

F. RAMÔA RIBEIRO

Grupo de Estudos de Catalise Heterogenea

Instituto Superior Técnico

Lisboa, PORTUGAL

CH. MARCILLY

Institut Français du Pétrole

FRANCE

M. GUISET

Université de Poitiers

FRANCE



INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU ET DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION SUR LA STRUCTURE D'UNE ZEOLITHE NH_4Y

Nous avons étudié les modifications structurales qui peuvent se produire en cours de calcination d'une zéolithe NH_4Y pauvre en sodium.

Selon la température et la nature de l'atmosphère (notamment la présence de vapeur d'eau) on peut obtenir des solides très différents: la calcination sous air très sec à des températures supérieures à 450° C provoque une destruction de la structure zéolithique, alors que la présence de vapeur d'eau à haute température permet de stabiliser la zéolithe. Si la pression de vapeur d'eau est insuffisante, une phase désorganisée dont la porosité est intacte mais qui est en voie de destruction, peut apparaître. Les résultats obtenus peuvent s'interpréter à partir des hypothèses proposées dans la littérature selon lesquelles la stabilisation obtenue en présence de vapeur d'eau à haute température se produit par deux processus simultanés: l'un d'extraction d'atomes d'aluminium de la charpente et l'autre de remplacement de ces aluminium par des atomes de silicium.

1 — INTRODUCTION

La calcination est une étape très importante dans la préparation des catalyseurs zéolithiques et elle est souvent déterminante quant à la qualité du catalyseur désiré.

Dans le cas d'une zéolithe NH_4Y , la calcination sous air à haute température conduit en principe à la forme protonique par élimination de l'ammoniac. Mais, au cours de cette calcination, des modifications structurales se produisent et selon les conditions on peut aboutir soit à une forme métastable, soit à une stabilisation de la structure, soit à une destruction complète ou partielle de cette dernière.

Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres: la pression partielle de vapeur d'eau, la température d'injection de la vapeur d'eau et la température finale de la calcination.

2 — PARTIE EXPÉRIMENTALE

Plusieurs échanges successifs de la zéolithe NH_4Y de Union Carbide dans des solutions de nitrate d'ammonium à 100° C, nous ont permis de préparer une forme NH_4Y contenant seulement 0,7% pds de Na [1].

Quelques essais préliminaires de calcination ont été réalisés sur des pastilles de 2 mm de cette zéolithe NH_4Y .

Les calcinations ont été réalisées sur un lit solide traversé de 3 cm de diamètre et 15 cm de hauteur disposé dans un réacteur vertical en acier inox. Le préchauffage de l'air et la vaporisation de l'eau sont assurés à l'entrée du réacteur.

Des essais complémentaires de détermination des conditions optimales de stabilisation ont été réalisés dans un réacteur en quartz horizontal, sur la même zéolithe disposée sous forme d'un lit de 0,5 cm² de section, compartimenté en 8 sections de 6 mm.

Les techniques physicochimiques utilisées pour la caractérisation des solides sont: la diffraction X, la mesure de surface BET, l'adsorption du benzène, la spectroscopie infrarouge et la microscopie à balayage.

3 — RESULTATS

3.1 — ESSAIS PRELIMINAIRES

Trois protocoles de calcination ont été choisis:

- calcination sous air sec;
- calcination sous air humide (80% H₂O) avec injection de vapeur d'eau à la température finale T_f;
- calcination sous air humide (80% H₂O) avec injection de vapeur d'eau à partir de 150° C.

Le profil de montée de température et durée de calcination est présenté dans la fig. 1. Le débit d'air sec est 4 l/h.g et celui d'air humide 1 l/h.g. Deux températures T_f ont été choisies: 500 et 600° C. Le Tableau 1 rassemble les valeurs des taux d'adsorption du benzène, des surfaces spécifiques et des commentaires sur la cristallinité des produits obtenus par calcination.

La fig. 2 présente les diffractogrammes X. Ces résultats suscitent les principales remarques suivantes:

- le solide ① obtenu par calcination de NH₄Y à 500° C sous air sec est très mal cristallisé (fig. 2.b), mais sa surface spécifique et son taux

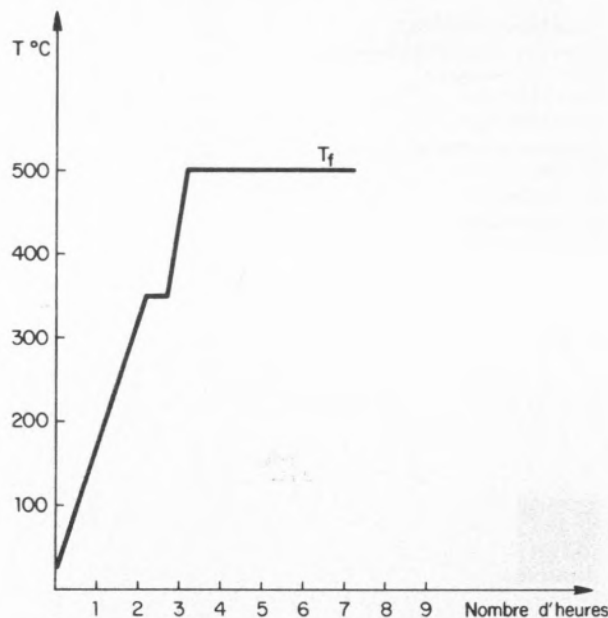


Fig. 1

Exemple de profil de montée en température pour les trois protocoles de calcination

d'adsorption du benzène restent élevés par rapport à la zéolithe Y initiale (800 m² g⁻¹ et taux d'adsorption 26%);

Tableau 1

Taux d'adsorption de benzène, surface spécifique et cristallinité de la zéolithe HY (pastilles) après calcination dans diverses conditions

Zéolithe HY	Température finale (° C)	Protocole de calcination (*)	Adsorption de benzène (%)	Surface B.E.T. (m ² /g)	Cristallinité (diffraction X)
1	500	1	21,7	712	Fig. 2.b Structure désorganisée
2	500	2	18,4	672	Fig. 2.c Structure bien organisée
3	500	3	12,2	406	Fig. 2.d Structure assez organisée
4	600	3	10,8	358	Fig. 2.e Structure assez bien organisée
5	600	1	0	27	Structure détruite

(*) 1: air sec; 2: air humide à la température finale; 3: air humide dès 150° c

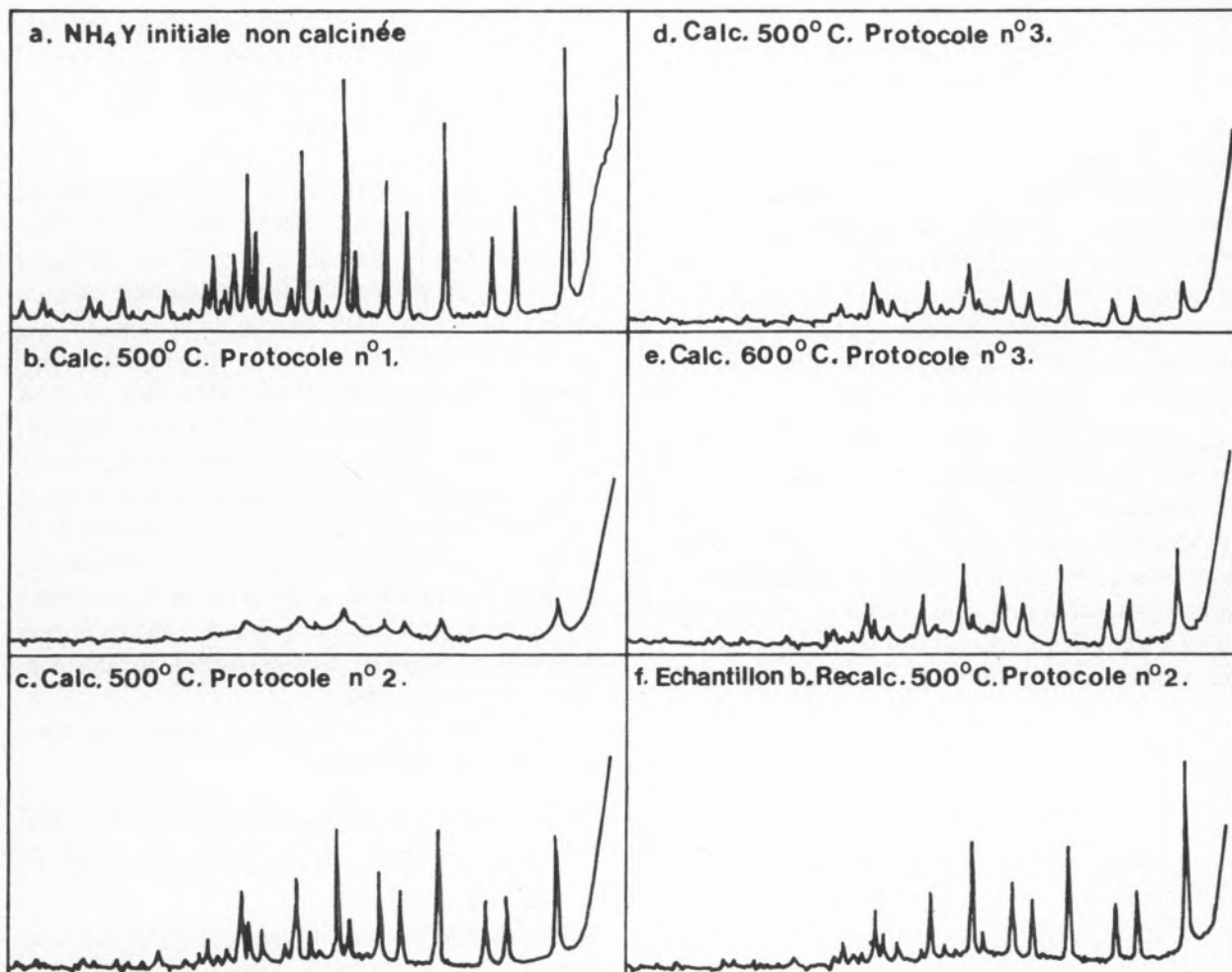


Fig. 2

Diffractogrammes X de zéolithes HY (en pastilles) après calcination dans diverses conditions
 Protocoles N.° 1: air sec; N.° 2: air humide à la température finale; N.° 3: air humide dès 150° C

- le solide ② obtenu à la même température sous air humide, avec injection de la vapeur d'eau à la température finale T_f est bien cristallisé (fig. 2.c) et pourtant sa surface et son taux d'adsorption du benzène sont plus faibles que ceux du solide ①;
- le solide ③ obtenu par calcination à 500° C sous air humide avec injection de vapeur d'eau dès 150° C est caractérisé par une destruction importante de sa structure fig. 2.d);
- le solide ④, après calcination à 600° C dans les mêmes conditions que le solide ③ présente des propriétés comparables (fig. 2.e);
- le solide ⑤, après calcination à 600° C sous air sec est entièrement détruit (fig. 2.f).

Si l'on se réfère aux données de la littérature le solide ① correspondrait à une forme métastable [2,3,4] de HY qui peut évoluer soit vers une destruction de la structure soit vers une forme stabilisée [5]. Le solide ② correspondrait à une forme stabilisée. Afin de confirmer ces hypothèses, deux séries d'expériences ont été réalisées. Dans un premier temps les solides ① et ② ont été recalcinés dans un four à moufle à 900° C: le solide ① est totalement détruit alors que le solide ② présente encore des surfaces spécifiques élevées et une certaine cristallinité. Ce résultat confirme donc que la forme HY ② est une forme stabilisée, résistante même à 900° C.

Le solide ① a été soumis à une nouvelle calcination à 500° C sous air humide. La fig. 2.f révèle que la

cristallinité s'est nettement améliorée, ce qui nous permet de conclure que la zéolithe HY ④ est bien une forme métastable intermédiaire.

Les solides ① et ② (après calcination de NH_4Y à 500°C sous air sec et sous air humide, respectivement) ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, dans le domaine de fréquences de 250 à 900 cm^{-1} (fig. 3). Le spectre infrarouge obtenu dans ce domaine de fréquences est caractéristique de la structure des aluminosilicates considérés [6], et les maxima des bandes d'adsorption sont dues aux vibrations de la structure cristalline.

L'examen de la fig. 3 montre que le spectre de la zéolithe HY ② (calcinée sous air humide) présente un déplacement des bandes vers les hautes fréquences par rapport aux bandes des mêmes solides calcinés sous air sec (HY ①). Ce déplacement est caractéristique d'une augmentation du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ provoquée par une extraction partielle des atomes d'aluminium de la structure [7,8,9].

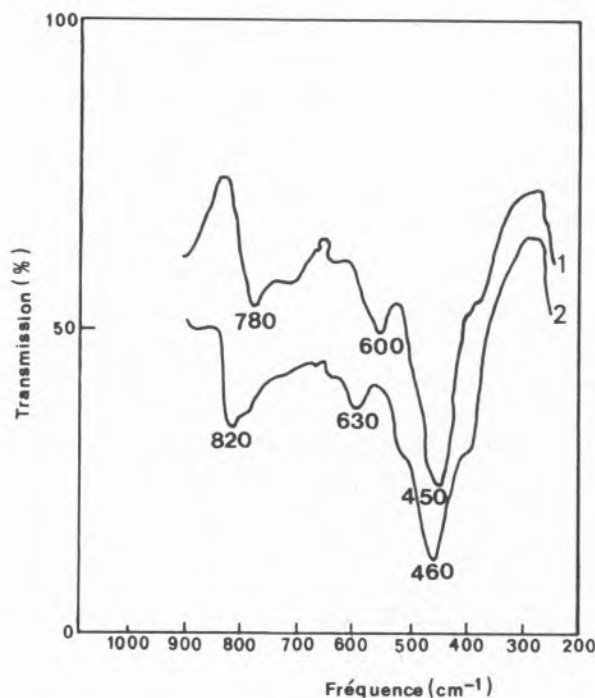


Fig. 3

Spectres infrarouge de zéolithe HY après calcination

Spectre 1: air sec 500°C

Spectre 2: air humide à la température finale 500°C

3.2 — ESSAIS COMPLEMENTAIRES DE DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE STABILISATION

Dans les essais précédents les calcinations ont été réalisées sur des pastilles de zéolithe NH_4Y . Dans ces conditions la calcination sous air sec s'effectue en réalité, en présence d'une atmosphère plus ou moins humide car l'élimination de la vapeur d'eau au sein des pastilles n'est pas très rapide.

Pour étudier les effets d'une calcination sous air parfaitement sec, les meilleures conditions consistent à opérer en lit traversé sur une couche mince d'une poudre de fine granulométrie afin d'éviter le plus possible, tout contact entre la zéolithe et la vapeur d'eau qui s'en dégage. Plus d'informations peuvent être obtenues en utilisant un lit compartimenté constitué d'une succession de couches minces de solide, séparées les unes des autres, par des tampons de laine de quartz.

Cette technique a été mise en oeuvre avec trois protocoles de calcination :

- calcination sous air sec avec un débit de 4 l/h.g.
- calcination sous air sec avec un débit de $0,5\text{ l/h.g.}$
- calcination sous air humide ($80\%\text{ H}_2\text{O}$) avec injection de la vapeur d'eau à la température finale T_f . Le débit total est de $2,5\text{ l/h.g.}$

Le profil de montée de température est celui indiqué dans la fig. 1. Cinq températures finales T_f ont été choisies: 400 , 450 , 500 , 550 et 600°C .

Les résultats les plus marquants à 400 et 500°C sont indiqués dans les figs. 4 et 5. Chaque figure contient trois courbes, chacune relative à l'un des protocoles de calcination.

À 400°C (fig. 4) les surfaces obtenues avec les trois protocoles sont élevées et ne varient pas tout au long du lit. La forme obtenue avec le débit le plus élevée (4 l/h.g.) est vraisemblablement la forme non modifiée dite "régulière" [2,10].

Après calcination à 500°C (fig. 5) sous un fort débit d'air sec (protocole n.° 1) les échantillons des deux premiers compartiments ont des surfaces très faibles et ceux des compartiments suivants, des surfaces très élevées. Ce résultat est vraisemblablement dû au fait que seuls les deux premiers compartiments ont été calcinés sous air très sec alors

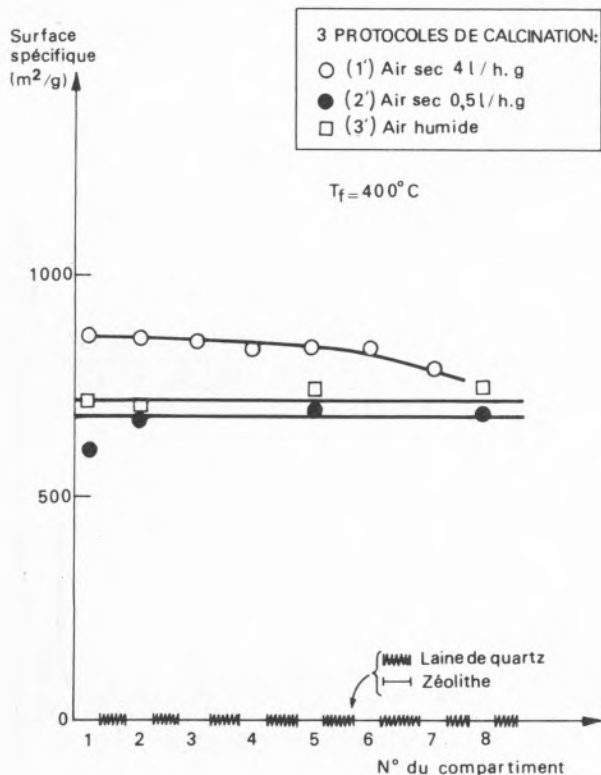


Fig. 4

Evolution de la surface spécifique le long du lit compartimenté de zéolithe (poudre)

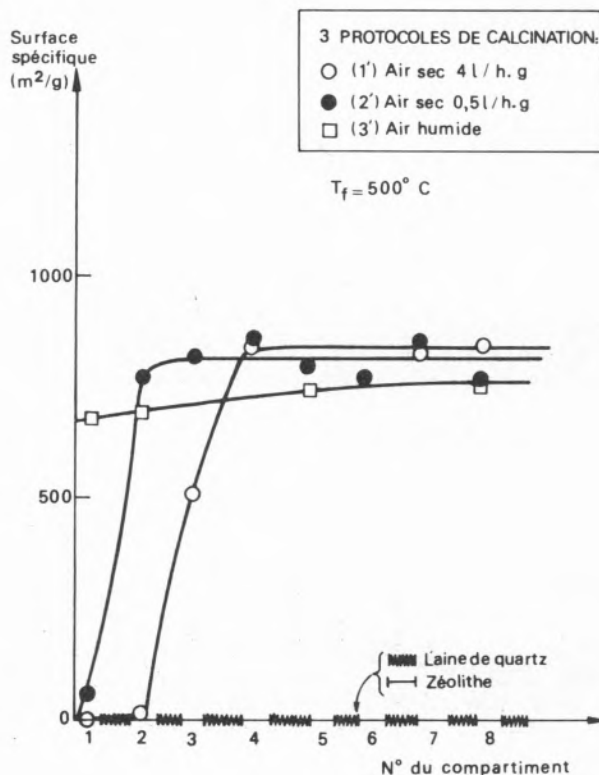


Fig. 5

Evolution de la surface spécifique le long du lit compartimenté de zéolithe (poudre)

que les suivants "voient" la vapeur d'eau provenant des compartiments précédents et sont ainsi stabilisés. La calcination à 500°C sous un faible débit d'air sec permet d'obtenir un phénomène similaire mais moins marqué. La calcination sous air humide (fig. 5) permet d'obtenir un produit homogène avec la même surface pour tous les compartiments.

L'ensemble de ces résultats et de ceux obtenus aux autres températures [1] permet de tirer deux principales conclusions suivantes:

- 1 — Une zéolithe NH_4Y très pauvre en sodium est entièrement détruite par calcination sous air parfaitement sec dès 450°C .
- 2 — La présence de vapeur d'eau se traduit entre 450 et 550°C par une stabilisation plus ou moins importante de la structure.

Les figs. 6 et 7 présentent les diffractogrammes X correspondant à un grand nombre de compartiments dont les surfaces sont données dans les figures précédentes. Les valeurs mesurées de

quelques paramètres cristallins sont présentées dans les figs. 6 et 7. Dans la fig. 6 on constate une diminution du paramètre cristallin a ($a = 24,52 \text{ \AA}$) après calcination sous air humide. Toutes les valeurs du paramètre a sont à l'intérieur de la fourchette $24,7\text{--}24,3 \text{ \AA}$ dont les extrêmes correspondent [4] respectivement à NH_4Y et HY ultrastable.

Les produits obtenus par calcination sous air humide ne correspondent donc pas à la zéolithe HY ultrastable, mais à des formes diversement stabilisées.

4 — DISCUSSION

Les diverses modifications qui se produisent lors de la calcination d'une zéolithe NH_4Y sous air sont les suivantes:

- départ de l'eau contenue dans la macroporosité et la microporosité;
- départ d'ammoniac;

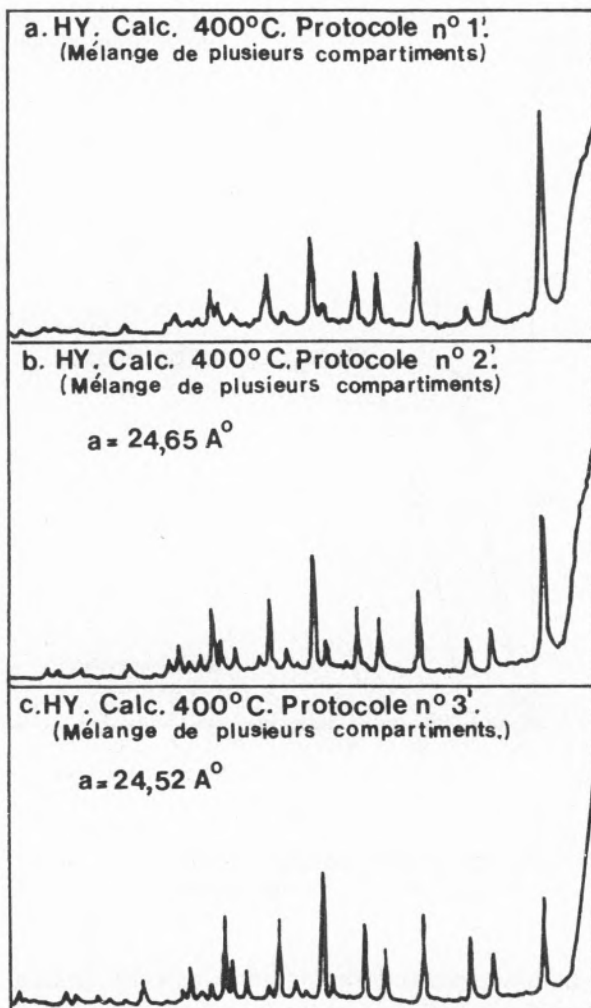


Fig. 6

Diffractogrammes X de HY en poudre, après calcination en lit compartimenté à 400° C, selon trois protocoles:

N.° 1': 4 l/h.g d'air sec

N.° 2': 0,5 l/h.g d'air sec

N.° 3: air humide à la température finale

- départ d'eau par déshydroxylation;
- extraction d'atomes d'aluminium par hydrolyse;
- migration éventuelle de silicium qui peut se replacer dans des sites laissés vacants par le départ d'aluminium.

Les résultats obtenus montrent que la stabilisation de la zéolithe HY exige la présence de vapeur d'eau au contact du solide à haute température. Par contre, l'introduction de vapeur d'eau à température trop faible semble diriger l'évolution de la structure vers une dégradation importante, ce qui confirme les observations de HANSFORD [11].

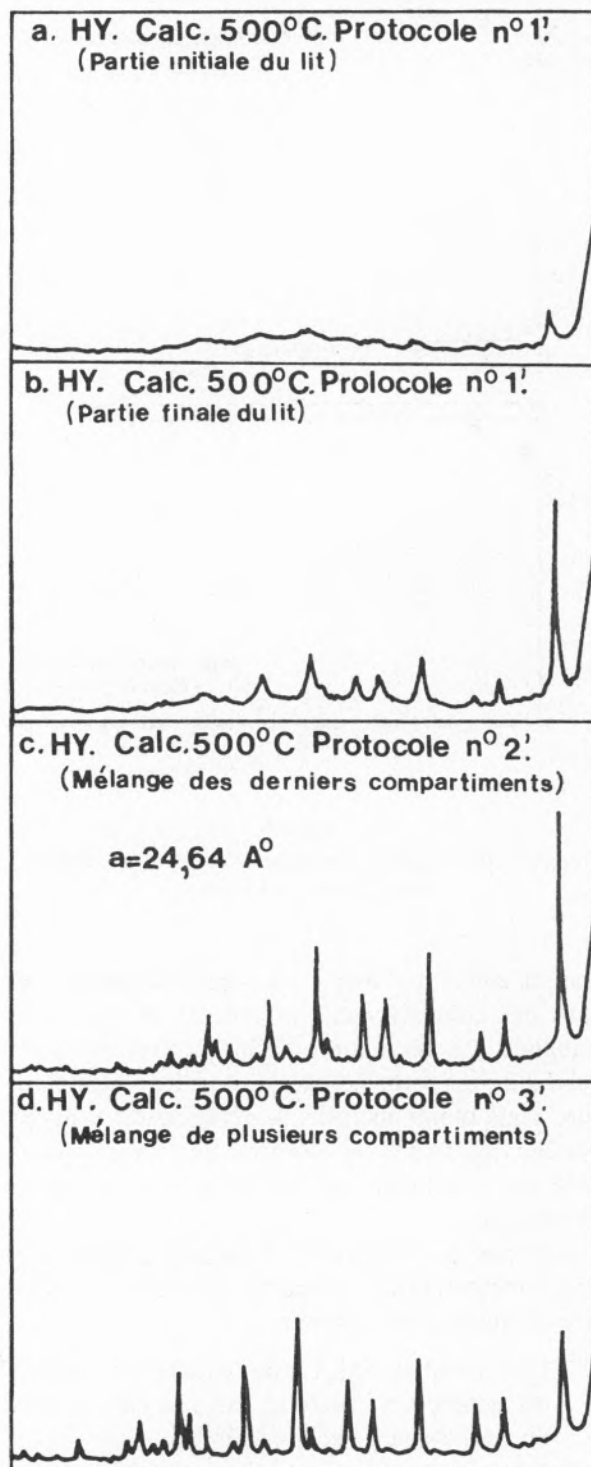


Fig. 7

Diffractogrammes X de HY en poudre après calcination en lit compartimenté à 500° C selon trois protocoles:

N.° 1': 4 l/h.g d'air sec

N.° 2': 0,5 l/h.g d'air sec

N.° 3': air humide à la température finale

Dans le cas de calcinations réalisées sous air très sec sur un lit compartimenté, si la température est suffisante pour détruire les premiers compartiments, la faible quantité de vapeur d'eau qui se dégage de ceux-ci est suffisante pour stabiliser ou, au moins, accroître la résistance de la structure des compartiments suivants.

Plusieurs formes de zéolithes HY ont été mises en évidence:

- une forme HY "régulière" (fort débit d'air sec à $T \leq 400^\circ \text{C}$) qui présente une surface B.E.T. élevée et qui apparaît bien cristallisée aux R.X.;
- une forme HY "métastable" très mal organisée et de surface élevée dont la charpente a vraisemblablement subi une forte extraction d'atomes d'aluminium;
- des formes plus ou moins stabilisées, qui apparaissent bien cristallisées aux R.X. mais présentent des surfaces légèrement inférieures à celles de la forme régulière. Ces formes stabilisées correspondent à une augmentation du rapport Si/Al mise en évidence par spectroscopie infrarouge (déplacement des bandes de

vibration de la structure cristalline vers les hautes fréquences) et par diffraction X (diminution du paramètre cristallin a).

L'ensemble de tous ces résultats [1,12] peut s'interpréter à partir des hypothèses proposées dans la littérature, si l'on admet l'existence de deux processus concurrents: l'extraction d'atomes d'Al et l'autre de stabilisation par migration d'atomes de Si de positions "non stratégiques" vers les vacances laissés libres par le départ d'Al. La calcination sous air sec à températures élevées ou la présence de vapeur d'eau à basse température accélérerait le premier processus par rapport au second et la destruction de la charpente l'emporte sur la stabilisation.

La présence de vapeur d'eau à haute température favoriserait le second processus dont l'énergie d'activation est plus élevée que celle du premier et la structure pourrait se stabiliser.

La fig. 8 propose un schéma simplifié d'évolution de la zéolithe NH_4Y avec la température et l'atmosphère de calcination.

Reçu 15.Mars.1982

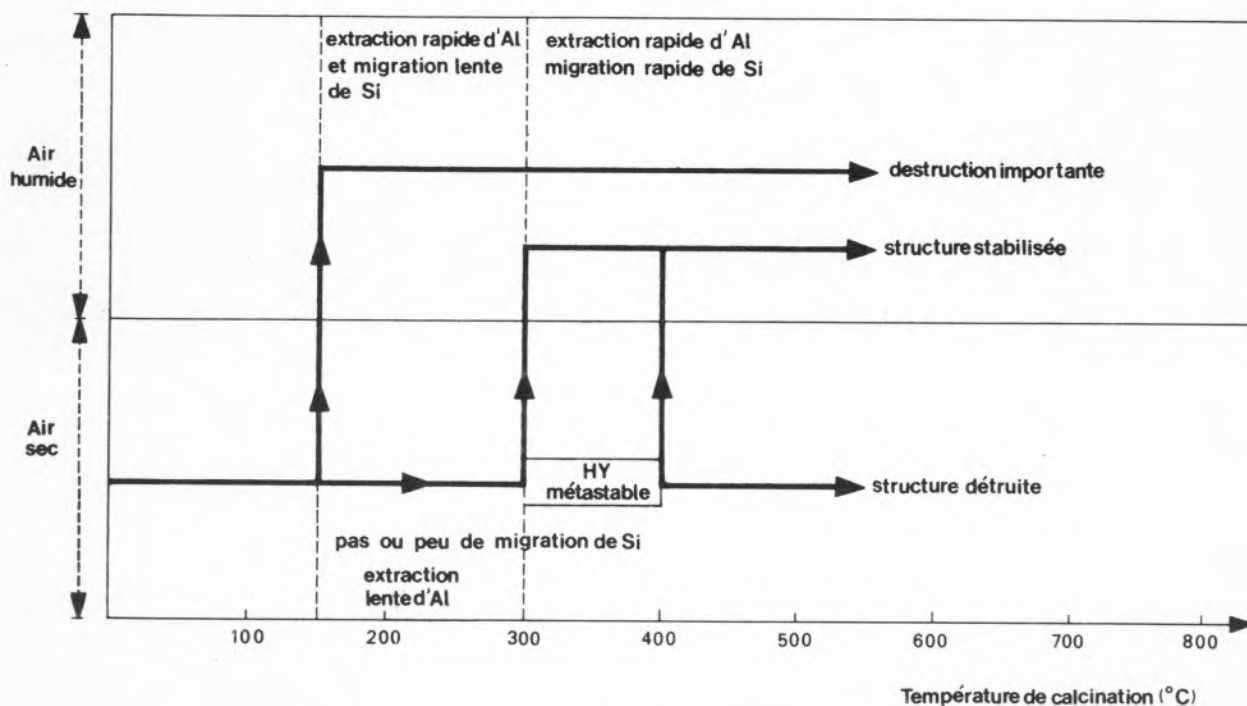


Fig. 8

Schéma général simplifié d'évolution de la zéolithe NH_4Y avec la température et l'atmosphère de calcination

BIBLIOGRAFIE

- [1] F. RAMÔA RIBEIRO, Thèse de Doctorat d'Etat, Poitiers (1980).
- [2] G. T. KERR, *J. Catalysis*, **15**, 200-204 (1969).
- [3] J. W. WARD, *J. Catalysis*, **27**, 157-161 (1972).
- [4] D. W. BRECK, «Zeolite Molecular Sieves», p. 96, p. 495, J. Wiley, London (1974).
- [5] C. V. MC DANIEL, P. K. MAHER, «Molecular Sieves», 1st Intern-Conf. on Molecular Sieves, London (1968).
- [6] J. W. WARD, «Zeolite Chemistry and Catalysis», ed. J. A. Rabo, A. C. S. Monograph 171, Washington, D. C. (1976).
- [7] P. E. EBERLY, U. S. Patent; 3, 506, 400 (1970).
- [8] D. BARTHOMEUF, B. H. HA, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I.*, **69**, 2147 (1973).
- [9] J. SCHERZER, *J. Catalysis*, **54**, 285 (1978).
- [10] J. CATTANACH, E. L. WU, P. B. VENUTO, *J. Catalysis*, **11**, 342 (1968).
- [11] R. C. HANSFORD, U. S. Patent; 3, 354, 077 (1977).
- [12] F. RAMÔA RIBEIRO, CH. MARCILLY, Proc. of the Vth Intern-conf. on Zeolites, p. 135, Napoli (1980).

RESUMO

Influência da presença de vapor de água e da temperatura de calcinação, na estrutura dum zeólito NH_4Y

Estudaram-se as modificações estruturais produzidas durante a calcinação dum zeólito NH_4Y , de baixo teor em sódio. Conforme as condições de temperatura e natureza do gás de

calcinação, poder-se-ão obter diferentes formas de zeólito: a calcinação por ar seco a temperaturas superiores a 450° C origina uma destruição da estrutura, mas a presença de vapor de água a temperatura elevada permite uma estabilização do zeólito. Se a pressão de vapor de água for insuficiente, poder-se-á obter uma forma desorganizada com porosidade elevada mas instável e em vias de destruição.

Os resultados obtidos podem interpretar-se com base em dados bibliográficos, segundo os quais a estabilização da estrutura em presença de vapor de água a temperatura elevada resulta de dois processos simultâneos: um de extracção de átomos de Al e outro, da sua substituição por átomos de Si.

ABSTRACT

The influence of steam and calcination temperature on the structure of a zeolite NH_4Y

We have studied the influence of the atmosphere and the calcination temperature on the structure of a very low sodium zeolite NH_4Y .

The zeolite calcined under dry air, collapses at 450° C, but in the presence of steam at high temperatures the stability of its structure is considerably improved. If the partial pressure of steam is not high enough to preserve the structure, the zeolite starts to disorganize but without losing its porosity.

A literature survey on this subject contributed to a better understanding of our results. The stabilization of the structure in presence of steam at high temperature is the consequence of two simultaneous processes: extraction of Al atoms and their replacement by Si atoms.