



## CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA ZEOLITHE Fe-MCM-22♦

**Ioana Fechete<sup>1,2\*</sup>, Emil Dumitriu<sup>1</sup>, Philippe Caullet<sup>2</sup>, Vasile Hulea<sup>3</sup>,  
Claude Guimon<sup>4</sup>, Henri Kessler<sup>2</sup>**

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

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

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

*<sup>4</sup>LCTPCM, Helioparc Pau Pyrénées, 2, Av. P. Angot, 64053 Pau, France*

\*Correspondance : [ifechete@voila.fr](mailto:ifechete@voila.fr)

**Abstract:** Ferrisilicate molecular sieve with the MCM-22 structure, has been carried out by different methods, using HMI as a source of organic template, different silica and iron sources. Fe-MCM-22 zeolite has been synthesized as a unique phase for Si/Fe=16. The trivalent elements isomorphous substitution was demonstrated by X-ray powder diffraction, BET, H<sub>2</sub> temperature programmed reduction (TPR), infrared spectroscopy (FTIR), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). A comparison of Si/Fe ratios determined by chemical analysis and XPS method were studied.

---

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

Calcination leads to complete removal of the template. During this process a significant fraction of iron is dislodged to extraframework positions. H<sub>2</sub>TPR indicates that the presence of different forms of iron. XPS spectra of N<sub>1s</sub> binding energies showed two types of sites: Brønsted and Lewis.

**Keywords:** *Fe-MCM-22, isomorphous substitution, XPS, TPR, FTIR.*

## INTRODUCTION

La zéolithe MCM-22 est un membre de la famille MWW qui possède une double porosité (10MR et 12MR) [1]. De manière générale, la substitution isomorphe du fer dans la charpente zéolithique provoque des modifications dans la distribution de l'acidité ainsi que dans les dimensions de pores, conduisant ainsi à une modification de la sélectivité des catalyseurs. Par ailleurs, les traces de fer extra-charpente présentes dans les zéolithes contribuent aussi à l'activité catalytique globale [2]. Le remplacement des cations Al<sup>3+</sup> par des cations Fe<sup>3+</sup> dans la charpente de la zéolithe MCM-22 au cours de la synthèse a été décrit par différents auteurs [3-4]. Wu P. et al. [3] ont obtenu la zéolithe Fe-MCM-22 pure après 11 jours à 150 °C, en employant comme source de silicium Cab-o-sil M7D et comme source de fer Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O. Testa et al. [4] ont obtenu la Fe-MCM-22 et la (Fe,Al)-MCM-22 après 12 et 7 jours respectivement, avec comme source de silicium la silice pyrogénique (Serva) et comme source de fer et d'aluminium Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O et Al(OH)<sub>3</sub>. Toutes les synthèses précédentes étaient effectuées avec agitation.

Dans cet article, nous développons une étude sur la synthèse et la caractérisation de la zéolithe Fe-MCM-22, à partir de gels de rapport molaire Si/Fe initial (hydrogel) allant de 8,3 à 50. Différentes techniques ont été utilisées afin de caractériser les échantillons : DRX, analyse chimique, BET, TPR, XPS et IRTF.

## PARTIE EXPERIMENTALE

**Synthèse de ferrisilicates : Fe-MCM-22.** Deux méthodes différentes ont été utilisées, soit par la voie d'un *hydrogel (mode opératoire I)* soit par la voie d'un *xérogel (modes opératoires II et III)*. Plusieurs sources de silicium et de fer, ainsi que différents modes opératoires ont été employés afin de synthétiser la zéolithe Fe-MCM-22.

**Mode opératoire I (hydrogel).** La solution A est constituée d'une solution aqueuse de NaOH à laquelle on ajoute la source de silicium (Aerosil 200) bien homogénéisée dans l'eau. La solution B est formée par la source de fer dans l'eau. La solution A est ajoutée goutte à goutte à la solution B. Après 2 h d'agitation du mélange on ajoute lentement le structurant HMI. L'hydrogel préparé est alors soumis à un mûrissement pendant 2 h à la température ambiante sous agitation.

**Mode opératoire II (xérogel).** Le xérogel ferrisilicate est préparé selon la méthode suivante proposée par Patarin et al. (1990) pour la préparation de ferrisilicates de type structural MFI : le tétraéthoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS) est porté à reflux à une température de  $80^\circ\text{C}$ , sous forte agitation, en présence d'une solution aqueuse de chlorure ferrique, en utilisant  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . D'autres sources de fer ont été également utilisées, à savoir le nitrate nonahydraté et le complexe 2,4-pentadionate de fer (III). Nous avons choisi ces différentes sources, avec l'idée que la nature du contre-ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou le fait d'utiliser le complexe du fer (III) pourrait influencer les résultats de la synthèse. Le rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  est de 25. Après la précipitation du gel (suite à l'hydrolyse et à la polycondensation), l'équilibre chimique d'hydrolyse est déplacé par distillation de l'éthanol libéré. Après déshydratation partielle à  $90^\circ\text{C}$  on obtient un xérogel. Une suspension est formée par dispersion du xérogel dans l'eau, puis addition de la NaOH. Après 2 h d'agitation on ajoute le structurant HMI. La période de mûrissement est de 2h à la température ambiante sous agitation.

**Mode opératoire III.** Une suspension a été obtenue par dispersion du xérogel dans  $\frac{3}{4}$  de la quantité totale nécessaire d'eau, puis addition de l'acide sulfurique et de NaOH dissous dans  $\frac{1}{4}$  d'eau. Après 2 h d'agitation on ajoute le structurant HMI. La période de mûrissement est de 2h à la température ambiante sous agitation.

La température de cristallisation pour la zéolithe Fe-MCM-22 a été de  $150^\circ\text{C}$  ; la cristallisation a été réalisée avec rotation d'autoclave (60 rot/min) pendant une durée variable. Après une calcination de 5 h à  $530^\circ\text{C}$ , la forme sodium de la zéolithe est soumise à plusieurs échanges cationiques avec des ions  $\text{NH}_4^+$ . La concentration de la solution d'échange est de 1 M (molaire) en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , deux échanges étant effectués pendant 8 h chacun. La forme ammonium de la zéolithe ainsi obtenue est alors soumise à une deuxième calcination à  $550^\circ\text{C}$  pendant 3 h afin de décomposer les cations ammonium et d'obtenir la forme protonée, H-Fe-MCM-22.

### Caractérisation des échantillons

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). Les analyses DRX ont été réalisées avec un diffractomètre STOE STADI P équipé d'un monochromateur avant composé d'un cristal de germanium [plan (111)] utilisant la raie  $\text{K}\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ). Cette technique d'analyse permet l'identification des phases cristallisées, l'estimation de la cristallinité et, après indexation du diffractogramme, la détermination des paramètres de maille. Le taux de cristallinité d'un échantillon sera exprimé en pourcentage et déterminé selon la formule suivante donnant le rapport des intensités diffractées  $I/I_0$ :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\sum_{i=1}^n I_i}{\sum_{i=1}^n I_{0i}} \cdot 100 \text{ (\%)} \quad (1)$$

où  $I_i$  et  $I_{oi}$  représentent l'intensité en coups par seconde (cps) du  $i^{\text{ème}}$  pic de l'échantillon et de la référence, respectivement. La manométrie d'adsorption d'azote à 77 K permet de déterminer la surface spécifique et le volume poreux des échantillons. Les mesures ont été effectuées sur un appareil MICROMERITICS ASAP 2010. Pour la Réduction à Température Programmée (R.T.P.), les mesures ont été réalisées sur un X<sub>SORB</sub>-(S) Options 1,2,3 (Chimisorption-R.T.P.-O.T.P.-Thermodésorption) de la société Gira couplé à un micro-ordinateur de type PC. 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 des 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.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### Synthèse

**Influence des sources de silicium et de fer sur la cristallinité des échantillons de Fe-MCM-22.** Lors de la synthèse de zéolithes de type ferrisilicate, l'objectif est l'incorporation des ions Fe (III) en site tétraédrique dans la charpente, en évitant la formation d'hydroxydes de fer. Ainsi, la réaction conduisant à la formation du complexe ferrisilicate  $[Fe^{3+} + Si(OH)_4 \rightleftharpoons FeH_nSiO_4^{(n-1)+} + (4-n)H^+]$  doit être favorisée, alors que celle conduisant à la formation de l'hydroxyde de fer doit être défavorisée ( $Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$ ). Afin d'atteindre cet objectif, un certain nombre d'essais ont été réalisés afin d'optimiser les conditions de synthèse des précurseurs de zéolithe Fe-MCM-22. Plusieurs sources de silicium et de fer, ainsi que trois modes opératoires différents ont été utilisés. La composition molaire du gel réactionnel est la suivante : **1,0 SiO<sub>2</sub> : 0,033 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,12 Na<sub>2</sub>O : 0,5 HMI : 45 H<sub>2</sub>O**. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 1.

On peut observer que, quelle que soit la source de silicium utilisée, des échantillons purs de précurseur de MCM-22 ont été obtenus ; ces échantillons sont différents cependant du point de vue de leur cristallinité. Les valeurs de cristallinité sont mesurées, à partir des intensités des pics principaux sur les échantillons calcinés. La nature de la source de fer utilisé semble avoir également une influence sur la cristallinité de l'échantillon obtenu. Le mode opératoire II, pour lequel la source de silice est le TEOS associé au nitrate ou à la chlorure ferrique, conduit aux échantillons de cristallinité la plus élevée.

**Influence du pH.** L'effet de la valeur du pH du gel a été étudié dans le cadre de synthèses réalisées en utilisant des gels de rapport molaire Si/Fe égal à 16 et de rapports Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> variables (tableau 2). Le mode opératoire de synthèse II a été

utilisé, les sources de silice et de fer étant respectivement le TEOS et le nitrate ferrique. L'autoclave est agité pendant la synthèse à 150°C. Seul le précurseur de la zéolithe MCM-22 est obtenu, quel que soit le pH de synthèse et/ou la durée de synthèse. Les cristallinités sont cependant fortement variables. A bas pH (10,5-11) la cristallinité est relativement faible. Lorsque le pH initial est compris entre 12 et 13, le produit recueilli a une couleur jaune indiquant la présence d'oxyde de fer. La formation de l'oxyde est due à l'instabilité de l'ion  $Fe^{3+}$  en milieu alcalin, qui a alors la tendance à former des oxydes insolubles avant la cristallisation du ferrisilicate. Finalement, le pH de synthèse de 11 à 11,5 est plus adéquat avec une cristallinité élevée des échantillons, lesquels sont par ailleurs pratiquement blancs.

**Tableau 1.** Influence de la nature des sources de fer et de silice et du mode opératoire de synthèse sur la cristallinité des échantillons de zéolithe Fe-MCM-22 obtenus ( $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 11 jours, en système agité)

| No./<br>mode<br>opéra-<br>toire | Source de fer (III)                 | Source de silice | Rapport molaire<br>Si/Fe |                     | Phase obtenue<br>(cristallinité) |
|---------------------------------|-------------------------------------|------------------|--------------------------|---------------------|----------------------------------|
|                                 |                                     |                  | du gel                   | du solide<br>(A.C.) |                                  |
| 1/I                             | Nitrate ferrique                    | Aerosil 130      | 16                       | 11,3                | MCM-22 (P) (85 %) <sup>b</sup>   |
| 2/I                             |                                     | Aerosil 200      | 16                       | 11,9                | MCM-22 (P) (95 %)                |
| 3/I                             |                                     | Aerosil 380      | 16                       | 12,4                | MCM-22 (P) (95 %)                |
| 4/I                             | Chlorure ferrique                   | Aerosil 130      | 16                       | n.d <sup>c</sup>    | MCM-22 (P) (85%)                 |
| 5/I                             |                                     | Aerosil 200      | 16                       | 11,5                | MCM-22 (P) (95 %)                |
| 6/I                             |                                     | Aerosil 380      | 16                       | 13,1                | MCM-22 (P) (95 %)                |
| 7/I                             | Sulfate ferrique                    | Aerosil 130      | 16                       | n.d                 | MCM-22 (P) (80 %)                |
| 8/I                             |                                     | Aerosil 200      | 16                       | 10,7                | MCM-22 (P) (90 %)                |
| 9/I                             |                                     | Aerosil 380      | 16                       | 10,9                | MCM-22 (P) (90 %)                |
| 10/I                            | Complexe-2,4<br>pentadionate de fer | Aerosil 130      | 16                       | n.d                 | MCM-22 (P) (70 %)                |
| 11/I                            |                                     | Aerosil 200      | 16                       | 10,9                | MCM-22 (P) (80 %)                |
| 12/I                            |                                     | Aerosil 380      | 16                       | n.d                 | MCM-22 (P) (80 %)                |
| 13/II                           | Nitrate ferrique                    | TEOS             | 16                       | 17                  | MCM-22 (P) (100 %)               |
| 14/II                           | Chlorure ferrique                   | TEOS             | 16                       | 17,2                | MCM-22 (P) (100 %)               |
| 15/II                           | Complexe-2,4<br>pentadionate de fer | TEOS             | 16                       | 12,1                | MCM-22 (P) (85 %)                |

<sup>a</sup>(A.C.) : analyse chimique ; <sup>b</sup>MCM-22(P) : précurseur de la zéolithe MCM-22 ; <sup>c</sup>n.d : non déterminé.

**Tableau 2.** Conditions et résultats des synthèses de la zéolithe Fe-MCM-22 effectuées à partir de gels de rapport molaire Si/Fe = 16.

**Influence du pH (mode opératoire III,  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , système agité)**

| No. | Composition chimique molaire du mélange<br>réactionnel   | pH <sub>i</sub> | pH <sub>f</sub> | Durée<br>(j) | Phase obtenue<br>(Cristallinité) |
|-----|--|-----------------|-----------------|--------------|----------------------------------|
| 16  | 1SiO <sub>2</sub> :0,03Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O :0,5HMI :45H <sub>2</sub> O :0,28H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 10,5            | 11,5            | 11           | MCM-22(P) (50)                   |
| 17  | 1SiO <sub>2</sub> :0,03Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O :0,5HMI :45H <sub>2</sub> O :0,28H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 11              | 11,5            | 12           | MCM-22(P) (60)                   |
| 18  | 1SiO <sub>2</sub> :0,03Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O :0,5HMI :45H <sub>2</sub> O :0,28H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 11,5            | 11,5            | 15           | MCM-22(P) (85)                   |
| 19  | 1SiO <sub>2</sub> :0,03Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O :0,5HMI :45H <sub>2</sub> O :0,15H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 11              | 12              | 13           | MCM-22(P) (90)                   |
| 20  | 1SiO <sub>2</sub> :0,03Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O :0,5HMI :45H <sub>2</sub> O :0,15H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 11,5            | 12              | 12           | MCM-22(P) (75)                   |
| 21  | 1SiO <sub>2</sub> :0,03Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O :0,5HMI :45H <sub>2</sub> O :0,15H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 10,5            | 14              | 14           | MCM-22(P) (85)                   |
| 22  | 1SiO <sub>2</sub> :0,03Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O :0,5HMI :45H <sub>2</sub> O :0,05H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 12,5            | 13              | 11           | MCM-22(P) (75)                   |
| 23  | 1SiO <sub>2</sub> :0,03Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,15Na <sub>2</sub> O :0,5HMI :45H <sub>2</sub> O :0,05H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 12              | 12,5            | 13           | MCM-22(P) (65)                   |
| 24  | 1SiO <sub>2</sub> :0,03Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,18Na <sub>2</sub> O :0,5HMI :45H <sub>2</sub> O :0,05H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 13              | 13,5            | 14           | MCM-22(P) (60)                   |

pH<sub>i</sub> et pH<sub>f</sub> : valeurs des pH initial et final ; MCM-22(P) : précurseur de la zéolithe MCM-22.

**Influence du rapport molaire Si/Fe du gel.** Une série de synthèses a été effectuée à partir de gels de rapport molaire Si/Fe variant entre 8 et 50 (tableau 3).

*Tableau 3. Influence du rapport Si/Fe du gel sur la synthèse de Fe-MCM-22 (P) (modes opératoires I et II, T = 150°C, système agité).*

| No.    | Composition chimique molaire du mélange réactionnel   | pH <sub>i</sub> | pH <sub>f</sub> | Durée (j) | Phase obtenue    |
|--------|---|-----------------|-----------------|-----------|------------------|
| 25/II  | 1SiO <sub>2</sub> :0,01Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O:0,5HMI:45H <sub>2</sub> O  | 12              | 12              | 11        | MCM-22(P)        |
| 26/II  | 1SiO <sub>2</sub> :0,02Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O:0,5HMI:45H <sub>2</sub> O  | 11,5            | 12,5            | 11        | MCM-22(P)        |
| 2/I    | 1SiO <sub>2</sub> :0,033Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O:0,5HMI:45H <sub>2</sub> O | 11              | 11,5            | 11        | MCM-22(P)        |
| 13/II  | 1SiO <sub>2</sub> :0,033Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O:0,5HMI:45H <sub>2</sub> O | 11,5            | 12              | 11        | MCM-22(P)        |
| 27/II  | 1SiO <sub>2</sub> :0,033Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O:0,5HMI:45H <sub>2</sub> O | 11,5            | 12              | 10        | MCM-22(P)        |
| 28/II* | 1SiO <sub>2</sub> :0,033Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O:0,5HMI:45H <sub>2</sub> O | 11,5            | 12              | 11        | MCM-22(P)        |
| 29/II* | 1SiO <sub>2</sub> :0,033Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O:0,5HMI:45H <sub>2</sub> O | 11              | 11,5            | 12        | MCM-22(P)        |
| 30/II  | 1SiO <sub>2</sub> :0,045Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O:0,5HMI:45H <sub>2</sub> O | 12              | 12,5            | 11        | MCM-22(P) + n.i. |
| 31/II  | 1SiO <sub>2</sub> :0,06Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,12Na <sub>2</sub> O:0,5HMI:45H <sub>2</sub> O  | 11,5            | 11,5            | 11        | MCM-22(P) + n.i. |

pH<sub>i</sub> et pH<sub>f</sub> : valeurs des pH initial et final ; MCM-22(P) : précurseur de la zéolithe MCM-22 ; \* : système statique ; n.i. : non identifié.

Les résultats obtenus (tableaux 1-3) montrent que la phase pure du précurseur de MCM-22 ne peut être obtenue que pour un rapport Si/Fe du gel égal à 16. Les trois échantillons représentatifs de chaque mode opératoire sont : l'échantillon no. 2 (mode opératoire I) avec une cristallinité de 95%, l'échantillon no. 13 (mode opératoire II) avec une cristallinité de 100 % et l'échantillon no. 19 (mode opératoire III) avec une cristallinité de 90 %. Ainsi, en système agité pour un rapport Si/Fe dans le gel de 16, la seule phase cristallisée formée est la zéolithe Fe-MCM-22. La cristallinité la plus élevée a été obtenue pour le mode opératoire II. Pour des rapports plus bas (11 ou 8,3) ou plus élevés (25 ou 50), le précurseur de la zéolithe Fe-MCM-22 co-cristallise avec d'autres phases non identifiées (tableau 3).

### Caractérisations

Les résultats d'analyse chimique, la valeur du volume de maille élémentaire, les valeurs de la surface spécifique BET et du volume poreux des 3 échantillons (no. 2, 13 et 19) de rapport Si/Fe = 16 (du gel) sont rassemblées dans le tableau 4. Le volume de maille élémentaire de 4444 Å<sup>3</sup>, correspond pour l'échantillon sous forme calcinée. Cette valeur est plus élevée que celle du volume de maille d'échantillons de la zéolithe Al-MCM-22 (4386 Å) et de la zéolithe Ga-MCM-22 (4432 Å) de rapports Si/T pratiquement identiques, en relation avec une longueur moyenne de la liaison Fe-O légèrement plus élevée que celle de la liaison Ga-O (1,85 Å au lieu de 1,83 Å). La surface spécifique la plus élevée est enregistrée pour l'échantillon 13. La présence des espèces extra-charpente de fer n'a ainsi que peu d'effet vis-à-vis de l'accessibilité au système poreux.

**Tableau 4.** Valeurs du rapport Si/Fe, du volume de maille, de la surface spécifique BET et du volume poreux d'échantillons de zéolithe Fe-MCM-22

| No. | Rapport molaire Si/Fe |           | Vmaille (Å) | Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g) | Volume poreux (cm <sup>3</sup> azote liquide/g) |
|-----|-----------------------|-----------|-------------|--|---|
|     | du gel                | du solide |             |  |   |
| 2   | 16                    | 11,9      | -           | 487  | 0,18  |
| 13  | 16                    | 17        | 4444        | 539  | 0,18  |
| 19  | 16                    | 15,7      | -           | 522  | 0,18  |

**Réduction à température programmée (R.T.P.).** Pour des zéolithes contenant du fer, la R.T.P. permet de déterminer, d'après la température de réduction, la localisation du fer, soit dans la charpente de la zéolithe (Fe<sub>c</sub>), soit en dehors de la charpente (Fe<sub>e</sub>), dans la microporosité de la zéolithe (sous forme de cations sur les sites d'échange dans les canaux ou sous forme de microparticules d'oxydes). Nous avons appliqué cette technique aux trois échantillons calcinés 2, 13 et 19 dans une plage de température allant de la température ambiante à 800 °C. Les courbes de consommation d'hydrogène pour les trois échantillons (figure 1) comportent trois pics centrés vers 430-450 °C, 600-610 °C et 710-730 °C. Le premier pic (maximum : 430-450 °C) et le deuxième pic (maximum : 600-610 °C) de réduction sont attribués à du fer provenant d'espèces ferriques hors-charpente (microparticules Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). Les données de la littérature [5] indiquent que le fer extra-réseau (Fe<sub>e</sub>) sous la forme de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou peut-être comme cation de compensation Fe<sup>3+</sup>, est réduit à environ 400 °C, une température plus basse que le fer présent dans la charpente, Fe<sub>c</sub>, qui est beaucoup plus stable et qui n'est réduit qu'au dessus de 600 °C [6]. Ainsi, le troisième pic, observé à une température plus élevée (maximum : 710-730 °C), pourrait être attribué à des ions Fe<sup>3+</sup> de la charpente plus difficilement réductibles.

**Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS) d'échantillons de Fe-MCM-22.** L'étude XPS pour la détermination de la proportion des sites de Brønsted 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 d'ammoniac. Les données sont rassemblées dans le tableau 5.

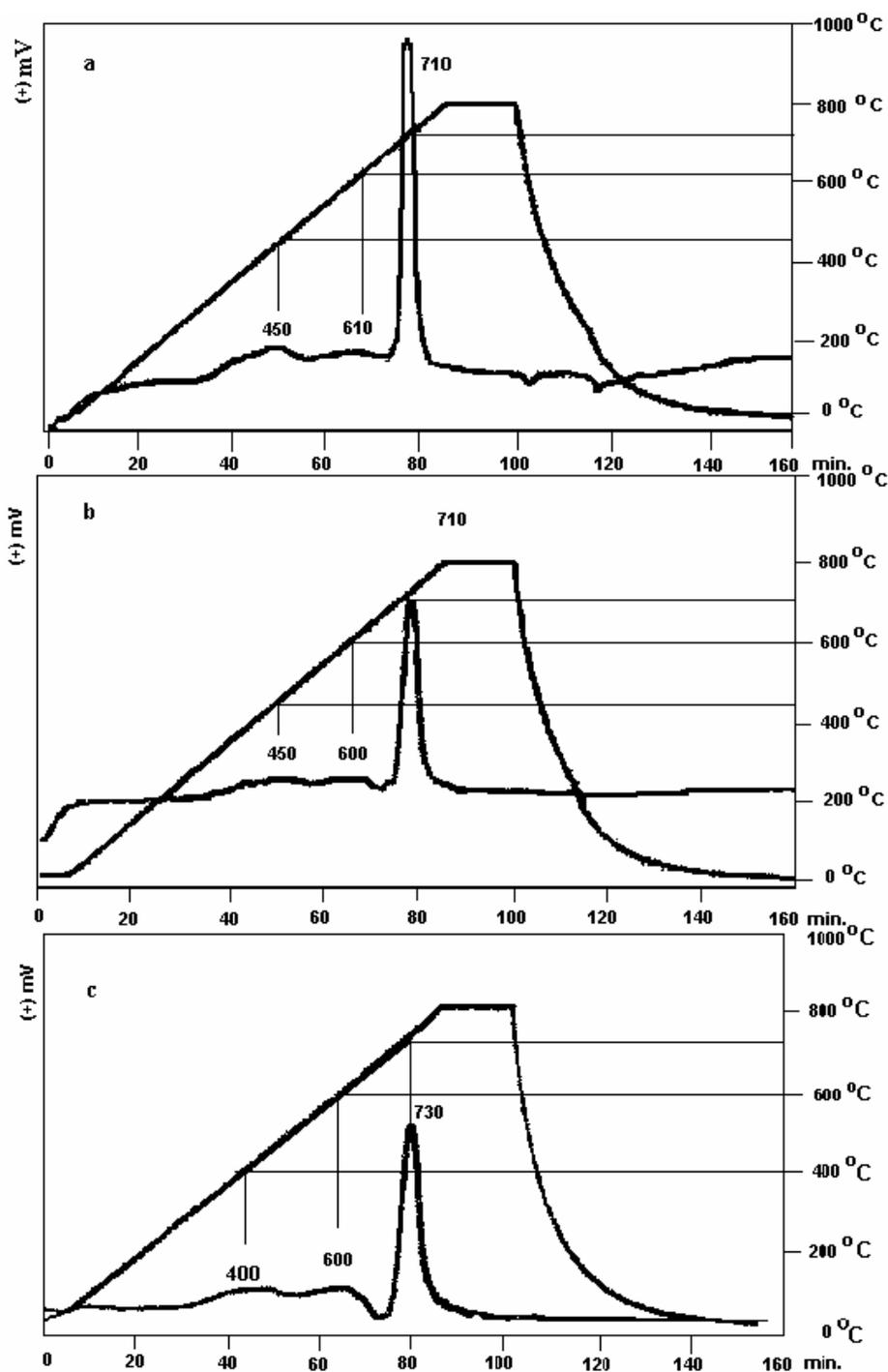
**Tableau 5.** Résultats des analyses XPS sur les échantillons de zéolithe Fe-MCM-22

| Référence de l'échantillon |                 | 13    | 19    |
|----------------------------|-----------------|-------|-------|
| Si/Fe                      | A.C.            | 17    | 15,7  |
|                            | X.P.S.          | 33    | 44,9  |
| N/Fe                       | Adsorpt. 120 °C | 0,45  | 0,50  |
|                            | Désorpt. 500 °C | 0,20  | 0,20  |
| % L/B                      | Adsorpt. 120 °C | 55/45 | 60/40 |
|                            | Désorpt. 500 °C | 70/30 | 65/35 |

#### **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. Dans les cas des échantillons ferrisilicates 13 et 19, un désaccord important existe entre les valeurs du rapport Si/Fe obtenus par analyse chimique ou analyse XPS. On observe que Si/Fe (XPS) > Si/Fe (A.C.), ce qui semblerait correspondre à un déficit de fer à la surface de ces échantillons. En fait, l'expérience montre que la concentration

du fer, comme celle de tous les métaux de transition, est nettement sous-estimée par l'analyse XPS du fait d'une mauvaise évaluation des sections efficaces de photoionisation par les facteurs théoriques de Scofield utilisés ici. Il est donc impossible de tirer une conclusion fiable à ce niveau.



**Figure 1.** Profils de R.T.P. des échantillons calcinés de la zéolithe Fe-MCM-22 (a) 2 (mode opératoire I) ; (b) 13 (mode opératoire II) et (c) 19 (mode opératoire III)

### Taux de recouvrement

Le taux de recouvrement est influencé par la force des sites pour les 2 échantillons. Après désorption à 500 °C, le taux de recouvrement diminue fortement (tableau 5). Ceci montre que les échantillons ont une force acide nettement atténuée.

### Nature des sites

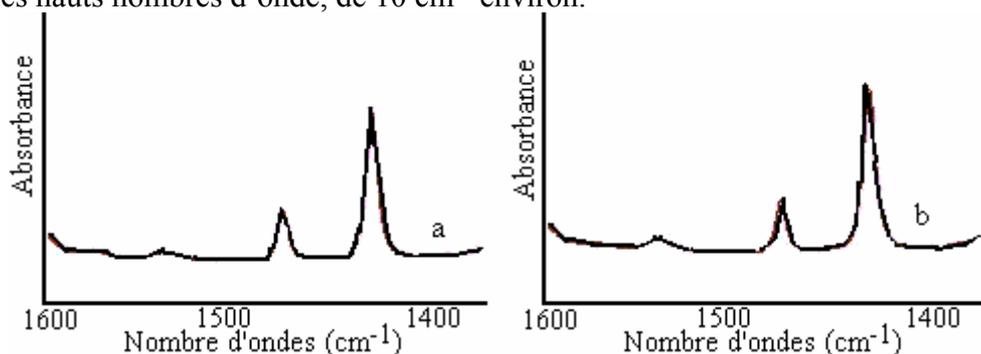
Pour ces échantillons, la proportion entre les sites de type Lewis et Brönsted est sensiblement constante et correspond à environ 60% de sites de Lewis et 40 % de sites de Brönsted. De manière générale, la proportion de sites de Lewis encore recouverts à 500 °C, par rapport à celle des sites de Brönsted, est plus élevée que celle évaluée à 120 °C. Il apparaît donc que ces sites sont en moyenne plus **forts** que les sites de Brönsted. Ainsi, pour les ferrisilicates de type MCM-22 les sites acides **forts** sont majoritairement de type Lewis.

### Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier de l'adsorption de pyridine

**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  $\nu_{CN}$  de la pyridine qui, en fonction du site d'adsorption, apparaissent à (figure 2) :

- 1545  $\text{cm}^{-1}$  suite à la formation de l'ion pyridinium ( $\text{PyH}^+$ ), résultant de la protonation de la pyridine par les sites de Brönsted ;
- 1455  $\text{cm}^{-1}$  pour la base coordonnée sur un site de Lewis ( $\text{PyL}$ ).

Les spectres référence IR des aluminosilicates présentent, dans la région des vibrations  $\nu_{OH}$ , des bandes à 3745  $\text{cm}^{-1}$  (SiOH), 3690  $\text{cm}^{-1}$  et 3630  $\text{cm}^{-1}$  (Si(OH)Al). L'incorporation du fer dans le réseau a pour effet de déplacer ces deux dernières bandes vers les hauts nombres d'onde, de 10  $\text{cm}^{-1}$  environ.



**Figure 2.** Spectres IRTF après adsorption de pyridine sur les échantillons 13 (a) et 19 (b) de la zéolithe Fe-MCM-22 et désorption à 100°C

Les intensités respectives des bandes à 1545  $\text{cm}^{-1}$  et 1455  $\text{cm}^{-1}$  et la connaissance de leur coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) 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. Les résultats sont regroupés dans le tableau 6.

**Tableau 6.** *Quantité de pyridine adsorbée ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) sur les sites de Lewis et de Brönsted en fonction de la température d'évacuation (Fe-MCM-22 :13 et 19).*

| Echantillon<br>Evacuation à | Si/Fe = 17 <sup>a</sup> |          | Si/Fe = 15,7 <sup>a</sup> |          |
|-----------------------------|-------------------------|----------|---------------------------|----------|
|                             | Lewis                   | Bronsted | Lewis                     | Bronsted |
| 100°C                       | 510                     | 30       | 565                       | 30       |
| 200°C                       | 340                     | 15       | 370                       | 10       |
| 300°C                       | 200                     | 0        | 215                       | 0        |
| 400°C                       | 50                      | 0        | 55                        | 0        |
| 500°C                       | -                       | -        | -                         | -        |

<sup>a</sup> d'après l'analyse chimique

Pour les échantillons 13 et 19 de Fe-MCM-22, les sites de Lewis représentent la majorité des sites acides. De plus la décroissance quasi linéaire du nombre de sites avec la température d'évacuation traduit l'hétérogénéité de la force acide de ces sites. On remarque en effet qu'il reste encore beaucoup de pyridine coordonnée à 300 °C.

## CONCLUSIONS

Les résultats des essais d'optimisation de la synthèse, montrent que la zéolithe Fe-MCM-22 ne se forme en phase pure que pour un rapport Si/Fe=16, en utilisant comme sources de silicium et de fer, TEOS et du nitrate ferrique, respectivement. L'augmentation du volume de maille correspondant à l'échantillon de Fe-MCM-22 calciné (par rapport au volume de maille d'échantillons des zéolithes Al-MCM-22 et Ga-MCM-22 de même rapport Si/T) est un argument réel pour l'incorporation du fer dans le réseau. Les analyses R.T.P. montrent que le fer se trouve majoritairement en coordinence tétraédrique, mais qu'il y a du fer localisé aussi en dehors de la charpente. Selon les analyses infrarouges et XPS, la proportion de sites de type Brönsted est inférieure à celle des sites de type Lewis.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Hunger, M., Ernst, S., Weitkamp, J.: *Zeolites*, **1995**, 15, 188.
2. Szostak, R.: *Molecular Sieves: Principle of Synthesis and Identification*; Van Nostrand Reinhold: New York, **1989**.
3. Wu Peng, Lin Hong, Komatsu Takayuki, Yashima Tatsuaki: *Chem. Commun.*, **1997**, 663.
4. Testa, F., Crea, F., Diodati, G.D., Pasqua, L., Aiello, R., Terwagne, G., Lentz, P., Nagy, J.B.: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 30, 187.
5. Chang, Y.F., Mc Carty, J.G., Zhang, J.L.: *Catal. Lett.*, **1995**, 34, 163.
6. Yoko, K., Tanaka, S., Ono, T., Mikami, T., Kikuchi, E.: *Micropor. Mater.*, **1994**, 3, 39.