

## OPTIMISATION DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE DE MFI EN MILIEU FLUORURE ALCALIN

Z. LOUNIS\*, F. DJAFRI\*, A. DJAFRI\*\*

\* *Laboratoire de chimie des matériaux, Institut de chimie,  
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 octobre 1996, accepté en avril 1997)

**RESUME :** Les zéolithes aluminosilicates de type MFI sont cristallisées à partir de gels, sous des conditions hydrothermales. Au fur et à mesure que la cristallisation se produit dans la phase liquide, la phase solide joue le rôle de réservoir des réactifs, en dissolvant ces derniers sous l'effet d'agent mobilisateurs  $\text{OH}^-$ , cependant les nouvelles voies de synthèse de zéolithes de type MFI montrent que l'ion  $\text{F}^-$  peut se substituer facilement à l'ion  $\text{OH}^-$  pour ce rôle de minéralisateur. Dans ce concept, nous avons réalisé une série d'expériences dans le but d'optimiser les réactifs du mélange réactionnel, afin d'obtenir un produit pur avec cristallinité élevée. L'interprétation des diagrammes de diffraction de rayon X, de spectroscopie IR et de microscope électronique à balayage, révèlent que les zéolithes présentant la topologie MFI et préparées en milieu fluorure alcalin (pH=10,5-11) présentent une bonne cristallinité pour un tel milieu. La durée de cristallisation est réduite à 5 jours pour des températures de cristallisation n'excédant pas 96 °C.

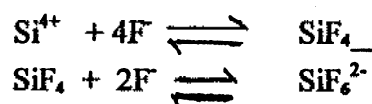
**ABSTRACT :** A synthesis route of MFI type zeolites consists in replacing the usually mineralizer  $\text{OH}^-$  anions by  $\text{F}^-$  anions. This allows crystallization in wide range of pH (alkaline and non alkaline media). In alkaline fluoride media at pH 10-12, the synthesis was carried out under mild operating conditions ( $T=90-100^\circ\text{C}$ ) during 5 days. In view of this, we have performed a series of experiments in order to obtain the optimal composition of gel mixture, which leads to pure phase, without any undesired impurity. The as-synthesized samples were characterized with various techniques (XRD, IR, MEB).

### INTRODUCTION:

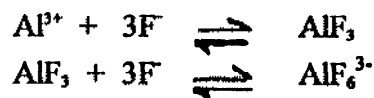
La particularité de cette étude réside dans l'utilisation d'un milieu de synthèse où l'ion  $\text{OH}^-$  est remplacé par l'ion  $\text{F}^-$ , ce dernier joue le rôle d'agent mobilisateur pour assurer le passage en solution des espèces nécessaires à l'élaboration de la charpente zéolithique [1].

L'ion  $\text{F}^-$  est "un ligand général" qui se coordonne en principe avec tous les éléments pourvu que ceux-ci présentent une électronégativité différente de la sienne. Parmi les conditions fondamentales de synthèse des zéolithes, l'existence de l'élément T ( $T=\text{Al}, \text{Si}$ ) sous forme soluble dans le milieu de synthèse. Cette condition est quelque fois contrecarrée par la grande énergie de réseau des sels fluorés des éléments multivalents, néanmoins un excès en concentration de  $\text{F}^-$  peut transformer ces solides en espèces solubles [1]:

Exemples pour les éléments tétravalents:



pour les éléments trivalents on a :



Cependant, la coordinence octaédrique des complexes fluorés peut poser un problème car leur insertion dans le réseau tétraédrique est un peu difficile, il faut donc envisager l'existence dans la solution d'espèces mixtes de type  $\text{T}(\text{OH})_n\text{F}_m$  [1]. En effet, les espèces fluorées étant plus solubles et les espèces hydroxyles étant tétraédriques, c'est à partir d'espèces mixtes que se produit la cristallisation, le problème est alors de savoir à partir de quel rapport n/m la coordinence devient tétraédrique et comment évolue cette limite en fonction de la teneur du fluor, une étude de P.A Dean et D.F Evans [2] montre que le degré d'hydrolyse des complexes fluorés tétravalents est pratiquement nul en milieu neutre. A partir de ce contexte nous avons synthétisé nos zéolithes dans un milieu fluorure alcalin (pH =10,5 - 11,5).

Dans cette étude, nous avons réalisé une série de synthèses de zéolithes de type MFI, dans lesquelles nous avons optimisé les réactifs du mélange réactionnel afin d'avoir une composition optimale du mélange réactionnel qui nous permettra d'obtenir un produit complètement cristallisé avec des rendements élevés.

La ZSM-5 est synthétisée en présence de deux cations alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) le recours au cation  $\text{K}^+$  en plus de  $\text{Na}^+$  semble augmenter la vitesse de cristallisation [3].

### PROTOCOLE EXPERIMENTAL:

Les réactifs utilisés sont comme suit:

Source de silice et de sodium : silicate de sodium (63%  $\text{SiO}_2$ , 18  $\text{Na}_2\text{O}$ , 18%  $\text{H}_2\text{O}$ )

Source d'alumine: sulfate d'aluminium hexadécahydrate

Source de fluorure : fluorure de potassium

Source de structurant organique : bromure de tétrapropylammonium

Le mélange réactionnel est préparé à température ambiante sous forme de deux solutions.

solution A: on fait dissoudre des silicates de sodium dans l'eau désionisée et sous forte agitation en lui ajoutant une solution de TPABr.

Solution B: on prépare sous agitation une bouillie en faisant dissoudre des sulfates d'aluminium hexadécahydrate et des fluorures de potassium dans l'eau désionisée.

La solution A est ajoutée à la solution B, en continuant l'agitation jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène et gélatineux.

Le pH du mélange réactionnel est généralement de l'ordre de 13, il est ajusté jusqu'à 10,5 par une solution d'acide chlorhydrique 1N ou d'acide sulfurique 1N. Les gels obtenus sont transférés et scellés dans des autoclaves en acier inoxydable, leur paroi interne est chemisée en polytétrafluoroéthylène (PTFE) et leur volume avoisine les 120 ml.

La cristallisation des zéolithes préparées s'effectue sous des conditions statiques dans des étuves à des températures hydrothermales de 96°C pour des durées de 5 Jours.

A leur sortie de l'étuve, les autoclaves sont mis à refroidir sous une douche d'eau froide. Le produit obtenu est séparé par filtration, puis lavé à plusieurs reprises avec l'eau desionisée jusqu'au pH neutre des eaux de lavages.

La zéolithe obtenue est séchée à 373 °K durant 6 heures.

Le pourcentage de cristallinité et la pureté du produit obtenu est étudié par diffraction des Rayons X à l'aide d'un diffractomètre PHILLIPS type PW 1710 ( $\lambda_{K\alpha, Cu} = 1,54439 \text{ \AA}$ ). La zéolithe qui a la cristallinité la plus élevée est considérée comme référence.

La charpente du produit obtenu est déterminée à l'aide des spectres IR donnés par un spectrophotomètre (Pye Unicain LTD Cambridge).

La morphologie des zéolithes synthétisées est étudiée par un microscope électronique à balayage.

#### **Expérience N°1: Optimisation de la quantité des fluorures.**

Les résultats expérimentaux décrits dans cette partie, se réfèrent aux synthèses réalisées pour optimiser la quantité de fluorure nécessaire à la cristallisation de ZSM-5 pour la composition suivante:

100 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 27 Na<sub>2</sub>O, x KF, 40 TPABr, 7000 H<sub>2</sub>O

x=40-10

Les résultats expérimentaux décrits sont rassemblés dans le tableau 1.

**Tableau 1 : Optimisation de la quantité des fluorures.**

Essai :	Teneur en KF	PH <sub>i</sub> -PH <sub>f</sub> <sup>(a)</sup>	Temp (°C)	Durée (J)	Pourcentage de cristallinité %
ZSM-5 (1)	40	10,5-13	96	5	60
ZSM-5 (2)	30	10,5-12,5	-	-	80
ZSM-5 (3)	20	10,5-12,5	-	-	100
ZSM-5 (4)	10	10,5-12	-	-	45

(a) : modificateur de pH est une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1N.

#### **Caractérisation des échantillons synthétisés:**

Conformément aux diffractogrammes des RX (tableau 2), tous les échantillons du tableau 1 sont des zéolithes de type MFI avec quelques traces d'impuretés (quantité estimée < 1,5%).

Les résultats du tableau 1 montrent que la quantité du fluorure de potassium passe de 40 à 30 moles (échantillon 1,2), le pourcentage de cristallinité passe de 60 à 80 %.

Par ailleurs les résultats les plus appréciables sont obtenus pour l'échantillon (3). Le nombre de moles de KF est de 20. La cristallinité du produit atteint dans ses conditions sa valeur maximale en 5 jours.

Par conséquent, si on réduit encore le nombre de mole de KF jusqu'à 10, on observe qu'à la fin de 5 jours seulement 45% du produit est cristallisé (échantillon 4).

Les spectres de diffraction des rayons X (des échantillons (2), (3) et (4)) sont donnés sur les figures 1, 2 et 3.

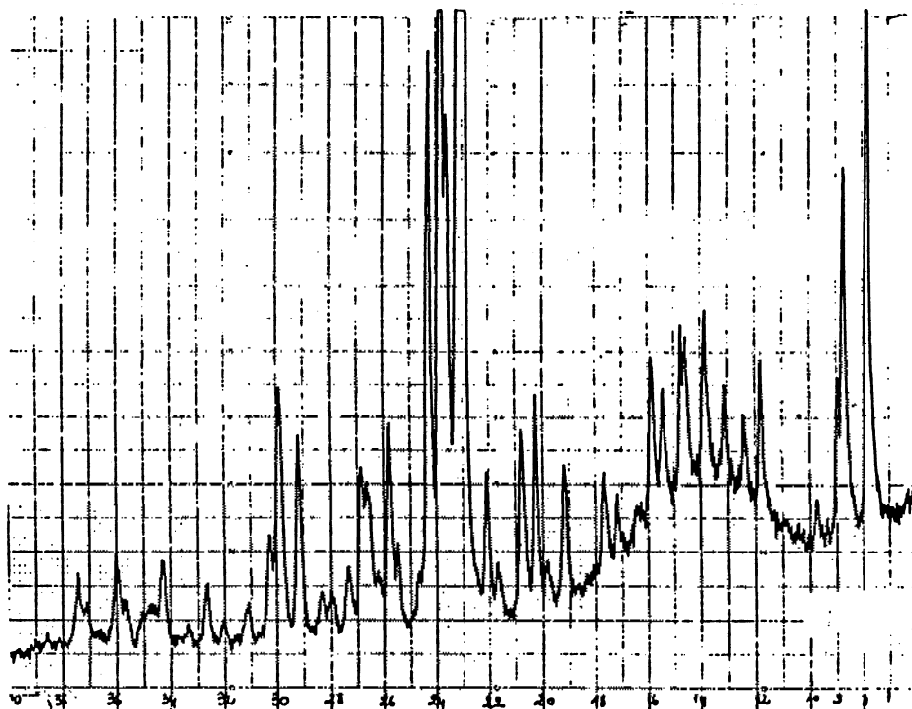
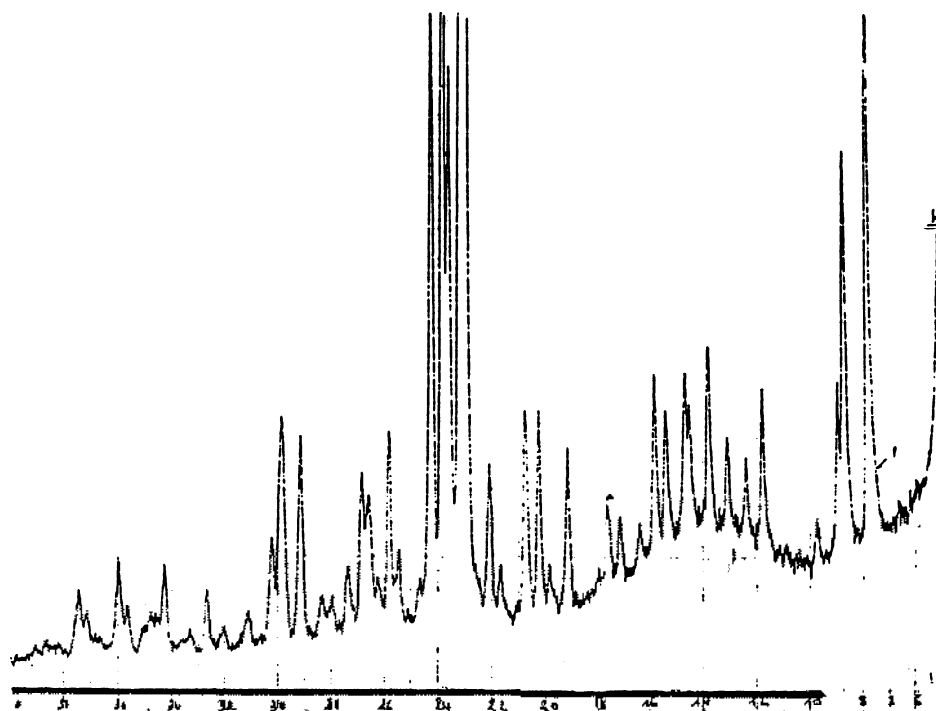
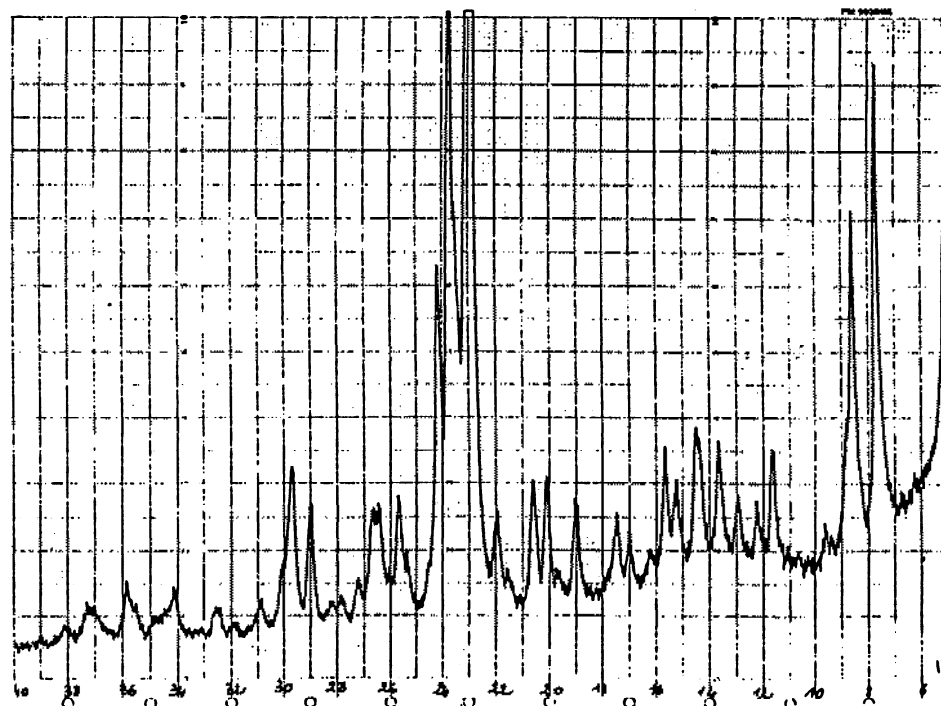


Figure 1: ZSM-5 synthétisée avec 30 moles de KF



**Figure 2 :** ZSM-5 synthétisée avec 20 moles de KF



**Figure3 :** ZSM-5 synthétisée avec 10 moles de KF

**Tableau 2: Valeurs extrêmes des équidistances  $d_{hkl}$  relevées sur les diagrammes de poudre de RX de quelques échantillons synthétisés pour optimiser la quantité du fluorure de potassium.**

ZSM-5 (2)			ZSM-5 (3)			ZSM-5 (4)		
2 $\theta$	$d_{hkl}$	I/I <sub>0</sub> (%)	2 $\theta$	$d_{hkl}$	I/I <sub>0</sub> (%)	2 $\theta$	$d_{hkl}$	I/I <sub>0</sub> (%)
7.85	11.24	28.9	7.83	11.30	38	7.69	11.48	27.6
8.73	10.12	17.6	8.74	10.13	25.5	8.59	10.28	19.9
9.71	9.10	1.7	8.98	9.86	14.3	8.83	10	6.3
11.79	7.51	9.6	9.73	9.10	7.2	9.58	9.22	1.4
12.43	7.13	6.0	11.79	7.51	13.8	11.68	7.56	6.4
13.08	6.76	8.7	12.40	7.16	10.4	12.26	7.21	4.1
13.81	6.40	12.8	13.10	6.76	11.5	12.99	6.80	4.3
14.50	6.11	10.5	13.83	6.41	15.5	13.68	6.46	8.2
14.69	6.03	12.1	14.49	6.12	12.7	14.34	6.10	7.3
15.38	5.76	8.5	14.67	6.04	14.6	14.55	6.00	8.6
15.84	5.59	10.3	15.36	5.77	12.1	15.25	5.81	5.7
16.36	5.41	3.1	15.82	5.60	13.7	15.67	5.65	8.3
17.17	5.17	3.5	16.40	5.41	7.0	16.25	5.45	1.7
17.66	5.01	5.2	17.17	5.17	6.8	17.00	5.21	3.2
19.11	4.64	5.6	17.70	5.01	8.0	17.43	5.08	3.9
19.19	4.62	5.6	19.15	4.64	11.3	19.05	4.65	5.9
19.84	4.48	1.3	19.82	4.48	5.5			
20.25	4.39	9.8	20.23	4.39	12.8	20.07	4.41	6.7
20.79	4.27	7.2	20.75	4.28	12.5	20.63	4.30	7.1
21.66	4.10	1.7	21.63	4.11	5.5	21.52	4.13	1.7
22.10	4.02	6.2	22.08	4.03	9.9	21.94	4.04	5.3
23.00	3.86	100	23.00	3.86	100	22.88	3.88	100
23.18	3.84	61.4	23.15	3.84	72.3			
23.55	3.78	24.0	23.55	3.78	29.9			
23.84	3.74	47.6	23.82	3.74	48.9	23.69	3.75	49
24.30	3.67	27.7	24.27	3.67	33.2	24.17	3.67	20.7
25.49	3.50	3.5	24.67	3.61	4.3			
25.80	3.46	9.7	25.44	3.50	6.2	25.65	3.47	6.8
26.51	3.36	6.0	25.77	3.46	11.40	26.43	3.36	7
26.87	3.32	6.8	26.51	3.36	8.1	26.71	3.33	6.2
27.36	3.26	2.6	26.86	3.32	9.1	27.22	3.27	2.3
29.14	3.07	9.4	27.36	3.26	4.8			
9.84	2.99	11.6	29.87	2.99	12.1	29.65	3.00	9.5
29.94	2.98	9.7	30.26	2.95	6.3			
30.30	2.95	4.1	31.09	2.88	2.9	30.12	2.94	3.3
31.08	2.88	1.8	32.00	2.80	2.0	30.91	2.89	1.7
32.67	2.74	3.0	32.67	2.74	3.9	32.63	2.74	1.4
34.24	2.62	3.6	34.27	2.62	5.2	34.13	2.62	3.0
36.00	2.50	4.6	35.97	2.50	4.8	35.86	2.50	3.6
37.11	2.42	2.1	37.12	2.42	2.7			
37.43	2.40	3.2	44.98	2.01	7.2	37.25	2.42	2.3
45.00	2.0	7.8	37.39	2.40	3.9	44.90	2.01	7.4

**Etude des solides par microscopie électronique à balayage:**

Cette technique permet de caractériser le faciès et la taille des cristallites synthétisées.

L'appareil est un microscope de type cambridge Stereoscan 100, équipé d'un analyseur XQ 200. Sa limite de résolution est de l'ordre de 7nm.

Nous présentons sur la planche I, le cliché MEB de l'échantillon ZSM-5 (3), on y observe des cristaux de forme sphérique et de taille uniforme, le diamètre des cristaux varie de 1 à 2 $\mu$ m.

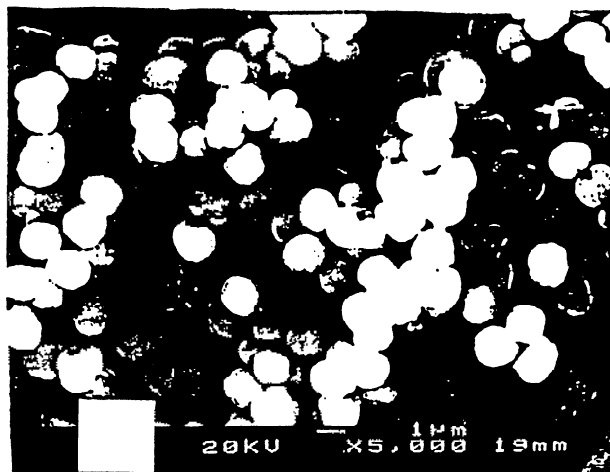


Planche I: ZSM-5 (3) synthétisée avec 20 moles de KF

**Conclusion:**

Les résultats de la variation de la concentration de KF montre que la vitesse de cristallisation de ZSM-5 augmente pour certaines concentrations. Le résultat le plus satisfaisant est obtenu pour des valeurs de 20 moles de KF/mole d'alumine. En dehors de cette concentration, nous observons un ralentissement de la vitesse de cristallisation.

**Expérience N°2: Optimisation de la quantité du structurant organique.**

Une fois que la concentration de fluorure de potassium (en moles) a été optimisée dans la composition de gel de départ, nous allons optimiser celle du structurant organique. Afin d'atteindre ces objectifs, nous avons fait varier la concentration du structurant organique de 40 à 0 moles, en maintenant fixé le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $\text{KF} = 20$  moles et  $\text{H}_2\text{O} = 7000$  moles et  $\text{Na}_2\text{O} = 27$  moles (tableau 3).

Tableau 3: Optimisation de la quantité de template

Essai :	Teneur en TPABr	$\text{PH}_i\text{-PH}_f^{(a)}$	Temp (°C)	Durée (J)	Pourcentage de cristallinité %
ZSM-5 (5)	40	10,5-13	96	5	100
ZSM-5 (6)	25	10,5-13	-	-	74
ZSM-5 (7)	10	10,5-	-	-	70
ZSM-5 (8)	4	10,5-12			34
ZSM-5 (9)	2	10,5-12			22
ZSM-5 (10)	0	10,5-	-	-	0

Le choix de TPA-Br (tétrapropylammonium) comme agent structurant dans la synthèse de ZSM-5 a été largement revendiqué dans la littérature. Ceci est dû au fait que ce dernier, joue un véritable rôle de template, car il favorise la formation des SBU 5-1 et contribue ultérieurement à leur stabilité. D'autre part, la géométrie de cette molécule favorise la rapidité de la cristallisation de ZSM-5, comparée à celle d'autre structurant organique [4]. Ceci est également reflété par la faible énergie d'activation apparente de ce structurant qui est égale à  $E_c = 83 \text{ KJ/mole}$  / (ERDEN et STAND)[5], alors que celle de TEBA-Br (Bromure de tétraéthyle Butylammonium) qui est égale à  $90 \text{ KJ/mole}$  [6].

Les résultats bibliographiques [7] [8] confirment que le cation  $\text{TPA}^+$  est occlus à l'intérieur des cavités, ce dernier est situé à l'intersection de 2 canaux, en conséquence chaque unité cellulaire composée de 96 tétraèdres, ne peut contenir plus de 4 atomes de TPA. De ce fait, la quantité minimale de TPA-Br nécessaire à la cristallisation de ZSM-5 correspond à  $\text{TPA}/\text{SiO}_2 = 0,042$ . Afin d'explorer un domaine de cristallisation assez large, nous avons fait varier le rapport  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  de 0 à 0,4 (tableau 4).

**Tableau 4:** Evolution de la cristallinité de ZSM-5 en fonction de la teneur en TPA-Br.

Essai:	TPA/SiO <sub>2</sub>	% de cristallinité
ZSM-5 (5)	0,4	100
ZSM-5 (6)	0,25	74
ZSM-5 (7)	0,1	70
ZSM-5 (8)	0,04	34
ZSM-5 (9)	0,02	22
ZSM-5 (10)	0	0

L'analyse des exemples de synthèses (tableau 4) montre que la phase MFI cristallise pour des rapports de  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  pouvant aller jusqu'à 0,1; au dessous de cette valeur on observe un ralentissement du processus de cristallisation. La très faible teneur en TPA-Br, conduit à l'existence des dépôts à l'intérieur des canaux, ainsi que des produits amorphes. Ceci est renforcé par la tendance au cokage des échantillons lors de la calcination (couleur grise de la poudre).

L'élimination du structurant organique empêche la cristallisation de la phase MFI, quelques soient les conditions de synthèses (échantillons ZSM-5 (10)). La présence d'ions fluorures dans le milieu réactionnel, semble constituer un véritable obstacle devant les autres phases zéolithiques concurrente à la ZSM-5. Cette gêne se manifeste par une inhibition de la cristallisation de ces zéolithes. Cet effet n'est pas observé en milieu hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ), dans lequel la cristallisation de ZSM-5 est toujours accompagnée de mordenite au fur et à mesure que la concentration de TPA-Br diminue dans le gel de départ.

#### **Analyses Radiocristallographiques:**

Les figures 4, 5 et 6 présentent les spectres DRX des échantillons de ZSM-5 réalisés pour des concentrations de TPA-Br différentes. L'enveloppe des pics caractéristiques de la ZSM-5 situés entre  $7$  et  $24^\circ(2\theta)$  se trouve influencée par la teneur de TPA-Br. Son intensité s'affaiblit au fur et à mesure que la quantité de TPA-Br diminue dans le gel de départ.

L'absence totale des raies de diffraction sur la figure (6) (ZSM-5 (10), TPA-Br= 0 moles) met en évidence l'effet du structurant TPA-Br sur la cristallinité des zéolithes de type MFI.

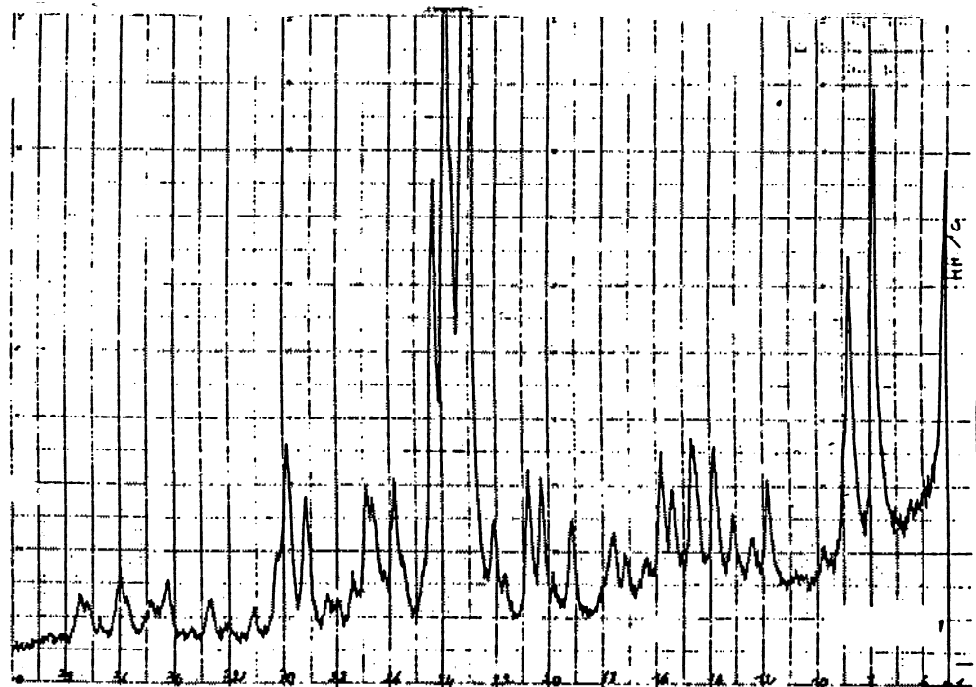


Figure4: Spectre de DRX de l'échantillon (6)

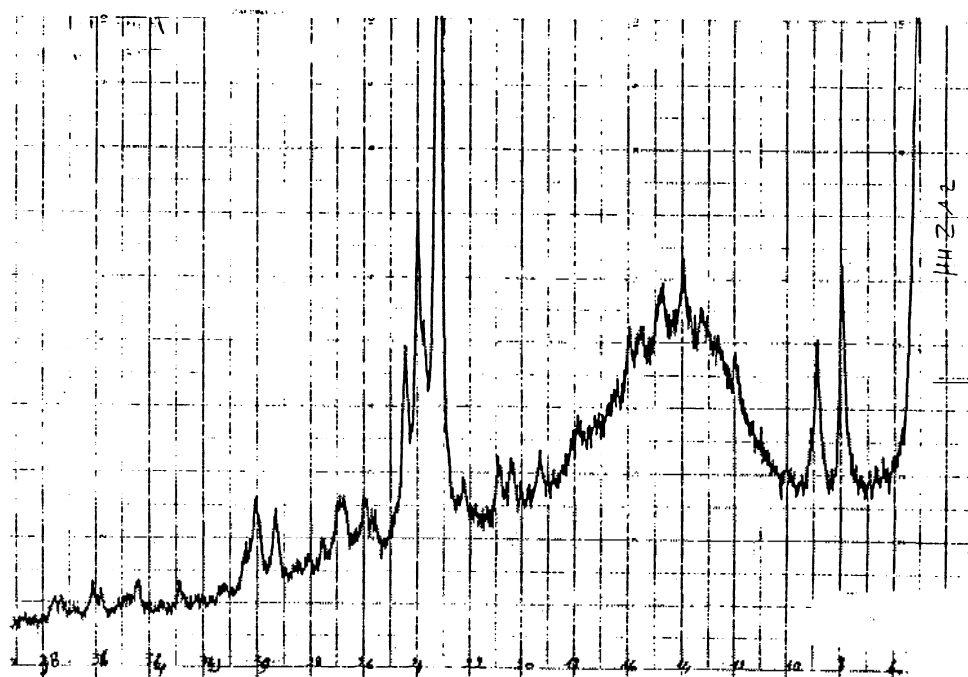


Figure5: Spectre de DRX de l'échantillon (8)

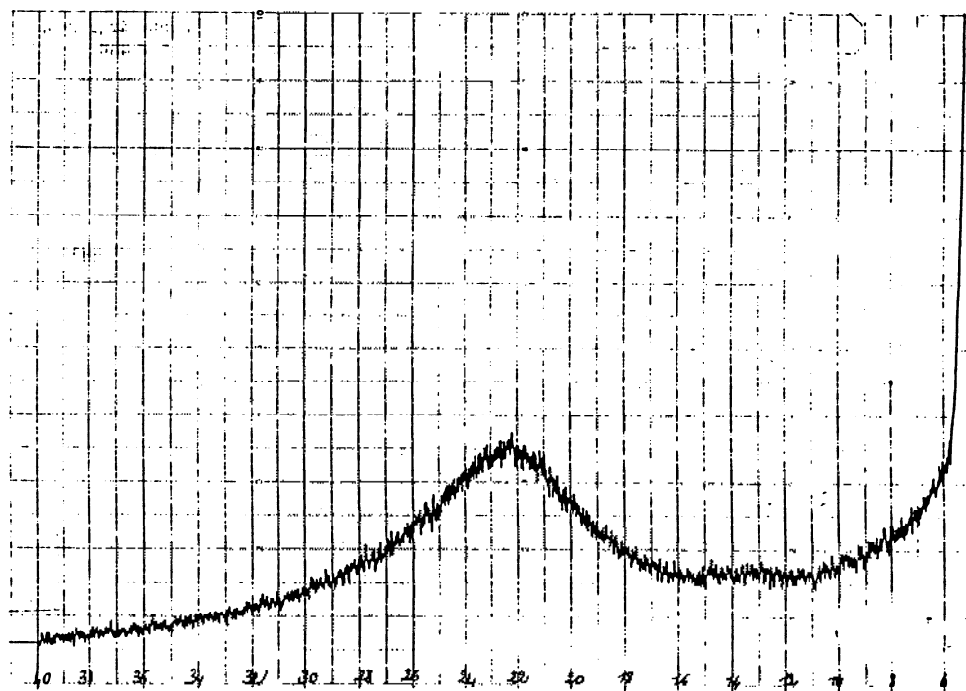


Figure 6: Spectre de DRX de l'échantillon (10)

#### Analyse par spectroscopie IR:

La caractérisation des échantillons synthétisés par spectroscopie Infra-Rouge fig(7), fig(8), et fig(9) a mis en évidence très tôt l'existence de deux bandes d'absorption vers 550 et 1220  $\text{cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations d'élongations des cycles à cinq tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et des chaînes pentasilés présentes dans la structure MFI. Tandis qu'on observe l'absence de ces bandes sur la fig(9) caractérisant l'échantillon ZSM-5 (10) (TPABr= 0 moles). Une autre observation intéressante, consiste en l'évolution de l'épaule vers 730  $\text{cm}^{-1}$ . Ce dernier, devient exalté au fur et à mesure que la quantité d'amorphe augmente dans le produit synthétisé.

On observe également vers 450  $\text{cm}^{-1}$ , une bande correspondant à la vibration de déformation de l'angle O--Si--O, cette bande est aussi présente sur les spectres de silice amorphe (10)

Nous rassemblons dans le tableau 5, les spectres IR relevés sur quelques échantillons synthétisés pour optimiser la quantité du structurant organique.

Tableau 5 : Spectres IR relevés sur quelques échantillons synthétisés pour optimiser la quantité du structurant organique.

Essai :	Elongation assym		Elongation assym		Double anneau	Déformation de T-O
	Externe	Interne	Externe	Interne		
ZSM-5 (6)	1220	1079,2(F)	795,2	-	554 (F)	450 (F)
ZSM-5 (8)	1220	1076,2(F)	789,0	-	560,5 (m)	461,7 (f)
ZSM-5 (10)	-	1103,9(F)	813,7	-	550 (Tf)	450 (F)
ZSM-5 [9]*	1225	1093(F)	790	-	550 (m)	450 (F)

F : Forte      f : Faible      m: Moyenne      Tf: très faible

\* : Zéolithe synthétisée en milieu hydroxyle (OH) [9]

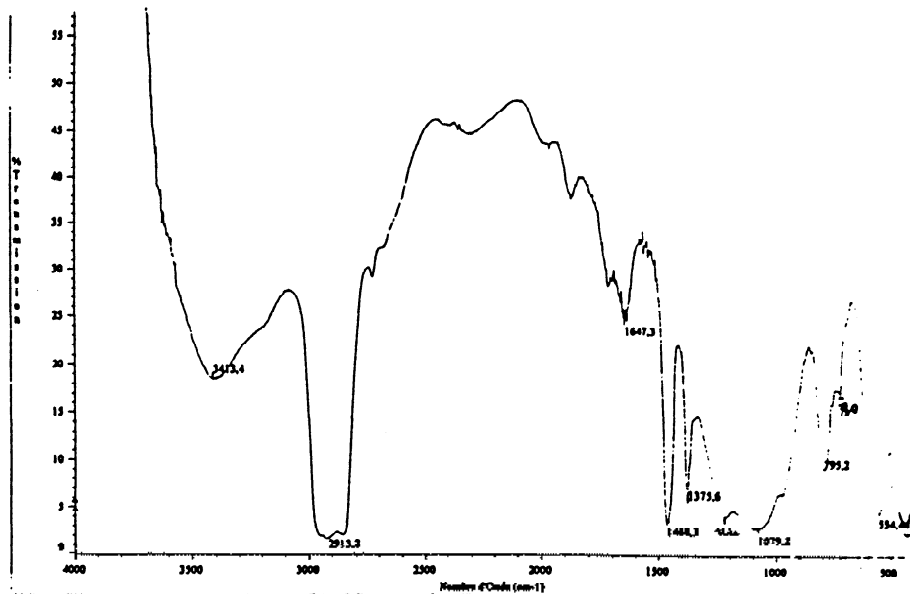


Figure 7: Spectre IR de l'échantillon (6)

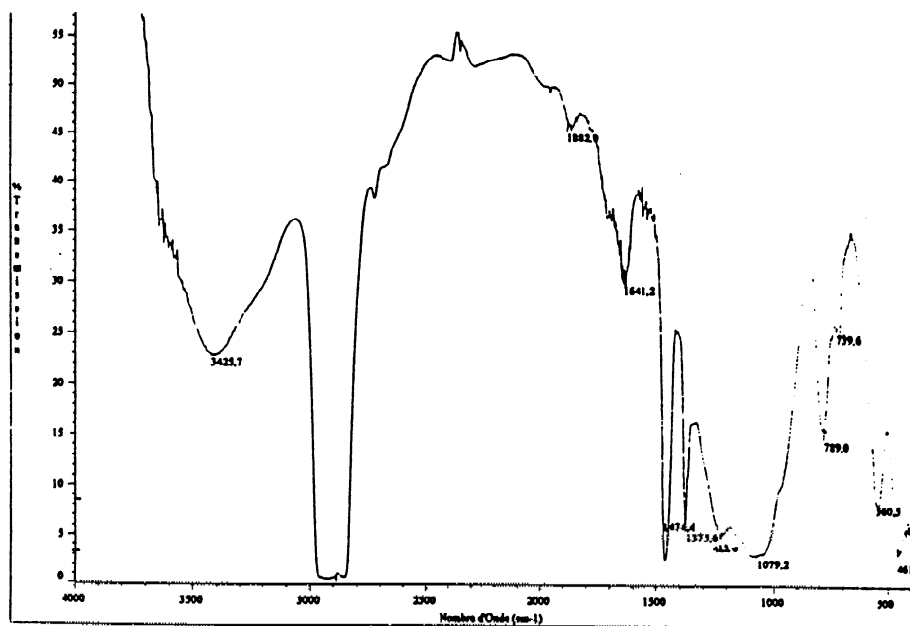


Figure 8: Spectre IR de l'échantillon (8)

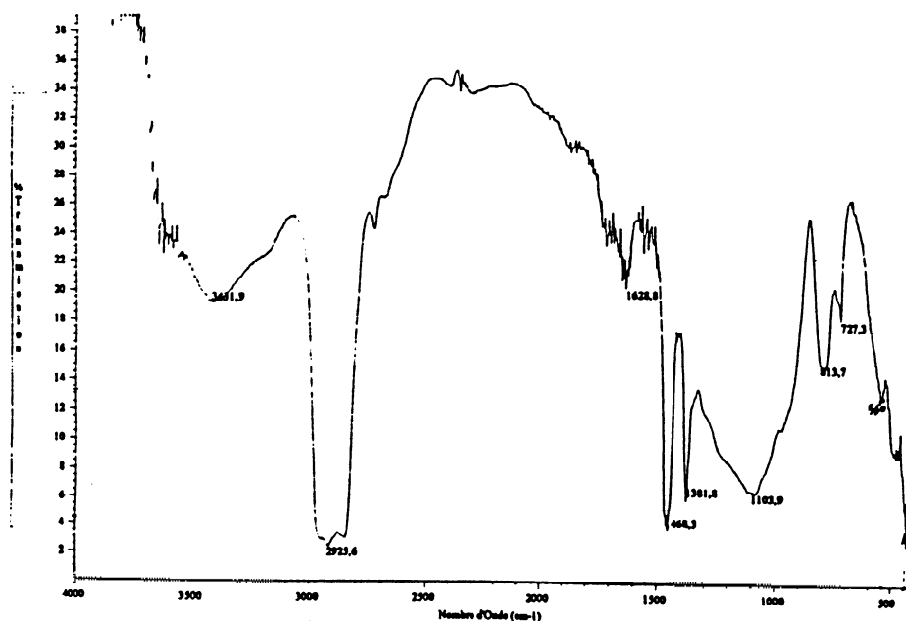


Figure 9: Spectre IR de l'échantillon (10)

#### Analyse par microscopie électrique à balayage MEB:

L'analyse des échantillons synthétisés par MEB confirme les résultats donnés par DRX et IR. Sur la planche II-b, nous observons l'absence totale des cristaux (ZSM-5 (10)). La phase amorphe ainsi formée à des particules de taille comparable à celles des grains de silice de départ.

Sur la planche II-a, cliché MEB de l'échantillon (ZSM-5 (8)), nous observons de grosses boules rabougries, très hétérogènes en taille. Sur la surface externe de ces sphères, se sont également déposés des débris de cristaux.

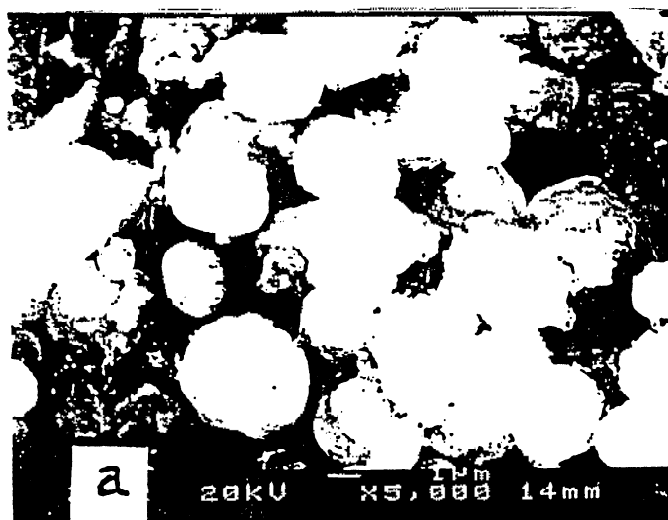


Planche II-a : Photographie au microscope électronique à balayage de ZSM-5  
a: échantillon ZSM-5 (8)

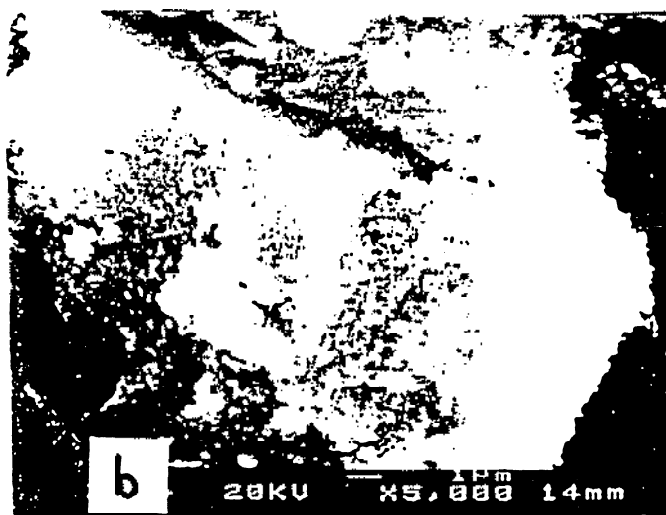


Planche II-b : Photographies au microscope électronique à balayage de ZSM-5  
b: échantillon ZSM-5 (10)

### Conclusion:

Les résultats reportés ci-dessus, confirment que sous nos conditions opératoires: ( $T = 96^{\circ}\text{C}$ , durée de cristallisation de quatre jours et demi), la présence de TPA-Br est indispensable pour la synthèse des zéolithes de type MFI.

Notons par ailleurs, que pour élargir la surface de cristallisation de ZSM-5, il est nécessaire de travailler avec des rapports TPA/SiO<sub>2</sub> supérieurs à 0,042.

D'après le tableau 4, les conditions idéales de synthèse se situent pour des rapports TPA/SiO<sub>2</sub> supérieurs ou égales à 0,1.

De ce fait, nous avons obtenu une ZSM-5 avec une cristallinité de 70% pour seulement 10 moles de TPA-Br.

Pour des valeurs de concentration de TPA-Br inférieures à 10 moles, les conditions de cristallisation sont rapidement défavorisées. L'ajout de germes au mélange réactionnel est impératif, sous peine de voir les temps de cristallisation s'étendre vers l'infini.

### Expérience N° 3: Optimisation du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ces expériences, sont réalisées avec les quantités optimisées de TPA-Br et de KF. La composition en oxyde molaire du gel de départ est:

XSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 27 Na<sub>2</sub>O, 10 K<sub>2</sub>O, 5 TPA<sub>2</sub>O, 7000 H<sub>2</sub>O  
x=50--300

L'optimisation du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est donné sur le tableau 6.

Tableau 6: Optimisation du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Essai :	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Phases obtenues
ZSM-5 (11)	50	MFI + 20 % traces de phase (X1+ X2) <sup>(a)</sup>
ZSM-5 (12)	80	MFI + 10% traces de phase (X1+ X2) <sup>(a)</sup>
ZSM-5 (7)	100	MFI
ZSM-5 (13)	200	MFI + 15 % amorphe
ZSM-5 (14)	300	MFI + 20 % amorphe

Le modificateur de pH est une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N.

a: Les phases X1 et X2 ne sont pas des phases zéolithiques connues. D'après leurs spectres de

diffraction de Rayons-X et leurs conditions de formation, nous pouvons penser à des composés hydrofluorés de silice ou d'aluminium [1] et du  $\alpha$ -quartz.

**Analyse par diffraction de rayons X:**

L'analyse par diffraction des RX, spectres DRX fig (10), (11) ont permis d'identifier que les produits avec des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 80$  font défaut de cristallinité complète [4]. Le produit obtenu contient des contributions de  $\alpha$ -quartz et des composés hydrofluorés de silice ou d'aluminium. Cependant pour des MFI avec des rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 100$ , la quantité du structurant organique supérieure à celle déjà optimisée s'avère indispensable [10].

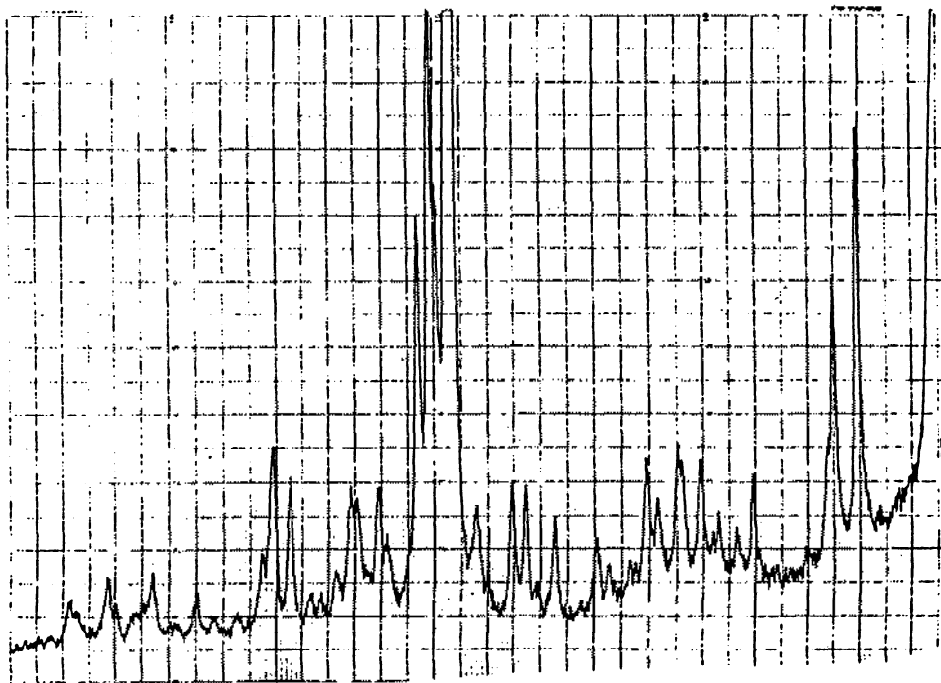


Figure 10: Spectre DRX de l'échantillon (12)

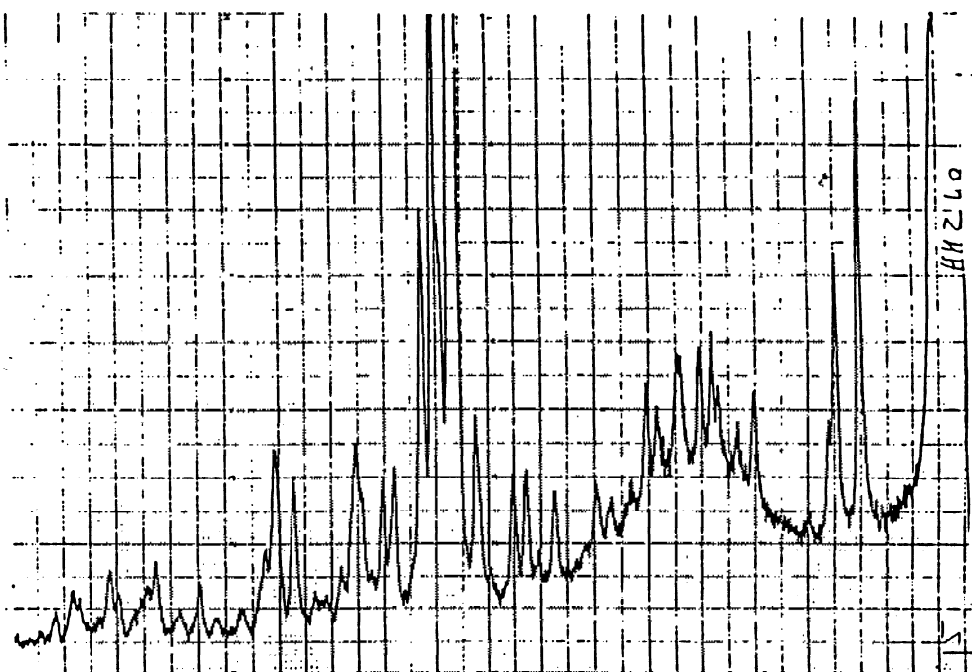


Figure 10: Spectre DRX de l'échantillon (13)

**Références Bibliographiques:**

1. A. Lopez, Thèse, Université de HAUTE-ALSACE, (1990).
2. P.A.W. Dean et D.E.Evans, Journal of The Chemical Society, (1967), 698.
3. Z. Gabelica, J.B. Nagy, P. Bodart, Zeolithes, Vol.7, (1987), 67.
4. M.S. Eapen, S.V.Awate, P.N. Joshi, National Chemical Laboratory, Pure, India
5. A. Erdem and L.B. Sand ,Crystallisation and metastable phase transformation of zeolithe ZSM-5 in the  $(\text{TPA})_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , J. Cat 60, 241.
6. Kotasthane and V.P.Shiralkar, (1986),Thermoanalytical Studies of high silica ZSM-5, zeolites contaning organic templates, Thermo-Chimica Acta 102, 37-45.
7. F.Remoue, Thèse, Université des Sciences et Techniques du Languedoc (1989).
8. A.Tuel, Zeolites, Vol.16, (1996), 112.
9. Flanigen, H.Khatimi, H.A.Szymaski,Molecular Sieves Zeolites, Adv. Chem., Ser.101,(1971).
10. D.L.Wood et E.M.Robinovich, Appl. Spectroscopy, Vol.43, (2), (1989),263.