. n° 5	θ_m^I	θ_m^II	θ_m^III	θ_m^IV	900	300°/h	présent travail fig. 1.1 " " fig. 1.2 Murat et col. [4] fig. 1.3 présent travail fig. 1.4 " " fig. 1.5 " " fig. 1.6
	θ_m^I	θ_m^II	θ_m^III	θ_m^IV			
	790	830	864	932			
	793	838	864	934			
	800	846	880	959			
Synth. n° 4	795	856	909	1000	900		
	790	832	875	960			
Synth. n° 5	795	856	914		900		
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 2 1.9 1.8 Gel amorphe Linde	θ_m^I	θ_m^II	θ_m^III	θ_m^IV			Berger et Yakoblev [5]
	θ_m^I	θ_m^II	θ_m^III	θ_m^IV			
	820	862	896	938			
	780	820	870	906			
Gel amorphe Linde	796	826	864	898	900		Bournikov et Petrovix [3]
	860	898	884	914			
Temps de cristallisation	θ_m^I	θ_m^II	θ_m^III	θ_m^IV		12-13°/mn	
	θ_m^I	θ_m^II	θ_m^III	θ_m^IV			
	870	870	850	870			
	810	860	830	850			
	760	830	800	830			
	760	830	800	830			
	96 h	850	850	850			

Nous attribuons le troisième effet ("c") que nous observons assez souvent sur des zéolites préparées au laboratoire, à la formation de néphéline. D'ailleurs des études par dilatométrie [8] ou par ATD [4] confirment tout à fait cette hypothèse. En fait, les zéolites synthétiques que nous avons étudiées, sont telles que le rapport initial silice/alumine a été fixé à 1.85 ± 0.05 pour calculer les masses de réactifs à mettre en présence [9]. On se trouve à la limite entre les valeurs 1.8 et 1.9 pour lesquelles la formation de néphéline à haute température peut être, soit totalement inexistante, soit seulement partielle. Ceci conduit donc, d'une synthèse à l'autre, à observer très nettement, soit un effet "c" entre 900 et 1000° , soit seulement un début de pic entre 950 et 1000° , soit aucun pic du tout (Figs 1-3, 1-4, 1-6). Dans ce dernier cas, on retrouve au refroidissement le pic "e" caractéristique de la carnegiéite alors que dans le premier on observe l'apparition du pic "d" vers 950° , que nous attribuons à une transformation allotropique de la néphéline (phénomène qui se manifeste également par une discontinuité en dilatométrie [8]).

La présence de réactifs résiduels au sein de la zéolite influe également sur la cinétique de formation de la néphéline: l'aluminate de sodium stabilise la structure de la carnegiéite [5], alors que la soude accélère sa transformation [10].

On peut donc comprendre aisément pourquoi selon les auteurs, les courbes d'ATD entre 800 et 1000° peuvent différer très sensiblement. Nous irons même plus loin en supposant que, pour une synthèse réalisée dans des conditions données, on peut rencontrer des échantillons dont le comportement thermique peut être très différent. Nous l'avons déjà observé dans le cas de la synthèse n° 4 (Figs 1-4 et 1-5). Nous l'avons mis plus clairement en évidence de la façon suivante:

Nous avons enregistré les courbes d'ATD d'une série de 14 échantillons prélevés à différents temps de réaction, lors d'une synthèse réalisée par Thomas [9] pour laquelle le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ était fixé préalablement à la valeur 1.85. La synthèse hydrothermale a été réalisée dans un réacteur en verre Pyrex de six litres, à 4 tubulures, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, et d'un thermomètre.

Le mélange réactionnel donnant le gel est préparé par action de 530 g de métasilicate de sodium $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sur 361 g d'aluminate de sodium NaAlO_2 , 24 g de soude NaOH , et 3.4 litres d'eau.

Les prélèvements, numérotés de 0 à 14, sont les suivants:

n° 0: gel obtenu après agitation à froid du mélange réactionnel

n° 1: prélèvement 24 minutes après le début du chauffage et 19 minutes avant l'ébullition ($\Theta = 65^\circ$)

n° 2: prélèvement en début d'ébullition au temps $t = 0$ et à $\Theta = 101.5^\circ$

Le numérotage est ensuite le suivant, en fonction du temps:

n°	t	n°	t	n°	t
3	20 mn	6	1 h 03 mn	9	2 h
4	31 mn	7	1 h 20 mn	10	2 h 30 mn
5	47 mn	8	1 h 35 mn	11	2 h 58 mn

Les trois derniers échantillons sont prélevés dans les conditions suivantes:

- n° 12: après 3 heures d'ébullition et 16 heures de repos dans le réacteur,
 n° 13 et n° 14: après 3 heures d'ébullition et 16 heures de repos dans le réacteur,
 puis respectivement 1 h 05 mn et 6 h après une nouvelle ébullition.

Les courbes relatives aux quatre premiers prélèvements (Fig. 2) permettent d'observer des différences importantes quant aux changements de phases à haute température. Le comportement normal d'une zéolite "4 A" (massif endothermique de déshydratation entre 100 et 450°, et effets exothermiques à température supérieure à 800°) est cependant vite retrouvé en fonction du temps de cristalli-

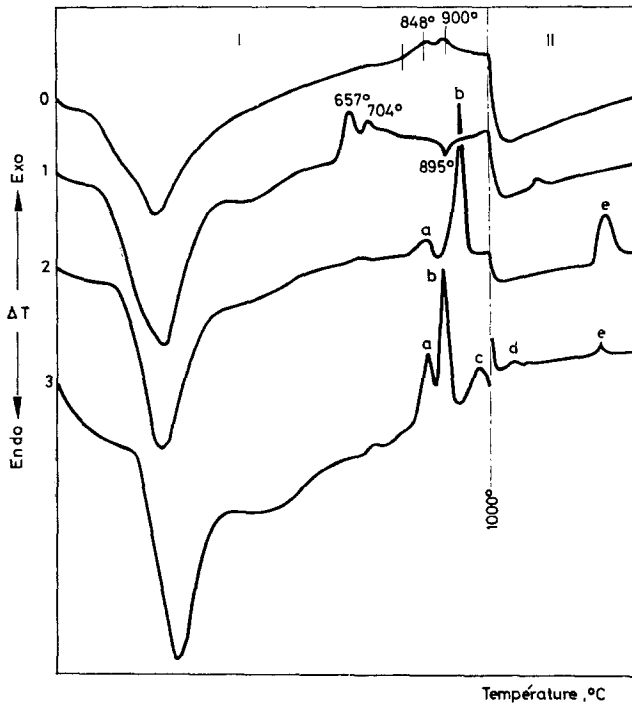


Fig. 2. Courbes d'ATD des prélèvements n° 0, 1, 2 et 3. Portion I: $25 < \Theta < 1000^\circ$; Portion II: refroidissement

sation (environ 20 minutes). On a constaté parallèlement que la morphologie cristalline stable, observée en microscopie électronique (cristaux cubiques d'environ 1 à 3 microns) est également obtenue pour un temps de cristallisation identique. On pourrait s'étonner a priori de l'absence du pic "c" avec l'échantillon n° 2, et relier son apparition dans le cas du prélèvement n° 3 à l'augmentation du temps de cristallisation, comme l'ont fait Bournikov et Petrovix [3]. Mais l'étude des

enregistrements relatifs aux autres prélèvements (n° 4 à 14) montre très nettement (Fig. 3) que l'effet "c" n'apparaît pas de manière systématique et que la fréquence de son apparition varie de façon tout à fait aléatoire avec le temps de cristallisation.

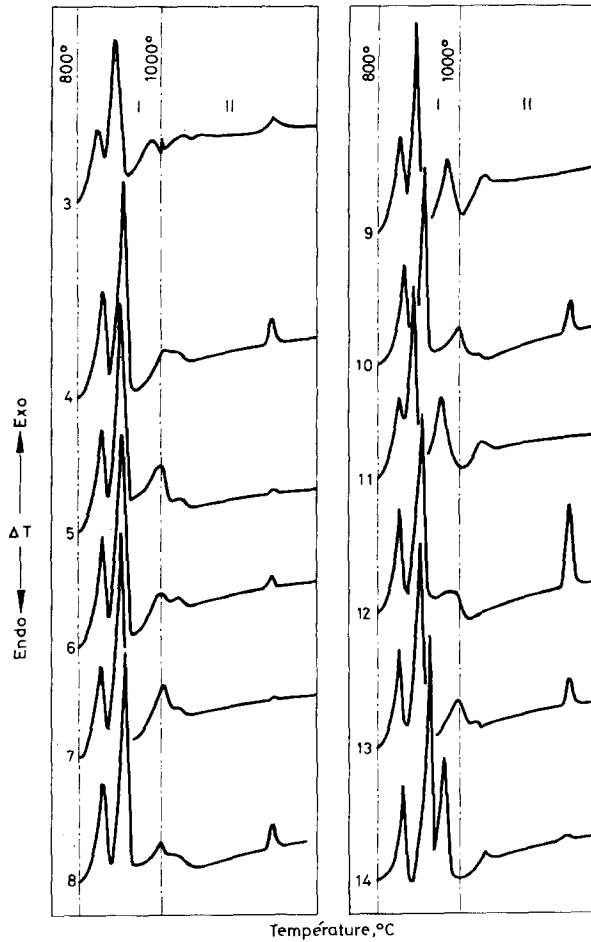


Fig. 3. Courbes d'ATD des échantillons numérotés de 3 à 14. Portion I: $800^{\circ}; < \Theta < 1000^{\circ}$
Portion II: refroidissement

Quand l'effet "c" est absent, on retrouve le pic "e", caractéristique de la transformation α - β de la carnégiéite au refroidissement. Quand il est présent, "e" n'apparaît plus, mais on retrouve l'effet "d" que nous avons attribué à la néphéline. Quand l'intensité de "c" est faible, les pics "d" et "e" se manifestent simultanément.

ment au refroidissement, donc la transformation de la carnégiéite en néphéline est incomplète.

On ne peut expliquer ces observations qu'en supposant le caractère hétérogène de la formation de la zéolite dans le réacteur, ce qui se traduit par une hétérogénéité dans la composition des prélèvements, quel que soit le temps de cristallisation. Il est probable que, si l'on s'était fixé à l'avance la valeur 2 et non 1.85 pour le rapport silice/alumine, cette hétérogénéité aurait probablement été tout aussi marquée, mais nous n'aurions pu la mettre en évidence d'une manière aussi nette par ATD, car lorsqu'on est proche de la valeur 2, la carnégiéite se transforme toujours presque totalement en néphéline entre 900 et 1000°, comme l'ont montré Berger et Yakoblev, alors que ce n'est pas du tout le cas lorsque $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est voisin de 1.85.

Nous avons observé également que l'allure et l'intensité des pics "a" et "b" ne sont pas sensiblement influencées par l'apparition ou l'absence de "c". On constate seulement que la température du maximum "b" (cristallisation de la carnégiéite) est plus élevée quand le pic "c" est absent ou voisin de 1000°. On constate d'ailleurs (Fig. 1-1 et 1-2) que les effets "a" et "b" sont très rapprochés avec une zéolite Linde "4 A" qui présente un pic "c" d'intensité relativement

Tableau 2

Températures en °C, des différents effets thermiques observés par ATD entre 820 et 1000°, puis au refroidissement sur les prélèvements numérotés de 0 à 14

Echantillons n°	Poids (mg)	Traitement thermique 820 → 1000 °C			Refroidissement	
		θ_m "a"	θ_m "b"	θ_m "c"	θ "d" néphéline 950 °C	θ "e" carnégiéite 680—650 °C
0	590				—	—
1	706	(657)	(704)	endoth. 895	—	—
2	677	840	930	—	—	F
3	900	851	892	979	M	f
4	900	860	911	(1000)	f	M
5	900	857	902	992	M	ff
6	900	860	909	(1000)	M	f
7	900	854	904	(1000)	f	—
8	900	860	914	(1000)	f	M
9	900	856	897	978	M	—
10	900	861	913	(1000)	f	M
11	900	857	886	959	M	—
12	900	858	915	—	—	F
13	900	857	911	(1000)	f	M
14	900	861	926	969	M	f

F = pic de forte intensité; M = pic d'intensité moyenne; f = pic d'intensité faible;
ff = pic d'intensité très faible

importante, alors qu'ils sont nettement séparés dans le cas de nos zéolites synthétiques pour lesquelles $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est généralement inférieur à 2. Ces observations sont à rapprocher :

— d'une part de celles de Lahodny-Sarc et Dosen [2] qui ont montré récemment que l'on diminuait artificiellement (par traitement en milieu acide) la teneur en aluminium d'une zéolite "4 A" ou "13 X", on augmentait sa stabilité thermique (déplacement des effets "a" et "b" vers les hautes températures);

— d'autre part de celles de Berger et Yakoblev [5] qui ont attribué l'augmentation de la stabilité thermique de la carnegiéite à la présence d'aluminate de sodium en excès dans le réseau cristallin de la zéolite "4 A".

Compte tenu du rôle multiple que peut jouer l'aluminium dans ces structures tridimensionnelles, on conçoit que le comportement thermique du silico-aluminate puisse être sensiblement modifié en fonction des écarts de composition par rapport à la composition théorique. Il ne faut donc pas s'étonner des différences de comportement observées, attribuables dans la plupart des cas aux conditions expérimentales dans lesquelles sont réalisées les synthèses hydrothermales au laboratoire.

En conclusion, l'étude des courbes d'ATD de zéolites "4 A", au cours d'un traitement thermique programmé entre 700 et 1 000°, permet d'observer — soit deux — soit trois effets exothermiques. L'apparition du troisième effet associé à la transformation de la carnegiéite en néphéline, n'est pas systématique, et est étroitement lié à la valeur du rapport silice/alumine. L'étude d'une série d'échantillons, prélevés à différents temps lors de la synthèse hydrothermale d'une zéolite dont la composition en aluminium a été intentionnellement fixée à une valeur inférieure à la teneur théorique ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,85$ au lieu de 2) a permis de vérifier les hypothèses de Berger et Yakoblev sur les conditions de formation de néphéline à haute température. La présence ou l'absence de l'effet thermique correspondant, selon les échantillons, met en évidence le caractère hétérogène des prélèvements et peut expliquer certaines divergences quant au nombre d'effets exothermiques observés. L'enregistrement des courbes ATD au refroidissement apporte des renseignements complémentaires qui confirment parfaitement nos hypothèses sur l'hétérogénéité de composition des solides mis en œuvre.

On pourrait penser, à la limite, que l'enregistrement des thermogrammes ATD permettrait de définir avec une assez bonne précision la valeur du rapport silice/alumine d'une zéolite "4 A" donnée.

Bibliographie

1. R. M. BARRER et D. A. LANGLEY, *J. Chem. Soc.*, (1958) 3817.
2. O. LAHODNY-SARC et D. DOSEN, *Bull. Gr. Fr. Arg.*, 22 (1970) 167.
3. P. P. BOURNIKOV et I. M. PETROVIX, *J. Prikl. Khim.*, (1965) 10.
4. M. MURAT, M. MANGE, J. L. THOMAS et C. EYRAUD, *Chim. Analyt.*, 52 (1970) 1, 57.
5. A. S. BERGER et L. K. YAKOBLEV, *J. Prikl. Khim.*, (1965) 1240.
6. N. Z. BOWEN et J. W. WREIG, *Am. J. Sci.*, 10 (1925) 204.

7. L. M. BRECK, W. E. EVERSOLE, R. M. MILTON, T. B. READ et T. L. THOMAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 23, 5693.
8. M. MURAT, *Compt. rend. Acad. Sci., France, série C*, 272 (1971) 1392.
9. J. L. THOMAS, Thèse, Lyon, 1970.
10. YU. S. KHODAKOV, V. S. NAKHSHUNOV et KH. M. MINACHEV, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim.*, (1968) 1699.

RÉSUMÉ — Afin d'expliquer certaines divergences concernant le nombre d'effets exothermiques observés en ATD au cours de la décomposition de zéolites de type "4 A" de diverses origines, les auteurs ont enregistré les courbes d'ATD de 14 échantillons prélevés à des temps donnés au cours d'une synthèse réalisée dans des conditions telles que la valeur du rapport molaire silice/alumine soit inférieure à la valeur 2 théorique. Ces essais ont permis de montrer que les courbes d'ATD pouvaient présenter — soit deux — soit trois effets exothermiques au-delà de 800°. Le troisième qui se manifeste, entre 900 et 1000°, et qui est associé à la transformation carnegiéite-néphéline, présente une fréquence d'apparition qui varie de façon tout à fait aléatoire en fonction du temps de cristallisation. Compte tenu des observations de Berger et Yakoblev, sa manifestation ou son absence a pu être attribuée à une hétérogénéité dans la composition des prélèvements; de faibles écarts à la valeur 1,85 choisi arbitrairement pour le rapport silice/alumine pouvant influencer de façon très sensible sur la cinétique de formation de la néphéline entre 900 et 1000° lors du traitement thermique.

ZUSAMMENFASSUNG — Um gewisse Unsicherheiten in der Zahl der bei DTA Untersuchungen von Zeolithen vom Typ 4 A beobachteten exothermen Effekten zu klären, wurden die entsprechenden Kurven von 14, in bestimmten Zeitpunkten der Synthese entnommenen Proben aufgenommen. Bei letzteren lagen die Molverhältnisse von Kieselsäure : Aluminiumoxyd unter dem theoretischen Wert von 2. Es zeigten sich über 800° zwei bzw. drei exotherme Effekte. Der dritte zwischen 900 und 1000°, begleitet durch die Umwandlung Carnegieit-Nephelin, erscheint scheinbar zufällig als Funktion der Kristallisationszeit. Unter Berücksichtigung der Beobachtungen von Berger und Yakoblev kann die Ab- oder Anwesenheit dieser Erscheinung Heterogenitäten in der Zusammensetzung der Proben zugesprochen werden. Geringe Abweichungen vom willkürlich gewählten 1,85 Verhältnis von Kieselsäure/Aluminiumoxyd vermögen sehr bedeutend die Kinetik der Nephelinbildung zwischen 900 und 1000° bei thermischer Behandlung zu beeinflussen.

Резюме — Сняты ДТА кривые 14 образцов типа „4а“ зеолит в процессе синтеза, при котором соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ выбрано меньше теоретического значения „два“. Обнаружено от двух до трех экзотермических пика между 800 и 1000 °С. Третий экзотермический пик, появляющийся между 900—1000 °С, соответствует карнегит-нефелин переходу. Найдена частота появления, не однозначно изменяющаяся в зависимости от времени кристаллизации в течение синтеза. На основании результатов, опубликованных Бергером и Яковлевым, присутствие или отсутствие третьего экзотермического пика зависит от гетерогенности состава образца. Произвольно выбранное для $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ соотношение составляет „1.85“ с небольшими отклонениями.