

## EVOLUTION THERMIQUE DE ZEOLITHES Y CHROMEES

J.M. GOUPIL et J.P. BADAULT

*Laboratoire de Chimie Minérale, Université Cadi Ayyad, Boulevard de Safi, Marrakech (Maroc)*

TH. CHEVREAU, O. SAUR et D. CORNET

*Laboratoire de Catalyse, I.S.M.R.A., Université de Caen, 14032 Caen Cedex (France)*

(Reçu le 18 octobre 1983)

### ABSTRACT

Two series of ammonium–chromium exchanged zeolites,  $Cr_2NH_{4,y}Na_xY$  obtained by ionic exchange and  $Cr_2NH_{4,y}HY/T$  for which an intermediate form  $NH_{4,y}Na_xY$  has been steamed, are investigated by use of TGA, DTA and X-ray. Introduction of chromium effectively stabilizes the structure. Measurements of hydration and hydroxylation levels show that dehydroxylation of the bulk occurs early due to the fixation of chromium ions and that thermostable hydroxyls are present. The stability of chromium exchanged zeolites occurs through the occupation of cavities by oxocations. Generally self-steaming takes place and zeolites change into a mixture of both wet- and dried-air treated forms.

### RESUME

Deux séries de zéolithes ammoniées et chromées ont été caractérisées par ATG, ATD et RX. La première, de formule  $Cr_2NH_{4,y}Na_xY$  a été obtenue par échanges d'ions successifs. La seconde, notée  $Cr_2NH_{4,y}HY/T$ , l'a été par traitement à la vapeur d'eau d'une forme intermédiaire  $NH_{4,y}Na_xY$ , suivi d'échanges. Les mesures d'hydratation et d'hydroxylation mettent en évidence la déshydroxylation précoce de la masse sous l'action de la fixation du chrome, mais il subsiste des hydroxyles thermiquement stables. La stabilité des zéolithes chromées est due à la présence d'oxocations dans les cavités. L'intervention du self-steaming oriente l'évolution des zéolithes vers un mélange des formes résultant d'un traitement en atmosphère sèche ou humide.

### INTRODUCTION

Les formes modifiées de la zéolithe Y constituent une famille de catalyseurs remarquables pour leur activité en craquage des hydrocarbures. Sur les zéolithes HY obtenues par décationation de la forme  $NH_4Y$ , des sites acides de Brönsted et de Lewis sont caractérisés par spectroscopie IR [1]. La

préparation et l'activation de ces catalyseurs impliquent une suite de phénomènes complexes, transformant profondément le solide initial. Alors qu'à la suite d'une activation en atmosphère sèche la structure HY est peu stable, la présence de vapeur d'eau conduit à une nouvelle forme dite ultrastable. En dépit de l'intérêt porté aux zéolithes ultrastables, leur structure ainsi que le mécanisme de la transformation sont encore imparfaitement connus [2,3]. Les propriétés de la zéolithe Y peuvent aussi être modifiées par l'adjonction de cations de transition ou de terres rares, qui renforcent les sites acides classiques et peuvent contribuer à la stabilisation du réseau [4]. Nous nous intéressons aux zéolithes Y ammoniées et chromées, qui présentent une sélectivité catalytique particulière [5,6]. Le mode d'introduction du chrome semble avoir une grande influence sur la stabilité du produit obtenu, et une amorphisation partielle de la zéolithe est observée dans certaines préparations [7,8].

Appliquant l'analyse thermique (ATG et ATD), la radiocristallographie et la spectroscopie infrarouge à une série complète de zéolithes Y ammoniées et chromées, nous cherchons à préciser les processus de désammoniation et déshydroxylation, ainsi que la stabilité thermique de ces solides.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### *Echantillons*

A partir de la zéolithe NaY fournie par Strem et contenant 56 cations sodium par maille, deux séries distinctes d'échantillons ont été préparées.

(a) La formule  $M NaY$  désigne des zéolithes n'ayant subi aucun traitement thermique après l'échange d'ions  $Na-M$ .

Par échange d'ions à la température ambiante avec des solutions de nitrate chromique ou de chlorure d'ammonium [5] on obtient des zéolithes notées  $Cr_z NH_{4,y} Na_x Y$ . Pour quelques échantillons notés  $Cr_z NaY^{ac}$  l'échange d'ions a été réalisé avec une solution bouillante d'acétate chromique de manière à élever le taux d'échange.

(b) Les formes ammoniées  $NH_{4,y} Na_x Y$  soumises à un traitement de stabilisation sous flux d'air humide [ $p(H_2O) = 9300 Pa$ ] à diverses températures  $T(K)$ , sont transformées en échantillons notés  $Na_x HY/T$ . Un nouvel échange avec  $NH_4Cl$ , à 373 K, de ces zéolithes traitées à la vapeur aboutit au remplacement presque total des ions sodium restants par des ions ammonium, d'où les zéolithes notées  $NH_{4,y} NaHY/T$ ; ces dernières peuvent ensuite être échangées avec une solution chromique pour donner des zéolithes  $Cr_z NH_{4,y} HY/T$ .

Les méthodes analytiques utilisées pour déterminer les compositions ont déjà été décrites [5]. On a également déterminé la quantité d'aluminium extractible à la soude 0,1 N après activation du solide à 633 K [9].

### *Méthodes expérimentales*

Les échantillons de zéolithe soumis aux analyses thermiques ont un taux d'hydratation stabilisé au préalable sous une pression partielle  $p(\text{H}_2\text{O}) = 1200$  Pa.

Les mesures thermogravimétriques sont réalisées dans une microbalance Stanton Redcroft TG 650. L'échantillon, pesant entre 9,5 et 10 mg, est placé sur une nacelle en platine dans le four balayé par un flux d'azote ou d'oxygène sec ( $50 \text{ ml min}^{-1}$ ). La montée en température est de  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Les analyses thermiques différentielles sont effectuées dans un appareil Netzsh 404 S. L'échantillon (100 mg) contenu dans un creuset de céramique est opposé à une référence d'alumine  $\alpha$ . L'enceinte est balayée par un flux gazeux et chauffée à la vitesse de  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Les diffractogrammes RX de poudre sont enregistrés sur un spectromètre Danio utilisant la raie  $K_\alpha$  du cuivre, équipé d'un goniomètre et d'un compteur d'impulsions. Le spectre est enregistré à 300 K avec un balayage de  $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$  en  $2\theta$ , après trois stades d'activation: échantillon hydraté (a); après déshydratation à 673 K (b), à 873 K (c) en four à moufle.

Dans les cas (b) et (c) la préparation de la plaque est effectuée le plus rapidement possible, il se produit une faible réhydratation incontrôlée.

Les spectres infrarouge présentés ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 580. La pastille de zéolithe (20 mg) est compactée sous  $2 \times 10^7$  Pa. Elle est évacuée sous vide secondaire successivement à 300, 443, 573 et 773 K.

## RESULTATS ET INTERPRETATION

### *Radiocristallographie*

Les diffractogrammes de tous les échantillons sont indexables dans le réseau de la faujasite [10]. Les intensités relatives des raies varient fortement par suite des importantes modifications de structure intervenant lors des traitements. Ces modifications sont mises en évidence par les fortes quantités d'aluminium extractible (Tableau 1). Dans ces conditions l'évaluation des cristallinités relatives à partir de l'intensité des spectres est délicate. Cependant la perte de cristallinité résultant de l'échange sodium–chrome est comparable à celle résultant de l'échange sodium–ammonium, tout au moins pour les zéolithes échangées avec le nitrate chromique.

Le Tableau 1 donne les paramètres de maille a déterminés à partir des réflexions (2, 2, 0) à (8, 8, 0); au-delà l'intensité diffractée est faible. L'introduction du chrome entraîne une légère contraction de la maille, celle de l'ammonium s'accompagne d'une dilatation. Le traitement à la vapeur de  $\text{NH}_4\text{yNa}_x\text{Y}$  est suivi d'une notable diminution de  $a$  si la température de traitement est suffisamment élevée, supérieure à 793 K.

TABLEAU 1

Analyse thermique et cristallographie de zéolites Y

Zéolithe	Par maille			Pic de destruction (K)		Paramètre <i>a</i> (nm)		
	<i>n</i> <sub>0</sub>	<i>n</i> '	Al <sub>cat.</sub> <sup>a</sup>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	300	673	873
	(H <sub>2</sub> O)	(OH)						
Na <sub>56</sub> Y	246	8	1,5	1125	1125	2,466	2,465	2,464
Cr <sub>6</sub> Na <sub>37</sub> Y	241	4	4,8	1213	1153			
Cr <sub>12,5</sub> Na <sub>24</sub> Y	245	9,5		1223	1210	2,463	2,461	2,460
(NH <sub>4</sub> ) <sub>44</sub> Na <sub>12</sub> Y	211	30	4,5	1210	1185	2,469		2,457
Cr <sub>7</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>21</sub> Na <sub>15</sub> Y	235	19	6,2	1253	1213	2,467		2,461
Na <sub>23</sub> HY/923	194	3,5	10	1213	1228	2,460	2,459	2,457
(NH <sub>4</sub> ) <sub>22</sub> Na <sub>1</sub> HY/923	202	33,5	11,7	1273	1268	2,460	2,456	2,445
							2,456	2,450 <sup>b</sup>
Cr <sub>7,2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> HY/923	220	20	8,4 <sup>c</sup>	1278	1288	2,458	2,453	2,446
								2,453 <sup>b</sup>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>22</sub> Na <sub>1</sub> HY/793	216	36	7,2	1253	1213	2,465		2,446
Cr <sub>7</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> HY/793	231	22		1268	1268	2,462	2,455	

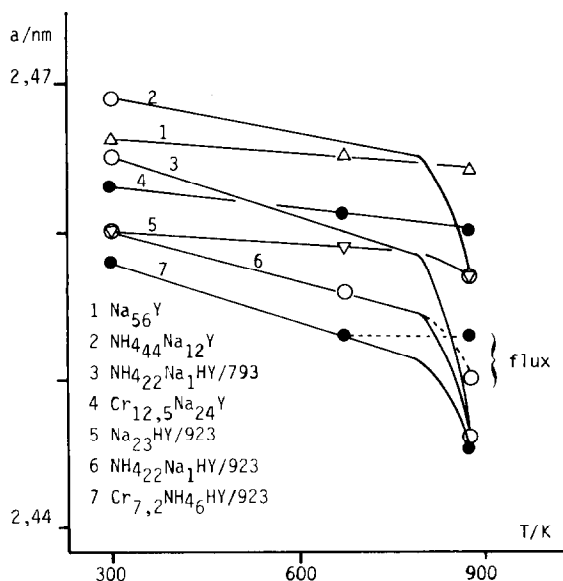
<sup>a</sup> Extraction à la soude 0,1 N après activation à 633 K.<sup>b</sup> Activation sous flux d'azote.<sup>c</sup> 1,7 Al sont échangés lors de l'introduction de chrome.

Fig. 1. Variation du paramètre de maille avec la température de calcination en four à moufle ●, Zéolites chromées.

Lorsque le paramètre de maille est porté en fonction de la température du traitement de déshydratation qui précède l'enregistrement du spectre de RX (Fig. 1), deux comportements apparaissent. Pour un premier groupe, constitué par les zéolithes non ammoniées notées 1, 4, 5, on note une décroissance faible et régulière du paramètre. Cette variation est simplement liée à la déshydratation. Le second groupe compte les zéolithes notées 2, 3, 6 et 7; le paramètre mesuré après traitement à 673 K, dans l'état hydroxylé, est très supérieur à celui mesuré après déshydroxylation à 873 K. Cette évolution est caractéristique de l'ultrastabilisation. En four à moufle intervient le self-steaming stabilisant la structure à partir de 793 K. Cependant le traitement sous flux d'azote des zéolithes  $(\text{NH}_4)_{22}\text{Na}_1\text{HY}/923$  et  $\text{Cr}_{7,2}(\text{NH}_4)_6\text{HY}/923$ , qui apparaîtront comme les plus stables, maintient le paramètre à une valeur élevée. Une telle dépendance vis-à-vis des conditions de traitement souligne le fait que la deuxième famille des zéolithes, et en particulier celles traitées à la vapeur d'eau à 923 K, ne sont pas encore ultrastabilisées après activation ultérieure à 673 K, conditions habituelles d'activation en catalyse.

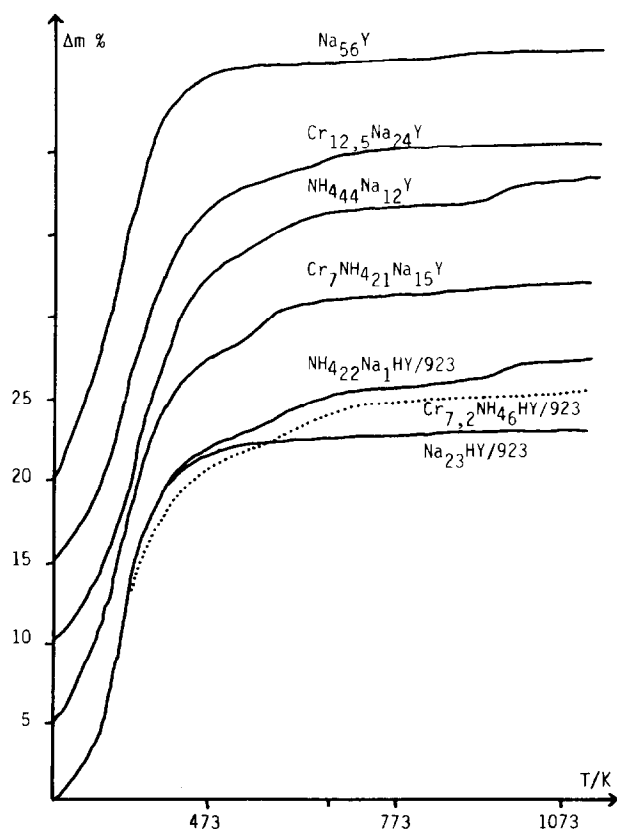


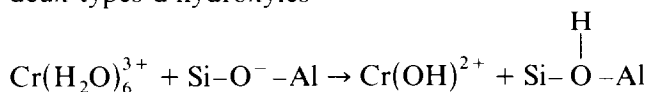
Fig. 2. Analyse thermogravimétrique sous flux d'oxygène.

### Analyse thermogravimétrique

Les courbes thermogravimétriques obtenues sous flux d'azote ou d'oxygène sont très proches. La Fig. 2 rassemble des tracés caractéristiques de chacune des familles de zéolithes étudiées.

Trois étapes s'identifient dans la perte de masse. L'essentiel s'en produit de 293 à 523 K et correspond au départ de l'eau physisorbée, qui se poursuit jusqu'à 773 K. La perte de masse entre 523 et 773 K est particulièrement forte pour les zéolithes ammoniées; il y a alors départ d'ammoniac qui sous flux d'oxygène est partiellement oxydé, particulièrement en présence de chrome. La perte de masse est alors plus précoce. Elle se poursuit encore de manière appréciable au-delà de 773 K jusqu'à la température extrême de 1220 K. Cette perte d'eau au-delà de 773 K permet le calcul de l'hydroxylation de la structure ( $n'$  dans le Tableau 1). Pour  $\text{NH}_4\text{Na}_x\text{Y}$  seule, elle se produit dans un intervalle restreint de température (entre 950 et 1050 K). La perte totale de masse, après soustraction de la masse d'ammoniac éluable, fournit l'hydratation initiale  $n_0$ . Dans cette approche le résidu de l'ATG est supposé formé des oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans les proportions requises.

Il apparaît clairement (Tableau 1) que les zéolithes les plus riches en hydroxyles à 773 K sont celles qui contenaient des ions ammonium au début de l'ATG. Notons que les hydroxyles peuvent être présents dans la zéolithe hydratée ou créés lors de l'activation thermique. Les zéolithes chromées semblent présenter très peu d'hydroxyles. Cette faible hydroxylation à 773 K n'écarte pas la présence de groupements OH à plus basse température. Le caractère acide du complexe hexaaquo-chrome(III) doit au contraire induire deux types d'hydroxyles



Le spectre infrarouge de la zéolithe  $\text{Cr}_2\text{NaY}^{ac}$  enregistré dans la zone de vibration des OH montre effectivement quatre bandes qui évoluent en accord avec ce schéma (Fig. 3). La bande à  $3740 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des Si-OH de terminaison est stable dans tout le domaine de température de 300 à 773 K. Celle à  $3700 \text{ cm}^{-1}$ , présente au départ, est attribuée aux molécules d'eau liées aux cations. Dès 443 K cette espèce est détruite et apparaissent des hydroxyles de charpente, bande intense à  $3650 \text{ cm}^{-1}$ , et une bande faible à  $3580 \text{ cm}^{-1}$ . Tvaruzkova et Bosacék [11] ont attribué une bande proche,  $3540 \text{ cm}^{-1}$ , à Cr-OH mais il n'est pas exclu qu'une telle vibration soit associée à des oxygènes du réseau [12]. Les hydroxyles de charpente disparaissent vers 673 K, ce que suggère également le thermogramme des zéolithes  $\text{Cr}_2\text{Na}_x\text{Y}$ . Il subsiste très peu d'hydroxyles sur les zéolithes chromées. La fixation du chrome sur la charpente, accompagnée le plus souvent de son oxydation, se réalise au détriment des divers hydroxyles.

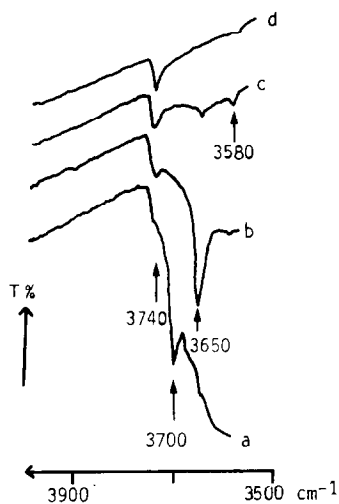


Fig. 3. Spectre infrarouge des hydroxyles portés par  $\text{Cr}_6\text{NaY}^{\text{ac}}$  après activation sous vide à : (a) 300 K; (b) 443 K; (c) 673 K; (d) 773 K.

Le nombre d'hydroxyles portés par une zéolithe  $\text{Cr}_z\text{NH}_4_y\text{Na}_x\text{Y}$  peut être représenté par  $n' = 2/3 (y + z)$ . Cette formule implique que chaque cation chrome induit moins d'un hydroxyle. Une telle systématisation n'est pas possible dans le cas des zéolithes M HY/T.

L'hydratation de la zéolithe NaY est de 246 molécules par maille et l'examen du Tableau 1 suggère que pour une même série, d'une part M NaY, de l'autre M HY/T, la présence d'ions ammonium fait décroître l'hydratation de façon que la somme  $(y + n_0)$  soit constante tandis que l'introduction du chrome ne la fait pas varier. Ce résultat est surprenant puisque l'on attend une augmentation de l'hydratation des zéolithes chromées, le cation chrome portant des molécules d'eau coordonnées. Pour les zéolithes ammoniées par contre l'hydratation est attendue constante puisque  $\text{Na}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  sont des cations semblables.

L'amorphisation du solide est vraisemblablement à l'origine du bas niveau d'hydratation des zéolithes M HY/T,  $n_0$  est seulement de 194 pour le parent de cette série  $\text{Na}_{23}\text{HY}/923$ .

Dans le cours de la discussion nous proposerons un schéma d'activation prenant en compte l'ensemble de ces résultats; les niveaux d'hydratation seront alors notablement corrigés.

### *Analyse thermique différentielle*

Dans le thermogramme le pic exothermique à haute température accompagne la destruction de la zéolithe dont il donne une mesure de la stabilité thermique (Tableau 1). Toutes les modifications réalisées sont plus stables que la zéolithe NaY de départ. Dans la série  $\text{Cr}_z\text{Na}_x\text{Y}$  la structure possède

aux forts taux d'échange une stabilité thermique appréciable (1210 K pour  $z = 12,5$ ), peu sensible à l'atmosphère oxydante. L'introduction de l'ion chrome n'a jamais d'effet déstabilisateur. Au contraire, le catalyseur le plus stable est  $\text{Cr}_{7,2}(\text{NH}_4)_6\text{HY}/923$ , sa température de destruction le classe parmi les zéolithes ultrastables ( $T$  supérieure à 1250 K). L'instabilité relative de  $(\text{NH}_4)_{22}\text{Na}_1\text{HY}/793$  et  $(\text{NH}_4)_{44}\text{Na}_{12}\text{Y}$  est atténuée après l'échange partiel de l'ammonium par le chrome.

Enregistrés sous flux d'azote les thermogrammes ne présentent par ailleurs que le pic endothermique large centré vers 450 K résultant de la désorption de l'eau physisorbée. Sous flux d'oxygène les effets thermiques sont plus nombreux.

### Zéolithes ammoniées

Les zéolithes  $\text{NH}_{4,y}\text{Na}_x\text{Y}$  et  $\text{NH}_{4,y}\text{Na}_1\text{HY}/T$  présentent un thermogramme de même nature (Fig. 4). Le pic de déshydroxylation à 950 K

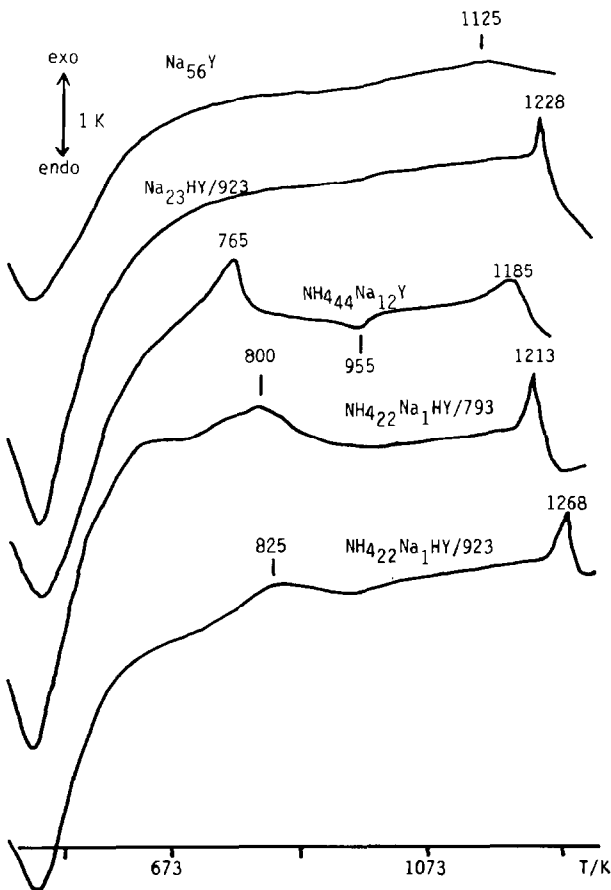


Fig. 4. Analyse thermique différentielle sous flux d'oxygène.



TABLEAU 2

Elution de l'ammoniac en fonction de  $T(K)$ 

Zéolithe/flux	5%	50%	95%
$NH_{444}Na_{12}Y/N_2$	530	630	770
$NH_{444}Na_{12}Y/O_2$	520	610	690
$Cr_7NH_{421}Na_{15}Y/N_2$	460	570	720
$Cr_7NH_{421}Na_{15}Y/O_2$	460	550	650

s'affirme mais n'est important que dans le cas des préparations ammoniées-sodées. Il apparaît un pic exothermique dont la position, aux environs de 800 K, croît parallèlement à celle du pic de destruction de la structure. Bolton et Lanewala [13] mentionnent ce pic exothermique dans les ATD sous hélium, ils l'expliquent par une protonation des oxygènes du réseau; dans les ATD sous flux d'air le pic est plus intense par suite d'une oxydation partielle de l'ammoniac.

De nombreux auteurs observent un intense pic exothermique vers 650 K qui n'est pas présent sur nos enregistrements. Chu [14] a publié une mise au point où il souligne qu'un thermogramme correct n'est obtenu qu'en réalisant un flux gazeux au travers même de la poudre. La désammoniation de  $NH_4Y$  apparaît alors comme endothermique avec un pic intense localisé à 503 K pour les ammoniums des unités sodalites et un pic diffus vers 673 K pour les ammoniums occupant les supercages.

Le piégeage dans l'acide chlorhydrique de l'ammoniac élué d'un échantillon chauffé dans les conditions d'analyse ATD a été suivi par conductimétrie, la désammoniation se produit sur un large domaine de température, de 500 à 750 K. Les profils d'éluion mettent en évidence la présence d'ammoniac résiduel jusqu'à 820 K, une température inhabituellement élevée. Dans des conditions oxydantes la température de départ de l'ammoniac est abaissée et  $NH_3$  n'est pas quantitativement récupéré en raison d'une oxydation partielle favorisée par le chrome (Tableau 2).

Il y a rétention des produits gazeux dans la structure ce qui entraîne l'apparition dans le thermogramme de pics liés à l'oxydation de l'ammoniac. Les conditions d'analyse sont ainsi apparentées à un self-steaming.

Nous interprétons donc le pic vers 800 K comme un pic dû à l'oxydation de  $NH_3$ . Mais celle-ci est peu importante et n'affecte que les ammoniums résiduels que nous avons signalés, témoins de sites forts d'adsorption. La désammoniation ne se manifeste par aucun effet thermique décelable entre 500 et 750 K; les ions ammonium occupent les supercages [14].

### *Zéolithes chromées*

Dans l'ATD sous oxygène des zéolithes  $Cr_xNa_xY$  on note un pic endothermique à 633 K (Fig. 5c) d'intensité croissante avec le taux de chrome,

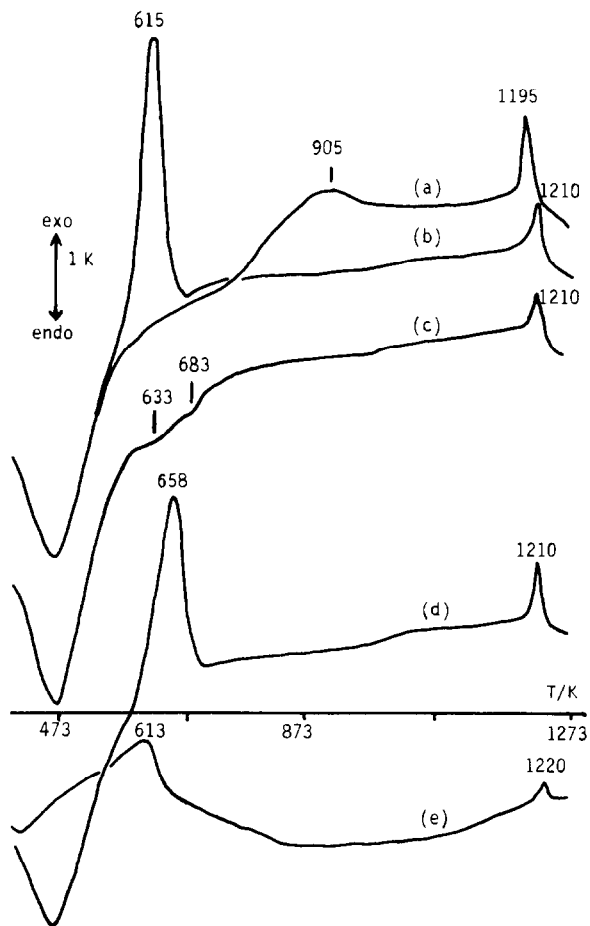


Fig. 5. Analyse thermique différentielle de: (a)  $\text{Cr}_{16}\text{NaY}^{ac}$  sous flux d'azote; (b)  $\text{Cr}_{16}\text{NaY}^{ac}$  sous flux d'oxygène. Analyse thermique différentielle sous d'oxygène de: (c)  $\text{Cr}_{12.5}\text{Na}_{24}\text{Y}$ ; (d)  $\text{Cr}_7(\text{NH}_4)_{21}\text{Na}_{15}\text{Y}$  (100 mg); (e)  $\text{Cr}_7(\text{NH}_4)_{21}\text{Na}_{15}\text{Y}$  (10 mg).

accompagné d'un second pic endothermique à 683 K à partir de  $z = 8$ . Le changement de couleur de la zéolithe qui devient jaune puis marron indique une oxydation du chrome dans cette zone de température. Sur des échantillons portés à 873 K, 60% du chrome est extrait à la soude sous forme de chromate, ce taux s'élève à 90% pour les  $\text{Cr}_z\text{NH}_4_y\text{Na}_x\text{Y}$ . Ce degré d'oxydation est alors stabilisé jusqu'à la température de destruction de la structure, le chrome sera alors de nouveau trivalent et rassemblé en une phase cristallisée  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Nous pensons que les deux pics endothermiques sont liés à la migration du chrome et à son oxydation, principalement en Cr(VI).

Sur les échantillons mixtes  $\text{NH}_4\text{-Cr}$ , ces pics sont remplacés ou masqués par un intense pic exothermique situé à 650 K dû à l'oxydation de l'ammoniac produit par la décomposition des ions ammonium (Fig. 5d, e).

En réduisant dans la nacelle la quantité de poudre à 10 mg nous observons pour  $\text{Cr}_7(\text{NH}_4)_{21}\text{Na}_{15}\text{Y}$  le même thermogramme que dans nos conditions standard avec un déplacement vers les basses températures des pics de réaction nécessitant un transfert de matière, ce qui est en accord avec l'intervention de phénomènes de diffusion.

#### *Zéolithes échangées à l'acétate de chrome*

Le thermogramme sous oxygène (Fig. 5b) présente vers 615 K un pic exothermique dont l'intensité croît avec le taux de chrome. Ce pic est absent dans les thermogrammes réalisés sous flux d'azote (Fig. 5a). Dans ce cas la zéolithe  $\text{Cr}_6\text{NaY}^{ac}$  présente un diagramme proche de celui de la zéolithe échangée au nitrate à température ambiante, alors que la zéolithe riche en chrome  $\text{Cr}_{16}\text{NaY}^{ac}$  présente un diagramme particulier, déjà indiqué par Munuera et Rives [15]. Selon ces auteurs le départ de l'eau coordonnée aux cations  $\text{Cr}^{3+}$  provoque deux pics endothermiques vers 640 et 780 K, tandis que l'oxydation du chrome en Cr(VI) se situe vers 950 K sous oxygène.

En fait, le procédé d'échange avec une solution d'acétate chromique comporte de grands risques d'introduction d'ions acétates dans la zéolithe

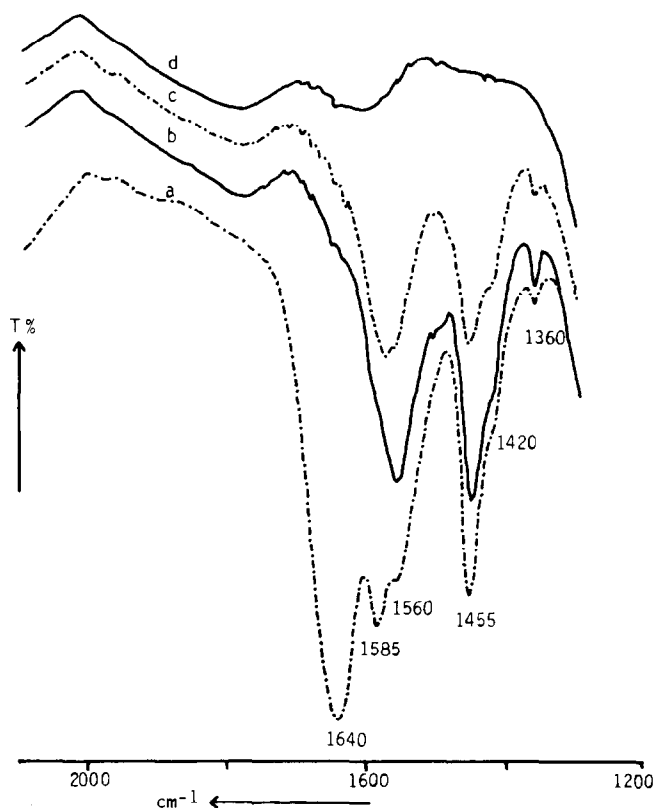


Fig. 6. Spectres infrarouge de  $\text{Cr}_6\text{NaY}^{ac}$  dans la région  $2000$  à  $1200\text{ cm}^{-1}$  après activation sous vide à : (a)  $300\text{ K}$ ; (b)  $443\text{ K}$ ; (c)  $673\text{ K}$ ; (d)  $773\text{ K}$ .

malgré les lavages ultérieurs. La présence d'ions acétates résiduels peut être décelée par spectroscopie infrarouge sur la zéolithe  $\text{Cr}_6\text{NaY}^{ac}$ .

Dans le spectre enregistré après déshydratation de la zéolithe à 443 K (Fig. 6) les bandes du vibreur O–C–O apparaissent nettement à 1455 et 1560  $\text{cm}^{-1}$ . Le faible écart  $\Delta\nu = 105 \text{ cm}^{-1}$  entre les vibrations symétrique et

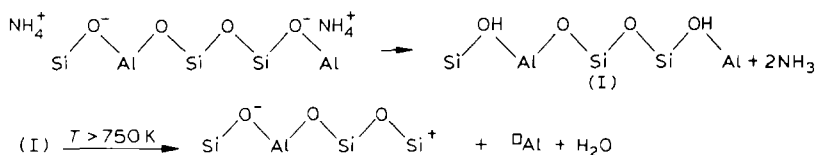
antisymétrique est caractéristique d'un complexe bidenté  $\text{M} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}-\text{CH}_3$

[16]. Les bandes à 1360 et 1420  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations de déformation du groupe méthyle. Dans le spectre enregistré à température ordinaire on décèle en plus les ions acétates quasi-libres (1585  $\text{cm}^{-1}$ ) [17] et l'eau physisorbée (1640  $\text{cm}^{-1}$ ). En ATD sous atmosphère inerte ces complexes évoluent lentement et sont responsables du massif exothermique à 905 K, mais sous oxygène la combustion de la matière organique fournit l'intense pic à 615 K. L'attribution est bien confirmée par la rétention de masse sous azote lors de l'analyse thermogravimétrique.

## DISCUSSION

Dans un travail antérieur, Tvaruzkova et Bosacěk [11] ont montré qu'il était possible de préparer des zéolithes chromées ultrastables. Les résultats présentés ici confirment ce point et indiquent que la présence du chrome est un facteur stabilisant. De nouvelles caractérisations ont été obtenues et nous souhaitons les confronter aux conceptions actuelles sur le processus d'ultrastabilisation des zéolithes ammoniées.

Il existe de nombreuses preuves que l'activation thermique d'une zéolithe ammoniée ne peut être représentée par le mécanisme stoechiométrique de Stamires et Turkevitch [18].



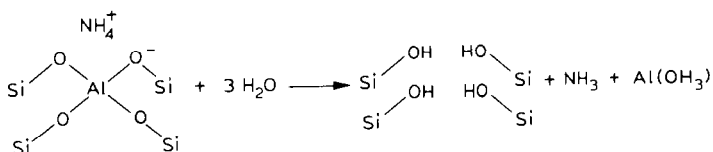
Kerr [19] a proposé que les ions aluminium étaient extraits de leur position en site tétraédrique dans la charpente et migraient vers les cavités. La radiocristallographie confirme la présence de nombreuses espèces aluminium en position cationique. Plus récemment des études spectroscopiques ont montré que ces ions aluminium étaient hexacoordinés [20] et que la charpente s'enrichissait en silicium dans la masse alors que la surface s'en appauvrissait [21].

Cependant l'évolution d'une zéolithe est versatile et en particulier la présence de vapeur d'eau apparaît cruciale dans l'obtention de zéolithes

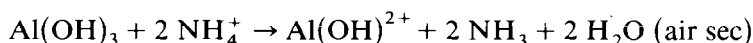
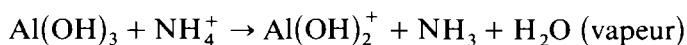
ultrastables. Parmi les méthodes utilisées [22,23] nous avons retenu un protocole proche de celui de McDaniel et Maher [24]: calcination en flux de vapeur d'eau d'une zéolithe  $(\text{NH}_4)_{33}\text{Na}_{23}\text{Y}$  moyennement échangée suivie d'un long échange à reflux des derniers ions sodium par l'ammonium, enfin calcination, qui s'opère lors de l'ATG ou de l'ATD.

Le modèle d'évolution qui nous servira comme base de discussion est celui proposé par Breck et Skeels [25] pour des zéolithes de mêmes caractéristiques que celles étudiées ici.

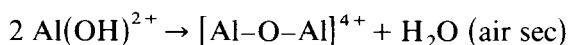
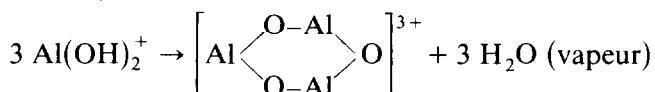
L'action conjointe des cations ammonium et des dernières molécules d'eau vers 600 K extrait des aluminiums du réseau et crée des défauts  $(\text{SiOH})_4$ . On peut écrire la formation transitoire d'entités  $\text{Al}(\text{OH})_3$



Celles-ci se transforment immédiatement en cations



Ainsi la présence de vapeur d'eau permet d'extraire un plus grand nombre d'ions aluminium et les hydroxyles acides seraient portés par ces aluminiums cationiques. A partir de 850 K se produit la déshydroxylation



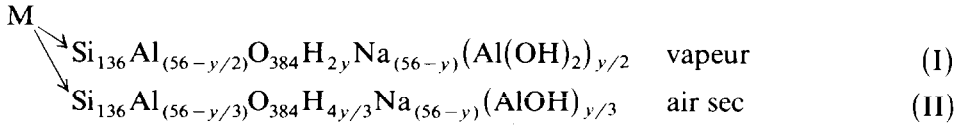
Cette déshydroxylation, mesurée en ATG à raison d'un  $\text{H}_2\text{O}$  dégagé pour deux OH, doit correspondre à un rapport  $\text{OH}/\text{NH}_4 = 1$  pour une zéolithe traitée à la vapeur et  $\text{OH}/\text{NH}_4 = 1/3$  en atmosphère sèche. Les auteurs sont peu explicites sur l'évolution des lacunes  $(\text{SiOH})_4$ ; ils n'envisagent pas leur déshydroxylation et signalent simplement que la large bande IR associée décroît au-delà de 873 K.

### *Hydratation et hydroxylation*

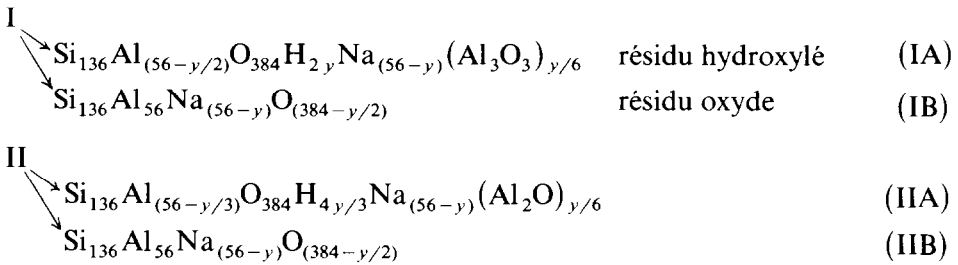
#### *Zéolithes ammoniées non traitées à la vapeur*

Le déficit d'hydratation mentionné dans le Tableau 1 s'explique si le produit de l'ATG reste partiellement hydroxylé. Cette proposition est précisée en étudiant les évolutions envisageables d'une zéolithe  $\text{NH}_4\text{Na}_x\text{Y}$ : l'aluminium extrait du réseau est déshydroxylé à 850 K et les lacunes  $(\text{SiOH})_4$  migrent pour donner des espèces de surface thermiquement stables.

Si l'on désigne par M la maille de départ  $\text{Si}_{136}\text{Al}_{56}\text{O}_{384}(\text{NH}_4)_y\text{Na}_{(56-y)}$   
 $n \text{ H}_2\text{O}$  l'étape d'extraction de l'aluminium s'écrit



Partant des états I ou II la déshydroxylation à partir de 773 K peut conduire à deux types de résidu



Ces quatre schémas s'accompagnent des bilans suivants

	$\Delta m$ totale	$\Delta m_{773}$
M → IA	$y \text{ NH}_3 + (n - y/2) \text{ H}_2\text{O}$	$y/2 \text{ H}_2\text{O}$
M → IB	$y \text{ NH}_3 + (n + y/2) \text{ H}_2\text{O}$	$3 y/2 \text{ H}_2\text{O}$
M → IIA	$y \text{ NH}_3 + (n - y/6) \text{ H}_2\text{O}$	$y/6 \text{ H}_2\text{O}$
M → IIB	$y \text{ NH}_3 + (n + y/2) \text{ H}_2\text{O}$	$5 y/6 \text{ H}_2\text{O}$

où  $\Delta m_{773}$  désigne la perte de masse au-delà de 773 K.

Pour chaque évolution, le rapport  $n'(\text{OH})/y(\text{NH}_4)$  prend une valeur caractéristique; et les valeurs  $n_0$  du Tableau 1 doivent être corrigées. Nous illustrons le test à l'aide de  $(\text{NH}_4)_{44}\text{Na}_{12}\text{Y}$  qui présente une perte de masse totale de 28,5% et de 1,7% au-delà de 773 K.

	IA	IB	IIA	IIB
$n$ calculé	250	190	230	190
$n'/y$ calculé	0,74	0,68	0,72	0,68
$n'/y$ attendu	1	3	1/3	5/3

Si aucun des modèles proposés ne reproduit l'expérience l'évolution IB est très improbable. L'évolution est compatible avec l'obtention d'un mélange (0,6 IA + 0,4 IIA) qui conduit à une bonne prévision de l'hydroxylation ( $n' = 32$ ) et de l'hydratation ( $n = 242$  à comparer à celle de  $\text{Na}_{56}\text{Y} = 246$ ). Nous concluons que ces zéolithes sont très riches en groupements silanols de surface thermiquement stables et que même dans les conditions d'ATG peu favorables au self-steaming l'évolution fait appel aux deux processus I et II.

Nous notons que le nombre d'aluminiums extraits à la soude après activation à 633 K ne correspond pas au nombre d'aluminiums hors réseau

attendu. Le résultat expérimental est beaucoup plus faible; il est aussi en-dessous des valeurs indiquées dans la littérature. La méthode employée est probablement critiquable.

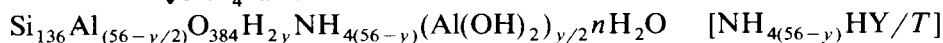
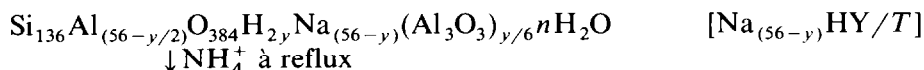
Sur un échantillon mixte tel que  $\text{Cr}_7(\text{NH}_4)_{21}\text{Na}_{15}\text{Y}$  le même calcul fournit un résultat essentiellement correct à condition de remplacer  $y$  par  $(y + z)$ . Ce résultat suggère une faible hydroxylation de l'ion chrome. D'après les résultats d'ATD nous avons observé que l'oxydation facile de l'ion chrome ne pouvait pas fausser la détermination du nombre d'hydroxyles car elle se produit à plus basse température. L'ion chrome se fixe à basse température sur la charpente et ne porte que peu d'OH stables au-delà de 673 K.

### Zéolithes $\text{Cr}_z\text{NH}_{4y}\text{HY}/\text{T}$

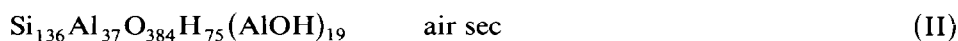
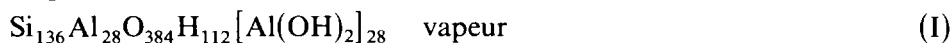
La zéolithe  $\text{Na}_{23}\text{HY}/\text{T}$ , parent de cette série, obtenue par traitement thermique sous vapeur d'eau correspond très probablement à une structure de type IA réhydratée. Toutes les observations réalisées, en particulier la monotonie des thermogrammes, mènent à la considérer comme une zéolithe qui n'évolue pas. La faible hydratation (204 après la correction due à l'hydroxylation résiduelle) correspond à une diminution importante (20%) du pouvoir absorbant en relation étroite avec une perte de cristallinité [26]. L'absence d'hydroxyles condensables est liée à l'occupation des unités sodalites par des cations oxoaluminium, mais les 10 aluminiums extraits à la soude ne représentent encore que les deux tiers de la quantité prévue.

Après échange à reflux dans  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , l'augmentation de l'hydratation des échantillons est systématique et l'hydroxylation créée par le traitement thermique est bien plus élevée que celle résultant des seules réactions de désammoniation. On en déduit que lors de l'échange les oxoaluminiums subissent une hydrolyse, ce que confirme l'échange partiel du chrome avec quelques aluminiums. Cette hydrolyse est considérée comme une étape cruciale de l'ultrastabilisation par ce procédé et pourrait conduire à la réinsertion plus ou moins complète d'aluminium dans le réseau [27].

Pour tenir compte de ces observations le schéma suivant est proposé

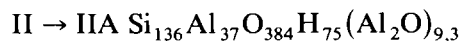
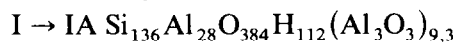


Etape de désammoniation



puisque seuls les  $(56 - 3y/2)\text{NH}_4^+$  en excédent par rapport à  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  cationique peuvent provoquer une extraction d'aluminium.

La déshydroxylation conduit aux résidus suivants



La confrontation aux pertes de masse observées fournit les relevés suivants

	Na <sub>23</sub> HY/923		(NH <sub>4</sub> ) <sub>22</sub> Na <sub>21</sub> HY/ 923		Cr <sub>7,2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> HY/ 923	
	IA	IIA	IA	IIA	IA	IIA
<i>n</i> (corrigé)	204	204	219	192	229	209
<i>n'</i> (OH) calculé	3,5	3,5	36,5	35,5	19,5	19,5
<i>n'</i> (OH) attendu	0	0	56	18,5	33	16
$\Delta m_{\text{totale}}\%$		22,9		26,8		25,75
$\Delta m_{773}\%$		0,2		2		1

L'évolution donnerait de nouveau un mélange (0,45 IA + 0,55 IIA) à partir d'une hydratation  $n \text{ H}_2\text{O} = 204$  pour (NH<sub>4</sub>)<sub>22</sub>Na<sub>21</sub>HY/923 et le processus serait (0,2 IA + 0,8 IIA) pour la forme chromée, soit  $n \text{ H}_2\text{O} = 213$ . Ce résultat est globalement satisfaisant, les incertitudes étant plus importantes dans le traitement des données concernant les zéolithes chromées et se confronte favorablement au fait que la quantité d'aluminium extractible est stationnaire (Tableau 1).

### Stabilité du réseau

Un critère d'ultrastabilité est la température à laquelle apparaît le pic exothermique observé en ATD lors de la destruction de la structure. Elle est conventionnellement de plus de 1250 K. La Fig. 7 montre que la stabilité, mesurée par ce critère thermique, croît linéairement avec la désodation de la zéolithe, sauf exceptions. Ce sont les zéolithes NH<sub>4</sub><sub>y</sub>Na<sub>x</sub>Y et les zéolithes à la troisième phase du procédé d'ultrastabilisation, traitées à la vapeur d'eau à une température insuffisante (793 K), qui sont moins stabilisées. Cette instabilité relative est accentuée sous flux oxydant. La désodation exhaustive apparaît comme le facteur majeur d'ultrastabilisation mais elle précède l'intervention d'autres réactions.

L'ultrastabilité a son origine dans des modifications du réseau que l'on peut atteindre par radiocristallographie. Une caractérisation rapide est obtenue par l'observation du paramètre de maille qui subit une contraction sensible, due à l'enrichissement de la charpente en silicium. Il est clair (Fig. 1) que le traitement thermique doit être réalisé en présence de vapeur d'eau, à une température supérieure à 793 K, pour induire la migration et la réinsertion des siliciums.

L'intervention plus ou moins poussée du self-steaming introduit des contradictions entre les deux caractérisations. Ainsi, les zéolithes NH<sub>4</sub><sub>y</sub>Na<sub>x</sub>Y restent instables (ATD), ou se stabilisent (RX). L'extraction d'ions aluminium



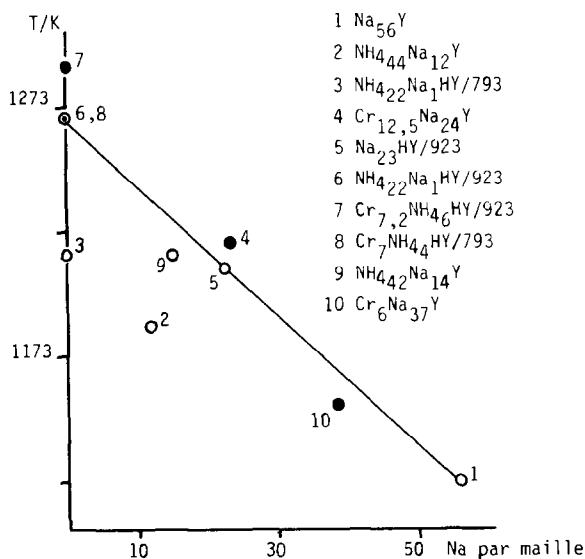
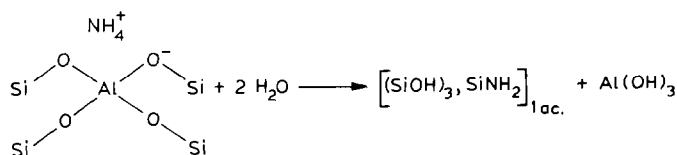


Fig. 7. Variation de la stabilité thermique avec le nombre d'ions sodium par maille. ●, Zéolithes chromées.

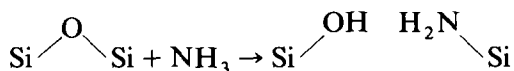
de la charpente crée simultanément des lacunes (SiOH)<sub>4</sub> qui, en atmosphère sèche, déstabilisent la structure. En présence de vapeur, la charpente s'enrichit en silicium, et des oxocations aluminium se forment dans les unités sodalites. La simultanéité de ces deux phénomènes ne permet pas de déterminer la réaction stabilisante.

La présence de chrome réduit l'instabilité des zéolithes ammoniées et les zéolithes Cr<sub>2</sub>Na<sub>x</sub>Y sont normalement stables sans décroissance importante du paramètre de maille. Nous pensons donc que l'occupation des cavités par des oxocations (aluminium aussi bien que chrome) est le facteur essentiel de stabilisation.

Nous avons fait remarquer que la température du pic d'oxydation de l'ammoniac résiduel évoluait comme celle du pic de destruction de la structure. Nous pensons pouvoir interpréter cette observation par l'adsorption forte de l'ammoniac lors de l'extraction de l'aluminium



De tels groupes amidures sont observés par adsorption d'ammoniac sur silice activée à haute température [28].



ainsi que sur zéolithe désaluminée [29]



L'extraction des ions aluminium est plus difficile après l'extraction du premier tiers [30]. L'ammoniac pourrait donc être adsorbé de plus en plus fortement, et oxydé à des températures de plus en plus élevées, au fur et à mesure de la désalumination de la charpente, c'est-à-dire avec une zéolithe potentiellement plus stable. Nous n'avons pas réussi à mettre spectroscopiquement en évidence cette espèce fortement adsorbée, mais les conditions de traitement d'une pastille pour le spectre infrarouge sont très éloignées de celles que subit la zéolithe lors de l'ATD.

## CONCLUSION

L'adjonction d'ions chromiques à une zéolithe NaY a un effet stabilisant limité dans le cas des zéolithes  $\text{Cr}_2\text{Na}_x\text{Y}$  par l'impossibilité d'échanger exhaustivement les ions sodium. Une zéolithe chromée ultrastable est obtenue en échangeant à l'ammonium puis au chrome une forme  $\text{Na}_{23}\text{HY}/T$ . Ce premier traitement à la vapeur assure, s'il est pratiqué à une température suffisante, une garantie de stabilité. L'effet stabilisant du chrome est plus sûr que celui de l'ammonium. En effet l'évolution se réalise avec une extraction plus faible d'ions aluminium et une zéolithe moins lacunaire précède l'occupation des unités sodalites par des oxocations (aluminium aussi bien que chrome) ce qui semble le facteur décisif d'ultrastabilisation.

Il apparaît une hydroxylation résiduelle importante des zéolithes activées tant en atmosphère sèche qu'en atmosphère humide. Il est probable que cette hydroxylation soit le fait de portions siliceuses amorphes, sous-produit de la stabilisation. Au contraire la fixation du chrome entraîne une déshydroxylation précoce de la structure.

L'évolution d'une zéolithe est hétérogène et fait appel, si l'on admet les schémas d'évolution de Skeels, simultanément aux processus sec et humide en raison d'un self-steaming qui intervient généralement.

L'ammoniac reste pour partie solidement fixé en des sites que nous pensons pouvoir assimiler à des lacunes  $(\text{SiOH})_3, \text{SiNH}_2$  créées lors de l'extraction de l'aluminium.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.W. Ward, *J. Catal.*, 9 (1967) 225.
- 2 P.K. Maher, F.D. Hunter et J. Scherzer, dans R.F. Gould (Ed.), *Molecular Sieve Zeolites I*, Adv. Chem. Ser., Vol. 101, American Chemical Society, Washington, DC, 1971, p. 137.
- 3 D.W. Breck, dans D.W. Breck (Ed.), *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, Wiley, New York, 1974, p. 507.

- 4 J.W. Ward, dans J.A. Rabo (Ed.), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Am. Chem. Soc. Monogr., Vol. 171, American Chemical Society, Washington, DC, 1976, p. 118.
- 5 E. Thursch, G. Szabo, J.M. Goupil, A. Chambellan et D. Cornet, *J. Chim. Phys.*, 79 (1982) 479.
- 6 A.L. Agudo, A. Asensio et A. Corma, *J. Catal.*, 69 (1981) 274.
- 7 J.R. Pearce et W.J. Mortier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 77 (1981) 1935.
- 8 F. Vogt, H. Wolf, H. Bremer, A.M. Rubinstein, A.L. Kljacko, T.R. Brueva et I.V. Misin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 439 (1978) 153.
- 9 B. Wichterlova, J. Novakova, L. Kubelkova et P. Jiru, dans L.V.C. Rees (Ed.), *Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites*, Heyden, London, 1980, p. 373.
- 10 G.A. Eulenberger, D.P. Shoemaker et J.G. Keil, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 1812.
- 11 Z. Tvaruzkova et V. Bosacék, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 45 (1980) 2499.
- 12 H.G. Karge, K. Hatado, Y. Zhang et R. Fiedorow, *Zeolites*, 3 (1983) 13.
- 13 A.P. Bolton et M.A. Lanewala, *J. Catal.*, 18 (1970) 151.
- 14 P. Chu, *J. Catal.*, 43 (1976) 346.
- 15 G. Munuera et V. Rives, *Rev. Port. Quim.*, 18 (1976) 101.
- 16 N.W. Alcock et V.M. Tracy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2243.
- 17 A. Bielanski et J. Datka, *J. Catal.*, 32 (1974) 183.
- 18 D.N. Stamires et J. Turkevitch, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 749.
- 19 G.T. Kerr, *J. Catal.*, 15 (1969) 200. G.T. Kerr, dans W.M. Meier and J.B. Uytterhoeven (Ed.), *Molecular Sieves*, Adv. Chem. Ser., Vol. 121, American Chemical Society, Washington, DC, 1973, p. 219.
- 20 G.H. Kuhl, dans J.R. Katzer (Ed.), *Molecular Sieves II*, Am. Chem. Soc., Symposium Series, Vol. 40, American Chemical Society, Washington, DC, 1977, p. 64.
- 21 D. Defosse, B. Delmon et P. Canesson, dans J.R. Katzer (Ed.), *Molecular Sieves II*, Am. Chem. Soc., Symposium Series, Vol. 40, American Chemical Society, Washington, DC, 1977, p. 86; J.F. Tempère, D. Delafosse et J.P. Contour, dans J.R. Katzer (Ed.), *Molecular Sieves II*, Am. Chem. Soc., Symposium Series, Vol. 40, American Chemical Society, Washington, DC, 1977, p. 76.
- 22 G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 4155. G.T. Kerr et G.F. Shipman, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 3071.
- 23 C.V. McDaniel et P.K. Maher, dans J.A. Rabo (Ed.), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Am. Chem. Soc. Monograph, Vol. 171, American Chemical Society, Washington, DC, 1976, p. 285.
- 24 C.V. McDaniel et P.K. Maher, *Pap. Conf. 1967, Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., London, 1968, p. 186.
- 25 D.W. Breck et G.W. Skeels, dans J.R. Katzer (Ed.), *Molecular Sieves II*, Am. Chem. Soc., Symposium Series, Vol. 40, American Chemical Society, Washington, DC, 1977, p. 271. W.H. Flank et G.W. Skeels, dans L.V.C. Rees (Ed.), *Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites*, Heyden, London, 1980, p. 344.
- 26 K. Roudias, Thèse, Caen, 1983.
- 27 D.W. Breck et G.W. Skeels, dans L.V.C. Rees (Ed.), *Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites*, Heyden, London, 1980, p. 335.
- 28 B.A. Morrow, I.A. Cody et L.S.M. Lee, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 2761.
- 29 G.T. Kerr et G.F. Shipman, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 3071.
- 30 R. Beaumont et D. Barthomeuf, *J. Catal.*, 27 (1972) 45.