

## ÉTUDE PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU SOLIDE $^{29}\text{Si}$ , $^{27}\text{Al}$ et $^{19}\text{F}$ 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  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  et  $^{19}\text{F}$  d'une zéolithe ZSM-5 pure synthétisée en milieu fluorure alcalin (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  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  et  $^{19}\text{F}$ .

**Abstract:** Highly siliceous MFI- type zeolites, containing tetrapropylammonium and synthesized in the presence of fluoride ions, were characterized by high resolution solid state  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{19}\text{F}$  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 %  $\text{SiO}_2$ , 18 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 18 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) 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:

$100\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 27  $\text{Na}_2\text{O}$ , 20KF, 20 TPA-Br, 7000 $\text{H}_2\text{O}$

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,  $\lambda_{Cu, K\alpha} = 1.54439 \text{ \AA}$ . 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 :  $Na_{1.8} K_{2.41} [Al_{4.22} Si_{91.78} O_{192}] \cdot 16H_2O$

#### 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.

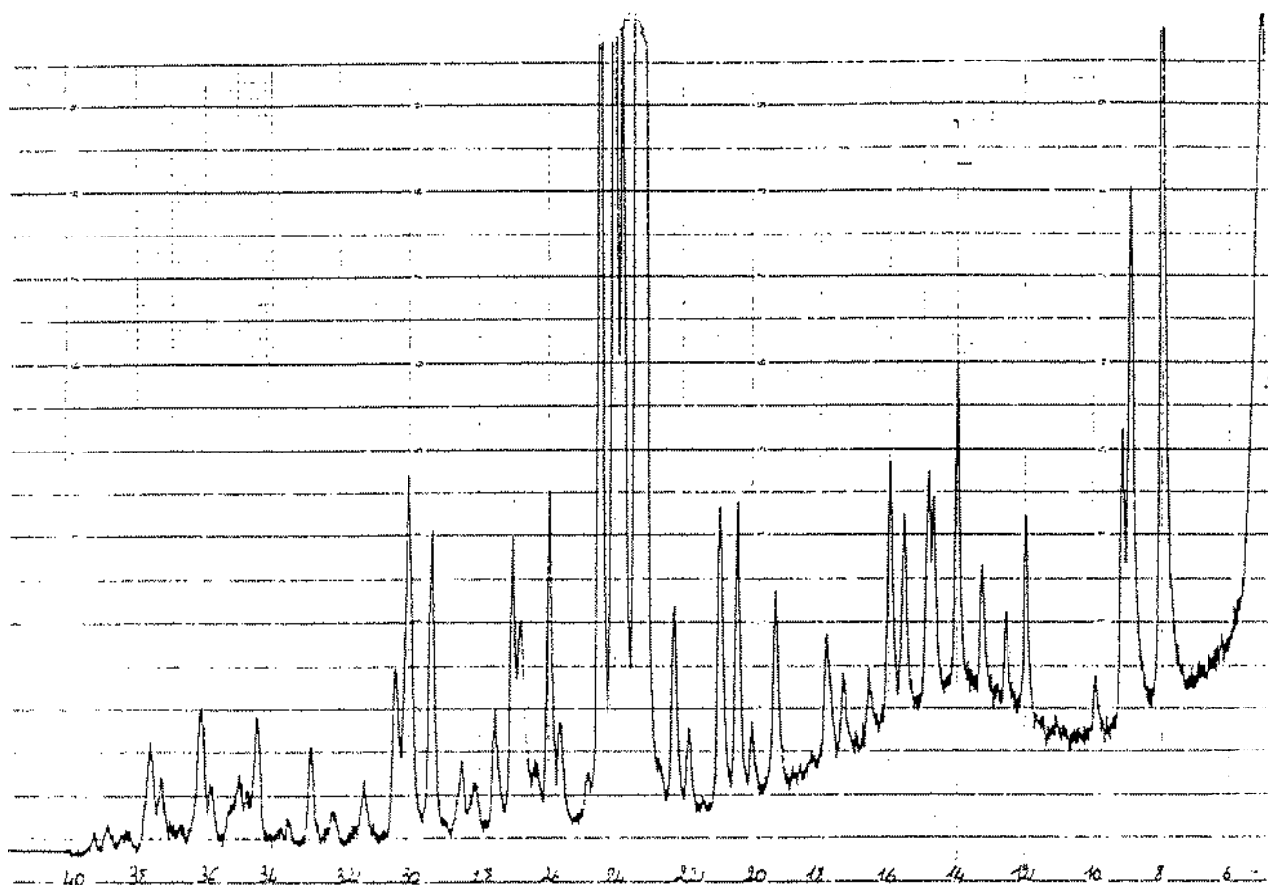


Figure 1: Spectres DRX de l'échantillon ZSM-5

## 1 Résonance Magnétique Nucléaire du Solide $^{29}\text{Si}$

La R.M.N. du Solide  $^{29}\text{Si}$ , 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  $^{29}\text{Si}$  ont été reportées sur les zéolithes riches en silice de type pentasils. 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  $^{29}\text{Si}$ .

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:

<u>Notation</u>	<u>Déplacement chimique ppm /TMS</u>
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 $^{29}\text{Si}$ 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 Si (OSi)<sub>4</sub>. 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 ( Si-O-Al)R<sup>+</sup> [5] {R<sup>+</sup> = H<sup>+</sup>, TPA ou cation alcalin}.

### 1.2 Résonance Magnétique Nucléaire du Solide $^{29}\text{Si}$ 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 960726  
Time 15.16  
PULPROG zgpg30  
SOLVENT d2o  
AQ 6.1513689 sec  
FIDRES 3.118806 Hz  
DQ 38.4 usec  
RG 8192  
NUCLEUS 29Si  
HL1 83 dB  
D1 5.0066669 sec  
P1 6.5 usec  
DE 180.0 usec  
SFO1 59.621951 MHz  
SWH 13010.16 Hz  
F0 4896  
NS 2000  
DS 0

F2 - Processing parameters

SI 4096  
SF 59.6210776 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 10.00 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters

CX 10.00 cm  
F1P -29.000 ppm  
F1 -1152.54 Hz  
F2P -186.000 ppm  
F2 -10712.86 Hz  
PPMCM 0.00000 ppm/C  
HZCM 477.01617 Hz/cm

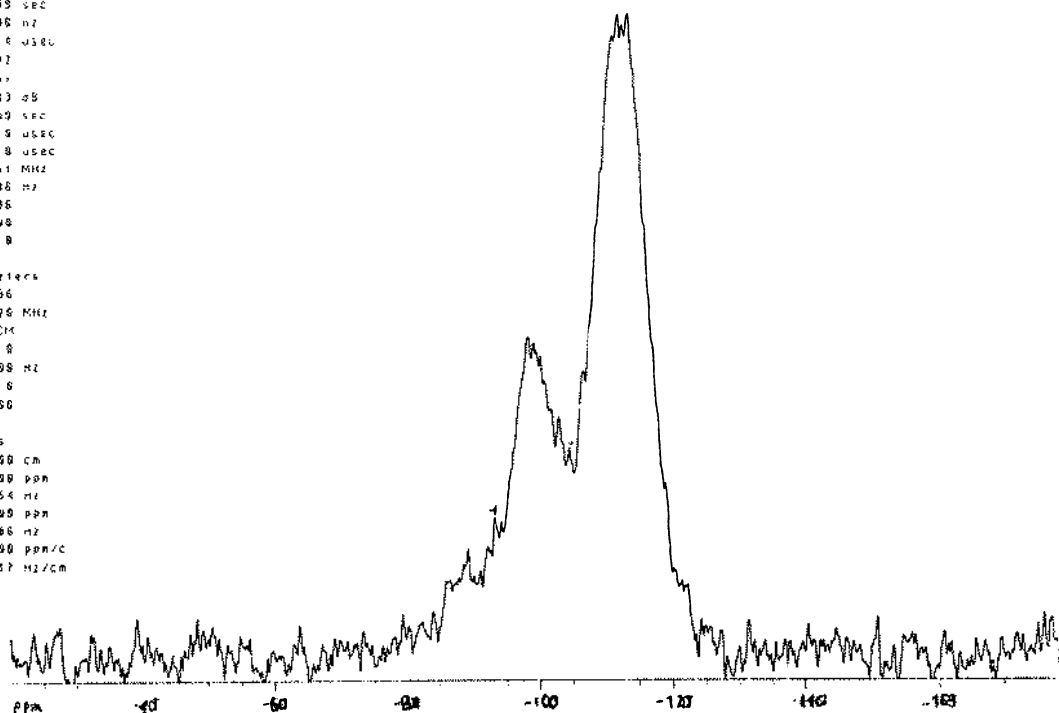


Figure 2: Spectres RMN du Solide  $^{29}\text{Si}$  de la zéolithe synthétisée

F2 - Acquisition Parameters

DATE 960725  
Time 14.57  
PULPROG zgpg30  
SOLVENT d2o  
AQ 6.1513689 sec  
FIDRES 3.118806 Hz  
DQ 38.4 usec  
RG 8192  
NUCLEUS 29Si  
HL1 83 dB  
D1 5.0066669 sec  
P1 6.5 usec  
DE 180.0 usec  
SFO1 59.621951 MHz  
SWH 13010.16 Hz  
F0 4896  
NS 2000  
DS 0

F2 - Processing parameters

SI 4096  
SF 59.6210776 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 10.00 Hz  
GB 0  
PC 4.00

1D NMR plot parameters

CX 10.00 cm  
F1P -29.000 ppm  
F1 -1152.54 Hz  
F2P -186.000 ppm  
F2 -10712.86 Hz  
PPMCM 0.00000 ppm/C  
HZCM 477.01617 Hz/cm

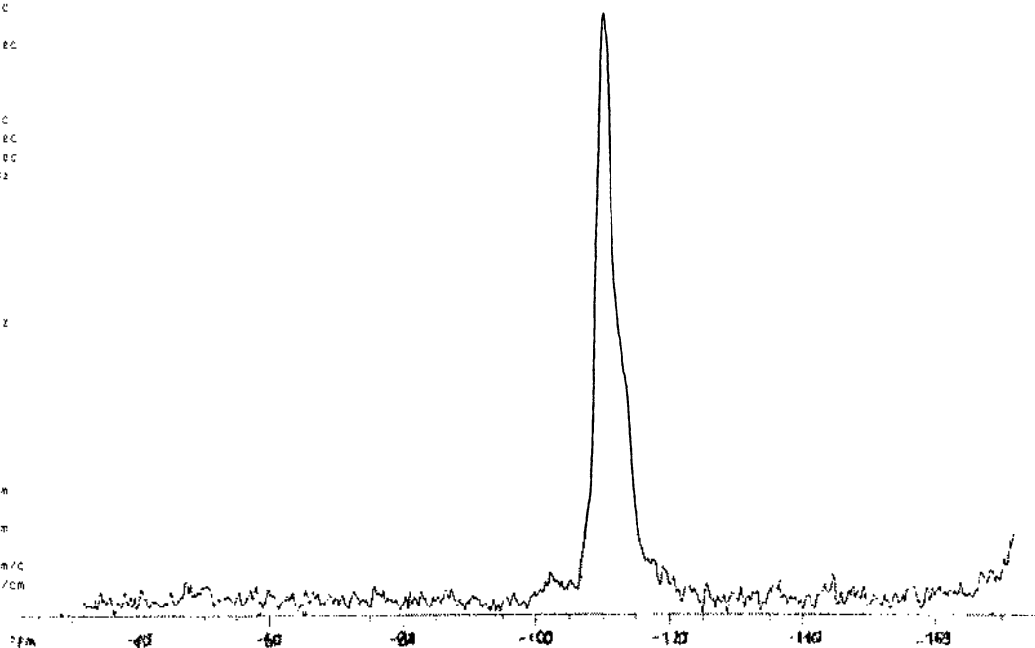


Figure 3: Spectres RMN du Solide  $^{29}\text{Si}$  de la zéolithe calcinée

## 2 Résonance Magnétique Nucléaire du Solide $^{27}\text{Al}$

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

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).

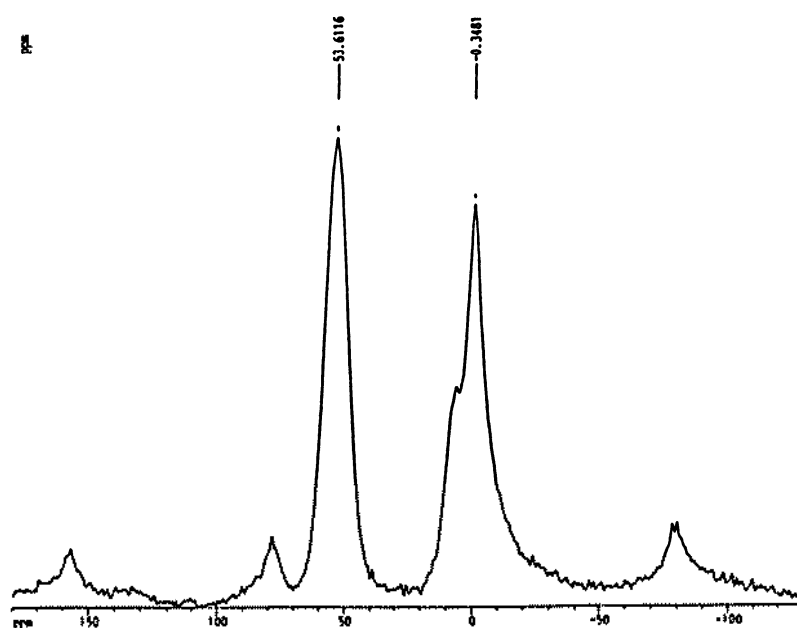


Figure 4 : Spectres RMN du Solide  $^{27}\text{Al}$  de l'échantillon synthétisé

```
NAME      27Al(hh)
EXPNO     1
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date      960726
Time      15.28
PULPROG   zg
SOLVENT   unknown
AQ        0.0051300 sec
FIDRES    97.656250 Hz
DE        5.0 usec
RG         4096
NUCLEUS    27Al
DI        1.0000000 sec
P1        1.2 usec
DE        7.1 usec
SFO1      130.3171440 MHz
SWH        100000.00 Hz
TD         1024
NS         3294
DS         0

F2 - Processing parameters
SI         2048
SF         130.3161266 MHz
WDW        no
SSB        0
LB         0.00 Hz
GB         0
PC         4.00

1D NMR plot parameters
CX         20.00 cm
F1P        180.000 ppm
F1         23456.30 Hz
F2P        -130.000 ppm
F2         -16941.10 Hz
PPMCH      15.50000 ppm/cm
N1CH       2019.90015 Hz/cm
```

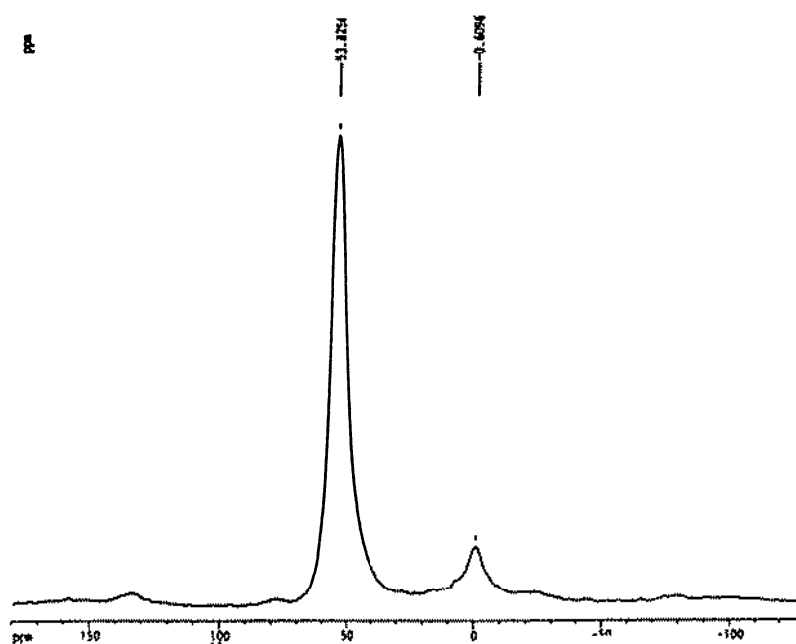


Figure 5 : Spectres RMN du solide  $^{27}\text{Al}$  de l'échantillon calciné

```
F2 - Acquisition Parameters
Date      960726
Time      16.17
PULPROG   zg
SOLVENT   unknown
AQ        0.0051300 sec
FIDRES    97.656250 Hz
DE        5.0 usec
RG         4096
NUCLEUS    27Al
DI        1.0000000 sec
P1        1.2 usec
DE        7.1 usec
SFO1      130.3171440 MHz
SWH        100000.00 Hz
TD         1024
NS         3000
DS         0

F2 - Processing parameters
SI         2048
SF         130.3161266 MHz
WDW        EX
SSB        0
LB         100.00 Hz
GB         0
PC         4.00

1D NMR plot parameters
CX         20.00 cm
F1P        180.000 ppm
F1         23456.31 Hz
F2P        -130.000 ppm
F2         -16941.10 Hz
PPMCH      15.50000 ppm/cm
N1CH       2019.90015 Hz/cm
```

### 3 Résonance Magnétique Nucléaire du Solide $^{19}\text{F}$

Bien que l'isotope  $^{19}\text{F}$  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  $^{19}\text{F}$  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  $^{19}\text{F}$  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).

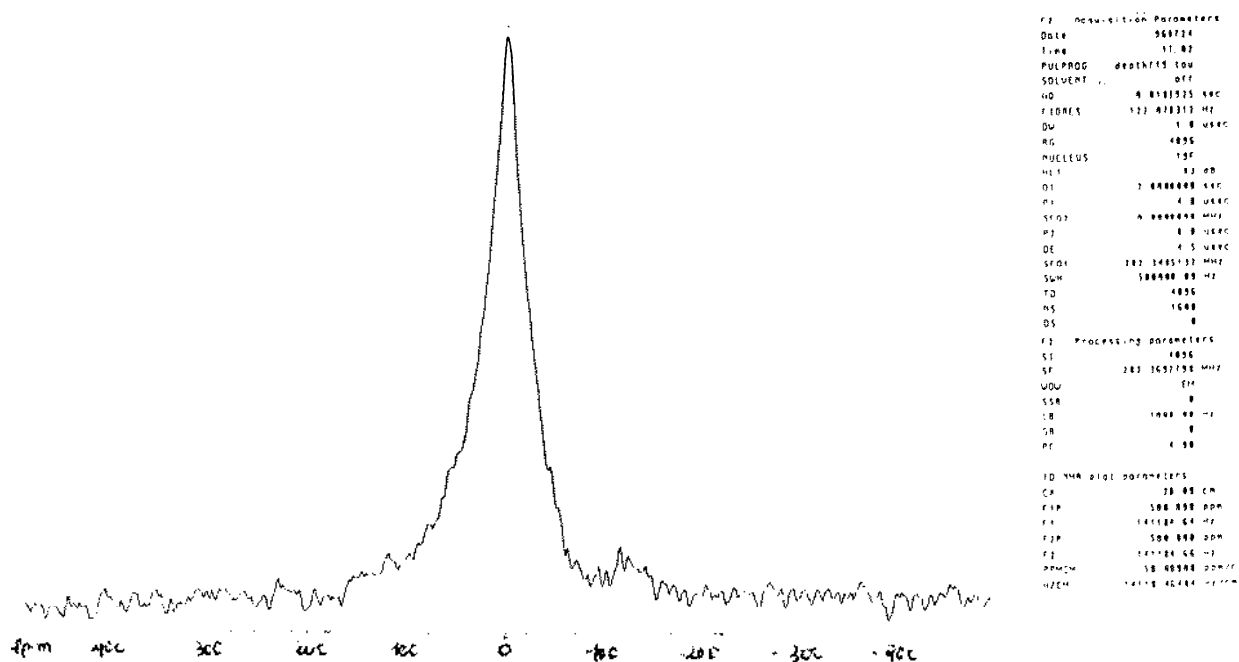


Figure 6 : Spectres RMN du solide  $^{19}\text{F}$  de l'échantillon synthétisé

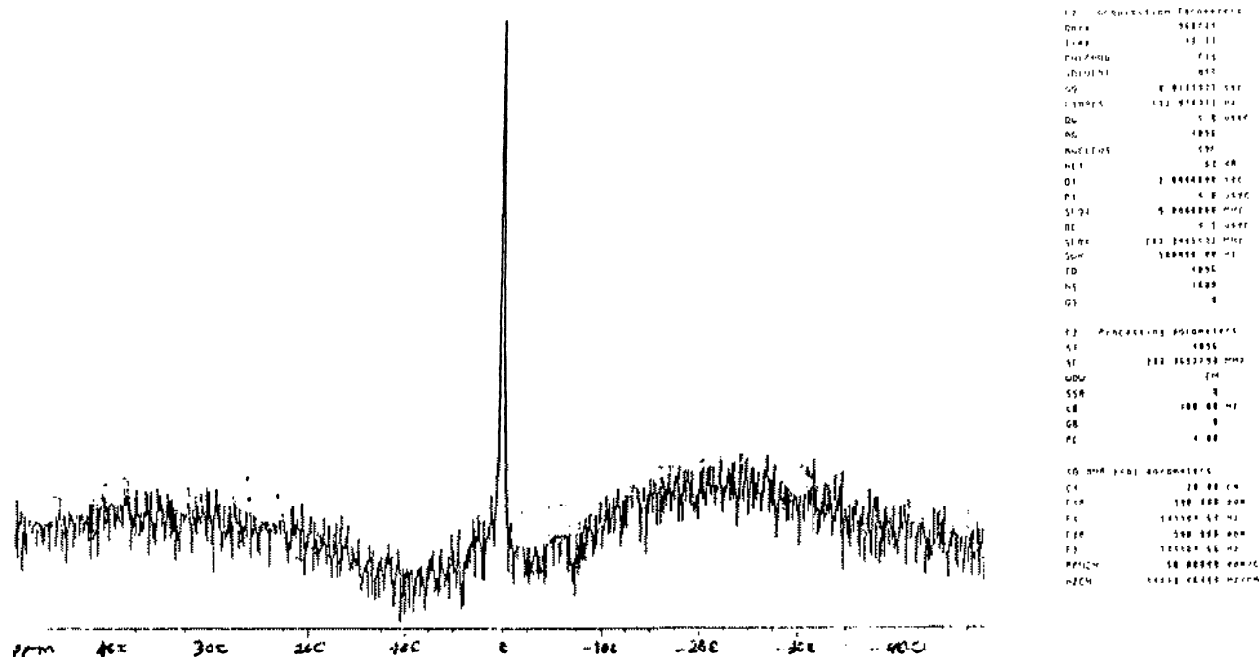


Figure 7 : Spectres RMN du solide  $^{19}\text{F}$  de l'échantillon calciné

### 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  $550^\circ\text{C}$ , montre la réduction et parfois la disparition complète de ces défauts.

La résonance magnétique nucléaire de  $^{19}\text{F}$  révèle l'existence du fluor dans la charpente de la zéolithe synthétisée sous forme de  $\text{NaF}$ . 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'Brien et H.Strbol, nature 326, 1987, 281.
- 3 - R.M.Dessau et al., j.catal, 104, 1987, 484.
- 4 - J.B.Nagy, 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.Meinhold, D.H.Bibby, zeolites, vol.10, 1990, 74.