

FACTEURS AFFECTANT LA SYNTHÈSE DES ZÉOLITHES A,X ET Y

F. HAMIDI*, A. BENGUEDDACH*, Z. DERRICHE*, F. FAJULA**, F. DI RENZO**

* *Laboratoire de chimie des matériaux, Institut de chimie, Université d'Oran Es-Sénia, BP 255, 1524 Oran, Algérie.*

** *Laboratoire de chimie organique physique et cinétique chimique appliquées, VRA 418 CNRS, École nationale supérieure de chimie, 8, rue de l'École Normale, 34053 Montpellier Cedex, France.*

(Soumis en juin 1992, accepté en septembre 1993)

RÉSUMÉ

Des zéolithes du type A,X et Y ont été synthétisées à partir de gels aluminosilicatés sodiques. L'influence de la composition stoechiométrique du gel, de la température de réaction, de l'alcalinité et du vieillissement du gel sur la vitesse de formation, la nature et la qualité des zéolithes a été étudiée. Des conversions supérieures à 90% sont obtenues.

ABSTRACT

Type A, X and Y zeolites have been synthesized from sodic silicoaluminate gels. The influence of the composition of the gel, reaction temperature, alkalinity and ageing time on the kinetics of formation and nature and quality of the product has been investigated. High yields of crystals, above 90%, have been obtained.

INTRODUCTION

L'objet de notre contribution est de présenter les résultats obtenus dans l'étude de la synthèse de zéolithes de type A, X et Y. Ces zéolithes sont généralement cristallisées à partir d'hydrogels aluminosilicatés (réfs. 1-4). Plusieurs exemples de synthèse ont été décrits où les cristaux de zéolithes de type A, X et Y sont obtenus à partir d'aluminosilicates naturels (réfs. 5-7) ou en présence de triéthanolamine (réfs. 8, 9). La composition du mélange de départ, la température de cristallisation, l'alcalinité du milieu et le pré-vieillessement du gel affectent la nature et la qualité des cristaux ainsi que leurs cinétiques de formation. L'influence de ces paramètres a été étudiée dans ce travail.

MÉTHODES

Réactifs

Des solutions d'aluminate et de silicate de sodium ont été utilisées dans cette étude, les compositions des réactifs étant,

respectivement: $1,25 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $2,5 \text{ Na}_2\text{O}$ et $3,3 \text{ SiO}_2$; Na_2O . Ceux-ci ont été préparés à partir de gel de silice (Kieselgel 60, Art 7734 de Merck), d'hydroxyde d'aluminium (Art 1093 de Merck), de soude en pastilles (Prolabo) et d'eau désionisée.

Synthèses

Après dissolution de NaOH on introduit dans le réacteur la solution de silicate de sodium puis on rajoute la solution d'aluminate de sodium, lentement, sous forte agitation. Le mélange ainsi formé est homogénéisé et chauffé à la température désirée. Les phases solides récupérées par filtration, sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée puis séchées à 100°C pendant quelques heures.

Caractérisations physicochimiques

La nature des produits a été déterminée par diffraction de poudre des rayons-X. La morphologie des cristaux a été observée par microscopie électronique à balayage. La composition des zéolithes a été déterminée par fluorescence des rayons-X.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

A- SYNTHÈSE DE ZÉOLITHE A.

Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées dans le but d'examiner l'influence de la composition du gel de départ et de la température de cristallisation aussi bien sur la sélectivité en zéolithe A de la synthèse que sur la cinétique de cristallisation.

Influence de la composition du gel de départ

La composition du mélange réactionnel est exprimée en termes de moles des différents oxydes. Nous avons fait varier les rapports: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, OH^-/SiO_2 et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, où OH^- représente l'alcalinité libre, c'est-à-dire le nombre de moles d'hydroxyde disponibles dans le milieu après solubilisation de l'aluminium sous forme de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. La cristallisation a été effectuée à 96°C pendant cinq heures sous pression autogène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

Pour des teneurs élevées en Na_2O dans les gels de départ, les zéolithes A sont obtenues pures avec une cristallinité supérieure

à 95%. Par contre, la diminution de la quantité de Na_2O entraîne plusieurs effets:

a) Contamination de la zéolithe A par des cristaux de zéolithe P,

b) diminution de la cristallinité (baisse de l'intensité des raies de diffraction) du produit au bout de cinq heures de synthèse, et

c) augmentation de la taille des cristaux.

Ces effets sont bien corrélés au rapport OH^-/SiO_2 dans le gel initial. Les ions hydroxyles sont les catalyseurs des réactions de condensation des espèces silicoaluminates qui aboutissent à la cristallisation des zéolithes. On peut donc attribuer les évolutions observées à des changements de vitesse de la réaction de formation des zéolithes.

Tableau 1: Cristallisation de zéolithe A par réaction de mélanges a Na_2O ; Al_2O_3 ; b SiO_2 ; c H_2O à 96°C pendant 5 heures.

Essai	Composition molaire			OH^-/SiO_2	Crist. (%)	Taille (μm)
	a	b	c			
A1	2,56	1,8	150	1,68	93*	3,2
A2	2,54	1,85	150	1,66	95*	3,1
A3	2,8	1,8	150	2	98	2,4
A4	3,2	1,8	150	2,44	100	2,2
A5	2,6	1,62	150	2	96	-
A6	2,8	1,6	150	2,26	98	1,9
A7	2,8	2,2	150	1,63	91*	2,9
A8	2,8	2,6	150	1,38	86*	-
A9	2,54	1,8	100	1,71	97	-
A10	2,54	1,8	300	1,71	68	-

* Traces de zéolithe P

Les différents niveaux de cristallinité obtenus indiquent que seulement à forte alcalinité la vitesse de cristallisation est suffisante pour permettre une cristallisation totale en cinq heures. La taille supérieure des cristaux obtenus à faible alcalinité indique que la cinétique de nucléation dépend aussi de ce paramètre. A plus forte alcalinité, davantage de cristaux se forment, et leur nombre supérieur justifie leur moindre taille finale.

La zéolithe P semble se former quand la cristallisation de la zéolithe A est plus lente, ce qui correspond bien à une compétition cinétique pour la nucléation de ces deux phases.

La disponibilité des ions hydroxyles interviendrait ainsi de plusieurs façons dans la cinétique de la synthèse: soit directement, en augmentant la vitesse de la réaction de condensation des espèces silicoaluminées, soit en augmentant leur concentration en solution par le biais d'une plus forte solubilité de la source de silice en milieu hautement alcalin.

La cristallisation de la zéolithe A apparaît aussi favorisée par une diminution de la teneur en eau. Dans les milieux dilués, la faible concentration des espèces en solution ralentit la cristallisation (cas de l'essai A10).

D'un point de vue pratique, nos résultats montrent que pour un temps de cristallisation de cinq heures à 96°C, l'alcalinité du milieu se révèle un paramètre essentiel dans le contrôle de la pureté et de la taille des cristaux de zéolithe A.

Influence de la température de cristallisation

L'influence de la température de cristallisation a été étudiée pour des températures de 80, 96 et 120°C avec une composition constante du mélange de départ:

2,54 Na₂O ; Al₂O₃ ; 1,8 SiO₂ ; 150 H₂O.

Les résultats sont représentés dans la figure 1.

Dans chacun des cas, la zéolithe A bien cristallisée a été obtenue. L'élévation de la température diminue le temps nécessaire à la cristallisation. A 120°C, le rendement maximum en cristaux est obtenu après 3,5 heures alors qu'à 96 et 80°C les durées des réactions sont de 5 et 8 heures respectivement.

L'effet important de la température sur la cinétique de cristallisation résulte de l'intervention de deux phénomènes: d'une part, la condensation des espèces silicoaluminées à la surface des cristaux en cours de croissance est accélérée et, d'autre part, la solubilité des espèces dans le milieu est augmentée, donc la disponibilité des unités de croissance est accrue.

B- SYNTHÈSE DE LA ZÉOLITHE X

Nous avons étudié pour cette zéolithe l'influence de la composition du milieu de départ, de la température de cristallisation et du vieillissement du gel. Les résultats obtenus pour une température de cristallisation de 96°C et une durée de 9 heures sont donnés dans le tableau 2.

Influence de la composition du milieu réactionnel

L'effet de l'alcalinité est clairement mis en évidence pour un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans le gel de départ de 3 (essais X1 à X3).

Les résultats montrent qu'il y a toujours une compétition entre la formation des zéolithes X et A. Une forte alcalinité du milieu favorise la zéolithe A confirmant les résultats précédents.

Les meilleurs rendements et cristallinités pour la zéolithe X sont obtenus dans tous les cas pour une valeur du rapport OH^-/SiO_2 de 2.

Tableau 2: Cristallisation de zéolithe X par réaction de mélanges a Na_2O ; Al_2O_3 ; b SiO_2 ; c H_2O à 96°C pendant 9 heures.

Essai	Composition molaire			OH^-/SiO_2	zéolithe X (%)	zéolithe A (%)
	a	b	c			
X1	4	3	150	2	93*	Traces
X2	5	3	150	2,66	81	13
X3	6	3	150	3,33	20	67
X4	4	2,4	150	2,5	34	54
X5	4	2,4	150	2,3	65	21
X6	4	2,8	150	2,14	97	-
X7	4	3,2	150	1,87	79	-
X8	3,6	2,6	80	2	-*	93
X9	3,6	2,6	150	2	Traces	89
X10	3,6	2,6	200	2	36*	55

* Traces de zéolithe P

Pour des alcalinités inférieures ($\text{OH}^-/\text{SiO}_2 < 2$) la réaction de zéolithisation n'a pas le temps de s'achever et la cristallinité de la zéolithe X est faible. Comme nous l'avons déjà vu dans le cas de la zéolithe A, le ralentissement de la cristallisation de la zéolithe favorise l'apparition de la zéolithe P.

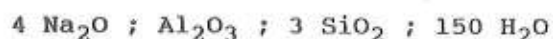
L'influence de la teneur en eau dans le gel de départ a été étudiée pour des rapports OH^-/SiO_2 et $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ constants de 2 et 2,6 respectivement (essais X8 à X10).

La dilution du milieu de synthèse défavorise la formation de la zéolithe A. La zéolithe X a ainsi la possibilité d'apparaître.

Ces données soulignent donc une nouvelle fois que les variations d'alcalinité du mélange réactionnel peuvent changer totalement le résultat de la synthèse, notamment en influençant les cinétiques de cristallisation de phases en compétition.

Influence de la température de cristallisation

L'influence de la température de cristallisation a été étudiée pour une composition du mélange initial de



à 80, 96 et 120°C.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3 et la figure 2. A 80°C seule la zéolithe X est obtenue après 16 heures de réaction, alors que pour des températures plus élevées nous relevons plusieurs effets:

- Diminution du temps de cristallisation (7 heures à 120°C),
- augmentation de la taille des cristaux et
- contamination de la zéolithe X par la zéolithe P.

Tableau 3: Influence de la température de cristallisation dans la synthèse de la zéolithe X à partir d'un mélange $4 \text{ Na}_2\text{O} ; \text{Al}_2\text{O}_3 ; 3 \text{ SiO}_2 ; 150 \text{ H}_2\text{O}$.

Essai	Temp. (°C)	temps (h)	Crist. (%)	Impureté
X11	80	16	99	-
X1	96	9	93	traces P
X12	120	7	95	traces P

L'augmentation de la taille des cristaux et la perte de sélectivité s'expliquent par une moindre nucléation. En effet, une fois les premiers germes formés, la croissance des cristaux, plus rapide à haute température, consomme rapidement les unités silicoaluminates en solution et donc diminue la sursaturation, empêchant la nucléation de se poursuivre.

Influence du vieillissement du gel

L'effet du pré-vieillissement - ou mûrissement - du gel pendant 24 heures à température ambiante est résumé dans le tableau 4 pour deux compositions du mélange initial.

Tableau 4: Influence du vieillissement d'un gel de composition a Na_2O ; Al_2O_3 ; b SiO_2 ; c H_2O sur la cristallisation de la zéolithe X à 96°C .

Essai	Composition			temps (h)		zéolithe	
	a	b	c	vieill.	crist.	A (%)	X (%)
X1	4	3	150	0	9	93	traces
X20	4	3	150	24	6	100	-
X9	3,6	2,6	150	0	traces	89	-
X18	3,6	2,6	150	24	9	95	traces

Le vieillissement du gel favorise toujours la formation de la zéolithe X. Pour une composition initiale conduisant à de la zéolithe X contaminée par des cristaux de zéolithe A, le vieillissement de ce même gel pendant 24 heures conduit à la zéolithe X pure. De même, la sélectivité de la synthèse peut être totalement inversée dans le cas d'un système où la zéolithe A se forme préférentiellement (essais X9 et X18).

L'effet du vieillissement des gels de synthèse est conforme à la règle du mûrissement d'Ostwald. Celle-ci prévoit (réfs.2, 10-13) que dans les milieux où plusieurs phases peuvent se former, le maintien des gels à une température inférieure à la température de cristallisation favorise la nucléation des phases les moins stables thermodynamiquement. Dans le cas présent, l'ordre de stabilité serait donc le suivant : zéolithe X < zéolithe A < zéolithe P.

C- SYNTHÈSE DE LA ZEOLITHE Y

Pour cette structure nous avons fait varier les mêmes paramètres que dans le cas des zéolithes A et X.

Influence de la composition du mélange de départ

L'influence de la teneur en ions OH^- a été étudiée à 90°C pour des temps de réaction de 72 heures et un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 10. Les résultats sont rapportés dans le tableau 5.

Sous ces conditions expérimentales, en absence de vieillissement, la zéolithe Y obtenue est toujours contaminée par des traces de zéolithe P. Cette contamination augmente avec l'alcalinité. Aux plus faibles alcalinités étudiées (essais Y26 et Y 29) des traces de gmélinite ont aussi été observées. Un optimum de sélectivité en zéolithe Y est donc obtenu pour une alcalinité intermédiaire ($\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.60$).

L'augmentation de l'alcalinité entraîne une diminution du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ des cristaux. Cet effet a été interprété de diverses manières dans la littérature (Réfs. 6, 14). On rappellera notamment son attribution à une plus faible polymérisation des espèces siliciques dans des conditions très alcalines ou à un changement des vitesses relatives d'incorporation de la silice et de l'aluminate dans le réseau de la zéolithe.

Enfin la taille des cristaux augmente quand diminue l'alcalinité à cause, ici aussi, d'une diminution du nombre de cristaux formés.

Influence du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans le milieu de synthèse

L'influence de ce paramètre a été étudiée en se plaçant à alcalinité constante ($\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,6$). La cristallisation des mélanges s'effectue à 90°C pendant 72 heures. La nature des phases formées à côté de la zéolithe Y (tableau 6) change avec le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ du milieu réactionnel. Pour une faible valeur de celui-ci, la zéolithe Y est contaminée par des traces de P. Pour une valeur de 15, le solide obtenu correspond à un mélange de zéolithe Y et de gmélinite.

On peut remarquer que l'optimum de cristallinité de la zéolithe Y est toujours intermédiaire entre la formation de la zéolithe P et celle de la gmélinite, quel que soit le mode de contrôle de la sélectivité, par l'alcalinité ou par la teneur en silice du milieu.

Influence de la température de cristallisation

La cristallisation de la zéolithe Y a été étudiée entre 50 et 95°C à partir d'un gel de composition:

Tableau 5: Cristallisation de zéolithe Y par réaction de mélanges a Na_2O ; Al_2O_3 ; 10 SiO_2 ; 160 H_2O à 90°C pendant 72 heures.

Essai	a	OH^-/SiO_2	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	Crist. (%)	Si/Al	Taille (μm)
Y25	4	0,60	27	93	2,25	1,4
Y26	3,4	0,48	33	92	2,54	2,3
Y27	4,9	0,78	21	90	1,80	1,1
Y28	4	0,60	27	94	2,24	1,4
Y29	3,4	0,48	33	93	2,60	2,4
Y30	4,9	0,78	21	89	1,86	1,1
Y31	4	0,60	27	95	2,27	1,4

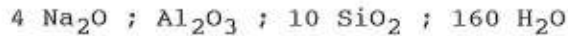
Tableau 6: Influence du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans la cristallisation de la zéolithe Y à 90°C pendant 72h, à partir de mélanges a Na_2O ; Al_2O_3 ; b SiO_2 ; c H_2O . Dans cette étude OH^-/SiO_2 est constant et égal à 0,60.

Essai	composition molaire			$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	Crist. (%)	Impureté
	a	b	c			
Y32	3,4	8	128	27	89	P
Y31	4	10	160	27	95	traces P
Y33	5,4	15	160	18	-	GME

Tableau 7: Influence de la température de cristallisation sur la synthèse de la zéolithe Y.

Essai	Temp. ($^\circ\text{C}$)	temps (jours)	Crist. (%)	Si/Al	taille (μm)
Y34	50	23	90	-	-
Y35	75	12	91	-	-
Y36	80	13	94*	2,23	1,2
Y31	90	3	95*	2,27	1,4
Y37	95	2	95*	2,29	1,6

* Traces de zéolithe P



Comme le montre le tableau 7, on note que, logiquement, le temps nécessaire à la cristallisation diminue considérablement avec l'augmentation de la température. La taille des cristaux aussi augmente avec la température indiquant une corrélation inverse entre vitesse de nucléation et vitesse de croissance. Nous retrouvons donc les deux effets déjà observés et commentés dans le cas de la synthèse de la zéolithe X.

On peut aussi remarquer que la contamination par la zéolithe P n'apparaît que dans les synthèses à plus haute température, quand

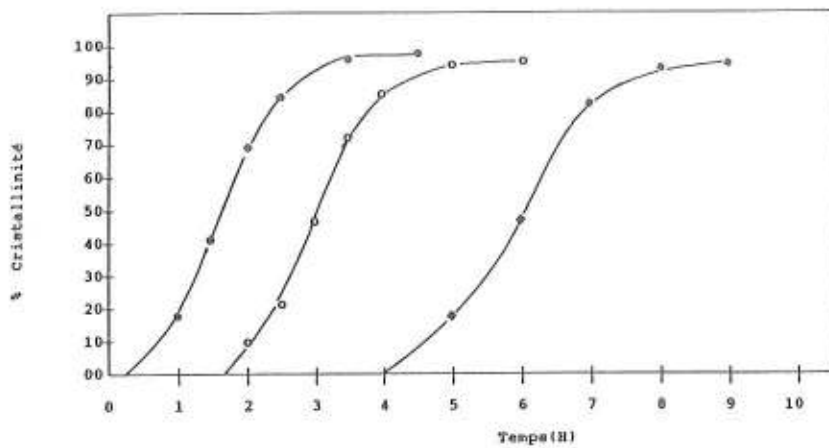


Figure 1: Influence de la température sur la cinétique de cristallisation de la zéolithe A. (*) 120°C, (o) 96°C et (◊) 80°C.

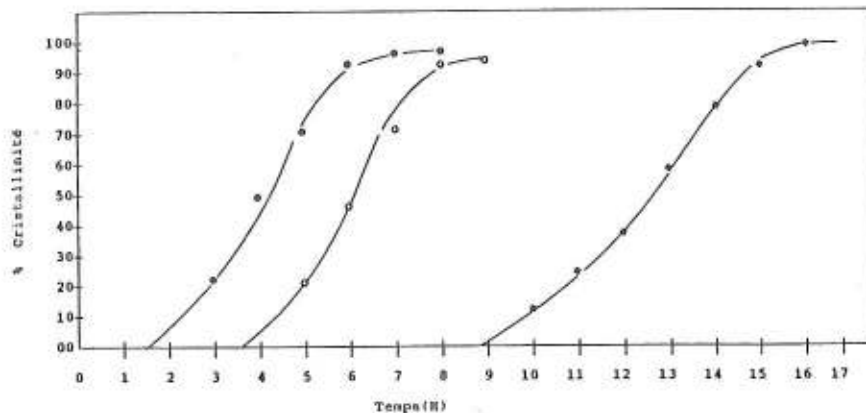


Figure 2: Influence de la température sur la cinétique de cristallisation de la zéolithe X. (*) 120°C, (o) 96°C et (◊) 80°C.

la meilleure cristallinité de la zéolithe Y est atteinte. Ceci suggère que la formation de la zéolithe P est consécutive à la cristallisation de la zéolithe Y, et que la zéolithe P constitue la phase thermodynamiquement stable dans ce système. Cette conclusion est en accord avec les données de la littérature (réf. 13). La synthèse de zéolithe Y pure sera donc favorisée par un ensemencement ou un vieillissement des mélanges de départ. Des résultats sur ce point feront l'objet d'une prochaine contribution par notre groupe.

CONCLUSIONS

Les résultats expérimentaux présentés ici montrent que dans les milieux réactionnels propices à la formation des zéolithes de type A, X et Y, le domaine d'obtention de chacune des structures pures est très étroit. Des conditions conduisant à de bonnes cristallinités ont été définies. La formation de phases non désirées peut être évitée en maîtrisant la compétition entre les cinétiques de cristallisation et de nucléation des différentes phases. Dans les conditions de notre étude les sélectivités des synthèses ont pu être améliorées en contrôlant plus particulièrement l'alcalinité et le vieillissement des gels.

RÉFÉRENCES

- 1 D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, New York. 1974.
- 2 R.M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London. 1982.
- 3 F. Hamidi et A. Bengueddach, 2ème Séminaire National de Chimie, Oran. 1987.
- 4 R.M. Barrer, *Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London. 1978.
- 5 R.M. Barrer, R. Beaumont et C. Colella, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1974) 934.
- 6 E.B. Drag, A. Miecznikowski, F. Abo-Lemon et M. Rutkowski, *Zeolite Synthesis, structure, technology and Applications*, B. Drzaj, S. Hocevar et S. Pejovnik, Eds., 24 (1985) 147.
- 7 J. Tanevski, O. Lahodny-Sarc, H. Lechert et Xu Ruren, *Rad. Yugos. Akad. Znan. Jet. Chem.*, 418 (1985) 4.
- 8 A. Gutsze, J. Kornatowski, H. Neels, W. Schmitz et G. Finger, *Cristal. Res. Tech.*, 2 (1985) 151.
- 9 J. Kornatowski, G. Finger et W. Schmitz, *Polish J. Chem.*, 61 (1987) 155.
- 10 P. Caillet, J.L. Guth, G. Hurtrez et R. Wey, *Bull. Soc. Chim. France*, 7-8(I) (1981) 253.
- 11 P. Caillet et J.L. Guth, *J. Chem. Phys.*, 83 (1986) 155.
- 12 J.R. Goldsmith, *J. Geol.*, 61 (1953) 439.
- 13 L. D. Rollman, *NATO ASI Ser.* 80 (1984) 109.
- 14 H. Lechert et H. Kacirek, *Zeolites*, 11 (1991) 120.