

## ENTHALPIE STANDARD DE FORMATION D'ECHANTILLONS ZEOLITHIQUES DE TYPE MFI. STABILISATION DE CETTE STRUCTURE PAR LES CATIONS TETRA-, TRI- ET DIPROPYLAMMONIUM

J. PATARIN, M. SOULARD, H. KESSLER et J.L. GUTH

*Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, Laboratoire de Matériaux Minéraux, associé au C.N.R.S. no. 04-428, 3 rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cedex (France)*

M. DIOT

*Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Laboratoire de Thermochimie Minérale, associé au C.N.R.S. no. 116, 20 av. A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 22 mars 1988)

### ABSTRACT

Calorimetric measurements have been carried out on specimens of high silica and silica–alumina MFI-type zeolites (MFI and (Si,Al)MFI) and their propylammonium precursors, denoted R-MFI and TPA-(Si,Al)MFI respectively, where R represents tetrapropylammonium (TPA), tripropylammonium (TRIPA) and dipropylammonium (DIPA). Standard enthalpies of formation at 298.2 K for these materials were determined by solution calorimetry in 25% HF. The following values per unit cell content were obtained

$$\begin{aligned}\Delta_f H_{\text{TPA-MFI}}^{\ominus} &= -89925.0 \pm 163.5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H_{\text{TRIPA-MFI}}^{\ominus} &= -91487.6 \pm 165.8 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H_{\text{DIPA-MFI}}^{\ominus} &= -91308.3 \pm 139.5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H_{\text{TPA-(Si,Al)MFI}}^{\ominus} &= -89317.0 \pm 136.0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H_{\text{(Si,Al)MFI}}^{\ominus} &= -95976.2 \pm 138.4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H_{\text{MFI}}^{\ominus} &= -87216.6 \pm 162.1 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

The resulting standard enthalpies of formation for the precursors of the reactants are:  $\Delta_f H_{\text{TPA-MFI}}^{\ominus} = -1077.4 \pm 164.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H_{\text{TRIPA-MFI}}^{\ominus} = -49.0 \pm 167.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H_{\text{DIPA-MFI}}^{\ominus} = 27.4 \pm 140.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . These values expressing the contribution of the various organic species to the lattice stabilization show that, as expected, the energy gain is significant for TPA only.

### RESUME

Des mesures de chaleur de dissolution dans HF 25% ont été effectuées sur une zéolithe silicique de type structural MFI (forme polymorphe de  $\text{SiO}_2$ ), sur un équivalent aluminosilicique noté (Si,Al)MFI, et sur les précurseurs zéolithiques correspondants. Les précurseurs étudiés sont désignés par R-MFI, dans lesquels R est le cation tétrapropylammonium (TPA), tripropylammonium (TRIPA) et dipropylammonium (DIPA). Les enthalpies standard de

formation des différents composés ont été déterminées. Leurs valeurs, rapportées à la maille élémentaire, sont

$$\begin{aligned}\Delta_f H_{\text{TPA-MFI}}^\ominus &= -89925,0 \pm 163,5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H_{\text{TRIPA-MFI}}^\ominus &= -91487,6 \pm 165,8 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H_{\text{DIPA-MFI}}^\ominus &= -91308,3 \pm 139,5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H_{\text{TPA-(Si,Al)MFI}}^\ominus &= -89317,0 \pm 136,0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H_{\text{(Si,Al)MFI}}^\ominus &= -95976,2 \pm 138,4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H_{\text{MFI}}^\ominus &= -87216,6 \pm 162,1 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Les enthalpies de réaction de formation des précurseurs, à partir des réactifs, calculées sont:  $\Delta_r H_{\text{TPA-MFI}}^\ominus = -1077,4 \pm 164,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r H_{\text{TRIPA-MFI}}^\ominus = -49,0 \pm 167,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r H_{\text{DIPA-MFI}}^\ominus = 27,4 \pm 140,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Ces valeurs, exprimant la contribution des divers structurants à la stabilisation du réseau, montrent qu'en fait seuls les cations TPA<sup>+</sup> apportent un gain énergétique significatif.

## INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'années, les zéolithes connaissent un essor important dans le monde industriel. Leur structure poreuse, ainsi que leur stabilité et la nature des cations présents dans les pores et cavités de leur charpente, confèrent à ces matériaux des propriétés d'adsorption, d'échange d'ions et catalytiques tout à fait remarquables. Parmi les différents types structuraux rencontrés, le type MFI (Mobil Five), illustré par la ZSM-5, présente, du fait de sa composition chimique variable, des applications importantes dans le domaine de la pétrochimie [1,2]. Cette zéolithe est synthétisée par cristallisation hydrothermale de milieux réactionnels basiques, généralement selon des procédures décrites par Mobil [3]; l'équivalent silicique (silicalite 1) étant revendiqué par Union Carbide [4].

Récemment, une nouvelle voie de synthèse, partant d'un milieu de réaction neutre, voire légèrement acide en présence d'ions fluorure a été développée au laboratoire [5–7]. Ce domaine de pH permet d'obtenir des cristaux de grandes dimensions et d'éviter la présence de phases étrangères en limitant les phénomènes de sursaturation.

L'élaboration de zéolithes MFI nécessite, généralement, au sein du milieu réactionnel, la présence de molécules organiques. Le rôle exact de ces molécules organiques a fait l'objet d'un grand nombre de recherches. Les théories les plus avancées à ce sujet font intervenir des phénomènes tels que l'effet directeur de structure (structurant), le rôle de remplissage des cavités, ainsi que la stabilisation en solution des unités spécifiques secondaires de charpente [8–10]. Parmi les nombreuses espèces organiques conduisant à ce type structural [11], les ions tétra-*n*-propylammonium (TPA<sup>+</sup>) sont parmi les plus efficaces. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas de données thermodynamiques (enthalpies de formation  $\Delta_f H^\ominus$ , enthalpies de réaction  $\Delta_r H^\ominus$ ) pour corroborer ce résultat expérimental. Les grandeurs thermodynamiques publiées ( $\Delta_f G^\ominus$ ,  $C_p$ ,  $\Delta_f S^\ominus$ ,  $\Delta_f H^\ominus$ ) concernent surtout des zéolithes naturelles [12–15], ou des zéolithes synthétiques exemptes de

molécules organiques; mais celles-ci sont généralement déterminées à partir de lois semi-empiriques [16–18].

Dans ce travail, nous avons déterminé par calorimétrie de dissolution dans HF 25%, les enthalpies standard de formation ( $\Delta_f H^\ominus$ ) de différents précurseurs zéolithiques (zéolithes dont les cavités renferment des espèces organiques) de type MFI, riches en silice, élaborés en milieu fluorure, dont les espèces structurantes ( $R^+$ ) sont respectivement les cations tétra-*n*-propylammonium (TPA<sup>+</sup>), tri-*n*-propylammonium (TRIPA<sup>+</sup>) et di-*n*-propylammonium (DIPA<sup>+</sup>). Nous avons pu ainsi, en fonction de la molécule organique engagée, estimer le gain énergétique  $\Delta(\Delta_f H^\ominus)$  obtenu lors de la synthèse de ces précurseurs zéolithiques. Ce gain d'énergie est une mesure directe de la contribution à la stabilisation de la structure par les espèces organiques. Afin d'étudier également l'influence de l'aluminium, la valeur de  $\Delta_f H^\ominus$  d'équivalents aluminosiliciques a aussi été déterminée.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Réactifs

Les réactifs utilisés pour la synthèse des différents précurseurs zéolithiques et pour la détermination de leurs enthalpies de formation sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

Caractéristiques des réactifs engagés

| Réactifs                          | Marque                                                     | Caractéristiques             |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Acide fluorhydrique <sup>a</sup>  | Prolabo                                                    | normapur R.P. 40% dans l'eau |
| Tri- <i>n</i> -propylamine        | Fluka                                                      | purum > 98%                  |
| Di- <i>n</i> -propylamine         | Fluka                                                      | purum 99%                    |
| Bromure de tétrapropylammonium    | Fluka                                                      | purum 99%                    |
| Silice                            | Degussa<br>(Aerosil 300)                                   | SiO <sub>2</sub> > 98,5%     |
| Fluorure d'ammonium               | Prolabo                                                    | rectapur > 97%               |
| Bromo-1 propane                   | Fluka                                                      | purum > 98%                  |
| Butanone-2                        | Prolabo                                                    | rectapur 97%                 |
| Tris-(hydroxyméthyl) aminométhane | Prolabo                                                    | rectapur > 99%               |
| Chlorure d'aluminium hexahydraté  | Fluka                                                      | purum > 99%                  |
| Gibbsite <sup>b</sup>             | Merck (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O) | pure 98%                     |

<sup>a</sup> L'acide fluorhydrique titré à 40% est dilué pour amener le titre à 25%.

<sup>b</sup> Pour la mesure de l'enthalpie de dissolution dans HF, la gibbsite commerciale est soumise à un traitement thermique (150 °C pendant 6 h), identique à celui effectué par Hemingway et Robie [19]. On peut alors utiliser la valeur de  $\Delta_f H^\ominus_{Al(OH)_3(s)}$  mesurée par ces auteurs dans nos cycles thermodynamiques (Tableaux 10 et 12).

### Synthèse et caractérisation des échantillons

Les précurseurs zéolithiques TPA-MFI, TRIPA-MFI, DIPA-MFI et TPA-(Si,Al)MFI sont synthétisés selon un procédé décrit par Guth et al. [7] et dont l'originalité consiste à utiliser les ions fluorure comme mobilisateurs de la silice.

Les produits obtenus sont filtrés, lavés et séchés à 90°C. Ils ont fait l'objet d'investigations physico-chimiques [20]. Après calcination à 550°C, sous air, pendant quatre heures, les précurseurs zéolithiques TPA-MFI et TPA-(Si,Al)MFI conduisent aux zéolithes MFI et (Si,Al)MFI exemptes de molécules organiques. Ces derniers composés sont placés à l'humidificateur sous une pression relative de vapeur d'eau  $P/P_0 = 0,8$  de façon à fixer le taux d'hydratation des solides.

La composition chimique des différents précurseurs et zéolithes est déterminée par absorption atomique pour les éléments Si et Al et dosage par électrodes sélectives pour  $F^-$ ,  $TPA^+$ ,  $TRIPA^+$  et  $DIPA^+$  (après transformation de ces trois derniers en  $NH_4^+$  par minéralisation en présence de

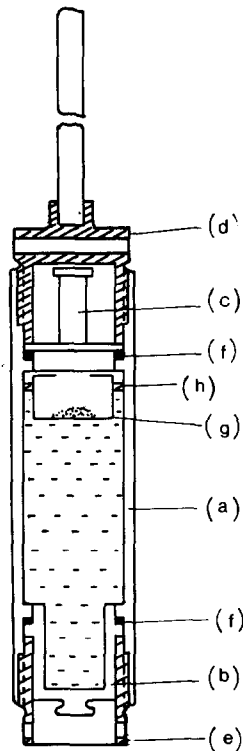


Fig. 1. Cellule de mélange en Kel'f: (a) (b) (c) corps, cuve et opercule en Kel'f; (d) (e) bagues en laiton; (f) joints toriques; (g) flotteur en Kel'f; (h) film d'huile de paraffine.

sélénium comme catalyseur). L'eau contenue dans certains échantillons est déterminée par thermogravimétrie.

Les résultats des différentes analyses chimiques ainsi que la formule par maille élémentaire des différents composés sont rassemblés dans le Tableau 2.

### *Calorimètre et cellules de mesure*

Les mesures calorimétriques nécessaires au calcul des enthalpies de formation des différents précurseurs zéolithiques sont effectuées à  $298,2 \pm 0,1$  K, au moyen d'un calorimètre différentiel à flux modèle C80 de Setaram. Celui-ci est équipé de deux cellules de mélange (mesure et référence) conçues et construites au laboratoire. Ces cellules (Fig. 1) en polychlorotrifluoroéthylène (Kel'f) de 17 mm de diamètre sont constituées d'un corps (a) sur lequel s'emboîtent, à la partie inférieure une cuve (b) et à la partie supérieure un opercule (c). L'ensemble étant maintenu par deux bagues en laiton (d,e) vissées dans le corps. L'étanchéité est assurée par deux joints toriques en 'Viton' (f). Le volume disponible pour HF est d'environ  $6 \text{ cm}^3$ . Le produit à solubiliser, placé à l'intérieur d'un flotteur (g) en Kel'f, est séparé de l'acide par un film d'huile de paraffine (h) inerte chimiquement vis-à-vis de HF. Ce film assure à la capsule une bonne flottabilité et évite toute attaque prématurée éventuelle du produit par HF ou ses vapeurs.

Par ailleurs, des cellules en acier inoxydable ont été utilisées pour déterminer les chaleurs de réaction entre la tripropylamine et le bromure de propyle, chaleurs conduisant au  $\Delta_f H^\ominus$  de formation du bromure de tétrapropylammonium (TPABr). Dans ce cas, l'un des réactifs placé dans la cuve (b) de la cellule est alors recouvert par un opercule en acier inoxydable, l'étanchéité entre les deux compartiments ainsi aménagés, étant assurée par un anneau de mercure.

Pour la détermination de la chaleur de dissolution des amines (tripropylamine et dipropylamine) dans HF, nous avons aussi utilisé les cellules en Kel'f. De légères modifications ont été apportées: le flotteur est supprimé, l'amine introduite dans la cuve (b) est isolée du solvant (HF) par une sphère en teflon (P.T.F.E.). Une légère couche de graisse 'Votalef' garantit l'étanchéité. Dans tous les cas, la mise en contact entre les réactifs est provoquée par retournement du bloc calorimétrique.

L'équivalent énergétique du signal calorimétrique est déterminé par calibration électrique. L'intensité et la durée choisies, sont telles que l'effet Joule soit du même ordre que l'énergie dégagée lors des différentes réactions. La fiabilité de l'appareillage est également contrôlée par la réaction de dissolution dans l'eau du tris-(hydroxyméthyl) aminométhane (THAM). Les résultats obtenus sont en très bon accord avec la valeur publiée de  $17,75 \text{ kJ mol}^{-1}$  [21], l'écart étant de l'ordre de 0,4%.

TABLEAU 2

Composition chimique (% massique) et formule par maille élémentaire des précurseurs zéolithiques et zéolithes

| Produits       | % SiO <sub>2</sub> | % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Rapport<br>molaire<br>Si/Al | % R <sup>+</sup> | % H <sub>2</sub> O | % F <sup>-</sup> | Formule                                                                                 |
|----------------|--------------------|----------------------------------|-----------------------------|------------------|--------------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| TPA-MFI        | 87,5               | -                                | > 18000                     | 11,30            | -                  | 1,16             | $((C_3H_7)_4N)_4Si_{96}O_{192}F_4$                                                      |
| TRIPA-MFI      | 87,8               | -                                | > 18000                     | 8,79             | 2,20               | 1,15             | $((C_3H_7)_3NH)_4Si_{96}O_{192}F_4 \cdot 8H_2O$                                         |
| DIPA-MFI       | 89,2               | -                                | > 18000                     | 7,58             | 1,80               | 1,38             | $((C_3H_7)_2NH)_2)_{4,8}Si_{96}O_{192}F_{4,8} \cdot 6,5H_2O$                            |
| TPA-(Si,Al)MFI | 85,6               | 2,36                             | 31                          | 11,9             | -                  | 0,30             | $((C_3H_7)_4N)_4Si_{93}Al_3O_{192}F$                                                    |
| MFI            | > 99               | -                                | > 18000                     | -                | < 0,1              | traces           | Si <sub>96</sub> O <sub>192</sub>                                                       |
| (Si,Al)MFI     | 88,9               | 2,43                             | 31                          | -                | 8,68               | traces           | H <sub>3</sub> Si <sub>93</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>192</sub> · 28,8H <sub>2</sub> O |

## RESULTATS ET DISCUSSION

### *Mesure des enthalpies de dissolution dans HF*

Les réactions et les valeurs des enthalpies nécessaires à la détermination des enthalpies standard de formation des différents composés sont données dans les Tableaux 7–12. Les enthalpies molaires des réactions 9 (relatives à la dissolution des précurseurs zéolithiques et zéolithes dans HF 25%), 13 (relatives à la dissolution des amines ou du sel d'ammonium dans HF) et 23 (concernant la dissolution de la gibbsite dans HF) sont obtenues à partir des valeurs moyennes expérimentales (exprimées en  $\text{J g}^{-1}$ ) des Tableaux 5 et 6. Les masses molaires des différents composés, permettant la conversion en  $\text{J mol}^{-1}$  des divers  $\Delta_r H^\ominus$  dans HF 25%, sont tirées des tables de poids atomiques de 1979 [22].

La valeur de l'enthalpie de dissolution du quartz  $\alpha$  dans HF 25% que nous avons mesurée (Tableau 6), est légèrement supérieure à celle déterminée par Johnson et al. [12] ( $\Delta_r H^\ominus_{\text{quartz}} = -135,59 \pm 0,18 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Notre échantillon de quartz contenait de légères traces de cristobalite, nous avons donc retenu la valeur publiée par ces auteurs. Les enthalpies de dilution de HF(aq) (réactions 11, 15 et 19), ainsi que les enthalpies de formation de HF(l) et de  $\text{F}^-$ (aq) (réactions 10, 20 et 21) sont déduites des travaux de Johnson et al. [23]. Pour les réactions 1, 7, 12, 16 et 22 les enthalpies standard de formation sont des données bibliographiques: il s'agit respectivement de  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (l) [24],  $\text{SiO}_2$  quartz  $\alpha$  [25],  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ (l),  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ (l) [26],  $\text{H}_2\text{O}$ (l) [27],  $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s) [19].

L'enthalpie de formation du sel d'ammonium quaternaire TPABr, n'ayant, à notre connaissance, pas été déterminée, nous avons dû estimer cette grandeur. Les réactions permettant le calcul de celle-ci, sont rassemblées dans le Tableau 3. Dans une étape (5) intervient la réaction entre le bromopropane et la tripropylamine en solution dans la butanone pour former TPABr. Ce solvant a été choisi d'après les travaux de Smith et Frank [28] sur la synthèse de différents sels de tétra-alkylammonium. Les enthalpies de dissolution des réactifs bromo-1 propane, tripropylamine et du produit TPABr dans la butanone ont été mesurées et leurs valeurs sont respectivement

$$\Delta_d H^\ominus \text{C}_3\text{H}_7\text{Br}(l) = 0,486 \pm 0,004 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_d H^\ominus (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}(l) = 4,68 \pm 0,12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_d H^\ominus \text{TPABr}(s) = 7,23 \pm 0,14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Par ailleurs, les enthalpies de la réaction 5 à différentes températures sont rassemblées dans le Tableau 4. Pour la détermination de  $\Delta_r H^\ominus$  de cette réaction, plusieurs hypothèses sont considérées. D'une part, la réaction est totale et d'autre part l'évolution de  $\Delta_r H^\ominus$  en fonction de  $T$  est linéaire dans le domaine de température extrapolée (298,2 à 330 K).

TABLEAU 3

Cycle thermodynamique utilisé pour la détermination de l'enthalpie standard de formation du bromure de tétrapropylammonium <sup>a</sup>

| Reactions <sup>b</sup>                                                                                   | $\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | Références   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| (1) $3C(s) + 3,5H_2(g) + 0,5Br_2(l) \rightarrow C_3H_7Br(l)$                                             | -116,4 ± 0,5                       | [24]         |
| (2) $9C(s) + 10,5H_2(g) + 0,5N_2(g) \rightarrow (C_3H_7)_3N(l)$                                          | -207,1 ± 0,8                       | [26]         |
| (3) $(C_3H_7)Br(l) + 17C_4H_8O(l) \rightarrow (C_3H_7)Br \cdot 17C_4H_8O$                                | 0,486 ± 0,004                      | <sup>c</sup> |
| (4) $(C_3H_7)_3N(l) + 45C_4H_8O(l) \rightarrow (C_3H_7)_3N \cdot 45C_4H_8O$                              | 4,7 ± 0,1                          | <sup>c</sup> |
| (5) $(C_3H_7)_3N \cdot 45C_4H_8O + (C_3H_7)Br \cdot 17C_4H_8O \rightarrow (C_3H_7)_4NBr \cdot 62C_4H_8O$ | 2,7 ± 0,2                          | <sup>c</sup> |
| (6) $(C_3H_7)_4NBr \cdot 62C_4H_8O \rightarrow (C_3H_7)_4NBr(s) + 62C_4H_8O(l)$                          | -7,2 ± 0,2                         | <sup>c</sup> |

<sup>a</sup>  $\Delta_f H^\ominus_{TPABr(s)} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = -322,9 \pm 1,0$  kJ mol<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Les symboles (s), (g), (l) et (aq) caractérisent soit l'état solide, gazeux, liquide ou hydraté en solution aqueuse.

<sup>c</sup> Ce travail.

Les Tableaux 5 et 6 regroupent les mesures d'enthalpie de dissolution dans HF aqueux à 25% des différents précurseurs zéolithiques et zéolithes, ainsi que celles de la gibbsite, du quartz, des tri- et dipropylamines, du bromure de tétrapropylammonium et du précurseur TRIPA-MFI préalablement déshydraté (TRIPA-MFI déshydraté).

En ce qui concerne l'échantillon MFI, Johnson et al. [29] ont tout récemment mesuré l'enthalpie de dissolution de la silicalite 1 (produit analogue) dans HF à 24,4%. La valeur moyenne  $\Delta_f H/M$  retenue pour un rapport SiO<sub>2</sub>/HF équivalent au nôtre est de  $-2412,1 \pm 3,0$  J g<sup>-1</sup>. Un écart supérieur à 4% est donc observé par rapport à la valeur moyenne déterminée pour notre échantillon. Cette différence peut-être liée à la nature même du produit ainsi qu'à ses caractéristiques morphologiques. En effet, dans notre cas, la zéolithe synthétisée en milieu fluorure, peut présenter encore des

TABLEAU 4

Enthalpies de réaction à différentes températures du bromo-1 propane avec la tripropylamine en solution dans la butanone (réaction 5) <sup>a</sup>

| T(K)  | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) |
|-------|---------------------------------|
| 330,7 | -3,76; -3,13                    |
| 332,6 | -4,39                           |
| 337,7 | -4,60                           |
| 340,7 | -6,27                           |
| 342,6 | -9,20                           |
| 347,5 | -10,03                          |

<sup>a</sup>  $\Delta H_{298,2}^\ominus = 10,1 \pm 0,6$  J g<sup>-1</sup>.



TABLEAU 5

Enthalpies de réaction (298,2 K) dans HF (aq) (25%) des échantillons TPA-MFI, TRIPA-MFI, DIPA-MFI, TPA-(Si,Al)MFI, MFI et (Si,Al)MFI

| TPA-MFI(s) <sup>a</sup> |                                 | TRIPA-MFI(s) <sup>b</sup> |                                 | DIPA-MFI(s) <sup>c</sup> |                                 |
|-------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Masse (g)               | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) | Masse (g)                 | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) | Masse (g)                | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) |
| 0,01890                 | -1956,63                        | 0,02850                   | -2043,95                        | 0,02490                  | -2124,80                        |
| 0,02280                 | -1893,97                        | 0,02580                   | -2098,52                        | 0,01840                  | -2113,10                        |
| 0,01680                 | -1910,01                        | 0,01980                   | -2115,91                        | 0,01800                  | -2112,21                        |
| 0,02330                 | -1897,37                        | 0,02800                   | -2074,92                        | 0,02460                  | -2135,39                        |
| 0,02230                 | -1857,32                        | 0,02570                   | -2046,09                        | 0,02140                  | -2116,80                        |
| 0,02750                 | -1942,73                        |                           |                                 | 0,02470                  | -2109,86                        |
| 0,02360                 | -1865,33                        |                           |                                 | 0,02230                  | -2104,80                        |
| 0,02090                 | -1993,89                        |                           |                                 |                          |                                 |
| 0,02340                 | -1948,83                        |                           |                                 |                          |                                 |
| 0,03420                 | -1935,72                        |                           |                                 |                          |                                 |

| TPA-(Si,Al)MFI(s) <sup>d</sup> |                                 | MFI(s) <sup>e</sup> |                                 | (Si,Al)MFI(s) <sup>f</sup> |                                 |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| Masse (g)                      | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) | Masse (g)           | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) | Masse (g)                  | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) |
| 0,02050                        | -1948,25                        | 0,02170             | -2299,83                        | 0,02360                    | -2059,12                        |
| 0,02300                        | -1935,21                        | 0,02010             | -2285,38                        | 0,02430                    | -2091,92                        |
| 0,02590                        | -1928,36                        | 0,02680             | -2297,79                        | 0,02070                    | -2064,82                        |
| 0,02570                        | -1935,13                        | 0,02070             | -2302,60                        | 0,01970                    | -2083,18                        |
| 0,02560                        | -1924,01                        | 0,02080             | -2237,95                        | 0,01740                    | -2083,79                        |
|                                |                                 | 0,02290             | -2317,23                        | 0,02470                    | -2068,20                        |
|                                |                                 | 0,02410             | -2242,91                        | 0,02220                    | -2085,03                        |
|                                |                                 | 0,02480             | -2298,75                        |                            |                                 |
|                                |                                 | 0,02650             | -2392,92                        |                            |                                 |

<sup>a</sup>  $\Delta H/M = -1920,2 \pm 13,6$  J g<sup>-1</sup>,  $M = 6589,526$  g mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_9^\ominus = -12653,0 \pm 89,0$  kJ mol<sup>-1</sup> (l'indice 9 pour  $\Delta H_9^\ominus$  correspond aux réactions 9 des Tableaux 7-12).

<sup>b</sup>  $\Delta H/M = -2075,1 \pm 14,2$  J g<sup>-1</sup>,  $M = 6565,326$  g mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_9^\ominus = -13623,7 \pm 93,2$  kJ mol<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup>  $\Delta H/M = -2116,7 \pm 4,0$  J g<sup>-1</sup>,  $M = 6466,939$  g mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_9^\ominus = -13688,6 \pm 25,9$  kJ mol<sup>-1</sup>.

<sup>d</sup>  $\Delta H/M = -1934,2 \pm 4,1$  J g<sup>-1</sup>,  $M = 6529,219$  g mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_9^\ominus = -12628,8 \pm 26,8$  kJ mol<sup>-1</sup>.

<sup>e</sup>  $\Delta H/M = -2297,3 \pm 15,0$  J g<sup>-1</sup>,  $M = 5768,093$  g mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_9^\ominus = -13250,8 \pm 86,5$  kJ mol<sup>-1</sup>.

<sup>f</sup>  $\Delta H/M = -2076,6 \pm 4,7$  J g<sup>-1</sup>,  $M = 6286,642$  g mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_9^\ominus = -13054,8 \pm 29,5$  kJ mol<sup>-1</sup>.

traces de l'élément F, même après élimination du structurant organique, alors que la silicalite étudiée par Johnson et al. est obtenue en présence de TPA OH, produit généralement pollué par KOH. Ce composé basique peut contribuer à l'augmentation de l'enthalpie de dissolution dans HF, tandis que des traces de fluorure peuvent avoir l'effet contraire. De plus, les dimensions de nos cristaux de zéolithe MFI (80 × 40 × 20 μm) sont très supérieures à celles de la silicalite examinée par ces auteurs (4 μm).

L'incertitude sur la valeur moyenne des enthalpies de réaction est exprimée par la relation  $\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / n(n-1)}$ , où  $\sum_i (x_i - \bar{x})^2$  représente la somme des carrés des écarts par rapport à la valeur moyenne ( $\bar{x}$ ), et  $n$  le nombre de mesures.

TABLEAU 6

Enthalpies de réaction (298,2 K) dans HF(aq) (25%) des échantillons Al(OH)<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> quartz, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>N, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NH, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>NBr et TRIPA-MFI déshydraté

| Al(OH) <sub>3</sub> (s) <sup>a</sup> |                                 | SiO <sub>2</sub> quartz(s) <sup>b</sup> |                                 | (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> N(l) <sup>c</sup> |                                 |
|--------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| Masse (g)                            | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) | Masse (g)                               | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) | Masse (g)                                                       | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) |
| 0,02010                              | -1947,63                        | 0,02270                                 | -2307,98                        | 0,11160                                                         | -407,1                          |
| 0,02340                              | -1910,55                        | 0,02180                                 | -2284,95                        | 0,17910                                                         | -425,9                          |
| 0,01590                              | -1864,78                        | 0,04350                                 | -2310,91                        | 0,20600                                                         | -432,0                          |
| 0,01710                              | -1965,02                        | 0,04060                                 | -2291,08                        | 0,22000                                                         | -411,7                          |
| 0,02050                              | -1899,56                        | 0,03800                                 | -2263,49                        | 0,18550                                                         | -408,4                          |
| 0,02110                              | -1960,84                        | 0,02960                                 | -2339,25                        | 0,09230                                                         | -432,2                          |
|                                      |                                 | 0,05220                                 | -2306,06                        | 0,09490                                                         | -397,7                          |
|                                      |                                 | 0,03750                                 | -2267,15                        | 0,16010                                                         | -418,8                          |
|                                      |                                 |                                         |                                 | 0,16390                                                         | -460,4                          |
|                                      |                                 |                                         |                                 | 0,15590                                                         | -476,0                          |

| (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH(l) <sup>d</sup> |                                 | (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr(s) <sup>e</sup> |                                 | TRIPA-MFI déshydraté(s) <sup>f</sup> |                                 |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| Masse (g)                                                        | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) | Masse (g)                                                         | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) | Masse (g)                            | $\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> ) |
| 0,16370                                                          | -789,6                          | 0,15420                                                           | +35,11                          | 0,02695                              | -2101,2                         |
| 0,12680                                                          | -794,5                          | 0,14670                                                           | +36,99                          | 0,022                                | -2133,6                         |
| 0,14710                                                          | -795,9                          | 0,13060                                                           | +36,32                          | 0,017                                | -2085,3                         |
| 0,19410                                                          | -770,8                          | 0,11510                                                           | +33,48                          |                                      |                                 |
| 0,14150                                                          | -800,5                          | 0,10390                                                           | +32,85                          |                                      |                                 |
| 0,14750                                                          | -760,3                          | 0,11500                                                           | +33,06                          |                                      |                                 |
|                                                                  |                                 | 0,10870                                                           | +33,94                          |                                      |                                 |

<sup>a</sup>  $\Delta H/M = -1924,7 \pm 16,2$  J g<sup>-1</sup>,  $M = 78,003$  g mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_{23}^{\ominus} = -150,13 \pm 1,26$  kJ mol<sup>-1</sup>.

(les indices  $i$  pour  $\Delta H_i^{\ominus}$  correspondent au numéro des réactions des Tableaux 7–12).

<sup>b</sup>  $\Delta H/M = -2296,4 \pm 8,7$  J g<sup>-1</sup>,  $M = 60,084$  g mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_8^{\ominus} = -137,97 \pm 0,52$  kJ mol<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup>  $\Delta H/M = -427,0 \pm 7,8$  J g<sup>-1</sup>,  $M = 143,272$  g mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_{13}^{\ominus} = -61,18 \pm 1,12$  kJ mol<sup>-1</sup>.

<sup>d</sup>  $\Delta H/M = -785,3 \pm 6,5$  J g<sup>-1</sup>,  $M = 101,191$  g mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_{13}^{\ominus} = -79,46 \pm 0,66$  kJ mol<sup>-1</sup>.

<sup>e</sup>  $\Delta H/M = +34,53 \pm 0,62$  J g<sup>-1</sup>,  $M = 266,264$  g mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_{13}^{\ominus} = +9,19 \pm 0,16$  kJ mol<sup>-1</sup>.

<sup>f</sup>  $\Delta H/M = -2106,7 \pm 14,2$  J g<sup>-1</sup>,  $M = 6421,205$  g mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_8^{\ominus} = -13527,5 \pm 91,2$  kJ mol<sup>-1</sup>.

### Détermination des enthalpies standard de formation

Des cycles thermodynamiques (Tableaux 7–12) mettant en jeu diverses réactions (7 à 23) conduisent aux valeurs de l'enthalpie standard de formation de chaque composé. Elles résultent de la combinaison d'enthalpies de plusieurs autres réactions. Pour l'incertitude  $\sigma_t$  sur  $\Delta_f H^{\ominus}$ , nous avons suivi les recommandations de Rossini et Deming [30], elle est égale à la racine carrée de la somme des carrés des incertitudes ( $\sigma_t = \sqrt{\sum_i \sigma_x^2}$ ). Les enthalpies standard de formation sont exprimées dans la colonne I du Tableau 13 en kJ par mole de zéolithe ou de précurseur zéolithique, c'est-à-dire rapportées à la

TABLEAU 7

Cycle thermodynamique utilisé pour la détermination de l'enthalpie standard de formation de l'échantillon TPA-MFI(s) <sup>a</sup>

| Reactions <sup>b</sup>                                                                                                                     | $\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | Références   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| (7) 96Si(s) + 96O <sub>2</sub> (g) → 96SiO <sub>2</sub> (α)                                                                                | - 87450 ± 136                      | [25]         |
| (8) 96SiO <sub>2</sub> (α) + 21117,7HF · 70367,9H <sub>2</sub> O → A                                                                       | - 13016,6 ± 17,3                   | [12]         |
| (9) C → D + 21117,7HF · 70367,9H <sub>2</sub> O                                                                                            | 12653 ± 89                         | <sup>c</sup> |
| (12) 2N <sub>2</sub> (g) + 2Br <sub>2</sub> (l) + 48C(s) + 56H <sub>2</sub> (g)<br>→ 4(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr(s) | - 1291,6 ± 4,0                     | <sup>c</sup> |
| (13) 4(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr(s) + A → B                                                                         | 36,76 ± 0,64                       | <sup>c</sup> |
| (18) 4Br <sup>-</sup> (aq) → 2Br <sub>2</sub> (l)                                                                                          | 486,0 ± 0,6                        | [27]         |
| (20) 2F <sub>2</sub> (g) → 4F <sup>-</sup> (aq)                                                                                            | - 1342,6 ± 1,2                     | [23]         |

$$^a \Delta_f H^\ominus_{\text{TPA-MFI(s)}} = \Delta H_7^\ominus + \Delta H_8^\ominus + \Delta H_{12}^\ominus + \Delta H_{13}^\ominus + \Delta H_{20}^\ominus + \Delta H_{18}^\ominus + \Delta H_{19}^\ominus = -89925,0 \pm 163,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$^b \text{A} = 96\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 20541,7\text{HF} \cdot 70559,9\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{B} = 96\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 4(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+(\text{aq}) \cdot 4\text{Br}^-(\text{aq}) \cdot 20541,7\text{HF} \cdot 70559,9\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{C} = 96\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 4(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+(\text{aq}) \cdot 4\text{F}^-(\text{aq}) \cdot 20541,7\text{HF} \cdot 70559,9\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{D} = ((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N})_4\text{Si}_{96}\text{O}_{192}\text{F}_4(\text{s})$$

<sup>c</sup> Ce travail.

TABLEAU 8

Cycle thermodynamique utilisé pour la détermination de l'enthalpie standard de formation de l'échantillon TRIPA-MFI(s) <sup>a</sup>

| Reactions <sup>b</sup>                                                                                         | $\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | Références   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| (7) 96Si(s) + 96O <sub>2</sub> (g) → 96SiO <sub>2</sub> (α)                                                    | - 87450 ± 136                      | [25]         |
| (8) 96SiO <sub>2</sub> (α) + 19453,5HF · 64810,0H <sub>2</sub> O → A                                           | - 13016,6 ± 17,3                   | [12]         |
| (9) C → D + 19449,5HF · 64802,0H <sub>2</sub> O                                                                | 13623,7 ± 93,2                     | <sup>c</sup> |
| (10) 2H <sub>2</sub> (g) + 2F <sub>2</sub> (g) → 4HF(l)                                                        | - 1214,2 ± 1,0                     | [23]         |
| (11) 4HF(l) + 13,3H <sub>2</sub> O(l) → 4HF · 13,3H <sub>2</sub> O                                             | - 70,60 ± 0,02                     | [23]         |
| (12) 2N <sub>2</sub> (g) + 36C(s) + 42H <sub>2</sub> (g) → 4(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> N(l) | - 828,6 ± 4,0                      | [26]         |
| (13) 4(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> N(l) + A → C                                               | - 244,7 ± 4,5                      | <sup>c</sup> |
| (14) 19449,5HF · 64796,7H <sub>2</sub> O + 4HF · 13,3H <sub>2</sub> O<br>→ 19453,5HF · 64810,0H <sub>2</sub> O | 0                                  | <sup>c</sup> |
| (15) 19449,5HF · 64802,0H <sub>2</sub> O<br>→ 19449,5HF · 64796,7H <sub>2</sub> O + 5,3H <sub>2</sub> O(l)     | négligeable                        | [23]         |
| (16) 4O <sub>2</sub> (g) + 8H <sub>2</sub> (g) → 8H <sub>2</sub> O(l)                                          | - 2286,6 ± 0,3                     | [27]         |
| (15') 19449,5HF · 64810,0H <sub>2</sub> O<br>→ 19449,5HF · 64796,7H <sub>2</sub> O + 13,3H <sub>2</sub> O(l)   | négligeable                        | <sup>c</sup> |
| (9') C → D' + 19449,5HF · 64810,0H <sub>2</sub> O                                                              | 13527,5 ± 91,2                     | <sup>c</sup> |

$$^a \Delta_f H^\ominus_{\text{TRIPA-MFI(s)}} = \Delta H_{15}^\ominus + \Delta H_{16}^\ominus + \Delta H_{10}^\ominus + \Delta H_{11}^\ominus + \Delta H_{14}^\ominus + \Delta H_7^\ominus + \Delta H_{12}^\ominus + \Delta H_8^\ominus + \Delta H_{13}^\ominus + \Delta H_9^\ominus = -91487,6 \pm 165,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus_{\text{TRIPA-MFI(déshydraté)(s)}} = \Delta H_{15}^\ominus + \Delta H_{16}^\ominus + \Delta H_{10}^\ominus + \Delta H_{11}^\ominus + \Delta H_{14}^\ominus + \Delta H_7^\ominus + \Delta H_{12}^\ominus + \Delta H_8^\ominus + \Delta H_{13}^\ominus + \Delta H_9^\ominus = -89297,2 \pm 164,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$^b \text{A} = 96\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 18877,5\text{HF} \cdot 65002,0\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{C} = 4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH}^+(\text{aq}) \cdot 4\text{F}^-(\text{aq}) \cdot 96\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 18873,5\text{HF} \cdot 65002,0\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{D} = ((\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH})_4\text{Si}_{96}\text{O}_{192}\text{F}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$$

$$\text{D}' = ((\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH})_4\text{Si}_{96}\text{O}_{192}\text{F}_4(\text{s})$$

<sup>c</sup> Ce travail.

TABLEAU 9

Cycle thermodynamique utilisé pour la détermination de l'enthalpie standard de formation de l'échantillon DIPA-MFI(s)<sup>a</sup>

| Reactions <sup>b</sup>                                                                                                                                              | $\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | Références   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| (7) $96\text{Si}(s) + 96\text{O}_2(g) \rightarrow 96\text{SiO}_2(\alpha)$                                                                                           | $-87450 \pm 136$                   | [25]         |
| (8) $96\text{SiO}_2(\alpha) + 21785,5\text{HF} \cdot 72569,9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}$                                                                | $-13016,6 \pm 17,3$                | [12]         |
| (9) $\text{C} \rightarrow \text{D} + 21780,7\text{HF} \cdot 72563,4\text{H}_2\text{O}$                                                                              | $13688,6 \pm 25,2$                 | <sup>c</sup> |
| (10) $2,4\text{H}_2(g) + 2,4\text{F}_2(g) \rightarrow 4,8\text{HF}(l)$                                                                                              | $-1457,0 \pm 1$                    | [23]         |
| (11) $4,8\text{HF}(l) + 16\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 4,8\text{HF} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$                                                                | $-84,7 \pm 0,1$                    | [23]         |
| (12) $2,4\text{N}_2(g) + 28,8\text{C}(s) + 36\text{H}_2(g) \rightarrow 4,8(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}(l)$                                                     | $-749,3 \pm 4,8$                   | [26]         |
| (13) $4,8(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}(l) + \text{A} \rightarrow \text{C}$                                                                                      | $-381,4 \pm 3,2$                   | <sup>c</sup> |
| (14) $21780,7\text{HF} \cdot 72553,9\text{H}_2\text{O} + 4,8\text{HF} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$<br>$\rightarrow 21785,5\text{HF} \cdot 72569,9\text{H}_2\text{O}$ | 0                                  | <sup>c</sup> |
| (15) $21780,7\text{HF} \cdot 72563,4\text{H}_2\text{O}$<br>$\rightarrow 21780,7\text{HF} \cdot 72553,9\text{H}_2\text{O} + 9,5\text{H}_2\text{O}(l)$                | négligeable                        | [23]         |
| (16) $3,25\text{O}_2(g) + 6,5\text{H}_2(g) \rightarrow 6,5\text{H}_2\text{O}(l)$                                                                                    | $-1857,9 \pm 0,3$                  | [27]         |

$$^a \Delta_f H^\ominus_{\text{DIPA-MFI}(s)} = \Delta H_{15}^\ominus + \Delta H_{16}^\ominus + \Delta H_{10}^\ominus + \Delta H_{11}^\ominus + \Delta H_{7}^\ominus + \Delta H_{12}^\ominus + \Delta H_{8}^\ominus + \Delta H_{13}^\ominus + \Delta H_{9}^\ominus = -91308,3 \pm 139,5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$^b \text{A} = 96\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 21209,5\text{HF} \cdot 76761,9\text{H}_2\text{O}.$$

$$\text{C} = 96\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 21204,7\text{HF} \cdot 72761,9\text{H}_2\text{O} \cdot 4,8(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2^+ (\text{aq}) \cdot 4,8\text{F}^- (\text{aq}).$$

$$\text{D} = ((\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2)_4,8\text{Si}_{96}\text{O}_{192}\text{F}_{4,8} \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}(s).$$

maille élémentaire (Tableau 2), et dans la colonne II en kJ par mole de SiO<sub>2</sub> ou (Si,Al)O<sub>2</sub>.

Le terme enthalpique est une mesure directe de l'énergie réticulaire et la comparaison des valeurs de  $\Delta_f H^\ominus$  pour les différents composés zéolithiques permet de rendre compte des variations des énergies de réseau et donc de la stabilité des différents échantillons.

Le précurseur TPA-MFI apparaît légèrement plus stable que son homologue aluminosilicique TPA-(Si,Al)MFI. Ce résultat est tout à fait en accord avec les calculs semi-empiriques de van Santen et al. [31], montrant qu'en absence d'eau, les systèmes riches en aluminium sont moins stables que les systèmes purement siliciques. Dans notre cas, cette condition (absence d'eau) est satisfaite puisque les enthalpies standard de formation sont déterminées à partir des éléments et ne prennent pas en compte l'eau présente au sein du milieu réactionnel. La différence observée entre les  $\Delta_f H^\ominus$  de ces deux précurseurs zéolithiques reste cependant faible, du fait de la valeur relativement élevée du rapport Si/Al dans TPA-(Si,Al)MFI. Pour les échantillons calcinés correspondants, MFI et (Si,Al)MFI, l'effet contraire est observé. En effet, l'eau d'adsorption, liée à la présence d'aluminium dans la charpente de tétraèdres, en accord avec les travaux de Barrer [32], stabilise le réseau zéolithique.

La valeur de  $-908,5 \pm 1,7$  kJ par mole de SiO<sub>2</sub> que nous obtenons pour l'enthalpie standard de formation de la zéolithe MFI est légèrement

TABLEAU 10

Cycle thermodynamique utilisé pour la détermination de l'enthalpie standard de formation de l'échantillon TPA-(Si,Al)MFI(s)<sup>a</sup>

| Reactions <sup>b</sup>                                                                                                                     | $\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | Références   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| (7) 93Si(s) + 93O <sub>2</sub> (g) → 93SiO <sub>2</sub> (α)                                                                                | -84717 ± 132                       | [25]         |
| (8) 93SiO <sub>2</sub> (α) + 21169,9HF · 70534,7H <sub>2</sub> O → A                                                                       | -12609,8 ± 16,8                    | [12]         |
| (9) C → D + 21169,9HF · 70534,7H <sub>2</sub> O                                                                                            | 12628,8 ± 26,8                     | <sup>c</sup> |
| (12) 2Br <sub>2</sub> (l) + 2N <sub>2</sub> (g) + 48C(s) + 56H <sub>2</sub> (g)<br>→ 4(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr(s) | -1291,6 ± 4,0                      | <sup>c</sup> |
| (13) 4(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> NBr(s) + A' → B                                                                        | 36,76 ± 0,64                       | <sup>c</sup> |
| (14) 20602,9HF · 70729,7H <sub>2</sub> O<br>→ 20599,9HF · 70719,4H <sub>2</sub> O + 3HF · 10,3H <sub>2</sub> O                             | 0                                  | <sup>c</sup> |
| (15) 20599,9HF · 70719,4H <sub>2</sub> O + 7,3H <sub>2</sub> O(l)<br>→ 20599,9HF · 70726,7H <sub>2</sub> O                                 | négligeable                        | <sup>c</sup> |
| (16) 3H <sub>2</sub> O(l) → 3H <sub>2</sub> (g) + 1,5O <sub>2</sub> (g)                                                                    | 857,5 ± 0,1                        | [27]         |
| (17) 3H <sup>+</sup> (aq) → 3/2H <sub>2</sub> (g)                                                                                          | 0                                  | [27]         |
| (18) 4Br <sup>-</sup> (aq) → 2Br <sub>2</sub> (l)                                                                                          | 486 ± 0,6                          | [27]         |
| (19) 3HF · 10,3H <sub>2</sub> O → 3HF(l) + 10,3H <sub>2</sub> O                                                                            | 53,08 ± 0,02                       | [23]         |
| (20) 1/2F <sub>2</sub> (g) → F <sup>-</sup> (aq)                                                                                           | -335,64 ± 0,29                     | [23]         |
| (21) 3HF(l) → 3F <sup>-</sup> (aq) + 3H <sup>+</sup> (aq)                                                                                  | -95,4 ± 2,7                        | [27]         |
| (22) 3Al(s) + 4,5H <sub>2</sub> (g) + 4,5O <sub>2</sub> (g) → 3Al(OH) <sub>3</sub> (s)                                                     | -3879,3 ± 3,6                      | [19]         |
| (23) A + 3Al(OH) <sub>3</sub> (s) → A'                                                                                                     | -450,4 ± 3,8                       | <sup>c</sup> |

$$^a \Delta_f H^\ominus_{\text{TPA-(Si,Al)MFI(s)}} = \Delta H_{22}^\ominus + \Delta H_7^\ominus + \Delta H_{12}^\ominus + \Delta H_8^\ominus + \Delta H_{23}^\ominus + \Delta H_{13}^\ominus + \Delta H_{18}^\ominus + \Delta H_{20}^\ominus + \Delta H_{14}^\ominus + \Delta H_{19}^\ominus + \Delta H_{21}^\ominus + \Delta H_{17}^\ominus + \Delta H_{15}^\ominus + \Delta H_{16}^\ominus + \Delta H_9^\ominus = -89317,0 \pm 136,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$^b \text{A} = 93\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 20611,9\text{HF} \cdot 70720,7\text{H}_2\text{O}.$$

$$\text{A}' = 3\text{AlF}_3 \cdot 93\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 20602,9\text{HF} \cdot 70729,7\text{H}_2\text{O}.$$

$$\text{B} = (\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+(\text{aq}) \cdot 4\text{Br}^-(\text{aq}) \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 93\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 20602,9\text{HF} \cdot 70729,7\text{H}_2\text{O}.$$

$$\text{C} = 93\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 20599,9\text{HF} \cdot 70726,7\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 4(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+(\text{aq}) \cdot 4\text{F}^-(\text{aq}).$$

$$\text{D} = ((\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N})_4\text{Si}_{93}\text{Al}_3\text{O}_{192}\text{F}(s).$$

<sup>c</sup> Ce travail.

supérieure en valeur absolue, à celle de  $-905,20 \pm 0,84$  kJ par mole de SiO<sub>2</sub> déterminée par Johnson et al. [29] par calorimétrie de combustion dans F<sub>2</sub>. Celle estimée par Vieillard à partir du calcul de l'énergie moléculaire est plus

TABLEAU 11

Cycle thermodynamique utilisé pour la détermination de l'enthalpie standard de formation de l'échantillon MFI(s)<sup>a</sup>

| Reactions <sup>b</sup>                                               | $\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | Références   |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| (7) 96Si(s) + 96O <sub>2</sub> (g) → 96SiO <sub>2</sub> (α)          | -87450 ± 136                       | [25]         |
| (8) 96SiO <sub>2</sub> (α) + 18657,5HF · 62158,5H <sub>2</sub> O → C | -13016,6 ± 17,3                    | [12]         |
| (9) C → D + 18657,5HF · 62158,5H <sub>2</sub> O                      | 13250,8 ± 86,5                     | <sup>c</sup> |

$$^a \Delta_f H^\ominus_{\text{MFI(s)}} = \Delta H_7^\ominus + \Delta H_8^\ominus + \Delta H_9^\ominus = -87216,6 \pm 162,1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$^b \text{C} = 96\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 18081,5\text{HF} \cdot 62350,5\text{H}_2\text{O}.$$

$$\text{D} = \text{Si}_{96}\text{O}_{192}(s).$$

<sup>c</sup> Ce travail.

TABLEAU 12

Cycle thermodynamique utilisé pour la détermination de l'enthalpie standard de formation de l'échantillon (Si,Al)MFI(s) <sup>a</sup>

| Reactions <sup>b</sup>                                                                                      | $\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | Références   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| (7) 93Si(s) + 93O <sub>2</sub> (g) → 93SiO <sub>2</sub> (α)                                                 | -84717 ± 132                       | [25]         |
| (8) 93SiO <sub>2</sub> (α) + 22267,34HF · 74210,47H <sub>2</sub> O → A                                      | -12609,8 ± 16,8                    | [12]         |
| (9) C → D + 22267,34HF · 74184,67H <sub>2</sub> O                                                           | 13054,8 ± 29,5                     | <sup>c</sup> |
| (15) 22267,34HF · 74184,67H <sub>2</sub> O + 25,8H <sub>2</sub> O<br>→ 22267,34HF · 74210,4H <sub>2</sub> O | négligeable                        | [23]         |
| (16) 25,8H <sub>2</sub> (g) + 12,9O <sub>2</sub> (g) → 25,8H <sub>2</sub> O(l)                              | -7374,5 ± 0,9                      | [27]         |
| (22) 3Al(s) + 4,5H <sub>2</sub> (g) + 4,5O <sub>2</sub> (g) → 3Al(OH) <sub>3</sub> (s)                      | -3879,3 ± 3,6                      | [19]         |
| (23) A + 3Al(OH) <sub>3</sub> (s) → C                                                                       | -450,4 ± 3,8                       | <sup>c</sup> |

$$^a \Delta_f H^\ominus_{(\text{Si,Al})\text{MFI}(\text{s})} = \Delta H_{16}^\ominus + \Delta H_{15}^\ominus + \Delta H_{22}^\ominus + \Delta H_7^\ominus + \Delta H_8^\ominus + \Delta H_{23}^\ominus + \Delta H_9^\ominus = -95976,2 \pm 138,4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$^b \text{A} = 93\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 21709,34\text{HF} \cdot 74396,47\text{H}_2\text{O}.$$

$$\text{C} = 93\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 21700,34\text{HF} \cdot 74405,47\text{H}_2\text{O}.$$

$$\text{D} = \text{H}_3\text{Si}_{93}\text{Al}_3\text{O}_{192} \cdot 28,8\text{H}_2\text{O}(\text{s}).$$

<sup>c</sup> Ce travail.

faible:  $-900,45 \pm 0,28$  kJ par mole de SiO<sub>2</sub> [18]. Elle ne dépend pas de mesures calorimétriques, mais de corrélations entre des données thermodynamiques et cristallographiques. Le calcul fait intervenir la distance moyenne Si-O, l'angle moyen SiOSi et les polarisabilités respectives de l'oxygène et du silicium dans la structure.

Pour les précurseurs zéolithiques DIPA-MFI, TRIPA-MFI et TPA-MFI, on pourrait s'attendre à une augmentation de la stabilité lorsque le nombre de chaînes propyle croît. Or, contrairement aux prévisions, les valeurs absolues évoluent selon  $|\Delta_f H^\ominus_{\text{TPA-MFI}}| < |\Delta_f H^\ominus_{\text{TRIPA-MFI}}| \approx |\Delta_f H^\ominus_{\text{DIPA-MFI}}|$ .

En fait, ce classement est arbitraire, puisque le calcul des  $\Delta_f H^\ominus$  prend en compte l'eau de solvatation présente dans les deux derniers composés. Lorsque, par exemple, le précurseur TRIPA-MFI est au préalable déshydraté,

TABLEAU 13

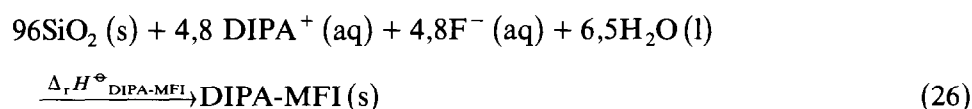
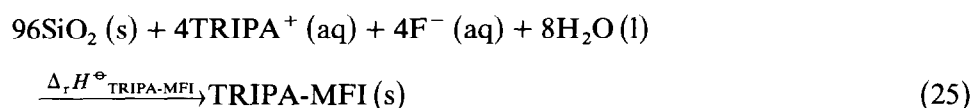
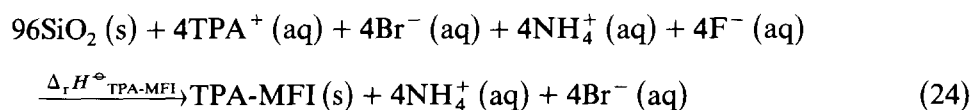
Enthalpies standard de formation

| $\Delta_f H^\ominus$     | I                | II           |
|--------------------------|------------------|--------------|
| TPA-MFI(s)               | -89925,0 ± 163,5 | -936,7 ± 1,7 |
| TRIPA-MFI(s)             | -91487,6 ± 165,8 | -953,0 ± 1,7 |
| TRIPA-MFI(déshydraté)(s) | -89297,7 ± 164,9 | -930,2 ± 1,7 |
| DIPA-MFI(s)              | -91308,3 ± 139,5 | -951,1 ± 1,5 |
| TPA-(Si,Al)MFI(s)        | -89317,0 ± 136,0 | -930,4 ± 1,4 |
| (Si,Al)MFI(s)            | -95976,2 ± 138,4 | -999,8 ± 1,4 |
| MFI(s)                   | -87216,6 ± 162,1 | -908,5 ± 1,7 |

on observe une légère différence entre les chaleurs standard de formation, et le classement précédent se trouve inversé. La stabilité des espèces synthétisées évolue suivant l'ordre: TPA-MFI > TRIPA-MFI (déshydraté) = DIPA-MFI (déshydraté).

*Détermination des enthalpies de la réaction de formation à partir des réactifs engagés*

L'enthalpie de réaction de formation des précurseurs zéolithiques à partir des réactifs engagés correspond aux réactions suivantes



avec  $\Delta_r H^\ominus = \sum \Delta_f H_{\text{produits}} - \sum \Delta_f H_{\text{réactifs}}$

Pour le calcul des  $\Delta_r H^\ominus$ , les valeurs des enthalpies standard de formation des réactifs utilisés sont, soit reportées dans les différents tableaux (éqns. 16, 18, 20), soit déduites de cycles faisant intervenir les réactions 12, 13, 17, 18 et 20. Ces dernières valeurs sont

$$\Delta_f H^\ominus_{\text{TPA}^+ (\text{aq}), \text{F}^- (\text{aq})} = -527,9 \pm 1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus_{\text{TRIPA}^+ (\text{aq}), \text{F}^- (\text{aq})} = -604,0 \pm 1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus_{\text{DIPA}^+ (\text{aq}), \text{F}^- (\text{aq})} = -571,2 \pm 1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Comme source de  $\text{SiO}_2$ , nous avons retenu une silice vitreuse de  $\Delta_f H^\ominus = -903,5 \pm 0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  [25].

Finalement, on obtient pour les différents  $\Delta_r H^\ominus$ , exprimés en kJ par mole de précurseur

$$\text{Réaction (24): } \Delta_r H^\ominus_{\text{TPA-MFI} (\text{s})} = -1077,4 \pm 164,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Réaction (25): } \Delta_r H^\ominus_{\text{TRIPA-MFI} (\text{s})} = -49,0 \pm 167,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Réaction (26): } \Delta_r H^\ominus_{\text{DIPA-MFI} (\text{s})} = 27,4 \pm 140,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Les gains énergétiques  $\Delta(\Delta_r H^\ominus)$  entre les précurseurs TPA-MFI, TRIPA-MFI d'une part et TPA-MFI, DIPA-MFI d'autre part, sont respectivement de  $-1028,4 \pm 234,5$  et  $-1104,8 \pm 218,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Les valeurs des  $\Delta_r H^\ominus$  relatives aux précurseurs TRIPA- et DIPA-MFI sont faibles et sans signification puisque l'incertitude sur ces mesures est trois à cinq fois plus grande. L'ensemble des résultats peut être visualisé sur le diagramme d'énergie de la Fig. 2.

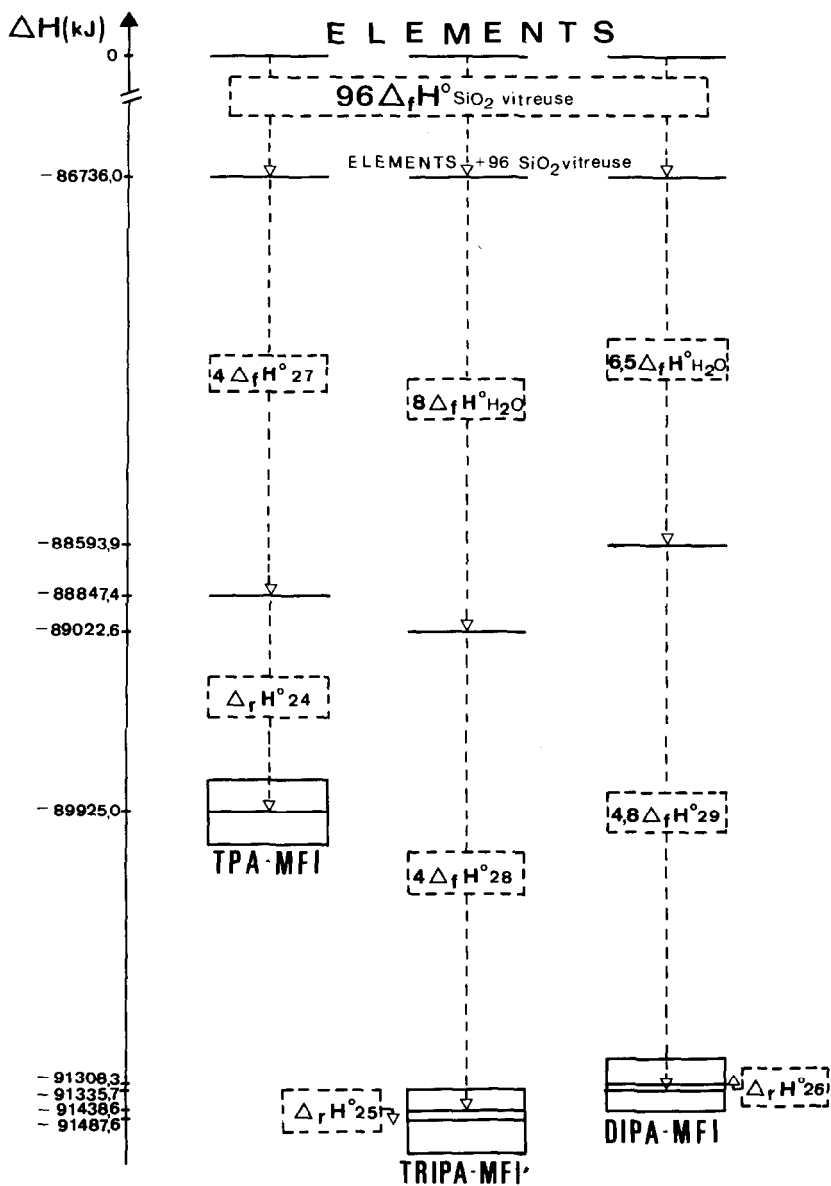


Fig. 2. Diagramme d'enthalpies de réaction et de formation des différents précurseurs zéolithiques.

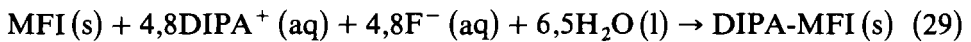
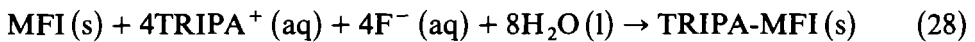
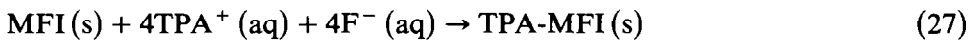
Les différences d'enthalpies de réaction  $\Delta$  ( $\Delta_r H^\circ$ ) permettent d'en déduire que l'élaboration du précurseur zéolithique de type MFI serait facilitée lorsque les cations TPA<sup>+</sup> sont engagés dans le milieu réactionnel. Effectivement ces conclusions sont en accord avec les résultats de synthèse. Le précurseur TPA-MFI s'obtient très facilement en milieu fluorure, alors



que l'obtention des TRI- et DIPA-MFI nécessite la présence de germes au sein du milieu réactionnel et généralement des durées de réactions bien plus longues [20]. Toutefois, si l'aspect thermodynamique est un critère nécessaire pour la prévision d'une réaction chimique, il n'est pas suffisant. Les phénomènes d'ordre cinétique sont également très importants.

On peut, par ailleurs, calculer la contribution des espèces organiques RF, avec R = TPA, TRIPA ou DIPA hydraté ou non, à la stabilisation des différents précurseurs R-MFI.

Les états initiaux et finals considérés sont respectivement



Les  $\Delta H^\ominus$  de stabilisation correspondants sont

Réaction (27):  $-596,8 \pm 230,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

Réaction (28):  $431,6 \pm 231,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

Réaction (29):  $508,0 \pm 213,9 \text{ kJ mol}^{-1}$

Il apparaît que seule la paire ionique TPAF stabilise la structure zéolithique MFI, les espèces TRIPAF et DIPAF n'apportent aucune contribution particulière. Ceci est bien en accord avec la spécificité de ces différentes espèces organiques vis-à-vis de ce type structural. En effet,  $\text{TPA}^+$  oriente uniquement vers le type MFI (effet directeur de structure), alors que les tri- et dipropylamines conduisent également aux structures MEL [33] et MTT [20]. Ces deux dernières molécules organiques auraient alors plutôt un rôle de remplissage des cavités.

## CONCLUSION

Le calcul des enthalpies standard de formation des différents précurseurs et zéolithes fait apparaître: (1) l'importance des molécules d'eau adsorbées, sur la stabilisation de la charpente aluminosilicatée (Si,Al)MFI; (2) une enthalpie de réaction de formation du précurseur TPA-MFI, à partir des réactifs, plus grande (en valeur absolue) que celle des précurseurs TRI- et DIPA-MFI.

Par ailleurs, cette étude thermodynamique nous a permis d'estimer l'interaction 'charpente zéolithique-espèces organiques'. Celle-ci semble thermodynamiquement favorisée lorsque les ions  $\text{TPA}^+$  sont occlus dans les cavités de la structure. Ce résultat peut être lié à l'encombrement stérique, plus grand, que présentent ces cations par rapport aux autres composés organiques.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 C.D. Chang et A.J. Silvestri, *J. Catal.*, 47 (1977) 249.
- 2 R. Morgan, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 20 (1981) 185.
- 3 R.J. Argauer et G.R. Landolt, *U.S. Pat.* 3702886 (1972).
- 4 E.M. Flanigen et R.L. Patton, *U.S. Pat.* 4073865 (1978).
- 5 J.L. Guth, H. Kessler, M. Bourgogne et R. Wey, *Brevet. Fr.* 2564451 (1985).
- 6 J.L. Guth, H. Kessler, M. Bourgogne, R. Wey et G. Szabo, *Brevet. Fr.* 2567868 (1986).
- 7 J.L. Guth, H. Kessler et R. Wey, en Y. Murakami, A. Iijima et J.W. Ward (Eds.), *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 21.
- 8 E.J.J. Groenen, A.G.T.G. Kortbeek, M. Mackay et O. Sudmiejer, *Zeolites*, 6 (1986) 403.
- 9 E.M. Flanigen, *Pure Appl. Chem.*, 52 (1980) 2191.
- 10 E. Maretti, S. Contessa et M. Padovan, *Chim. Ind. (Milan)*, 67 (1985) 21.
- 11 B.M. Lok, F.R. Cannan et C.A. Messina, *Zeolites*, 3 (1983) 282.
- 12 G.K. Johnson, H.E. Flotow et P.A.G. O'Hare, *Am. Min.*, 67 (1982) 736.
- 13 G.K. Johnson, H.E. Flotow et P.A.G. O'Hare, *Am. Min.*, 68 (1983) 1134.
- 14 G.K. Johnson, H.E. Flotow et P.A.G. O'Hare, *Am. Min.*, 70 (1985) 1065.
- 15 K.O. Bennington et R.R. Brown, *U.S. Bur. Mines. Rep. Invest.*, 8778 (1983).
- 16 G. Ooms, R.A. van Santen, R.A. Jackson et C.R.A. Catlow, en P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant et G. Schulz-Ekloff (Eds.), *Innovation in Zeolite Materials Science*, Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 317.
- 17 A. la Iglesia et J. Aznar, *Zeolites*, 6 (1986) 26.
- 18 P. Vieillard, *Bull. Minéral.*, 109 (1986) 219.
- 19 B.S. Hemingway et R.A. Robie, *J. Res. U.S. Geol. Surv.*, 5 (1977) 413.
- 20 J. Patarin, M. Soular, H. Kessler et J.L. Guth, *Zeolites*, sous presse.
- 21 J.O. Hill, G. Ojelund et I. Wadso, *J. Chem. Therm.*, 1 (1969) 111.
- 22 N.E. Holden, *Pure Appl. Chem.*, 52 (1980) 2349.
- 23 G.K. Johnson, P.N. Smith et W.N. Hubbard, *J. Chem. Therm.*, 5 (1973) 793.
- 24 J.D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- 25 S.S. Wise, J.L. Margrave, H.M. Feder et W.N. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 815.
- 26 J.B. Pedley et J. Rylance, *Computer Analysed Thermochemical Data. Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1977.
- 27 CODATA, *J. Chem. Therm.*, 10 (1978) 903.
- 28 P.A.S. Smith et S. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 509.
- 29 G.K. Johnson, I.R. Tasker, D.A. Howell et J.V. Smith, *J. Chem. Therm.*, 19 (1987) 617.
- 30 F.D. Rossini et W.E. Deming, *J. Wash. Acad. Sci.*, 29 (1939) 416.
- 31 R.A. van Santen, J. Keijsper, G. Ooms et A.G.T.G. Kortbeek, en Y. Murakami, A. Iijima et J.W. Ward (Eds.), *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 169.
- 32 R.M. Barrer, *J. Phys. Chem. Solids*, 16 (1960) 84.
- 33 Z. Gabelica, E.G. Derouane et N. Blom, *Appl. Catal.*, 5 (1983) 109.