



ZEOLITHE Al-MCM-22 : ETUDE DE L'ACIDITE PAR IR-TF, XPS ET MICROCALORIMETRIE ♦

Ioana Fechete^{1,2*}, Philippe Caullet², Emil Dumitriu¹, Vasile Hulea³,
Claude Guimon⁴, Henri Kessler²

¹*Laboratoire de Catalyse, Université Technique Gh. Asachi, 71 Bd.
Mangeron, Iasi, Roumanie*

²*Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée, ENSCMu-UHA, 3, rue
A. Werner, 68093, Mulhouse Cedex, France*

³*Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique,
ENSCM, 8, rue de l'Ecole Normale, 34216 Montpellier Cedex 5, France*

⁴*LCTPCM, Helioparc Pau Pyrénées, 2, Av. P. Angot, 64053 Pau, France*

*Correspondance : ifechete@voila.fr

Abstract: MCM-22 (IZA code MWW) zeolite with Si/Al of 15 and 34 was characterized by N₂ adsorption isotherm, ²⁷Al and ²⁹Si MAS RMN spectroscopy, infrared spectroscopy (FTIR), X - ray photoelectron spectroscopy (XPS) and microcalorimetry. The as-synthesized samples gives a signal from four-coordinated framework Al, and the calcined samples gives two signals, from four-coordinated framework Al and from six-coordinated extra-framework Al (EFAl). In the ²⁹Si NMR spectra showed five at seven different signals. XPS spectra of N_{1s} binding energies

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

showed two types of sites: Brönsted and Lewis. Pyridine adsorbed on Brönsted and Lewis sites appeared at 1545 cm^{-1} and 1455 cm^{-1} , respectively (FTIR). Both samples of MCM-22, show a relatively high proportion of strong Brönsted sites. The observed Lewis acidity can be related with extraframework Al species, indicating that some dealumination took place during the calcination step. Microcalorimetry experiments indicate the presence of three type of acid sites.

Keywords : *Al-MCM-22, BET, MNR MAS, XPS, FTIR, microcalorimetry.*

INTRODUCTION

La zéolithe MCM-22 [1] est un membre de la famille MWW dont font aussi partie les zéolithes ERB-1 [2], ITQ-1 [3-4], PSH-3 [5] et SSZ-25 [6]. Les zéolithes PSH-3, SSZ-25 et MCM-22 sont des aluminosilicates, ITQ-1 est purement silicique alors que ERB-1 est un borosilicate. La particularité de ces zéolithes est de n'être obtenues qu'après calcination (vers 550 °C) du matériau bidimensionnel précurseur formé à l'issue de la synthèse. Une zéolithe de topologie MWW, la zéolithe MCM-49 a, cependant, été obtenue directement par synthèse [7]. Signalons enfin la MCM-56, qui présente une structure plus désordonnée que celle du précurseur de la MCM-22 [8]. La découverte des zéolithes aluminosilicates PSH-3 et SSZ-25 a précédé la synthèse de la zéolithe MCM-22 (de type MWW), en 1990, par les chercheurs de Mobil Oil [9].

La topologie de charpente de type MWW est représentée schématiquement dans la figure 1. Dans ce schéma les doubles couches présentes dans le précurseur bidimensionnel (figure 1.a), à la surface desquelles existent des poches délimitées par des cycles à 12 tétraèdres, se sont soudées pour conduire à la formation de cages MWW (figure 1.b). Une vue étendue de la charpente est donnée en figure 1.c. Cette topologie génère 2 systèmes bidimensionnels indépendants de canaux. Ces canaux sont orientés perpendiculairement à l'axe [001] de la structure correspondant à l'axe principal des cages MWW. Le premier système de canaux sinusoïdaux est situé dans la double couche, avec un diamètre constant délimité par un cycle à 10 tétraèdres, de dimensions $4,1 \times 5,1\text{ Å}$. Ce système de canaux est représenté en perspective en figure 1.d. Le second système de canaux est situé entre les doubles couches et donne accès aux grandes cavités par l'intermédiaire de cycles à 10 tétraèdres, de dimensions $4,0 \times 5,5\text{ Å}$. La hauteur de ces supercages est de $18,2\text{ Å}$, le diamètre interne (défini par les cycles à 12 tétraèdres donnant accès aux poches latérales) étant de $7,1\text{ Å}$. Il n'existe aucune communication entre les 2 systèmes de pores.

Compte tenu que les zéolithes présentent des avantages chimiques et économiques intéressants (facilité d'extraction ou de synthèse, larges propriétés) et qu'elles sont essentiellement utilisées en catalyse acide, la caractérisation physico-chimique est une étape primordiale. L'acidité des zéolithes (de type Brönsted et Lewis) est corrélée à la teneur en atomes d'aluminium. Ainsi en augmentant le rapport Si/Al, la force de

l'acidité de la zéolithe s'accroît en même temps, évidemment, que le nombre global de sites acides diminue. L'acidité de Brönsted des zéolithes est associée aux groupes hydroxyles pontants situés dans les grands pores. Les résultats expérimentaux montrent que l'acidité la plus forte est associée aux sites Al isolés dans un environnement riche en silicium, alors que l'acidité associée aux sites Al proches d'autres sites aluminium est plus faible.

Dans ce travail, nous étudions la surface spécifique, l'incorporation de l'aluminium dans la charpente et l'acidité de la zéolithe MCM-22 de composition variable ($\text{Si}/\text{Al} = 15$ et $\text{Si}/\text{Al} = 34$). L'étude d'acidité sera basée sur l'adsorption et la thermodesorption de bases gazeuses (NH_3 , CO , pyridine) suivies par deux techniques spectroscopiques, l'IRTF et l'XPS qui apportent des informations respectivement sur la masse et sur la surface de l'échantillon. Nous ferons également appel à une technique thermique, la calorimétrie. Toutes ces techniques n'apportent toutefois que des informations fragmentaires. Il faut donc user de leur complémentarité pour obtenir une vision plus générale et plus réaliste du catalyseur.

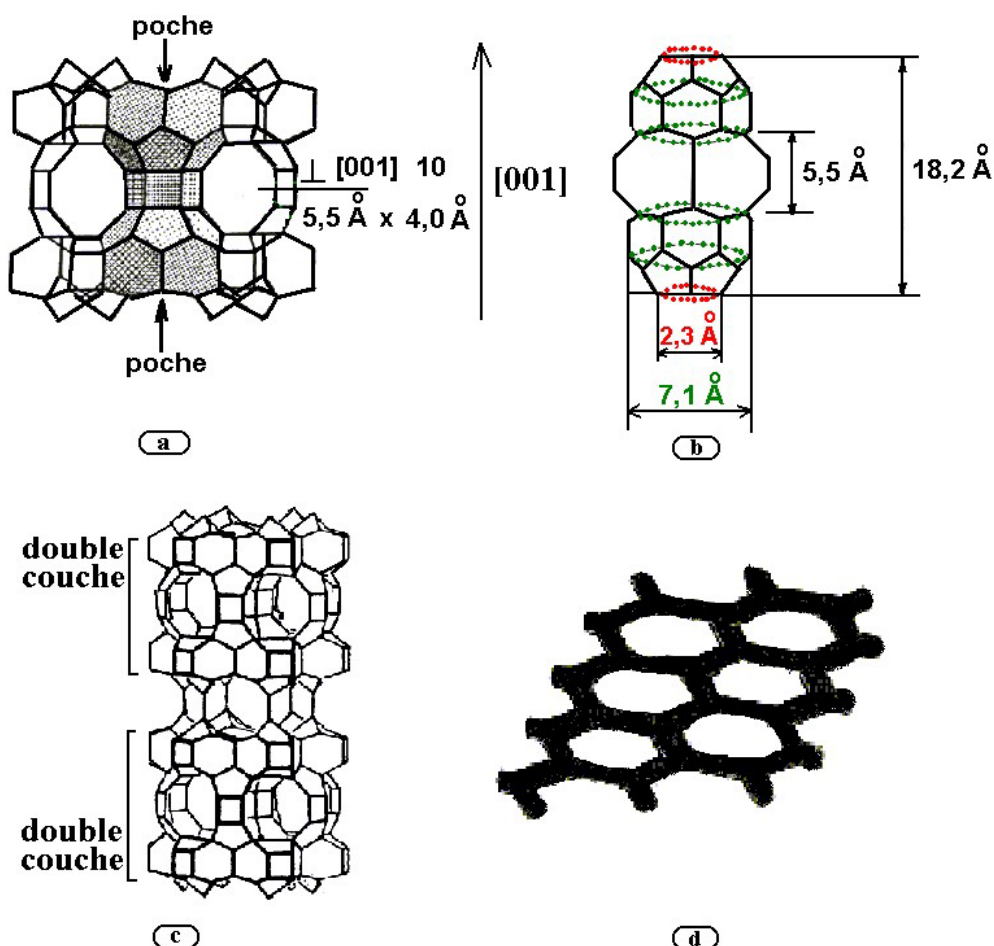


Figure 1. Topologie de charpente de type MWW **a)** vue partielle d'une double couche, avec les poches délimitées par des cycles à 12 tétraèdres en surface [10] ; **b)** vue d'une supercage MWW [11] ; **c)** vue partielle de la charpente de type MWW [12] ; **d)** vue en perspective des canaux sinusoïdaux situés dans la double couche [10]

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse

La synthèse des échantillons de zéolithe MCM-22 est effectuée en présence d'ions de sodium et du structurant organique hexaméthylèneimine. Les sources d'aluminium et de silicium sont, respectivement, l'aluminate de sodium et la silice Aérosil 200. L'ordre d'addition des réactifs est le suivant : $\text{H}_2\text{O} + \text{NaAlO}_2 + \text{NaOH} + \text{HMI} + \text{SiO}_2$ (Aérosil 200). Les conditions de synthèse tirent leur origine des modes opératoires décrits par Corma et al. [13]. La cristallisation est effectuée à 150 °C en système agité. L'agitation a lieu par basculement de l'autoclave (30-60 tours/minute). La durée de synthèse varie, étant de 7 jours pour l'échantillon A (rapport Si/Al = 15) et de 8 jours pour l'échantillon B (rapport Si/Al = 34). Les produits bruts de synthèse subissent une calcination en air à 550 °C pendant de 4h. Après calcination, la forme sodium de la zéolithe est soumise à plusieurs échanges cationiques avec des ions NH_4^+ . La concentration de la solution d'échange est 1M (molaire) en NH_4NO_3 , deux échanges étant effectués pendant 8 h chacun. Le rapport volume de liquide par la masse de solide est égal à 20 mL/g. Le produit est filtré et lavé à l'eau distillée entre chacun des échanges. Puis, à la suite du dernier, il est filtré, lavé jusqu'à pH neutre et séché à 60 °C en étuve pendant une vingtaine d'heures. La forme ammonium de la zéolithe, ainsi obtenue, est alors soumise à une deuxième calcination à 550 °C pour 3 h afin de décomposer les cations ammonium et d'obtenir la forme protonée, H-Al-MCM-22.

Caractérisation

Les analyses chimiques ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize. Le silicium et aluminium ont été dosés après minéralisation par voie humide (mélanges d'acides) par la technique ICP AAS (Induced Coupled Plasma, Atomic Absorption Spectroscopy). La manométrie d'adsorption d'azote à 77K permet de déterminer la surface spécifique et les volumes poreux des échantillons. Les mesures ont été effectuées sur un appareil MICROMERITICS ASAP 2010. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire haute résolution est une technique de choix dans l'étude de l'environnement chimique ou de l'ordre structural à courte distance, utilisant le noyau atomique comme sonde locale. Les spectres RMN de ^{27}Al et ^{29}Si , ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker MSL 300 HP (valeur du champ statique : 7T). Les analyses XPS (Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X) ont été effectuées sur un spectromètre SSI (Surface Science Instrument) sous ultravide, monté sur un bâti ultravide de MECA-2000 et couplé à une boîte à gants. Les analyses IRTF (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier) sont réalisées en utilisant la pyridine et le monoxyde de carbone. L'adsorption de la base a été réalisée par ajouts progressifs à la température de l'azote liquide, dans le cas de CO , et à la température ambiante, pour la pyridine. Un spectre a été enregistré après chaque ajout consécutif. Dans le cas de l'adsorption de pyridine, après saturation des sites acides, on a procédé à des évacuations sous vide à température ambiante, 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C et 500 °C. Les mesures calorimétriques ont été effectuées grâce à un microcalorimètre à flux de type T. Calvet (Setaram C80) couplé à une rampe volumétrique reliée à un groupe de pompage.

RESULTATS

Synthèse

Les compositions chimiques molaires du mélange réactionnel sont :

Echantillon A : 1 SiO_2 : 0,03 Al_2O_3 : 0,11 Na_2O : 0,5 HMI : 45 H_2O

Echantillon B : 1 SiO_2 : 0,0125 Al_2O_3 : 0,09 Na_2O : 0,51 HMI : 45 H_2O

Le rapport molaire Si/Al déterminé par analyse chimique est de 15 et est proche de celui du gel dans le cas de l'échantillon A, et légèrement inférieur (34 au lieu de 40) dans le cas de l'échantillon B.

Caractérisation des échantillons de zéolithe MCM-22

Détermination de la surface spécifique (B.E.T) et du volume poreux par adsorption d'azote. La mesure des surfaces spécifiques B.E.T. et des volumes poreux par adsorption d'azote a été réalisée afin de vérifier l'accessibilité à la microporosité de la zéolithe MCM-22 après calcination. Les résultats sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1. Volumes poreux et surfaces spécifiques BET des échantillons de zéolithe MCM-22

Echantillon	Si/Al (analyse chimique)	Volume poreux (cm^3 azote liquide/g d'échantillon)	Surface spécifique BET (m^2/g)
A	15	0,183	498
B	34	0,169	451

Sur la figure 2 sont présentées à titre d'exemple les isothermes d'adsorption d'azote pour les échantillons calcinés A et B. Toutes les isothermes montrent une adsorption initiale marquée qui révèle la présence de micropores (isothermes de type I). La surface spécifique (B.E.T.) et le volume poreux baissent légèrement avec l'augmentation du rapport Si/Al (tableau 1). Les valeurs relativement plus petites pour l'échantillon B pourraient s'expliquer par la présence résiduelle d'un peu d'amorphe. Les valeurs du volume poreux et de la surface spécifique sont proches de celles indiquées dans la littérature. A noter que Wu et al. [14] signalent également une légère diminution des valeurs de la surface spécifique et du volume poreux lorsque le rapport Si/Al de charpente s'accroît.

Résonance magnétique nucléaire. La coordinence de l'aluminium dans nos échantillons a été étudiée par spectroscopie MAS RMN de ^{27}Al . Le spectre RMN MAS de ^{27}Al de l'échantillon A brut de synthèse est donné dans la figure 3 et est représentatif aussi, pour l'échantillon B.

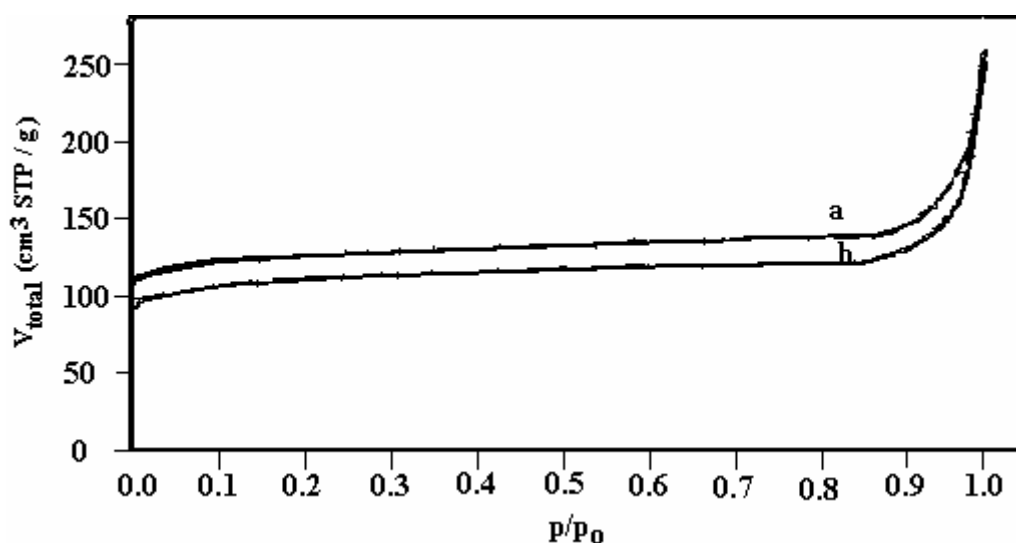


Figure 2. Isothermes d'adsorption d'azote (77K) des échantillons A (Si/Al = 15) (a) et B (Si/Al = 34) (b)

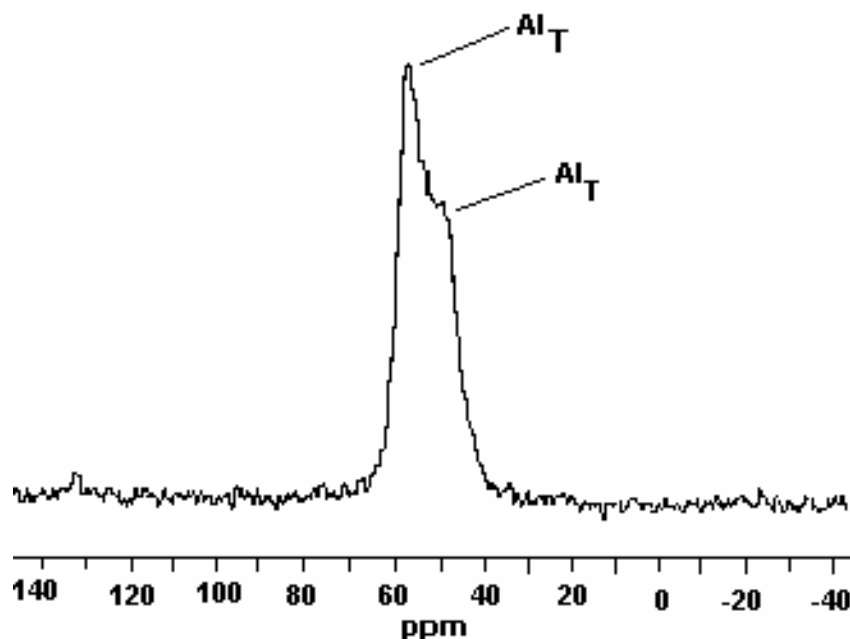


Figure 3. Spectre de RMN MAS de ^{27}Al de l'échantillon A brut de synthèse

Ce spectre présente deux signaux à 56-57 et 49-50 ppm, caractéristiques d'atomes d'aluminium en coordinence tétraédrique. Les deux résonances, correspondantes à l'aluminium tétraédrique (Al_T), résultent de deux types de sites tétraédriques de charpente qui se distinguent par leur localisation différente dans la structure. L'existence de ces 2 signaux de résonance pourrait être liée aux particularités structurales de cette zéolithe MCM-22 qui possède deux systèmes indépendants de pores. Un tel phénomène est rare et n'a été signalé, en dehors de la MCM-22, que pour les zéolithes ZSM-18 [15] et Oméga [16].

Les spectres de RMN MAS de ^{27}Al des échantillons calcinés présentent un pic supplémentaire aux environs de 0 ppm (figure 4). Ce pic est attribué à la présence d'aluminium hexacoordonné extra-charpente (Al_O). La calcination visant à éliminer le structurant organique entraîne donc une désalumination partielle conjointe de la charpente. Cette désalumination est d'autant plus faible que l'échantillon est moins riche en aluminium.

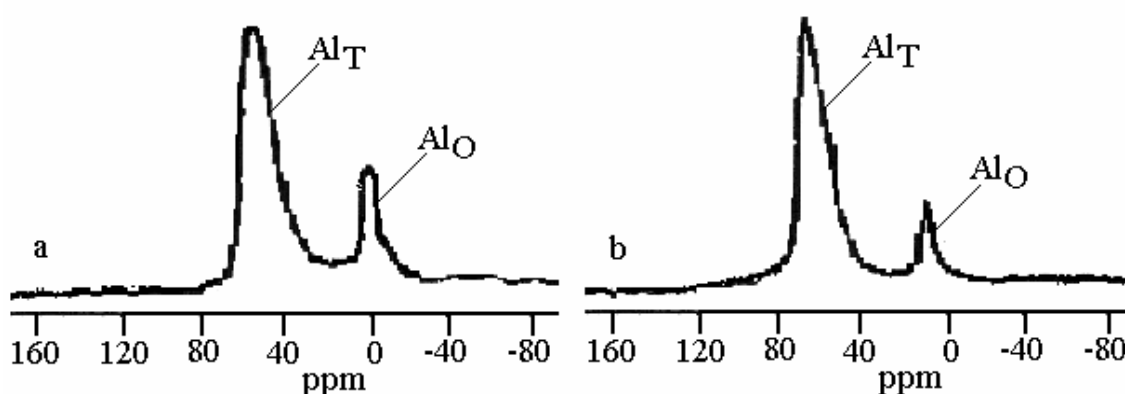


Figure 4. Spectres de RMN MAS de ^{27}Al des échantillons calcinés A ($\text{Si}/\text{Al}=15$) (a) et B ($\text{Si}/\text{Al}=34$) (b)

Les spectres de RMN MAS de ^{29}Si pour l'échantillon (A) $\text{Si}/\text{Al} = 15$ brut et calciné sont représentés figure 5.

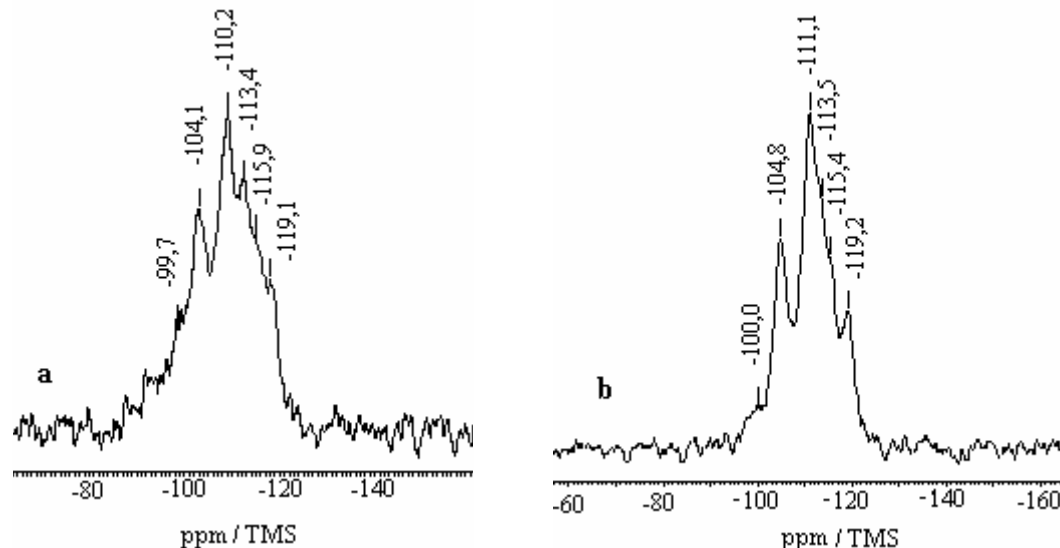


Figure 5. Spectres de RMN MAS de ^{29}Si de l'échantillon A brut (a) et calciné (b)

Ils présentent un ensemble de pics dont les déplacements chimiques sont approximativement les suivants :

pour l'échantillon (A) brut : -119,1 ; -115,9 ; -113,4 ; -110,2 ; -104,1 ; -99,7 ppm/TMS

pour l'échantillon (A) calciné : -119,2 ; -115,4 ; -113,5 ; -111,1 ; -104,8 ; -100 ppm/TMS

Il existe dans la charpente de la zéolithe MCM-22, 8 sites cristallographiques différents. Cambior et al. [12], décèlent sur un échantillon calciné de zéolithe ITQ-1 (purement

silicique), de même topologie de charpente que la zéolithe MCM-22, 7 pics dont 5 pics plus intenses à 120,3, -116,5, -113,9, -111,2 et 105,9 ppm. La position de ces pics correspond bien à celle des pics observés pour nos échantillons bruts et calcinés. Le pic à -99 – -100 ppm est attribuable à des atomes de silicium de type Si(3Si,1Al) [17,18].

Calorimétrie d'adsorption de NH_3 . D'un point de vue qualitatif, nous pouvons noter que l'allure des courbes de chaleur différentielle (figure 6) d'adsorption de NH_3 est légèrement différente d'un échantillon à l'autre. Tout d'abord, il apparaît clairement que l'échantillon A (Si/Al = 15) possède de loin le plus grand nombre de sites. Les chaleurs d'adsorption initiales sont supérieures à 150 kJ.mol^{-1} pour l'échantillon A et proches de cette valeur pour l'échantillon B (Si/Al = 34) (notons que ces valeurs sont entachées d'une incertitude d'autant plus grande qu'elles sont associées à des recouvrements plus grands). L'énergie diminue ensuite de manière différente pour les deux échantillons. Un premier palier se situe légèrement en dessous de 150 kJ.mol^{-1} pour l'échantillon A, alors que l'énergie chute progressivement pour l'échantillon B, jusqu'à atteindre un palier vers 75 kJ.mol^{-1} (on considère généralement que dans les conditions d'adsorption de la microcalorimétrie, la limite de la chimisorption de l'ammoniac se situe vers 70 kJ.mol^{-1}). Dans le tableau 2 sont reportées les données quantitatives déduites du microcalorimétrie. Globalement, les sites acides peuvent être approximativement séparés en **trois familles** de force différente. Initialement, l'échantillon A présente une chaleur d'adsorption supérieure à 150 kJ.mol^{-1} associée à une population de sites **forts**. Ce type de site n'est pas présent dans l'échantillon B.

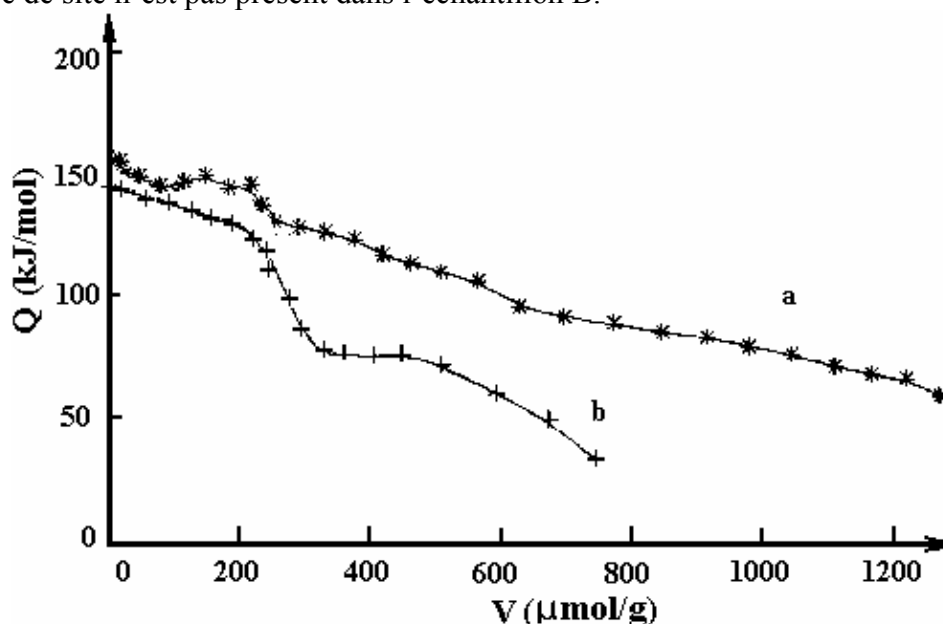


Figure 6. Courbes de chaleur différentielle d'adsorption de NH_3 sur des échantillons de zéolithe MCM-22 A (Si/Al = 15) (a) et B (Si/Al = 32) (b)

Ces 2 échantillons comportent également des sites acides **faibles**, associés à des chaleurs d'adsorption inférieures à 100 kJ.mol^{-1} et dont le nombre décroît avec l'augmentation du rapport Si/Al. A côté de ces deux premières familles de sites acides, les échantillons possèdent une famille de sites de force **intermédiaire**, entre 150 et 100 kJ.mol^{-1} . Dans cette région, l'allure des courbes de chaleurs différentielles est très

différente d'un échantillon à l'autre. Il semblerait qu'une famille de sites homogènes émerge pour des énergies comprises entre 150 et 130 kJ.mol⁻¹. Pour les chaleurs d'adsorption inférieures à 130 kJ.mol⁻¹, l'interprétation est plus délicate du fait d'une certaine hétérogénéité des sites.

Tableau 2. *Distribution de la force des sites acides et du volume irréversible en calorimétrie différentielle d'adsorption d'ammoniac.*

		A Si/Al=15	B Si/Al=34	Attribution supposée
Volume de NH₃ adsorbé (mM/g)	Q > 150 kJ/mol	0,025	0,0	Lewis
	150 > Q > 120 kJ/mol	0,3715	0,2395	Brönsted
	120 > Q > 100 kJ/mol	0,2065	0,366	
	100 > Q > 80 kJ/mol	0,3172	0,0273	Lewis
mM H⁺/g (d'après le volume irréversible)		0,620	0,310	
mM H⁺/g théorique (d'après A.C*)		1,0	0,49	

*A.C. : analyse chimique

En terme de quantité de sites acides, les données rassemblées dans le tableau 2 nous permettent de classer ces 2 échantillons dans l'ordre suivant : A > B.

La valeur du volume irréversible permet d'obtenir des informations sur le nombre de sites forts (Lewis plus Brönsted) et moyennement forts chimisorbés. On s'affranchit alors de la physisorption. On observe quelques différences avec la distribution de force des sites acides qui découle des courbes de chaleur différentielle. Ces différences sont dues aux sites les plus faibles qui ne sont pas dosés lors de la détermination du volume irréversible.

Nous noterons finalement l'existence de trois familles de sites acides, avec une grande diversité de sites de force intermédiaire suivant la nature des échantillons. Les résultats de spectroscopie infrarouge, présentés ensuite, devraient nous permettre de connaître la nature de ces sites.

Adsorption de pyridine – Analyse quantitative. La pyridine est une base forte qui permet de bien distinguer l'acidité de type Brönsted et celle de type Lewis. Après adsorption, les bandes analysées sont celles correspondant aux vibrations ν_{CN} de la pyridine qui, en fonction du site d'adsorption apparaissent à (figure 7) :

- 1545 cm⁻¹ suite à la formation de l'ion pyridinium (**PyH⁺**), résultant de la protonation de la pyridine sur un site de Brönsted.
- 1490 cm⁻¹ associée à la fois aux sites de Brönsted et de Lewis.
- 1455 cm⁻¹ pour la base coordonnée sur un site de Lewis (**PyL**).

Les spectres références IR des aluminosilicates présentent, dans la région des vibrations ν_{OH} , des bandes à 3745 cm⁻¹ (SiOH), 3690 cm⁻¹ et 3630 cm⁻¹ (Si(OH)Al). Les intensités

respectives des bandes à 1545 cm^{-1} et 1455 cm^{-1} et la connaissance de leur coefficient d'extinction molaire (ϵ) permettent de calculer la **proportion** relative des deux types de sites acides. De plus, leur évolution en fonction de la température de désorption peut fournir des informations sur leur **force**.

Cette étude quantitative s'effectue après intégration des intensités des bandes notées PyH^+ et PyL (figure 7), en prenant $\epsilon_{\text{PyH}^+} = 1,8\text{ }\mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}$ [19] et $\epsilon_{\text{PyL}} = 1,5\text{ }\mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}$ [20].

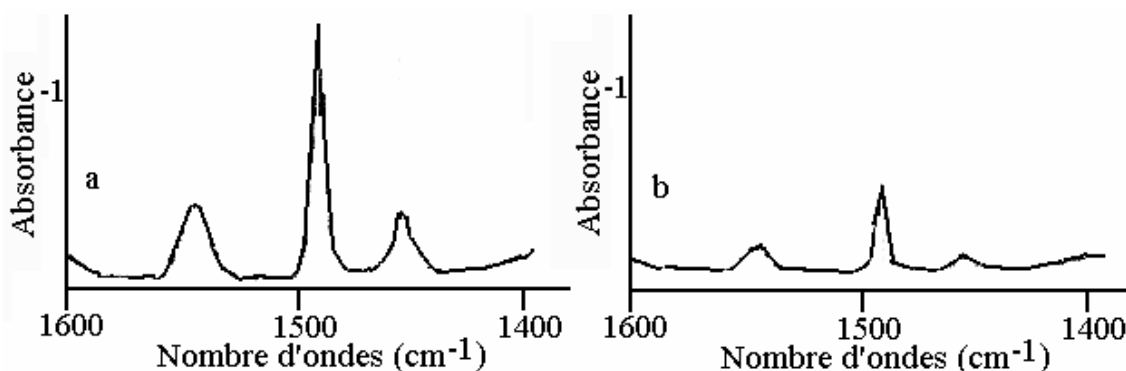


Figure 7. Spectres IRTF après adsorption de pyridine sur les échantillons A (a) et B (b)

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3 et l'évolution des quantités de sites de type Lewis ou Brönsted, en fonction de la température de désorption est représentée sous forme graphique sur les figures 8 et 9.

Les échantillons A et B présentent peu de sites de **Lewis** par rapport au nombre de sites de **Brönsted**. Cependant ces sites de Lewis retiennent encore la pyridine à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, en particulier dans le cas de l'échantillon A, ce qui est un signe de leur grande force acide. La quantité d'ions pyridinium diminue relativement lentement jusqu'à $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ environ, et beaucoup plus rapidement au delà de cette température. Il semblerait dans ce cas se dégager l'existence de deux types de sites acides de Brönsted, moyennement forts (majoritaires) et faibles.

L'étude du domaine spectral des vibrations des hydroxyles [$3900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$] accrédite cette interprétation. En effet, on observe que les hydroxyles associés à la bande à 3690 cm^{-1} sont restaurés dès $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et que ceux vibrant à 3630 cm^{-1} ne le sont que vers $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il y aurait donc bien deux familles de sites de Brönsted de force acide différente pour ces échantillons d'Al-MCM-22. Ce raisonnement est complété par l'emploi du monoxyde de carbone comme sonde basique.

Adsorption du monoxyde de carbone. Avec CO comme sonde basique, l'interaction entre la base et les sites de Brönsted de la zéolithe est de type Van der Waals. Il y a formation d'un complexe $\text{OH}\cdots\text{CO}$ par formation d'une liaison hydrogène.

On peut alors mesurer la valeur du changement de fréquence $\Delta\mu_{\text{OH}}$ entre la position de l'hydroxyle libre et celle du complexe, cette valeur $\Delta\mu_{\text{OH}}$ étant proportionnelle à la force acide des hydroxyles (ici à 3630 cm^{-1} et 3690 cm^{-1}).

L'interprétation des spectres IR est complétée par l'étude des fréquences de vibrations de la sonde.

Tableau 3. Quantité de pyridine adsorbée ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) sur les sites de Lewis et de Brönsted des échantillons A et B en fonction de la température d'évacuation

Echantillon	A (Si/Al = 15) ^a		B (Si/Al = 34) ^a	
Evacuation à	Lewis ^b	Brönsted ^b	Lewis ^b	Brönsted ^b
100°C	275	440	60	125
200°C	205	395	25	110
300°C	180	290	25	70
400°C	178	85	10	0
500°C	78	0	-	-

^a: d'après l'analyse chimique ; ^b: en $\mu\text{mol.g}^{-1}$

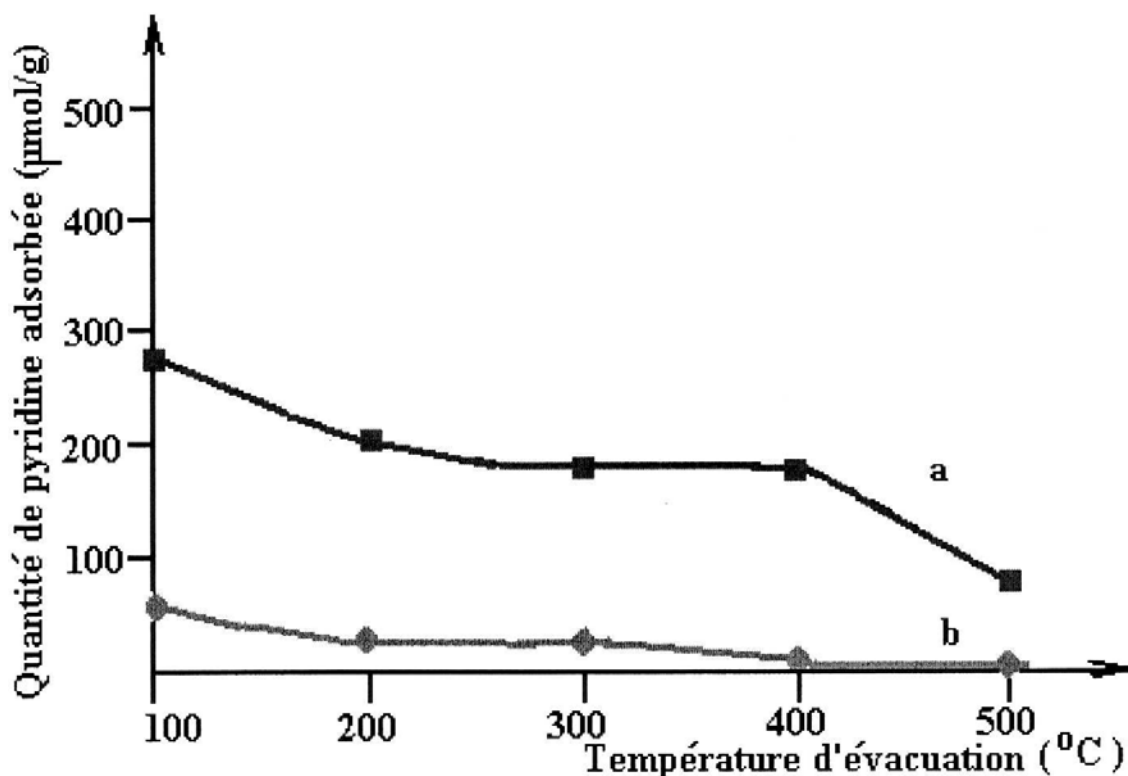


Figure 8. Evolution des quantités de sites de Lewis en fonction de la température d'évacuation de la pyridine dans les échantillons A (a) et B (b)

Etude du domaine spectral de vibration de la base adsorbée

Nous étudions ici la région concernant la physisorption de la base sur les sites de Lewis forts vibrant à 2230 cm^{-1} et 2240 cm^{-1} . Ces sites sont révélés dès les premiers ajouts de CO ce qui est un signe de leur grande force acide. Les spectres sont rapportés à la même masse d'échantillon.

L'étude qualitative des spectres de la figure 10 montre que l'intensité de ces bandes est plus importante pour les échantillons A que pour l'échantillon B.

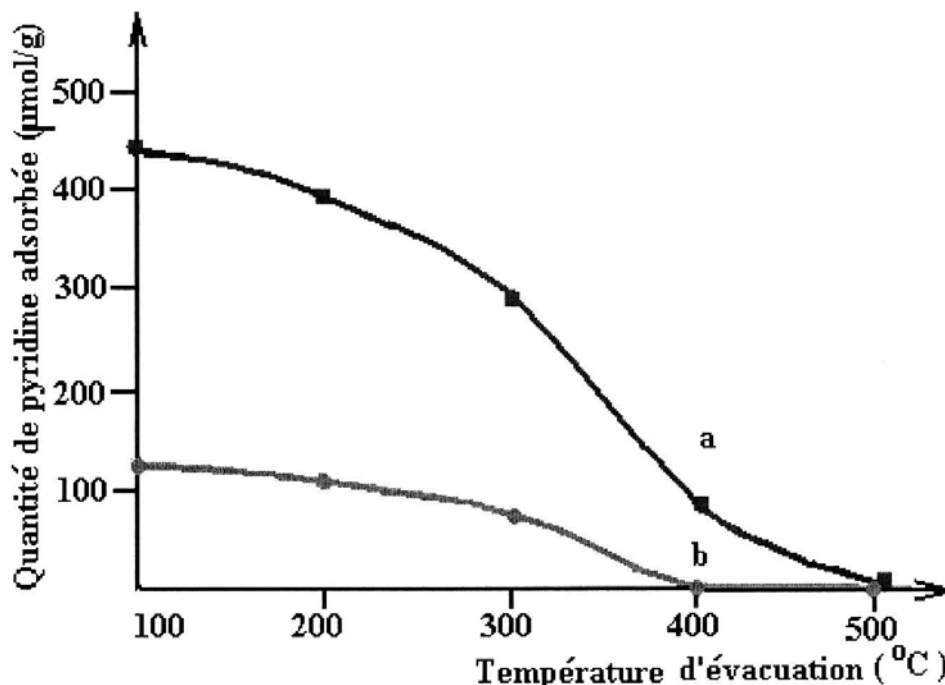


Figure 9. Evolution des quantités de sites de Brønsted en fonction de la température d'évacuation de la pyridine dans les échantillons A (a) et B (b)

Etude du domaine spectral des vibrations des groupements hydroxyles

On met ici en évidence l'**hétérogénéité** des sites acides de **Brønsted** en examinant les spectres différences, obtenus par soustraction des spectres par rapport à une référence (avant adsorption ou à saturation d'une famille de sites acides). Comme cela a été mentionné précédemment, la force acide est proportionnelle à la mesure du $\Delta\mu_{\text{OH}}$. CO interagit avec les hydroxyles vibrant à 3630 cm^{-1} dès les premiers ajouts. Parallèlement, on peut suivre vers les plus bas nombres d'onde, l'apparition d'une large bande due aux hydroxyles perturbés par la sonde (vers 3300 cm^{-1}). On mesure un $\Delta\mu_{\text{OH}}$ identique de 330 cm^{-1} (figure 11a) pour tous les échantillons aluminosilicates analysés de rapport Si/Al variable.

Ces résultats sont analogues à ceux obtenus avec la ZSM-5 [21-24], avec toutefois une force acide supérieure dans le cas de la MCM-22. Les spectres révèlent aussi l'existence d'un épaulement à 3400 cm^{-1} attribué dans la littérature à l'hétérogénéité de ces hydroxyles pontants, certains auteurs attribuant cependant cet épaulement à la présence d'une phase amorphe partiellement hydroxylée.

L'addition ultérieure de CO après la quasi-saturation des hydroxyles vibrant à 3630 cm^{-1} a pour effet de mettre en évidence une deuxième catégorie d'hydroxyles vibrant à 3690 cm^{-1} (figure 11b). Leur force acide est plus faible que celles des précédents avec un $\Delta\mu_{\text{OH}}$ de 210 cm^{-1} .

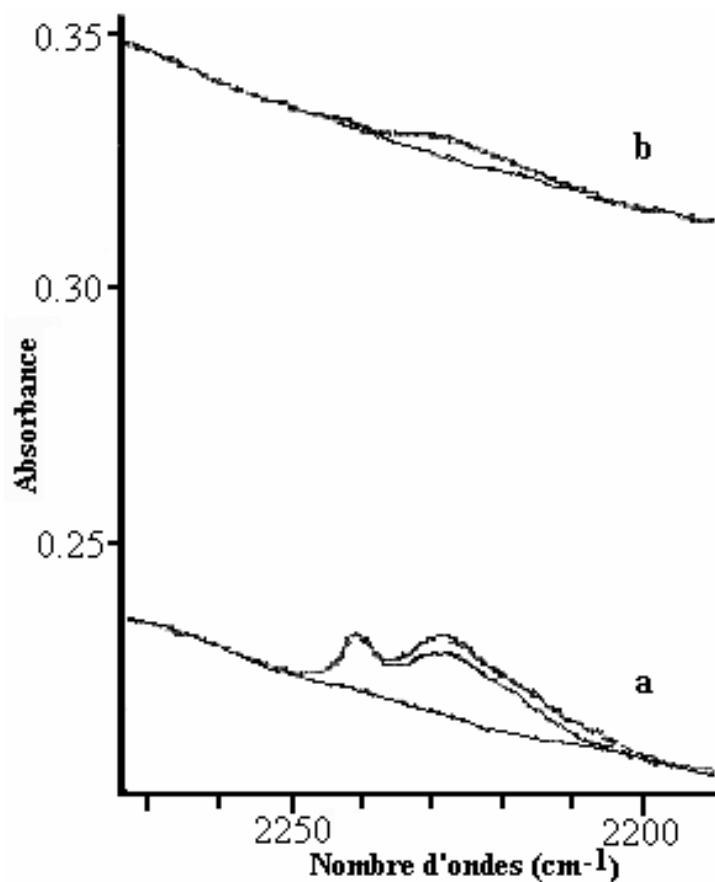


Figure 10. Adsorption de CO sur les échantillons de MCM-22 (A) (a) et (B)(b)

Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS) des échantillons de Al-MCM-22. L'étude XPS pour la détermination de la proportion des sites de Brönsted et de Lewis est basée sur le déplacement chimique, c'est-à-dire la variation de l'énergie de liaison N1s selon l'environnement de l'atome d'azote suite à l'adsorption de NH_3 . Les données sont rassemblées dans le tableau 4. Le spectre type pour Si/Al = 15 est présenté dans la figure 12.

Tableau 4. Résultats des analyses XPS sur la zéolithe MCM-22 (Si/Al = 15)

Si/Al (rap.mol.)	A.C.^a	15
	X.P.S.	15,5
N/Al (rap.mol.)	Adsorpt. 120°C	0,50
	Désorpt. 500°C	0,40
L/B(%)^b	Adsorpt. 120°C	35/65
	Désorpt. 500°C	45/55

^a : d'après l'analyse chimique ; ^b : L/B : sites de Lewis/sites de Brönsted

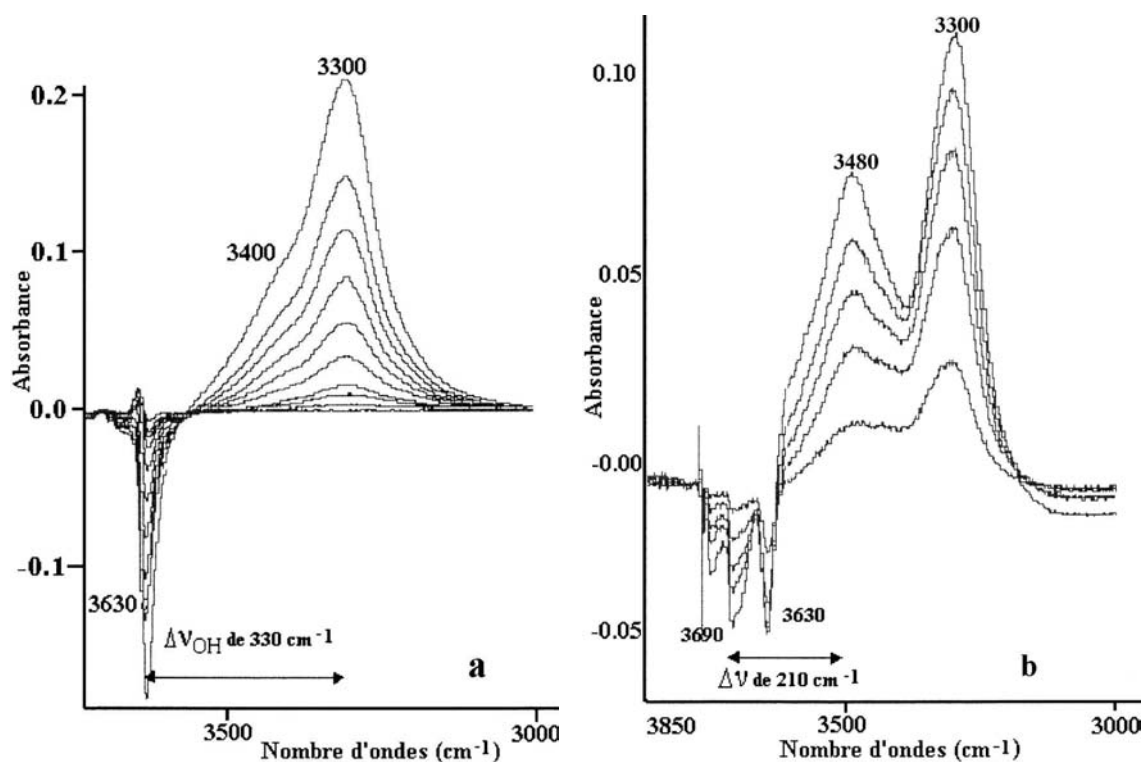


Figure 11. a) Recouvrement progressif des OH pontants sur l'échantillon de MCM-22 (A) ; b) Spectres obtenus lors des ajouts de CO après saturation des OH pontants sur l'échantillon de MCM-22 (A)

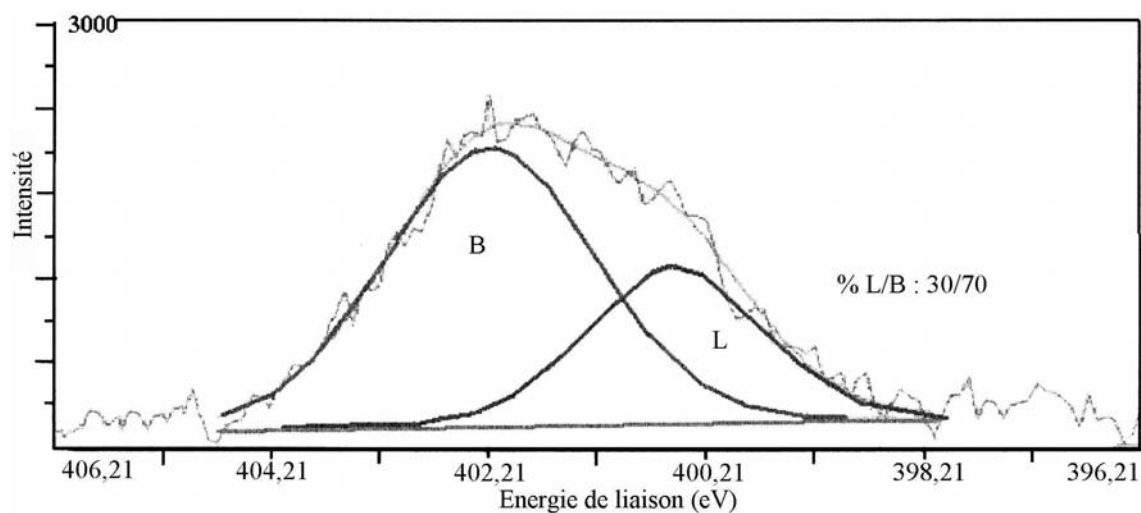


Figure 12. Spectre-type de XPS N 1s après adsorption de NH_3 à 120°C sur l'échantillon A

Comparaison entre les résultats de l'analyse chimique (A.C.) et de l'analyse XPS

L'analyse XPS permet l'accès direct aux proportions des éléments constituant le solide à sa surface. L'accord entre les rapports molaires Si/Al obtenus à partir de l'analyse chimique (A.C.) et l'analyse XPS est le signe d'une distribution homogène de l'aluminium dans la charpente.

Taux de recouvrement

Le rapport N/Al permet de comparer la concentration des sites acides réels par rapport à la concentration en sites acides potentiels, sachant qu'en théorie, chaque atome d'aluminium de la charpente peut être à l'origine de l'acidité de Brönsted (le proton joue le rôle de cation de compensation) ou de l'acidité de Lewis (aluminium trivalent présent dans les zones amorphes ou au niveau des défauts cristallins).

Etant donné les conditions d'analyse XPS (ultra-vide), les molécules basiques liées aux sites les plus faibles sont désorbées avant d'être détectées et ne sont donc pas comptabilisées. Ces résultats sont en accord avec la calorimétrie d'adsorption de NH_3 selon laquelle, lorsque le rapport Si/Al augmente, les sites acides les plus faibles ($Q < 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$) diminuent en nombre. Après désorption à 500°C , le taux de recouvrement ne chute que légèrement pour ces échantillons aluminosilicates, ce qui montre que la majorité des sites dosés par XPS sont des sites relativement forts.

Nature des sites

Le spectre XPS N 1s de l'échantillon A enregistré après adsorption de NH_3 à 120°C est présenté dans la figure 12. Le nombre de sites de **Brönsted** est plus **élevé** que celui des sites **de Lewis**. Il y a donc toujours nettement plus de sites dans le réseau (Brönsted) que hors du réseau (Lewis) (tableau 4).

DISCUSSIONS

Le but des études qui viennent d'être décrites était de déterminer la nature, la force et la quantité des sites acides d'une série d'échantillons de zéolithe MCM-22. Le grand intérêt de ces échantillons est lié, rappelons le, à leur structure, puisque celle-ci propose, à la différence de nombreux autres catalyseurs, deux systèmes de pores indépendants délimités par des cycles à 10 tétraèdres, débouchant pour un des systèmes sur des cavités de grande taille.

Pour ces aluminosilicates, les sites acides peuvent être séparés en 3 familles de force différente, dont il a été possible d'évaluer les chaleurs d'adsorption en calorimétrie. Les courbes ci-contre, tirées de l'analyse par spectroscopie IRTF après évacuation de la pyridine à différentes températures, illustrent cette remarque (figure 13).

Les sites de Brönsted recouverts par NH_3 sont majoritaires entre 200 et 300°C , ce qui correspond à des sites de force intermédiaire. Les sites de Lewis se répartissent en deux

catégories : sites faibles avant 200 °C et sites forts au-delà 300 °C. Si nous comparons les résultats de calorimétrie concernant les volumes irréversibles avec ceux de l'analyse infrarouge utilisant la pyridine (tableau 5), nous observons quelques différences. La pyridine est en effet une molécule de taille plus importante qui ne dose pas les sites se trouvant dans les petites cavités. Sur la base de cette observation, nous remarquons que l'échantillon B aurait plus de sites localisés dans des cavités « étroites » comparativement à l'échantillon A (l'échantillon B possède en surface des sites de Lewis faibles ce qui est en accord avec l'existence d'entités aluminiques hors réseau mises en évidence par les valeurs différentes du rapport Si/Al mesurées par A.C).

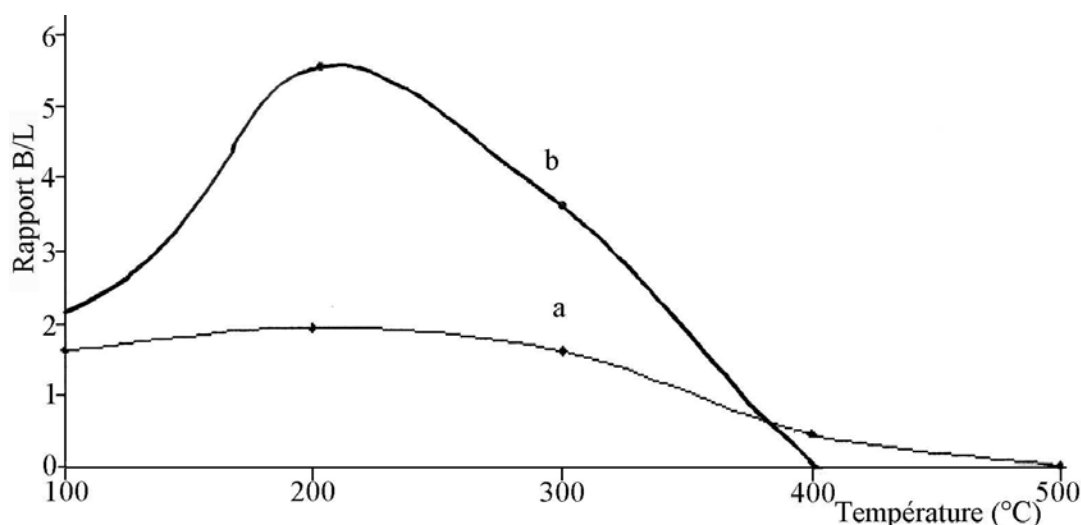


Figure 13. Evolution du rapport Brønsted/Lewis (B/L) pour les échantillons (A) (a) et (B) (b)

Tableau 5. Comparaison IRTF/calorimétrie

	Echantillon	A	B
Si/Al	A.C.	15	34
IRTF	Quantité de pyridine désorbée à 100°C (Lewis + Brønsted) (mmol.g ⁻¹)	0,72	0,18
Calorimétrie	Volume irréversible (mmol.g ⁻¹)	0,62	0,31

En conclusion, les sites très forts ($Q > 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sont de type Lewis et certains auraient tendance à se localiser dans des cavités étroites. Les sites de force intermédiaire ($150 > Q > 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sont de type Brønsted et les sites faibles ($100 > Q > 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sont à nouveau de type Lewis.

CONCLUSIONS

- La coordinence de l'aluminium a été étudiée par spectroscopie MAS RMN de ²⁷Al et on observe dans les échantillons bruts de synthèse que l'aluminium est présent

uniquement en coordinence tétraédrique, alors que dans les échantillons calcinés une faible proportion de l'aluminium se retrouve en coordinence octaédrique.

- La surface spécifique (B.E.T.) et le volume poreux baissent légèrement avec l'augmentation du rapport Si/Al.
- La nature des sites acides a été étudiée par *Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X* (XPS) qui montre que le nombre de sites de Brönsted est plus élevé que le nombre de sites de Lewis. Cette affirmation est confirmée ainsi par des résultats IRTF.
- L'analyse par *calorimétrie d'adsorption d'ammoniac* a permis de séparer les sites acides en trois familles de force différente : forte, intermédiaire et faible.

REFERENCES

1. Leonowicz, M.E., Lawton, J.A., Lawton, S.L., Rubin, M.K.: *Science*, **1994**, 264, 1910.
2. Bellussi, G., Perego, G., Clerici, M.G., Giusti, A.: *Eur.Pat.Appl.*, 293 032, **1988**.
3. Cambor, A.M., Corell, C., Corma, A., Diaz-Cabanas, M.J., Nicolopoulos, S., Gonzalez-Calbet, J.M., Valletregi, M.: *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2415.
4. Cambor, M.A., Corma, A., Diaz-Cabanas, M.J., Baerlocher, Ch.: *J.Phys. Chem.*, **1998**, 102, 44.
5. Puppe, L., Weisser, J.: *U.S. Patent* 4, 439, 409, **1984**.
6. Zones, S.I.: *Eur. Pat* 231 860, **1987**.
7. Lawton, S.L., Fung, A.S., Kennedy, G.J., Alemany, L.B., Chang, C.D., Hatzikos, G.H., Lissy, D.N., Rubin, M.K., Timken, H.K.C., Steuernagel, S., Woessner, D.E.: *J.Phys. Chem.*, **1996**, 100, 3788.
8. Juttu, G.G., Lobo, R.F.: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, 40, 9.
9. Rubin, M.K., Chu, P.: *U.S.Patent*, 4, 954, 325, **1990**.
10. Lawton, S.L., Leonowicz, M.E., Partridge, R.D., Chu, P., Rubin, M.K.: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 23, 109.
11. Suresh B. Waghmode, Patibandla Bharathi, Subramanian Sivasanker, Rajappan Vetrivel: *Microp. Mesopor.Mater.*, **2000**, 38, 433.
12. Cambor, M.A., Corma, A., Diaz-Cabanas, M.J., Baerlocher Ch.: *J.Phys.Chem.*, **1998**, 102, 44.
13. Corma, A., Corell, C., Perez-Pariente, J.: *Zeolites*, **1995**, 15, 2.
14. Wu, P., Komatsu, T., Yashima, T.: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1998**, 22, 343.
15. Schmitt, K.D., Kennedy, G.J.: *Zeolites*, **1994**, 14, 635.
16. Fyfe, C.A., Gobbi, G.C., Kennedy, G.J., Graham, J.D., Ozubko, R.S., Murphy, W.J., Bothner-By, A.A., Dadok, J., Chesnick, A.S.: *Zeolites*, **1985**, 5, 179.
17. Hunger, M., Ernst, S., Weitkamp, J.: *Zeolites*, **1995**, 15, 188.
18. Kolodziejski, W., Zicovich-Wilson, C., Corell, C., Perez-Pariente, J., Corma, A.: *J.Phys. Chem.*, **1995**, 99, 7002.
19. Khabtou, S., Chevreau, T., Lavalley, J.C.: *Micropor. Mater.*, **1994**, 3, 133.
20. Borade, R.B., Adnot, A., Kaliaguine S.: *J.Chem. Soc. Farad.Trans.*, **1990**, 86, 3949.
21. Kustov, L., Kazansky, V., Beran, S., Kubelkova, L., Jiru, P.: *J.Phys.Chem.*, **1987**, 91, 5247.

22. Kubelkova, L., Beran, S., Lercher, J.A.: *Zeolites*, **1989**, **9**, 539.
23. Zecchina, A., Bordiga, S., Spoto, G., Scarano, D., Petrini, G., Leofanti, G., Padovan, M., Otero Arean, C.: *J.Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, **88**, 2959.
24. Garrone, E., Chiappetta, R., Spoto, G., Ugliengo, P., Zecchina, A., Fajula, F., in : R. von Ballmoos et al (Eds). *Proc. 9th Int. Zeolite conf.*, Montreal, 1992, Butterworth-Heinemann, **1993**, pp. 297.