

NH₄F ou NaOH : Quel agent de hiérarchisation pour la ZSM-5 ?

Thomas Onfroy^{1,2}, Zhengxing Qin², Ermenel Mouketou Ndong², Valentin Valtchev²

¹Laboratoire de Réactivité de Surface, Sorbonne Université/CNRS, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France.

²Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie, Normandie Univ/ENSICAEN/UNICAEN/CNRS, 6 Bd Maréchal Juin, 14050 Caen, France

L'activité et la sélectivité de la ZSM-5 sont liées à sa forte acidité mais également à sa microporosité, à l'origine de sa *sélectivité de forme*. Cependant, la microporosité est également à l'origine d'une limitation diffusionnelle, qui favorise les réactions secondaires et initie la désactivation du catalyseur. Pour remédier à ce problème, la préparation de zéolithes à porosité hiérarchisée s'est développée, notamment par une approche destructive, consistant à extraire sélectivement ou non l'Al et/ou le Si du réseau de la ZSM-5 [1]. Cependant, l'extraction sélective du Si entraîne une baisse du rapport Si/Al, ainsi que le dépôt d'une phase extra-réseau riche en Al, ce qui peut être évité par un lavage par une solution d'HCl [1]. Actuellement, la méthode la plus couramment utilisée est la désilication par un traitement à la soude [1]. Récemment, un traitement par une solution d'NH₄F a été mis au point, permettant d'extraire simultanément Si et Al, et n'induisant donc pas de modification du rapport Si/Al [2].

Notre objectif est de comparer ces deux méthodes de post-traitement sur une ZSM-5 commercial (Si/Al = 15). Il apparaît que le traitement par NH₄F permet la création de mésopores de diamètres plus élevés (env. 10 nm) que le traitement à la soude (Fig. 1), et que l'ajustement du temps de traitement permet de moduler aisément ce diamètre. L'adsorption de pyridine (Fig. 2) montre que le traitement à la soude induit une forte diminution de l'acidité de Brønsted (jusqu'à 50%) et à une forte augmentation de l'acidité de Lewis (jusqu'à 160%), alors que le second traitement conduit à une plus faible diminution de l'acidité de Brønsted (~20%) sans modification de l'acidité de Lewis. De plus, l'adsorption de collidine (Fig. 2) indique que le traitement à la soude augmente le nombre de sites de Brønsted externes (AlOH, EFAL) alors que le second traitement semble les éliminer. Enfin, les mesures de vitesses initiales pour les réactions de craquage d'alkylbenzènes (Fig. 3) montrent un effet positif des deux traitements. Les résultats suggèrent cependant que la forte activité des échantillons obtenus par le traitement NaOH est liée aux sites acides externes, qui sont dommageables à la sélectivité de forme recherchée par l'utilisation de zéolithes.

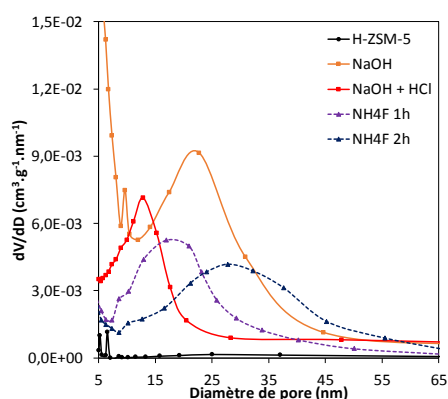


Figure 1 : Distribution de la taille des pores

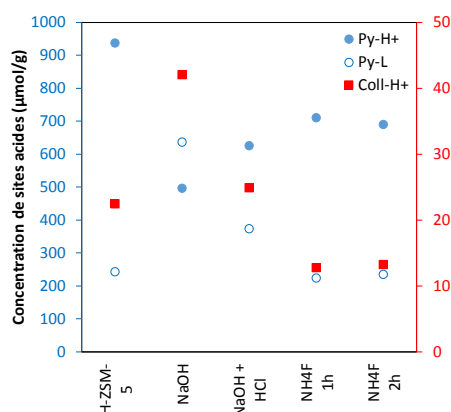


Figure 2 : Evolution de la concentration de sites acides déterminée par adsorption de pyridine et de collidine suivie par IR

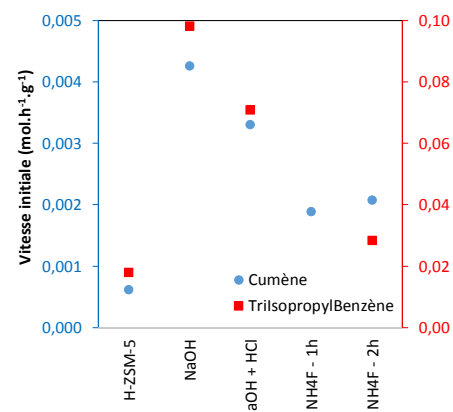


Figure 3 : Evolution de la vitesse initiale de craquage du cumène et du triisopropyl benzène

[1] D. Verboekend, J. Perez-Ramirez, Catal. Sci. Technol. 1 (2011) 879-890.

[2] Z. Qin, G. Melinte, J.P. Gilson, M. Jaber, K. Bozhilov, P. Boulay, S. Mintova, O. Ersen, V. Valtchev, Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 15049–15052.