

ÉTUDE PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU SOLIDE ^{29}Si , ^{27}Al et ^{19}F DES ZÉOLITHES RICHES EN SILICE DE TYPE MFI, PRÉPARÉE EN MILIEU FLUORURE ALCALIN

Z. LOUNIS*, F. DJAFRI*, TAIBI**, A. BENGUEDDACH, A. DJAFRI***

** Laboratoire de Chimie des Matériaux, Institut de Chimie,
Université d'Oran Es-Sénia, B.P. 1524, 31000 Oran, Algérie*

*** Institut de Physique, Université d'Oran Es-Sénia, B.P. 1524, 31000 Oran, Algérie*

**** Institut de Chimie, Université d'Oran Es-Sénia, B.P. 1524, 31000 Oran, Algérie*

(Soumis en décembre 1996, accepté en juin 1997)

Résumé: Les spectres de résonance magnétique nucléaire du solide ^{29}Si , ^{27}Al et ^{19}F d'une zéolithe ZSM-5 pure synthétisée en milieu fluorure alcalin ($\text{pH} = 10.5$), révèlent l'existence de fluor dans la charpente de la zéolithe, ainsi que des éléments extra-charpente attribués aux défauts structuraux caractéristiques du milieu fluorure. L'analyse des spectres RMN du solide, révèle que la calcination de la zéolithe à 550°C corrige et, parfois annule ces défauts.

MOTS CLEFS: ZÉOLITES, ALUMINO-SILICATE, ZSM-5, RMN ^{29}Si , ^{27}Al et ^{19}F .

Abstract: Highly siliceous MFI-type zeolites, containing tetrapropylammonium and synthesized in the presence of fluoride ions, were characterized by high resolution solid state ^{29}Si , ^{27}Al and ^{19}F n.m.r. was revealed the presence of some extra-framework species and of quantify of structural defects. Various post-synthesis treatments, namely calcination at 550°C under air of these zeolites led to partial or nearly total healing of these defects in the final materials.

Expérience:

Le protocole expérimental consiste en la préparation de deux solutions:

la solution A

On fait dissoudre des silicates de sodium (63 % SiO_2 , 18 % Na_2O , 18 % H_2O) dans de l'eau désionisée.

La solution B

On prépare une bouillie de sulfate d'aluminium hexadécahydrate et de fluorure de potassium dans de l'eau désionisée.

La solution A est ajoutée à la solution B. L'agitation est poursuivie jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène.

La composition du mélange réactionnel est la suivante:

100 SiO_2 , 27 Al_2O_3 , 27 Na_2O , 20KF, 20TPA-Br, 7000 H_2O

La ZSM-5 synthétisée est caractérisée par différentes techniques telles que:

- La diffraction des rayons X à partir d'un diffractogramme Phillips type PW 1710, en utilisant une anticathode en cuivre, $\lambda_{\text{Cu} K\alpha} = 1.54439 \text{ \AA}$. Cette technique permet de déterminer la pureté du produit obtenu et donner le pourcentage de cristallinité.
- La spectroscopie Infra-Rouge, celle-ci permet de donner des informations sur la charpente du produit obtenu.
- La microscopie électronique à balayage, cette technique permet de donner un aperçu sur le faciès et la taille des cristaux synthétisés.
- La spectroscopie par fluorescence des rayons X, donne la composition chimique du produit obtenu qui est : $\text{Na}_{1.8} \text{K}_{2.41} [\text{Al}_{4.22} \text{Si}_{91.78} \text{O}_{192}]$, $16\text{H}_2\text{O}$

Analyses radiocristallographiques

La figure 1 représente les spectres DRX de la ZSM-5 synthétisée en présence de fluor.

L'enveloppe des pics située entre 7 et $10^\circ(2\theta)$ et entre 22 et $24^\circ(2\theta)$ caractéristique de la ZSM-5 est bien développée.

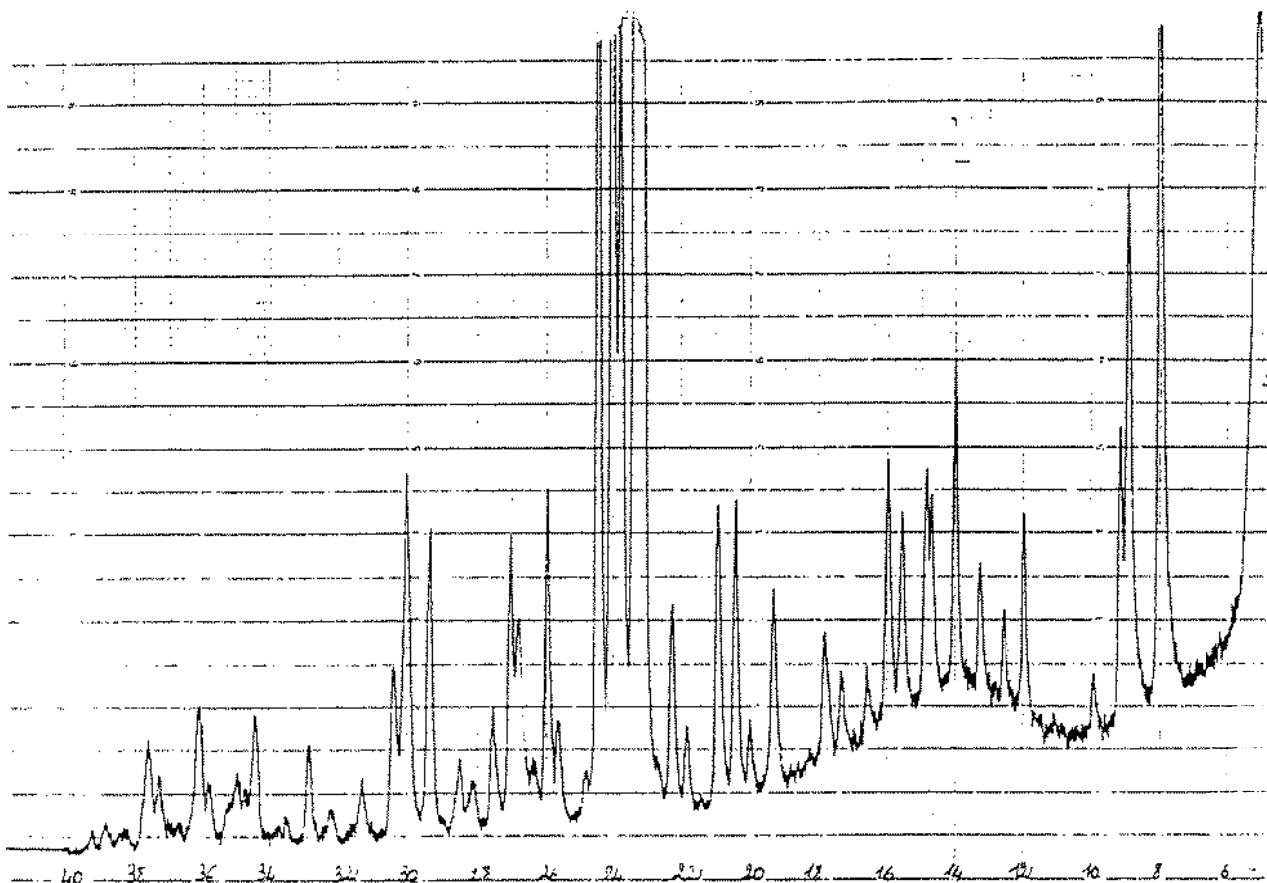


Figure 1: Spectres DRX de l'échantillon ZSM-5

1 Résonance Magnétique Nucléaire du Solide ^{29}Si

La R.M.N. du Solide ^{29}Si , est une sonde directe qui apporte des informations qualitatives sur la régularité de la charpente zéolithique.

De nombreuses études sur la R.M.N de ^{29}Si ont été reportées sur les zéolithes riches en silice de type pentasil. La première étude dans ce domaine a été réalisée par Fyfe et al. [1] sur la ZSM-5 en milieu hydroxyle. Celle-ci révèle l'existence de 24 sites inéquivalents de silicium dans une unité structurale de silicalite.

Récemment des efforts considérables ont été entrepris par Fyfe et al. [2], Dessau et al. [3], pour améliorer la résolution des spectres de R.M.N du Solide ^{29}Si .

Cette amélioration consiste en l'élimination des groupes silanols internes par calcination de zéolithe à 530°C. La R.M.N du Solide permet de donner aussi l'ordre des liaisons Si - Al.

Nous donnons quelques déplacements chimiques des différentes coordinations de Si avec l'atome d'aluminium:

Notation	Déplacement chimique ppm /TMS
Si (4Al)	-86.0 — -90
Si (3Al)	-88 — -97
Si (2Al)	-93 — -102
Si (1Al)	-97.5 — -107
Si (0Al)	-101.5 — -116

1.1 Résonance Magnétique Nucléaire du Solide ^{29}Si de l'échantillon ZSM-5 synthétisé en milieu fluorure alcalin

Le spectre R.M.N de la zéolithe synthétisée en milieu fluorure alcalin (figure2), montre un signal principal dans la région -104 et -118 ppm, celui-ci se développe en 7 pics. Ce type de déplacement chimique est caractéristique des atomes de silicium qui se trouvent dans un environnement de type $\text{Si}(\text{OSi})_4$. Ce signal est souvent accompagné par un autre signal aux alentours de -100 ppm. L'importance de ce dernier augmente quand la teneur en aluminium diminue.

Dans le cas de notre échantillon, il atteint 50% du signal principal. Cette résonance à -102 ppm a été observée pour la première fois par B.Nagy et al.[4], ils l'ont attribué aux groupes silanols (SiOH), présents dans la structure (milieu hydroxyle). Cependant pour les zéolithes ZSM-5 préparées en milieu fluorure, ce type de déplacement, est caractéristique des défauts structuraux de forme SiOR et $(\text{Si}-\text{O}-\text{Al})\text{R}^+$ [5] ($\text{R}^+ = \text{H}^+, \text{TPA}$ ou cation alcalin}.

1.2 Résonance Magnétique Nucléaire du Solide ^{29}Si de l'échantillon ZSM-5 préparé en milieu fluorure et calcinée à 550°C

Les spectres R.M.N de l'échantillon synthétisé en milieu fluorure et calciné à 550°C, durant 6 heures, montrent la présence d'un seul pic à -112 ppm. La résolution de ce dernier est très intense. Le second pic aux alentours de -100 ppm a complètement disparu, ce qui nous amène à conclure que la calcination, conduit à la diminution ou l'élimination de ces défauts. Donc, il y a réorganisation du réseau.[6] . (Figure3).

F2 - Acquisition Parameters
 Date 960725
 Time 14:57
 PULPROG Z3
 SOLVENT off
 AQ 0.1513689 SEC
 FIDRES 3.118806 Hz
 DW 38.4 usec
 RF 8192
 NUCLEUS 29Si
 H1 83 dB
 D1 5.000000 SEC
 P1 6.6 usec
 DE 100.0 usec
 SF01 59.6214951 MHz
 SWH 13010 36 Hz
 T0 4896
 NS 2000
 DS 0

F2 - Processing parameters
 SI 4096
 SF 59.6214951 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 18.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 18.60 cm
 F1P -79.000 ppm
 F1 -1157.54 Hz
 F2P -186.000 ppm
 F2 -18732.86 Hz
 PPMEM 8.00000 ppm/c
 HZCM 477.01617 Hz/cm

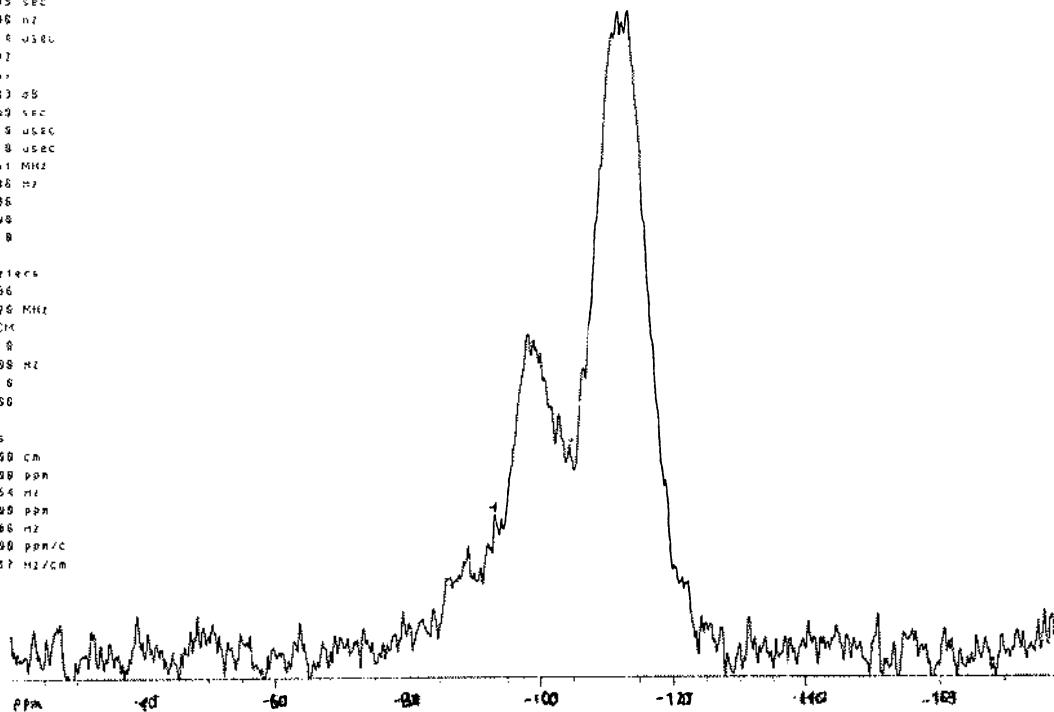


Figure2: Spectres RMN du Solide ^{29}Si de la zéolithe synthétisée

F2 - Acquisition Parameters
 Date 960725
 Time 14:57
 PULPROG Z3
 SOLVENT off
 AQ 0.1513689 SEC
 FIDRES 3.118806 Hz
 DW 38.4 usec
 RF 8192
 NUCLEUS 29Si
 H1 83 dB
 D1 5.000000 SEC
 P1 6.6 usec
 DE 100.0 usec
 SF01 59.6214951 MHz
 SWH 13010 36 Hz
 T0 4896
 NS 2000
 DS 0

F2 - Processing parameters
 SI 4096
 SF 59.6214951 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 18.00 Hz
 GB 0
 PC 4.00

1D NMR plot parameters
 CX 18.60 cm
 F1P -79.000 ppm
 F1 -1157.54 Hz
 F2P -186.000 ppm
 F2 -18712.86 Hz
 PPMEM 8.00000 ppm/c
 HZCM 477.01617 Hz/cm



Figure 3: Spectres RMN du Solide ^{29}Si de la zéolithe calcinée

2 Résonance Magnétique Nucléaire du Solide ^{27}Al

La différence entre une zéolithe MFI, préparée en milieu hydroxyle et en milieu fluorure apparaît sur les spectres de R.M.N. ^{27}Al .

En effet, les zéolithes ZSM-5 synthétisées en milieu hydroxyle exhibe un seul pic aux environs de 51 ppm attribué aux sites tétraédriques des atomes d'aluminium présents dans la charpente. Les zéolithes de type MFI, préparées en milieu fluorure présentent un second pic, généralement large, au voisinage de 0 ppm.[7]. Ce dernier, est attribué aux sites octaédriques des atomes d'aluminium (sites extra-charpente). La calcination de l'échantillon conduit à une diminution notable de la résolution du pic à 0 ppm.

(Figures 4 et 5).

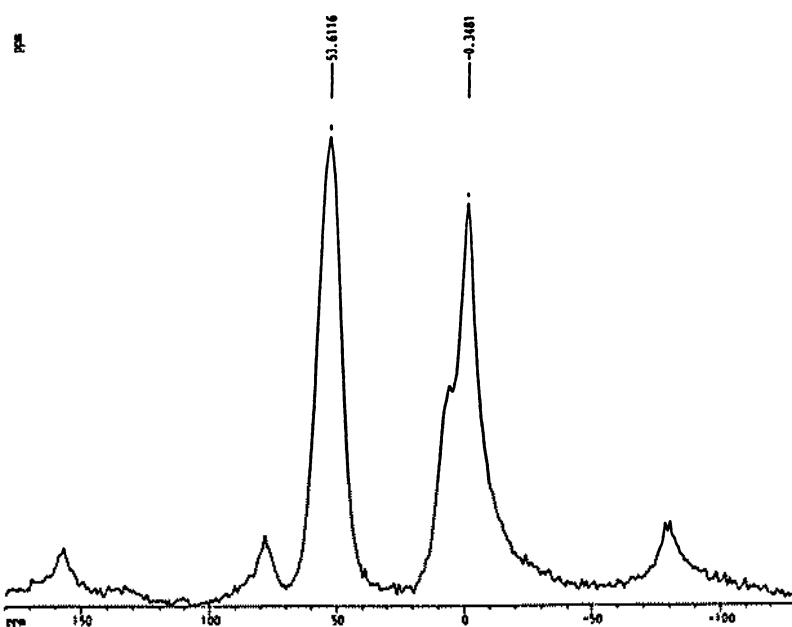


Figure 4 : Spectres RMN du Solide ^{27}Al de l'échantillon synthétisé

```

NAME      27Al(hh)
EXPTID    1
PROCNO   1

P2 - Acquisition Parameters
Date       960726
Time       15.28
PULPROG  zg
SOLVENT   unknown
AQ        0.005100 sec
TD        97656250 Hz
T1        97.656250 Hz
DW        5.0 usec
RG        4096
NUCLEUS  27Al
D1        1.000000 sec
P1        1.2 usec
DE        7.1 usec
SF        130.311140 MHz
SWH      100000.00 Hz
TB        1024
NS        3294
DQ        0

P2 - Processing parameters
SI        7018
SF        130.311140 MHz
WDW      no
SSB      0
LB        0.00 Hz
GB        0
PC        4.00

1D WIDENING parameters
CF        20.00 cm
F1P      180.000 ppm
F1       23156.90 Hz
F2P      -130.000 ppm
F2      -16911.10 Hz
PPMCH   15.50000 ppm/cm
RHOI    2019.90015 Hz/cm

```

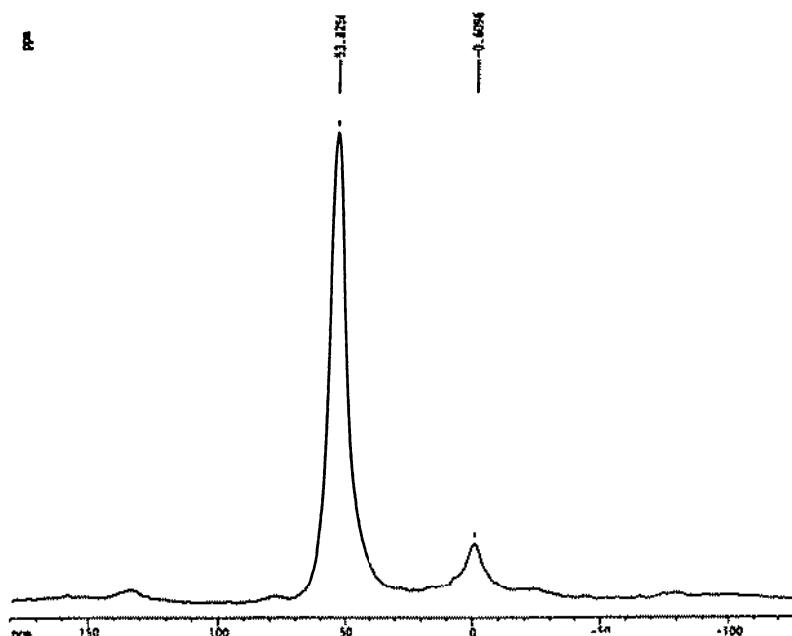


Figure 5 : Spectres RMN du solide ^{27}Al de l'échantillon calciné

```

P2 - Acquisition Parameters
Date       960726
Time       16.31
PULPROG  zg
SOLVENT   unknown
AQ        0.005100 sec
TD        97656250 Hz
T1        97.656250 Hz
DW        5.0 usec
RG        4096
NUCLEUS  27Al
D1        1.000000 sec
P1        1.2 usec
DE        7.1 usec
SF        130.311140 MHz
SWH      100000.00 Hz
TB        1024
NS        3000
DQ        0

P2 - Processing parameters
SI        2018
SF        130.311140 MHz
WDW      no
SSB      0
LB        100.00 Hz
GB        0
PC        4.00

1D WIDENING parameters
CF        20.00 cm
F1P      180.000 ppm
F1       23155.91 Hz
F2P      -130.000 ppm
F2      -16911.10 Hz
PPMCH   15.50000 ppm/cm
RHOI    2019.90015 Hz/cm

```

3 Résonance Magnétique Nucléaire du Solide ^{19}F

Bien que l'isotope ^{19}F soit considéré comme un excellent noyau pour les études de R.M.N. (grande sensibilité, large gamme de déplacements chimiques). Très peu de recherches ont été publiées dans le domaine de la R.M.N. du Solide ^{19}F des zéolithes, en particulier.

L'étude du spectre de R.M.N. montre, un déplacement à 0 ppm, celui-ci a été mesuré par rapport au fluorure de sodium (NaF). Le spectre R.M.N. de NaF se voit également à 0 ppm, nous pouvons penser que c'est NaF qui est à l'origine de ce déplacement.

Le fluorure de sodium, NaF, peut être présent dans notre échantillon sous forme d'impureté imprégnant la zéolithe (à l'extérieur des cristaux ou en inclusions dans les cristaux). Il faut rappeler que la solubilité de NaF n'est pas très élevée

(4g / 100 g d'eau) et, qu'il est parfois difficile de l'éliminer complètement par lavage à l'eau. (Figure 6).

Sur le spectre R.M.N. de ^{19}F de l'échantillon calciné à 550°C, nous constatons une réduction notable de la résolution de ce spectre. La quantité de fluor pour une ZSM-5 calcinée est estimée à 0.2 % (figure 7).

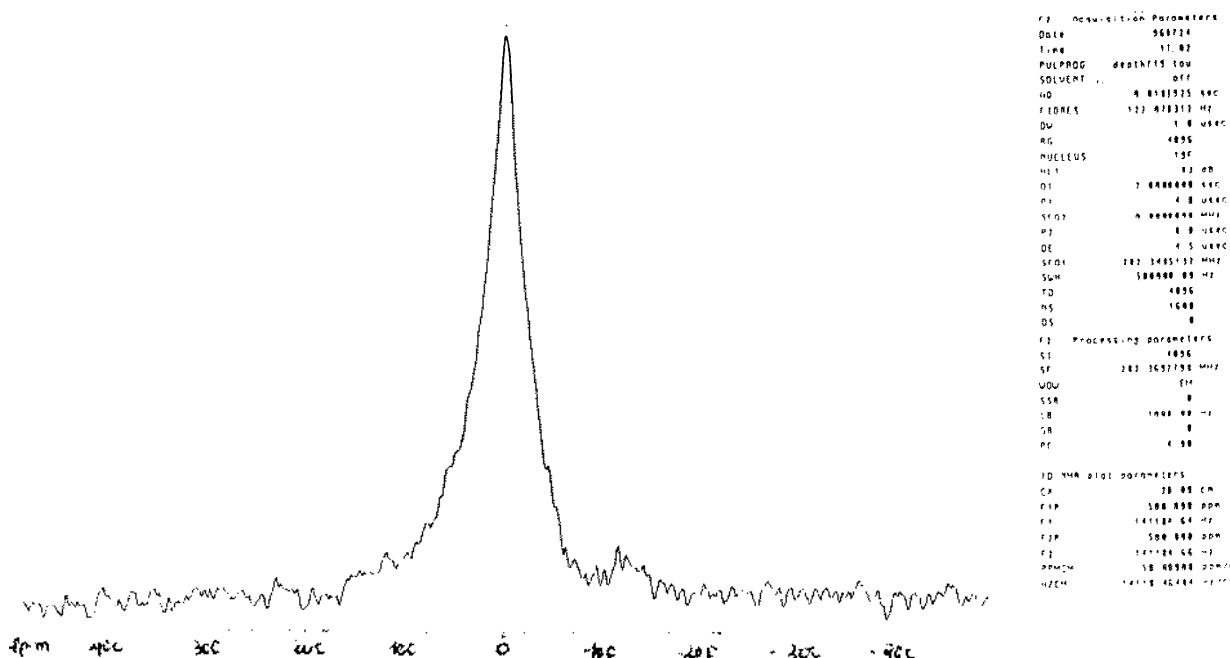


Figure 6 : Spectres RMN du solide ^{19}F de l'échantillon synthétisé

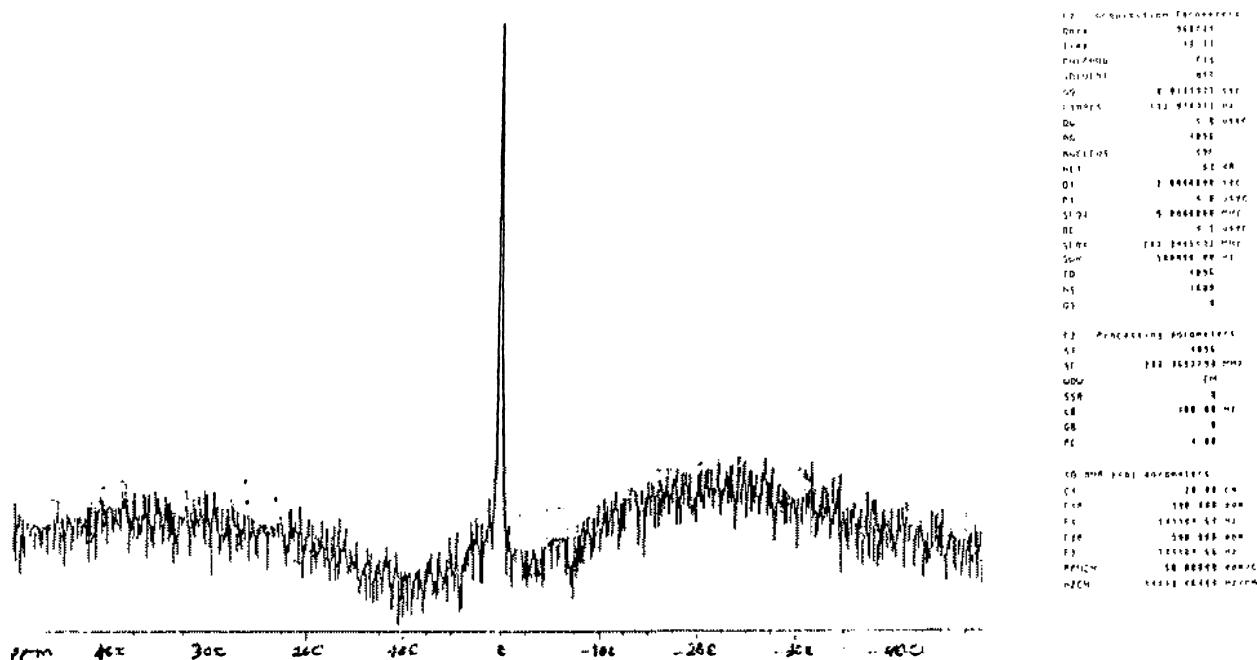


Figure 7 : Spectres RMN du solide ^{19}F de l'échantillon calciné

Conclusion:

La caractérisation par la résonance magnétique nucléaire du solide des éléments: silicium et aluminium, révèle que nos échantillons synthétisés en milieu fluorure contiennent des défauts structuraux. Notons par ailleurs, que la résonance magnétique nucléaire de ces mêmes éléments pour des échantillons calcinés à 550°C, montre la réduction et parfois la disparition complète de ces défauts.

La résonance magnétique nucléaire de ^{19}F révèle l'existence du fluor dans la charpente de la zéolithe synthétisée sous forme de NaF. La quantité du fluor est estimée à 0.2 % après calcination.

Références bibliographiques

- 1 - C.A.Fyfe, et al., nature 296, 1982, 530.
 - 2 - C.A.Fyfe, J.H.O'Bien et H.Strbol, nature 326, 1987, 281.
 - 3 - R.M.Dessau et al., j.catal, 104, 1987, 484.
 - 4 - J.BNagy, Z.Gabelica et E.G.Derouane, chem. Lett. 1105, 1982.
 - 5 - J.M.Chezeau, L.Delmotte et J.L.Guth, zeolites, vol.11, 1991, 598-605.
 - 6 - J.L.Guth, L.Delmotte, M.Soulard, N.Brunard, J.F.Joly et D.Espind, zeolite vol.12, 1992, 929-935.
 - 7 - R.H.Meinholt, D.H.Bibby, zeolites, vol.10, 1990, 74.