

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ALUMINOPHOSPHATES

MICROPOREUX

Tout matériau solide est construit à partir d'atomes, liés entre eux par des liaisons chimiques, et un certain volume libre entre ces atomes. Dans une structure *poreuse*, ce volume libre est supérieur au volume d'une sphère de 0,25 nm de diamètre [1] et se trouve réparti d'une manière ordonnée. Ainsi, les atomes liés entre eux, construisent *la charpente* et le volume libre représente *les pores*.

La classification de l'IUPAC définit trois types de porosité [2] :

- Les pores de diamètre excédant 50 nm appelés macropores,
- Les pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm appelés mésopores,
- Les pores de diamètre inférieur à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

Dans la plupart des cas, les atomes de la charpente sont arrangés d'une manière périodique pour donner une structure cristalline.

Dans d'autres cas, l'arrangement des atomes dans la charpente est aléatoire mais la taille et la répartition des pores sont uniformes et on parle de cristallinité des pores. Le MCM-41, le MCM-48 [3-5] et les FMS-16 [6] présentent ce type de structure.

La présence de micropores dans un matériau a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force générés par les parois des micropores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores et des macropores. A cet effet, les principaux avantages des matériaux microporeux par rapport aux solides massifs peu poreux sont, d'une part, leur très grande capacité d'adsorption et donc une grande activité catalytique et d'autre part, leur possibilité d'engendrer une sélectivité de taille et de forme.

Les matériaux microporeux sont classés en deux familles :

- Les silicates et aluminosilicates appelés zéolithes
- Les métallophosphates dont les aluminophosphates représentent une bonne partie.

Plus de 176 types structuraux différents de matériaux zéolithiques, comprenant également les matériaux phosphates, sont répertoriés dans la base de l'*International Zeolite Association* (IZA) [7]. Un code de trois lettres a été attribué à chaque topologie de charpente. Ces codes sont mnémoniques et font référence à un solide existant, naturel ou synthétique.

1. LES ZEOLITHES :

1.1 Notions structurales :

La zéolithe a été découverte et reconnue par Cronstedt comme un nouveau groupe de classe cristalline minérale d'alumino-silicates en 1756 [8]. L'origine du mot zéolithe dérive de deux mots grecs signifiant pierre à ébullition de part sa nature d'intumescence exhibée en présence d'une flamme et par son aptitude à perdre de l'eau lorsqu'elle est chauffée.

Il existe deux types de zéolithe [9] :

- Zéolithes d'origine minérale, composées de modernite, erionite, clinoptilolite..., qu'on peut trouver dans la nature.
- Zéolithes synthétiques, représentées par les zéolithes de type A, X, Y, ZSM-5..., préparées en laboratoire.

Structuralement, la zéolithe est un alumino-silicate formé d'un réseau à trois dimensions. Le réseau renferme des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène partagés. Les charges négatives résultant du remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} au sein d'un certain nombre de motifs tétraédriques, sont compensées par des cations, principalement alcalins. Ces cations sont échangeables par d'autres espèces cationiques [10].

Le nombre de charges échangeables par d'autres espèces cationiques s'appelle la capacité d'échange cationique (C.E.C). On peut la considérer comme une mesure de type particulier de défauts de charges.

La composition chimique de la maille unitaire de la zéolithe est représentée par la formule générale suivante : $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y]^{x-} \cdot w\text{H}_2\text{O}$

Où :

M^{n+} est le cation assurant l'électroneutralité,

n est la valence des cations,

$w\text{H}_2\text{O}$ est l'eau intercrystalline du réseau.

La charpente d'aluminosilicate délimite un espace vacant. Cet espace est organisé en réseau complexe de pores, cages et cavités. La *figure 1* donne une illustration typique de la dimension des pores des zéolithes [7].

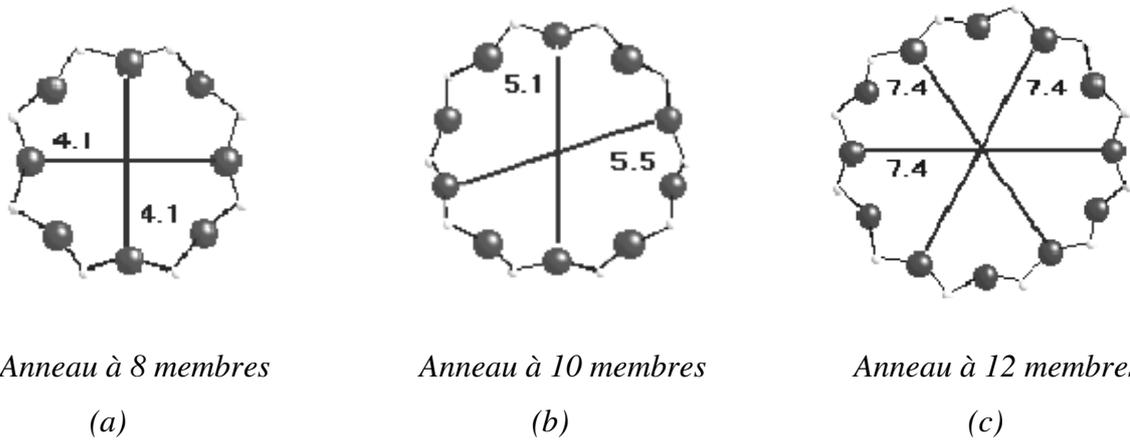


Figure 1 : Illustration typique de l'ouverture des pores des zéolithes pour (a) une zéolithe A vue selon [100] (b) une ZSM-5 vue selon [100] et (c) une zéolithe X vue selon les axes $\langle 111 \rangle$

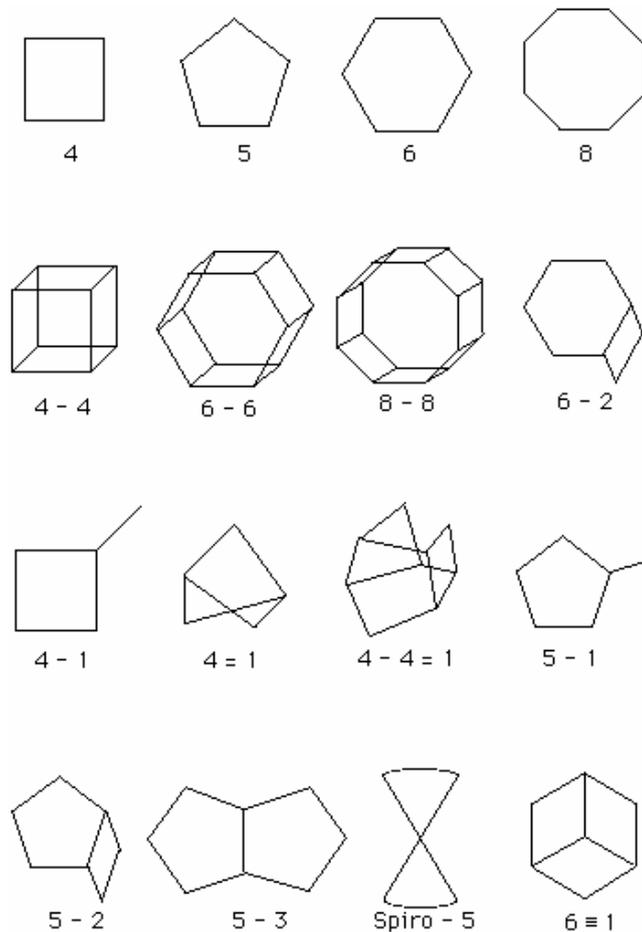


Figure 2 : Enchaînement de tétraèdres et SBUs constituant la charpente zéolithique (symbole et nombre de structures contenant ce SBU)

Les chaînes de tétraèdres SiO_4 ou AlO_4^- forment des arrangements caractéristiques (des anneaux, des polyèdres), qui se trouvent dans plusieurs types de zéolithes. La structure est décrite comme un assemblage de briques élémentaires de construction topologique appelées SBU (Secondary Building Units), l'unité primaire étant le tétraèdre TO_4 . Cette classification, proposée par Meier [11], est composée de motifs donnés sur la *figure 2*. Dans cette représentation, chaque segment symbolise une liaison T-O-T (T= Si, Al), l'atome d'oxygène étant au milieu du segment.

La charpente de quelques zéolithes utilisées industriellement est reproduite sur la *figure 3*. Pour chaque réseau, les micropores ont une structure et une géométrie propres. Ils sont mono, di- ou tridimensionnels, composés de canaux droits, en zigzag ou même formés par des cages avec des fenêtres communes. Les diamètres sont souvent limités par les atomes d'oxygène. Ainsi, en spécifiant un rayon de 1,35 Å pour l'atome d'oxygène dans le modèle des sphères dures, l'ouverture des pores peut varier de 2 à 13 Å.

On connaît actuellement un très grand nombre de structures obtenues en variant spécifiquement les paramètres de la synthèse [12]

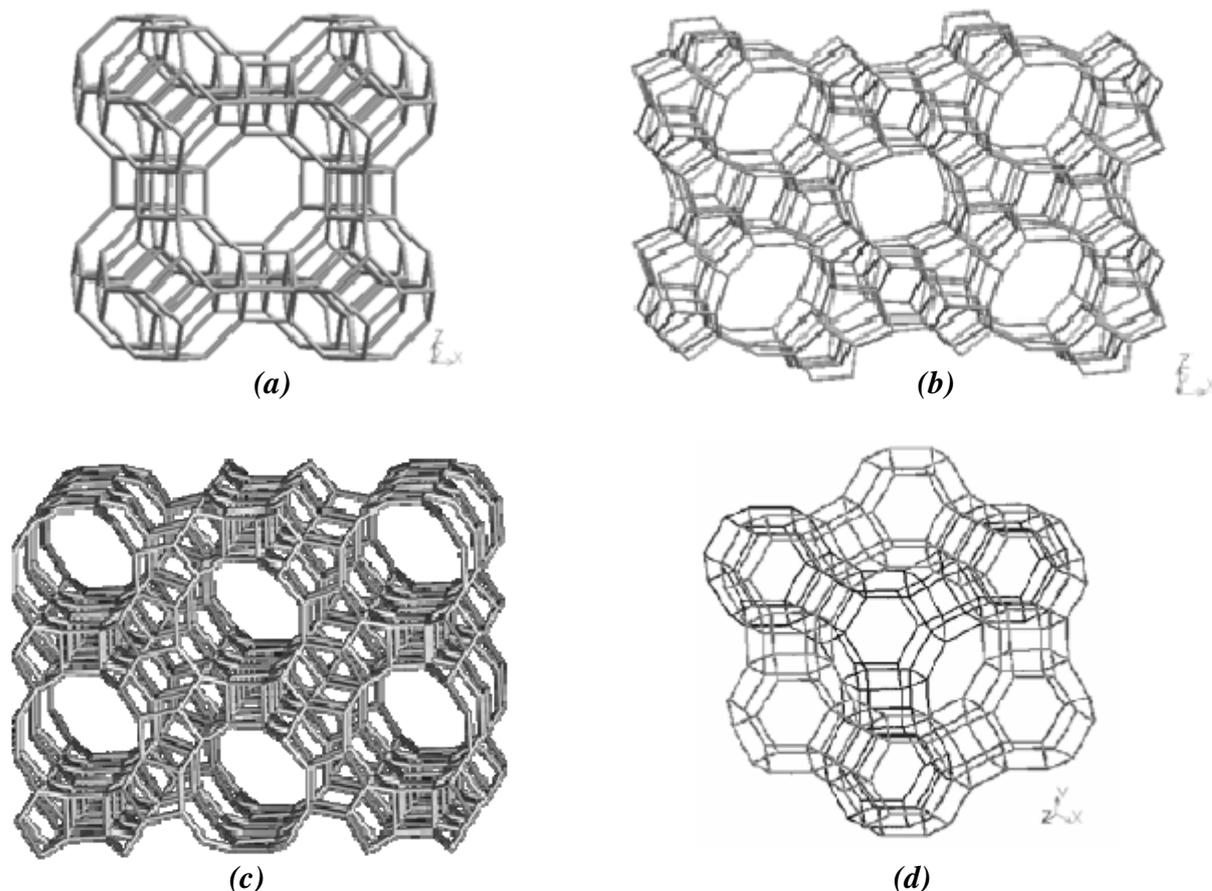


Figure 3 : Structure des zéolithes (a) A (vue selon $[100]$), (b) ZSM-5 (vue selon $[010]$), (c) β (vu selon $[100]$), (d) FAU (vue selon $\langle 111 \rangle$)

La teneur et l'emplacement des molécules d'eau, occupant normalement ce réseau poreux, dépendent :

- De la taille, la dimension et la forme des canaux et cavités présents
- Du nombre et de la nature des cations présents dans la structure.

Ces molécules d'eau peuvent être remplacées par d'autres molécules de taille inférieure à la dimension des pores. Le *tableau 1* donne la classification de quelques zéolithes selon leur dimension des pores [13].

Tableau 1 : Classification de quelques zéolithes selon leur dimension des pores

Zéolithes à pores	Diamètre des pores (nm)	Molécules volumineuses pouvant être absorbées	Exemples de zéolithes	Code
Etroits	$\leq 0,45$	Paraffine linéaire	Erionite	ERI
			Zéolithe A	LTA
Moyens	0,5 – 0,6	Paraffines monosubstituées	ZSM-5	MFI
		Hydrocarbures aromatiques monocycliques	ZSM-11	MEL
			ZSM-48	FER
Larges	0,65 – 0,75	Hydrocarbures aromatiques poly substitués	Mordenite	MOR
			X, Y	FAU
			ZSM-20	FAU

1.2 Synthèse des zéolithes :

La première synthèse hydrothermale a été réalisée en 1862 par de Sainte Claire Deville [14]. Cette méthode de synthèse consiste en la cristallisation d'un mélange ternaire contenant de l'eau comme solvant, un aluminosilicate solide comme source de matériau et un agent structurant.

Vers les années 1930, Barrer et al [15,16] commencèrent à synthétiser une grande partie des zéolithes naturelles en utilisant des conditions de température et de pression très proches de celles rencontrées dans le milieu naturel, à savoir, une température supérieure à 200°C et des pressions supérieures à 100 bars.

Plus tard, dans les années 50, des zéolithes n'ayant pas d'équivalent naturel ont été obtenues dans des conditions de synthèses plus douces ($T \sim 100^\circ\text{C}$ et sous pression autogène). La zéolithe A (type structural LTA, Linde Type A) en est un exemple [17].

L'utilisation d'espèces organiques (amines, ammoniums quaternaires, ...) introduites dans les milieux de synthèse a permis d'obtenir un grand nombre de zéolithes possédant un rapport molaires Si/Al de plus en plus élevé. C'est le cas par exemple de la zéolithe β (type structural BEA, $10 < \text{Si/Al} < 250$) [18].

Plus tard, Flanigen et al [19] ont réussi à obtenir un matériau purement silicique, la silicalite-1, isostructural de la zéolithe ZSM-5 (MFI). Par la suite de nombreux autres solides entièrement siliciques ont été découverts. Leur charpente est neutre et ne contient pas de cations de compensation. De plus, la teneur élevée en silicium leur confère une excellente stabilité thermique. Deux des propriétés les plus importantes de ces charpentes non chargées sont l'hydrophobicité et l'organophilicité de leur surface interne, qui permettent leur utilisation dans des procédés d'adsorption et de séparation de molécules organiques.

En 1985, Bibby et Dale [20] ont obtenu une sodalite (SOD) purement silicique par voie solvothermale en utilisant de l'éthylène glycol comme solvant.

Une autre voie de synthèse a été explorée par Flanigen et al. [21], il s'agissait d'utiliser l'anion fluorure comme agent minéralisateur à la place des ions OH^- pour produire la silicalite-1 (MFI). Cette voie de synthèse a été ensuite développée par Guth et al. [22]. Elle conduit à des solutions moins sursaturées en espèces siliciques dont le pH est compris entre 5 et 9. Elle permet également de mettre en œuvre des structurants plus originaux mais sensibles aux pH élevés.

A présent, toutes les zéolithes naturelles (environ une cinquantaine) ont été synthétisées en laboratoire et plus de 135 architectures zéolithiques différentes sont répertoriées dans l'Atlas des zéolithes [7].

2. ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX :

2.1 Découverte :

Contrairement aux zéolithes, les aluminophosphates ne sont pas d'une grande abondance à l'état naturel, bien que la combinaison entre les éléments P et Al est assez fréquente dans les produits naturels puisque quatre-vingt-douze des trois cents phosphates minéraux connus, comportant des éléments comme le calcium, le fer ou le magnésium, contiennent de l'aluminium [23].

L'augelite, la berlinite, l'évansite, la sénégalite, la trolleite, la variscite, la métavariscite et la wavellite représentent les phases minérales aluminophosphates naturelles les plus connues [24,25]. Ces structures ont été rapportées au 19^{ème} siècle, à l'exception de la métavariscite (1925), la bolivarite (1921) et la sénégalite (1976) [25]. Parmi les composés aluminophosphates naturels, il existe quelques phases microporeuses. C'est le cas de la viscite ($\text{Na}_2\text{Ca}_{10}(\text{Al}_{20}\text{P}_{10}\text{Si}_{16}(\text{H}_3)_{12}\text{O}_{96}).16\text{H}_2\text{O}$) et la kehoite ($\text{Zn}_{5.5}\text{Ca}_{2.5}(\text{Al}_{16}(\text{H}_3)_{16}\text{O}_{96}).24\text{H}_2\text{O}$) qui sont analogues à la phase analcine ($\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}).16\text{H}_2\text{O}$) [25].

L'existence de ces structures a ouvert une nouvelle voie de recherche. En effet, le phosphore comme l'aluminium ou le silicium assume fréquemment une coordination tétraédrique avec l'oxygène. D'autres similitudes justifient encore cet axe de recherche à savoir :

- L' AlPO_4 et le Si_2O_4 sont isoélectronique,
- La moyenne des rayons ioniques de Al^{3+} (0,051 nm) et de P^{5+} (0,035 nm) est voisine de la valeur du rayon ionique de Si^{4+} (0,042) [26]
- Des phases AlPO_4 naturelles sont proches des structures zéolithiques.

Les premières synthèses en laboratoire de phosphate d'aluminium, sont celles de la berlinite et la cristobalite existant déjà à l'état naturel. Par la suite, en 1961, d'Yvoir a mené les premières investigations dans la préparation de nouvelles structures aluminophosphates [27]. A l'issue de ces travaux, il a obtenu de nouvelles structures d'hydrates de phosphates d'aluminium désignées par H₁, H₂, H₃, H₄. La déshydratation de ces phases conduit à des phosphates d'aluminium acides désignés par les lettres A, B, C, D et E. Ces phosphates acides sont généralement capables de se réhydrater en donnant soit l'hydrate initial, soit de nouveaux composés hydratés notés par H₅ et H₆.

R. M Barrer et D. J Marshall [28] ont tenté de substituer le silicium par le phosphore lors d'une synthèse hydrothermale d'aluminosilicates. Les solides cristallins obtenus à partir de mélange de source d'aluminium, de silicium et de phosphore sont principalement des aluminosilicates (tels que la morillonite, l'analcite et la cancrinite) et des phosphates (tels que l'hydroxyapatite). A la suite de ces résultats, l'idée d'incorporer le phosphore dans une structure aluminosilicate ou le silicium dans une structure hydroxyapatites a été abandonnée.

D'autre part, G. Kuehl a utilisé les ions phosphates pour la complexation de l'aluminium lors d'une synthèse hydrothermale de zéolithes en 1967 [29,30]. Il a constaté que les phosphates, en complexant une partie de l'aluminium, diminuent la concentration des espèces hydroxoaluminate dans le mélange réactionnel et augmentent ainsi, le rapport

Si/hydroxoaluminate. Les zéolithes sont obtenues avec un rapport Si/Al supérieur à 1 et le phosphore n'est détecté sur aucun site de la charpente mis à part le cas de la zéolithe A où le phosphore occupe les cages sodalites. Dans d'autres travaux, et afin de pouvoir isoler les espèces aluminophosphates formées lorsque les phosphates sont ajoutés au mélange réactionnel d'une zéolithe, G. Kuehl a préparé les composés cristallins $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Al}(\text{PO}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, où $x = 10 ; 4$ et $1,5$. Ces composés ont été caractérisés par diffraction X, analyse élémentaire et analyse thermique et ont été identifiés comme des sels contenant des unités $\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_x^{3-}$ isolées et une déshydratation totale de ces solides a mené à leur décomposition [31,32].

La synthèse hydrothermale de phosphates d'aluminium, en présence de métaux alcalins et alcalinoterreux et de cations NH_4^+ , a été proposée par Haseman et al [33,34] et Cole et Jackson [35] en 1950 et par Golub et Boldog en 1976 [36]. Des structures connues (telles que la palmierite, la taranakite, la wavellite et la variscite) et d'autres nouveaux matériaux aluminophosphates cristallins ont été obtenus. Tous ces matériaux ont un rapport molaire Al/P différent de 1. De plus, ces solides contiennent une quantité importante d'eau. L'étude de la stabilité d'une de ces structures, la taranakite, par diffraction X a montré qu'après déshydratation, ce solide devient amorphe à 125°C .

Un grand nombre de travaux ont été effectués par Kniep dans les années 70 [37]. Ils avaient pour objectif de définir le comportement du système : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Pour ce faire, il a classé les structures aluminophosphates existantes en structures acides ($\text{Al}:\text{P}<1$), neutres ($\text{Al}:\text{P}=1$) ou basiques ($\text{Al}:\text{P}>1$) où le rapport Al/P est compris entre $1/3$ et $3/1$. Ainsi les phosphates d'aluminium hydratés telles que la wavellite $[\text{Al}_3(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ sont basiques alors que la berlinite, la variscite et la métavariscite ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sont neutres. Les phases acides n'existant pas dans la nature ont été obtenues par voie synthétique en mélangeant et chauffant de l'acide phosphorique concentré avec l' Al_2O_3 . Parmi les structures synthétisées, une phase $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ a été obtenue. Cette phase consiste en un réseau d'aluminiums octaédriques liés à des groupements $\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$ [38]. Les méthodes de synthèse de Kniep, utilisant de fortes concentrations de réactifs, ont mené à différentes structures denses d'aluminophosphate uni-, bi- et tridimensionnelles.

Par ailleurs, Kniep a décrit dans ses travaux [39,40] les structures variscite et métavariscite comme étant une charpente formée de l'alternance d'unités $\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ octaédrique et PO_4 tétraédrique où les molécules d'eau sont liées à l'aluminium. La déshydratation totale de ces deux structures est irréversible et mène à la formation de phases AlPO_4 anhydres.

En 1977, J.H Morris et ses collaborateurs se sont intéressés aux propriétés structurales des phosphates d'aluminium [41]. Il décrivent l' AlPO_4 anhydre comme étant un solide qui possède les mêmes propriétés structurales que les silicates et existe en structure quartz (tel que la berlinite), tridymite et cristobalite formant une charpente tridimensionnelle d'un enchaînement des tétraèdres AlO_4 et PO_4 .

En 1982, les chercheurs de Union Carbide Corporation (UCC) publient des résultats sur une nouvelle classe de matériaux cristallins aluminophosphates [42,43]. Ces structures notées $\text{AlPO}_4\text{-n}$ ont été synthétisées sous des conditions hydrothermales douces (pressions autogènes et des températures comprises entre 100 et 250°C où le solvant est l'eau). Leur composition chimique, exprimée en rapport molaire d'oxydes est : $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,0\pm 0,2$. Leur charpente présente une microporosité dans laquelle les pores sont uniformes avec des diamètres de pores compris entre 3 et 12 Å. La préparation de ces aluminophosphates microporeux ne diffère de celles des autres phosphates d'aluminium que par l'utilisation d'espèces organiques aminées ou des sels d'ammonium quaternaires appelés « agents structurants », qui s'incorporent dans la charpente pendant la synthèse. L'élimination de cet agent structurant libère la microporosité.

La découverte de ces tamis moléculaires aluminophosphates a permis de décrire la structure de certaines phases méconnues telles que l' $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ [44], l' $\text{AlPO}_4\text{-17}$ [45], $\text{AlPO}_4\text{-31}$ [46] et beaucoup d'autres.

En 1989, la phase VPI-5 (Virginia Polytechnic Institute) a été synthétisée [47-49]. Cette structure dispose de canaux unidimensionnels de 18 anneaux et son ouverture des pores est la plus élevée dans la famille des aluminophosphates microporeux. Elle peut être synthétisée en présence du dipropylamines ou de l'hydroxyde du tétrabutyleammonium (TBAOH) comme agents structurants.

La famille des $\text{AlPO}_4\text{-n}$ comporte plus d'une vingtaine de structure et de 200 compositions. Certaines possèdent des structures topologiques analogues à celles des zéolithes telles que la chabasite ($\text{AlPO}_4\text{-34, 44, 47}$), l'érieronite ($\text{AlPO}_4\text{-17}$), la sodalite ($\text{AlPO}_4\text{-20}$), la gismondite ($\text{AlPO}_4\text{-43}$), la levynite ($\text{AlPO}_4\text{-35}$), la Linde Type A ($\text{AlPO}_4\text{-42}$) et la faujasite ($\text{AlPO}_4\text{-35}$). Alors que beaucoup d'autres sont nouvelles. L'introduction de fluorures [50] ou l'utilisation de solvants organiques [51] ont été des voies étudiées pour la formation de nouvelles phases aluminophosphates microporeuses.

Dans le *tableau 2*, sont regroupées les structures $\text{AlPO}_4\text{-n}$ les plus connues.

Tableau 2 : Types structuraux de tamis moléculaires aluminophosphate $AlPO_4-n$ [52]

$AlPO_4-n$ (n=)	Type structural	Taille des pores (Å)	$AlPO_4-n$ (n=)	Type structural	Taille des pores (Å)
<i>Grande porosité</i>			26	Nouveau	4,3
5	Nouveau	8	33	Nouveau	4
36	Nouveau	8	34	Chabasite	4,3
37	Faujasite	8	35	Levynite	4,3
40	Nouveau	7	39	Nouveau	4
46	Nouveau	7	42	LTA	4,3
			43	Gismondine	4,3
<i>Porosité moyenne</i>			44	Chabasite	4,3
11	Nouveau	6	47	Chabasite	4,3
31	Nouveau	6,5	<i>Très petite porosité</i>		
41	Nouveau	6	16	Nouveau	3
<i>Petite porosité</i>			20	Sodalite	3
14	Nouveau	4	25	Nouveau	3
17	Erionite	4,3	28	Nouveau	3
18	Nouveau	4,3			

2.2 Nomenclature :

La nomenclature utilisée pour les aluminophosphates microporeux s'appuie sur deux sources :

- La nomenclature de l'UCC dans laquelle les aluminophosphates sont notés $AlPO_4-n$ où n indique le type structural et il est compris entre 5 et 54.
- Le classement issu de la commission de l'*International Zeolite Association (IZA)* [7] qui attribue un code de trois lettres capitales, à chaque type de charpente zéolithique, basé sur la connectivité des tétraèdres mais indépendant de la composition. Par exemple $AlPO_4-5$ et $SAPO_4-5$ ont des compositions chimiques différentes mais sont tout deux de type AFI (Aluminophosphate Five).

D'autres entreprises ou laboratoires attribuent leurs propres appellations aux nouvelles phases qu'ils découvrent. Ainsi, les produits brevetés par Mobil ont été désignés MCM-n où n est un nombre différent de celui utilisé dans la nomenclature de l'UCC. Généralement ces produits microporeux contiennent du Si, Al et P. Par ailleurs, le Virginia Polytechnic Institute a présenté le VPI-5 qui est un aluminophosphate dont les pores ont un diamètre de 12Å. De même que l' $AlPO_4-12$ TAMU isotope de l' $AlPO_4-33$, a été obtenu au laboratoire de Texas A&M University.

2.3 Eléments de Structure :

Dans les $\text{AlPO}_4\text{-n}$, la neutralité électrique implique un rapport P/Al égal à un. De plus, les aluminophosphates, comme les zéolithes, obéissent à la règle de Lowenstein [53] : en environnement tétraédrique, la liaison Al-O-Al est interdite. Ceci implique une stricte alternance des éléments Al et P. Les tétraèdres PO_4^+ sont liés avec les tétraèdres AlO_4^- par des oxygènes communs formant un réseau de cavités et de canaux de dimensions de l'ordre des dimensions moléculaires.

Cet assemblage obtenu par l'association de tétraèdres PO_4^+ et AlO_4^- , créent une flexibilité plus importante de la charpente. Plusieurs modèles d'assemblage lors de la synthèse ont été développés sur la base d'observations expérimentales afin de rationaliser la formation de plusieurs structures d' $\text{AlPO}_4\text{-n}$ [54]. Contrairement aux zéolithes, la présence d'atomes d'aluminium cinq ou six fois coordonnés (avec des atomes d'oxygène du réseau mais aussi avec des groupements hydroxyles ou des molécules d'eau) et l'alternance des deux éléments Al et P modifient les symétries des mailles, la nature des SBUs, les angles et distances de liaison [55].

La diversité de structures des aluminophosphates peut aussi être illustrée par l'existence de matériaux mono- ou bidimensionnels [56]. Dans ce cas, la cohésion des structures n'est plus assurée par des liaisons covalentes Al-O-P mais par des liaisons faibles (le plus souvent des liaisons hydrogène entre un groupe P=O ou P-OH et l'agent structurant). Les liaisons faibles assurent alors parfois une stabilité supérieure à 500°C. Ces matériaux, une fois déshydratés, peuvent présenter une microporosité.

2.4 Familles dérivées :

L'objectif de la synthèse des aluminophosphates était d'obtenir de nouveaux catalyseurs multifonctionnels. Ainsi, la substitution partielle du phosphore par du silicium dans le réseau AlPO pour créer des sites acides a été proposée dès 1984, donnant naissance aux SAPO-n [57]. Ces nouveaux matériaux ont précédé de peu les MeAPO-n dans lesquels toute une gamme d'éléments métalliques di- ou trivalents (Me=Co, Fe, Mg, Mn, Zn..) substitue une partie de l'aluminium du réseau $\text{AlPO}_4\text{-n}$ [58-60] et les ElAPO₄ (El=As, B, Be, Cr, Ti, Li, Ga, Ge) [52,58]. Ceci a ouvert la voie à des composés contenant les deux types d'éléments : les MeAPSO_{4-n} et les ElAPSO_{4-n} [52]. La figure 4 schématise les relations possibles entre les différents matériaux et le Tableau 3 regroupe certains exemples.

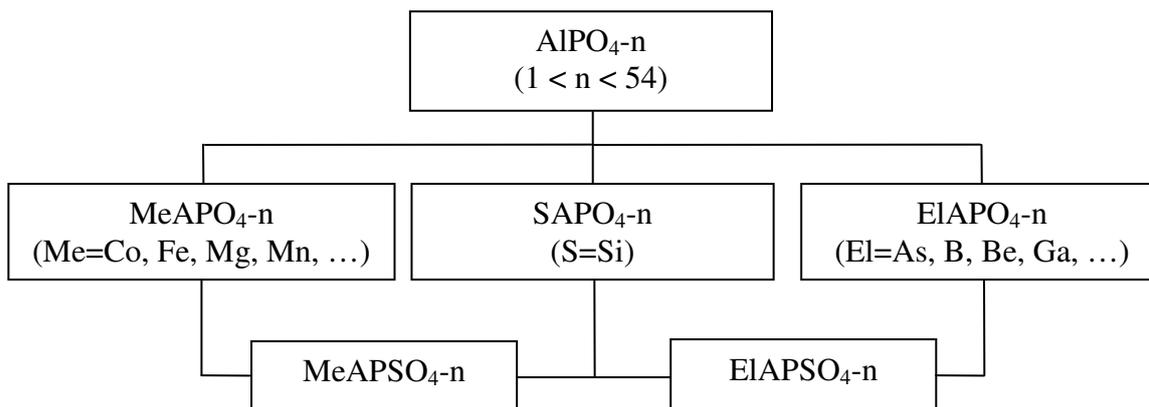


Figure 4 : Familles des $AlPO_{4-n}$ et dérivés proposées par l'UCC

Tableau 3 : Différentes compositions des phases aluminophosphates microporeuses [52]

TO_2 T=	Désignation	TO_2 T=	Désignation
Si, Al, P	$SAPO_{4-n}$	<i>Me, Al, P, Si</i>	<i>MeAPSO</i>
<i>Me, Al, P</i>	<i>MeAPO</i>	Fe, Al, P, Si	$FeAPSO_{4-n}$
Fe, Al, P	$FAPO_{4-n}$	Mg, Al, P, Si	$MgAPSO_{4-n}$
Mg, Al, P	$MgAPO_{4-n}$	Mn, Al, P, Si	$MnAPSO_{4-n}$
Mn, Al, P	$MnAPO_{4-n}$	Co, Al, P, Si	$CoAPSO_{4-n}$
Co, Al, P	$CoAPO_{4-n}$	Zn, Al, P, Si	$ZnAPSO_{4-n}$
Zn, Al, P	$ZnAPO_{4-n}$	<i>Autres éléments</i>	
		El, Al, P	$ElAPO_{4-n}$
		El, Al, P, Si	$ELAPSO_{4-n}$

De nombreux éléments ont été introduits en concentrations variables dans la charpente par imprégnation ou échange d'ions. Ces différentes familles dérivées des $AlPO_{4-n}$ ont fait l'objet de nombreuses études sur la caractérisation et la localisation des métaux de transition ainsi que leurs propriétés en tant qu'adsorbants ou catalyseurs [61].

2.5 Propriétés et applications des aluminophosphates microporeux :

Les aluminophosphates microporeux, tels qu'ils ont été définis possèdent des propriétés résultant de certaines caractéristiques très particulières. Ces caractéristiques dépendent de leur type structural et de leur composition chimique. Certaines sont regroupées dans le tableau 4.

Ces solides peuvent être utilisés comme tamis moléculaires, échangeurs d'ions, adsorbants ou catalyseurs. Ces propriétés sont associées à l'éventuelle présence de sites acides dans leur charpente et de la taille des pores. En général, les solides utilisés industriellement sont des produits synthétiques car ils ne contiennent pas les impuretés que l'on retrouve dans les phases naturelles.

Tableau 4 : Caractéristiques des aluminophosphates microporeux et leurs dérivés [62]

Dimension des micropores	3 à 12 Å (cycle de 6 à 18 TO ₂)
Surface spécifique	Jusqu'à plusieurs centaines de m ² /g
Volume microporeux	Jusqu'à 0,5 cm ³ /g
Capacité d'échange de cations	0-0,650 meq/g
Stabilité thermique	Certains résistent jusqu'à 1000°C

2.5.1 Propriétés de tamis moléculaires :

Comme pour les zéolithes, les synthèses des phases AlPO_{4-n} et de leurs dérivés nécessitent la présence d'agent structurant. Les produits obtenus après élimination de l'eau et du structurant organique, généralement par calcination, peuvent être considérés comme des tamis moléculaires potentiels. En effet, les ouvertures des micropores varient de 3 à 8 Å et peuvent atteindre même 12 Å pour les matériaux de type VPI-5.

De plus, les structures AlPO_{4-n} et SAPO_{4-n} résistent bien à la calcination [42,57] et sont thermiquement stables jusqu'à 1000°C, mais la présence de certains substituants pourrait diminuer cette stabilité thermique [48,63].

2.5.2 L'échange ionique :

Du fait de l'électroneutralité de la charpente, les AlPO_{4-n} ne possèdent pas de propriétés d'échange d'ions mais la substitution d'un ion phosphore par un ion Si⁴⁺ ou de l'aluminium par un ion métallique Me²⁺ dans la charpente crée une charge négative qui doit être compensée par un cation (cation alcalin, alcalino-terreux, ammonium (NH₄⁺) ou ammonium quaternaire (R₄N⁺)). Ce phénomène est à l'origine des propriétés d'échange d'ions de ces matériaux. Le nombre d'ions échangeables détermine la capacité d'échange. Il en résulte que les aluminophosphates peuvent trouver beaucoup d'applications dans la protection de l'environnement [64]. Ils peuvent intervenir principalement comme

adoucisseurs d'eau, en échangeant les ions calcium et magnésium de l'eau contre les ions sodium (remplacement des polyphosphates dans les lessives). Ils peuvent trouver leur application aussi dans les systèmes de rétention des radio-isotopes des effluents nucléaires (décontamination par fixation de Cs^+ et Sr^+), dans les procédés d'élimination des ions ammonium des eaux usées (dans les stations d'épuration). Par ailleurs, ils peuvent être utilisés dans les engrais agricoles pour favoriser la libération lente et contrôlée des cations fertilisants.

2.5.3 L'adsorption :

Les similitudes d'affinité chimique, de taille ou de forme entre une molécule et la porosité des différents aluminophosphates, permettent à ces derniers d'être utilisés comme adsorbants sélectifs de molécules. Grâce à leur grande capacité d'adsorption, ces solides trouvent leurs applications dans le domaine de la protection de l'environnement, en catalyse et même dans d'autres domaines tels que l'optique non linéaire et l'électronique moléculaire. Predescu et al.[65] ont montré la bonne capacité d'adsorption du CH_4 par l' AlPO_4 -11 et l' AlPO_4 -17 et celle de CO par l' AlPO_4 -18.

De plus, le SAPO_4 -34 échangé au cuivre a montré de bonnes capacités d'adsorption des NO , ce qui lui permet d'avoir des applications en dépollution atmosphérique [66]. Les propriétés d'adsorption et de séparation de l' AlPO_4 -5 ont été bien mises en évidence par Newalkar et al.[67] qui ont étudié l'adsorption d'alcane C_6 à savoir, le n-hexane, le 2-éthylpentane, le 2,2-diméthyle butane, le 2,3-diméthyle butane, le cyclohexane et le méthyle cyclopentane et leurs interactions avec la charpente AlPO_4 -5.

L' AlPO_4 -5 et l' AlPO_4 -11 sont également utilisés comme adsorbants pour remplacer les zéolithes dans la séparation du xylène [68-70] ce qui est d'une grande importance industrielle.

Par ailleurs, des études ont montré que l'adsorption de molécules organiques, telles que le n-hexane, l'acétonitrile ou le p-nitroaniline, par l' AlPO_4 -5 pouvait donner des matériaux dotés de propriétés intéressantes pouvant trouver leurs applications en optique non linéaire [71].

Récemment, la possibilité d'employer les aluminophosphates microporeux comme adsorbants pour le stockage d'hydrogène a été étudiée par Jung et al. [72]. Ils ont comparé la capacité d'adsorption de la molécule H_2 par les solides VPI-5, AlPO_4 -5, AlPO_4 -11 et AlPO_4 -25 et ils ont constaté que cette capacité augmente lorsque la taille des pores diminue. En contre partie, la vitesse d'adsorption diminue avec la diminution de la taille des pores.

Dans le *tableau 5*, sont regroupées les propriétés d'adsorption de molécules de tailles différentes par des structures aluminophosphates microporeuses.

Tableau 5 : Propriétés d'adsorption pour quelques tamis moléculaires $AlPO_4-n$ à $P/P_0=0.4$ [73]

Molécules d'adsorbat	Diamètre cinétique	Capacité d'adsorptions en $cm^3/100g$ de solide activé ^(a)			
		$AlPO_4-5$	$AlPO_4-11$	$AlPO_4-31$	$AlPO_4-17$
H ₂ O	2,65	22,0	12,3	11,0	24,5
O ₂ ^(b)	3,46	14,6	8,5	8,2	18,6
n-Butane	4,30	-	8,5	8,6	12,0
Cyclohexane	6,00	14,5	7,0	6,0	0,2
Néopentane	6,20	13,7	2,8	7,8	0,3

(a) : déterminée par gravimétrie après calcination (500-600°C) sous air puis activation à 350°C et 10^{-4} torr.

(b) : adsorption effectué à température ambiante sauf pour O₂ où T=-183°C

2.5.4 La catalyse hétérogène :

Aux propriétés de tamis moléculaire et d'adsorption, s'est ajoutée la possibilité de générer des sites acides ou des propriétés redox par insertion du silicium ou de métaux de transition dans les aluminophosphates microporeux. Doté de toute ces propriétés, ces solides ne cessent de montrer leurs performances catalytiques assurant les deux fonctions de catalyseurs hétérogènes par leur propriétés acides ou redox et de tamis moléculaires permettant une très bonne sélectivité de forme et de taille et un bon contact avec les réactifs grâce à leur texture microporeuse. De plus, leur stabilité thermique leur permet de catalyser des réactions à plus de 500°C. Ces solides ont ainsi remplacé beaucoup de catalyseurs conventionnels liquides ou solides.

La phase AFI, contenant le silicium ou des éléments métalliques (Co, Ni, Mg, Cr, Zn, V..), a montré une bonne activité catalytique dans les réactions d'oxydation sélective d'hydrocarbures [74], dans l'alkylation du toluène par le triméthylbenzène [75] ou pour la conversion du méthanol [76]. Cette dernière réaction a pu être catalysée également par les structures SAPO₄-18 et MeAPO₄-18 (Me=Mg, Zn, Mn et Co) [77,78]. Nous pouvons citer aussi les essais d'utilisation des solides SAPO₄-11 et MeAPO₄-11 (Me=Fe, Co, Mg, Zn ou Mn) pour l'isomérisation du xylène et du butène [79], l'hydroxylation du phénol [80] et

l'oxydation sélective du cyclohexane [81] ou encore, l'emploi des FAPOs dans les procédés de Fisher Tropsch [82]. L'utilisation des CoAPSO₄-40 et le ZnAPO-40 pour l'isomérisation du m-xylène et le craquage du n-heptane [83] peut être citée également.

2.6 Hydratation des aluminophosphates microporeux :

Contrairement au silicates et malgré l'électroneutralité de la charpente, les phase AlPO₄-n montrent des propriétés hydrophiles assez inattendues. La taille des pores de AlPO₄-n varie de 3 à 12 Å et leur capacité d'adsorption de H₂O varie de 0,04 à 0,35 cm³/g [73]. La phase SAPO₄-34 par exemple, dont l'ouverture des pores est assez moyenne (4,3 Å) peut adsorber jusqu'à 0,37 cm³ d'eau par gramme d'adsorbant [84].

Blackwell et al. [85], ont été les premiers à observer par résonance magnétique nucléaire (RMN), un élargissement significatif des déplacements chimiques des atomes d'aluminium dans les structures microporeuses AlPO₄-5, AlPO₄-11, AlPO₄-17 et AlPO₄-31. Une distorsion du tétraèdre AlO₄ est donc proposée. Elle semble être provoquée par une interaction avec l'agent structurant pour le matériau issu de synthèse et une interaction avec une ou deux molécules d'eau pour le matériau calciné réhydraté. Le caractère réversible de cette hydratation ainsi que la diversité de comportement de la charpente, selon sa nature, sont déjà mentionnés [85]. Dans l'AlPO₄-17, certains atomes d'aluminium interagissent suffisamment avec l'eau pour déplacer le signal RMN ²⁷Al et être observés en géométrie octaédrique, alors que le déplacement n'est pas aussi significatif pour les trois autres structures. Les interactions entre molécules d'eau et AlPO₄-n calciné réhydraté ont ensuite été observées pour quelques structures connues : AlPO₄-11 [86], SAPO-34 [87], VPI-5 [47]. La *figure 5* présente le passage d'une géométrie tétraédrique à une géométrie octaédrique pour un atome d'aluminium.

Une analyse dynamique par RMN ¹H, ²⁷Al et ³¹P a montré l'existence de deux types de molécules d'eau dans le cas de l'AlPO₄-5 : des molécules d'eau liées à un atome d'aluminium responsables de son environnement octaédrique et des molécules libres plus ou moins mobiles dans les canaux de la structure microporeuse [88]. La formation de sites octaédriques pour les atomes d'aluminium dans les aluminophosphates est aussi observée pour une molécule similaire : l'ammoniaque. Ce comportement particulier n'est pas ou peu observé dans les zéolithes où l'atome d'aluminium est contraint à un environnement tétraédrique lorsqu'il est au sein de la charpente [89].

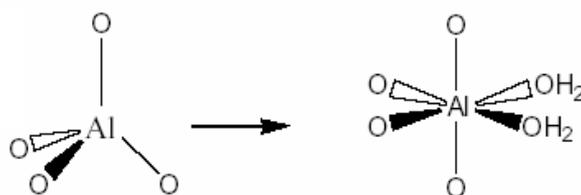


Figure 5 : Modifications géométriques pour un atome d'aluminium hydraté

Des mesures d'équilibre d'adsorption des molécules d'eau sur l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ont montré la formation d'un cristal hydraté avec une cinétique très lente (près de 10 heures) [90]. Le problème de l'utilisation de ces matériaux en tant que catalyseurs à basse température (inférieure à 100°C) est soulevé. En effet, le changement de géométrie et le remplissage des canaux modifient fortement leur activité catalytique et leur spécificité dimensionnelle.

Concernant l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$, l'adsorption réversible de molécules d'eau présentes dans l'air provoque en quelques heures une perte de symétrie et une modification des paramètres de la maille sur ce matériau [91]. Ces études couplées (RMN ^{27}Al et diffraction des rayons X) indiquent aussi une baisse du volume de la maille (qui passe d'un groupe d'espace $\text{Ima}2$ à un groupe $\text{Pna}2_1$) et la formation de pores plus elliptiques pour l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ [92].

Parfois, les molécules d'eau ne se contentent pas de changer la structure. Par des analyses de diffraction à température variable, l'adsorption d'eau sur les $\text{SAPO}_4\text{-5}$, -11 et -34 est observée avec une modification plus ou moins significative de la maille mais l'hydratation de la $\text{SAPO}_4\text{-37}$ induit une perte irréversible de cristallinité [93,94]. Cette perte de cristallinité est expliquée par la mise en évidence de l'hydrolyse de la liaison P-O-Al et la formation de formes monomères ou oligomères [95]. La $\text{SAPO}_4\text{-34}$ présente aussi une perte réversible de cristallinité expliquée dans ce cas là, par l'hydrolyse des liaisons Si-O-Al [96].

L'adsorption d'eau sur les aluminophosphates peut avoir aussi d'autres effets. La structure VPI-5 découverte par Davis [47] présente les plus grandes ouvertures de pores des $\text{AlPO}_4\text{-n}$. Ces phases issues de synthèse, calcinée, réhydratée ont très vite été définies [97,98]. Il s'avère en première approche qu'il n'y a pas de perte de symétrie de la maille au cours de l'hydratation. Cette constance est ensuite confirmée par RMN qui distingue trois atomes d'aluminium non équivalents (deux sites tétraédriques et un site octaédrique) [99]. Cependant, après plusieurs cycles d'hydratation/déshydratation, un changement de type structural (passage de VPI-5 à $\text{AlPO}_4\text{-8}$) est découvert [100,101].

La compréhension de la nature des sites acides et de leurs interactions avec les molécules d'eau est primordiale pour accéder au mécanisme catalytique de transfert de protons. Elle est l'objet de beaucoup d'études expérimentales [102-105] et théoriques.

3. INSERTION DES ELEMENTS METALLIQUES DANS LA STRUCTURE $AlPO_4-n$:

Une des propriétés des structures aluminophosphates microporeuses est que l'aluminium et/ou le phosphore peuvent être substitués par le silicium pour former un $SAPO_4-n$ ou par d'autres métaux pour donner des structures $MeAPO_4-n$ ou $MeAPSO_4-n$.

Flanigen et al. [19] ont rapporté la possibilité d'incorporer 13 éléments dans la structure $AlPO_4-n$, dont les éléments de transition Ti, Mn, Mg, Fe, Co et Zn. Depuis, d'autres éléments tels que le chrome (Cr) [106], le vanadium (V) [107] ou encore le Niobium (Nb) [108] et l'étain (Sn) [109] ont été incorporé dans la charpente $AlPO_4-n$. L'insertion de deux, trois et même jusqu'à 6 métaux, dans un même solide de phase AFI a été évoquée par Akolekar [110].

Généralement, l'insertion des ions métalliques dans la structure $MeAPO_4-n$ est aléatoire mais dans certaines structures, $MeAPO_4-n$, cet ion se trouve dans des sites cristallographiques bien définis comme c'est le cas pour le $MAPO_4-46$ ou le $CoAPO_4-50$ [111]. Certaines phases nécessitent la présence du silicium dans la charpente pour que des éléments métalliques puissent être insérés [52].

						Be							
						Mg							
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	

	Par substitution isomorphe		Par échange ionique ou imprégnation		Non étudié
---	----------------------------	---	-------------------------------------	---	------------

Figure 6 : Eléments du tableau périodique formant des structures $MeAPO_4-n$ ou $ElAPO_4-n$ [52,61]

Les éléments métalliques peuvent être incorporés dans la structure $AlPO_4-n$ par trois méthodes différentes, *imprégnation*, *échange ionique* ou *substitution isomorphe*.

Dans ce travail, nous tenterons l'insertion de trois éléments à savoir, le fer, le cobalt et l'étain dans des charpentes aluminophosphates par substitution isomorphe. Nous exposons, dans ce qui suit, une petite revue bibliographique sur l'insertion de ces éléments dans les structures aluminophosphates microporeuses.

3.1 La substitution isomorphe :

La substitution est dite isomorphe lorsque, après introduction de l'élément métallique, la symétrie de la maille cristalline est conservée et les paramètres de mailles restent proches de ceux de la maille d'origine. Des cristaux mixtes sont ainsi obtenus. Pour ce faire, l'élément métallique est introduit dans le mélange réactionnel avant la cristallisation. Une étape de mûrissement est parfois nécessaire avant l'introduction du structurant organique et l'étape de cristallisation.

La substitution peut se faire de trois façons :

Camouflage : l'élément minoritaire a la même charge et un rayon ionique proche de l'élément qu'il va remplacer

Capture : l'élément entre préférentiellement dans un cristal car sa force de liaison est plus importante que celle de l'élément substitué.

Admission : il s'agit de l'entrée d'un ion étranger qui a une force de liaison moins importante que l'élément substitué, car il a soit une charge inférieure soit un rayon ionique plus grand (ou les deux).

D'après la 1^{ière} règle de Pauling [23], l'élément devant être incorporé dans une charpente minérale doit accepter la coordination tétraédrique avec l'oxygène. Pour cela, le rapport entre le rayon de l'atome inséré et celui de l'atome d'oxygène au degré d'oxydation -2 doit théoriquement être compris entre 0.225 et 0.414. Néanmoins cette règle n'est pas appliquée rigoureusement dans le cas des $AlPO_4-n$ où la substitution peut se faire généralement en petites quantités. Flanigen et al. [107] soulignent que l'incorporation de certains éléments pourrait être favorisée par la flexibilité particulière de la charpente et les interactions avec le structurant organique.

Les informations concernant la localisation de l'élément métallique dans la charpente aluminophosphate ou silicoaluminophosphate sont toujours difficiles à obtenir surtout que la concentration de l'élément métallique introduit est généralement très faible. Les études

nécessitent l'emploi de méthodes de caractérisation complémentaires et les résultats obtenus pour un solide donné ne peuvent être généralisés pour tout les autres.

3.2 Insertion du fer dans les charpentes $\text{AlPO}_4\text{-n}$:

Les structures $\text{FAPO}_4\text{-n}$ ont été synthétisées la première fois et brevetées en 1985 par Messina et al. [58]. Les solides concernés par ce brevet sont les $\text{FAPO}_4\text{-5}$, 11, 16, 17, 18, 34 et 35. Ces structures ont été obtenues par voie hydrothermale et leur composition chimique empirique lorsqu'ils sont issues de synthèse est : $m\text{R}(\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$

Où m est la quantité du structurant organique R (sa valeur minimale est de 0.02) et les valeurs de x , y et z sont délimitées par les positions des points a, b, c et d dans le diagramme ternaire de la *figure 7*. Leurs valeurs limites sont regroupées dans le *tableau 6*.

Par la suite, d'autres structures FAPO_4 ont été obtenues telles que le Fe-VPI-5 [112] et le $\text{FAPO}_4\text{-36}$ [113].

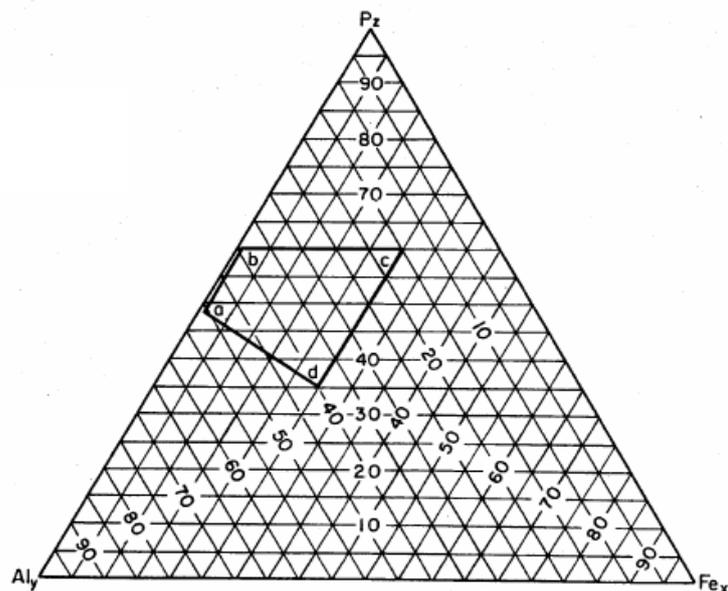


Figure 7 : Diagramme ternaire indiquant les valeurs possible de x , y et z dans le $\text{F}_x\text{Al}_y\text{P}_z\text{O}_2$. [58]

Tableau 6 : Valeurs limites de x , y et z dans $Fe_xAl_yP_zO_2$ pour donner un $FAPO_{4-n}$ [58]

Point	Fraction molaire		
	x	y	Z
a	0,01	0,52	0,47
b	0,01	0,39	0,60
c	0,25	0,15	0,60
d	0,25	0,40	0,35

L'étude de l'insertion du fer dans une charpente aluminophosphate a été menée en utilisant différentes techniques de caractérisation, parmi lesquelles nous citons la diffraction X, la résonance magnétique nucléaire (RMN), la résonance paramagnétique électronique (RPE), la spectroscopie Mössbauer (RGN) et bien d'autres.

Il a été noté que la quantité de fer présente dans une structure $FAPO_{4-5}$ est tellement faible qu'aucune modification n'est observée sur les spectres de diffraction. Les spectres RPE obtenu par Catana et al. [114], d'une structure $FAPO_{4-5}$, issue de synthèse, montrent cinq signaux à $g=2,0$; $g=2,2-2,4$; $g=4,3$; $g=5,2$ et $g=8,4$. Des signaux RPE à $g=2$; $g=4,3$ et $g=6$ ont été notés auparavant par Park et Chon [115] qui ont attribué le signal à $g=2$ à un fer dans une position octaédrique dans des structures oxyde de fer extra-réseau et le signal à $4,3$ à un Fe(III) tétracoordiné avec l'oxygène [116,117]. Catana et al. [114] ont suggéré que le signal à $g=2$ correspondait plutôt à un Fe(III) occupant un site tétraédrique et que le signal à $g=4,3$ est attribué à un Fe(III) dans un site tétraédrique distordu dans le réseau créant des défauts de symétrie. De plus, l'intensité du signal à ces deux positions augmente linéairement avec la concentration du fer dans la structure lorsque celle-ci dépasse la valeur de saturation [114]. Par ailleurs, ces mêmes auteurs [114] ont noté que le signal RPE augmente linéairement avec $1/T$ pour les températures T comprises entre 120 et 350°K. Des résultats similaires ont été obtenus pour les structures $FAPO_{4-11}$ [118].

Le spectre Mössbauer de la structure $AlPO_4-5$ substituée au fer étudiée par Das et al. [119] donne une raie et deux doublets indiquant la présence de deux espèces Fe(III) et une espèce Fe(II). Le raie (de déplacement isomérique $\delta=0,188$ mm/s) est attribuée au Fe(III) dans un site tétraédrique du réseau alors que le doublet (pour $\delta=0,3$ mm/s) est attribué à un Fe(III) dans une phase amorphe [119]. Le deuxième doublet (à $\delta>1$) correspondrait à une espèce Fe(II) qui constitue 10 à 20% du fer présent dans le solide $FAPO-5$ étudié. Dans le $FAPO-11$ la quantité des espèce Fe(II) présentes est très faible [119].

La présence des deux états d'oxydation Fe(II) et Fe(III) dans la structure FAPO₄₋₅, a été notée également par Cardile et al. [120] alors qu'ils avaient introduit un sel de Fe(III) dans le mélange réactionnel. Ils ont donc supposé qu'une partie des espèces Fe³⁺ est réduite en Fe²⁺ par le structurant organique lors de la synthèse. D'autre part, Li et al. [121] ont noté que lorsque c'est un sel de Fe(II) qui est introduit dans le mélange réactionnel, une grande quantité d'espèces Fe(II) extra-réseau est détectée avec la présence d'espèces Fe(III) substituant l'aluminium dans le réseau FAPO₄₋₅. De leur côté, J. Ma et al. [122] ont tenté l'insertion du fer par imprégnation dans la structure AlPO₄₋₅. Les spectres Mössbauer obtenus indiquent la présence d'espèces Fe(III) superparamagnétiques ce qui signifie que le fer occuperait des sites extra-réseau.

Une autre méthode a été employée pour caractériser les structures FAPO₄, il s'agit de la spectroscopie photoacoustique. Appliquée sur des solides FAPO₄₋₅ calcinés, les spectres obtenus présentent quatre pics à 380 ; 410 ; 435 et 480 nm. Ces pics ont été observés aussi pour la silicalite dopée au fer et issue de synthèse et ont été attribués à un Fe(III) occupant un site tétraédrique entouré par des atomes d'oxygène [115].

D'autre part, l'incorporation du Fe(III) dans la structure SAPO₄₋₃₇ (FAU) substituant des aluminiums tétraédriques dans le réseau a été rapportée par Spinacé et al. [123]. La préparation de ce FAPSO₄₋₃₇ a été effectuée en modifiant légèrement les conditions de synthèse, à savoir, la composition du gel et la température de cristallisation, par rapport au SAPO₄₋₃₇. Une analyse du solide par spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse montre la présence de deux bandes à 215 et 250 nm attribuées au Fe(III) en espèces isolées dans la charpente. De plus, une faible bande est présente à 370 nm correspondant à une transition d-d interdite pour des espèces Fe(III) en coordination tétraédrique confirmant ainsi l'insertion du fer dans la charpente du solide FAU. De plus deux signaux RPE sont obtenus pour ce solide à g=4,3 et g=2,0 attribués respectivement, par les auteurs [123], aux espèces Fe(III) en sites tétraédriques dans le réseau FAU et à des espèces Fe(III) hydratées.

Grâce à leurs propriétés redox et acide, les FAPO_{4-n} ont montré leurs performances catalytiques pour plusieurs réactions, mais la difficulté de leur emploi reste dans le fait que l'insertion du fer dans la charpente ne peut se faire qu'à de très petites quantités. D'après ce qui a été exposé ci-dessus, tous les travaux, réalisés jusqu'alors, s'accordent sur le fait que le fer dans l'état Fe(III) peut substituer l'aluminium dans la charpente FAPO_{4-n}, mais il est important de souligner que dans toutes les tentatives de synthèse de solides FAPO_{4-n}, la quantité du fer utilisée dans le mélange réactionnel de départ est nettement supérieure à celle déterminée par analyse chimique dans le solide FAPOs obtenu. De plus, il est très difficile

d'obtenir des phases FAPO_{4-n} pures où le fer n'est censé se trouver qu'en espèces isolées occupant un site de la charpente aluminophosphate.

3.3 Insertion du Cobalt dans les charpentes AlPO_{4-n} :

La synthèse d'aluminophosphates contenant du cobalt a fait l'objet de plusieurs études. Les premières étaient celles de Wilson et al en 1985 [124]. L'insertion du cobalt dans la charpente AlPO₄ par substitution isomorphe a été tentée pour les structures AlPO₄₋₅, -11, -14, -18, -25, -34, -36, -41, -44 et -50 [125-132]. Pour certaines de ces structures, le cobalt ne peut être inséré qu'en présence de silicium dans la charpente [133].

Les structures décrites par Wilson et al. [124] ont été obtenues par voie hydrothermale. Les composés issus de synthèse sont de formule : mR(Co_xAl_yP_z)O₂, où m a une valeur minimale de 0,02 et les valeurs de x, y et z sont délimités par les points a, b, c et d du diagramme ternaire de la *figure 8*. Leurs valeurs limites sont regroupées dans le *tableau 7*.

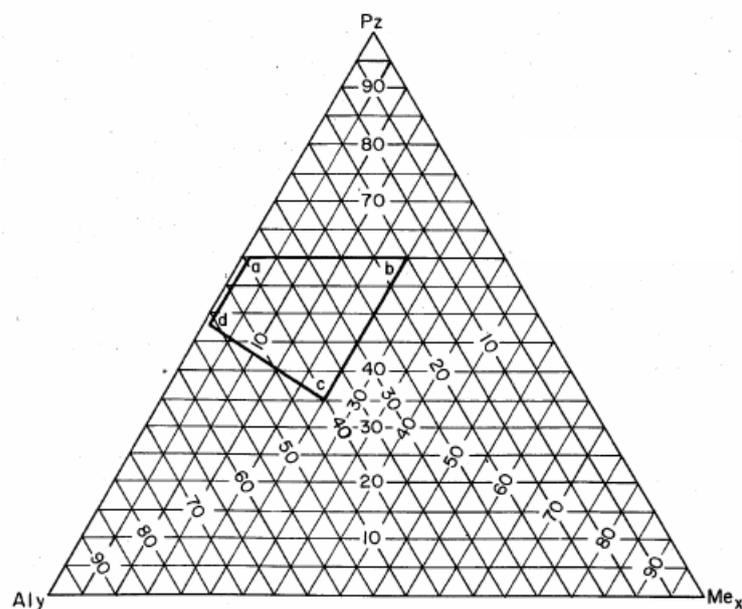


Figure 8 : Diagramme ternaire indiquant les valeurs possible de x, y et z dans le $Co_xAl_yP_zO_2$. [124]

Tableau 7 : valeurs limites de x , y et z dans $Co_xAl_yP_zO_2$ pour donner un $CoAPO_{4-n}$ [124]

Point	Fraction molaire		
	x	y	Z
a	0,01	0,52	0,47
b	0,01	0,39	0,60
c	0,25	0,15	0,60
d	0,25	0,40	0,35

Les solides $CoAPO_{4-n}$ ont été étudiés par RPE. A température ambiante, les spectres donnent peu d'informations. Ceci est dû au fait que la relaxation spin-électron est trop rapide ce qui implique la nécessité de caractérisation à des températures inférieures à 30 K pour observer les espèces Co(II). Les premières études RPE ont été effectuées par Iton et al. [134] pour les structures $CoAPO_{4-5}$, $CoAPO_{4-34}$ et $CoAPSO_{4-34}$ à 4,2 K. L'espèce Co(II) a été détectée par la présence d'un signal à $g=5-6$. La calcination des matériaux mène à une diminution du signal correspondant aux espèces Co(II) expliquée par l'oxydation du Co(II) en Co(III) après calcination.

De leur côté, Monté et al. [128] ont réussi à détecter la présence d'un signal à $g=2,03$ dans le spectre RPE obtenu à la température ambiante pour un $CoAPO_{4-5}$ issu de synthèse. Ce signal a été attribué à l'espèce Co(II) occupant le réseau. Après un échange ionique de l'échantillon avec du NH_4Cl (0,1 N) et calcination, ce signal disparaît et n'apparaît que très faiblement lorsque l'analyse RPE est effectuée à 77°K. Ceci pourrait confirmer l'oxydation du Co(II) en Co(III).

Les analyses par température programmée en désorption (TPD) et une analyse thermogravimétrique (ATG) ont montré que les espèces Co(II) sont présentes en faibles concentrations dans la charpente aluminophosphate. L'apparition de sites acides de Brønsted de concentration égale à celle des Co(II), aussi bien dans le $CoAPO_{4-5}$ issu de synthèse que le calciné, laisse à supposer que ces espèces substituent l'aluminium [135].

Après avoir mis en évidence la substitution isomorphe de l'aluminium par le cobalt dans la structure $AlPO_{4-n}$, les chercheurs se sont intéressés aux propriétés redox de ce dernier dans la charpente et son passage de Co(II) à Co(III). La couleur bleue d'un $CoAlPO_{4-n}$ issu de synthèse caractérise l'environnement tétraédrique du cobalt dans la charpente ($Co^{II}O_4$). Ceci se confirme aussi par la présence d'une transition d-d dans un spectre UV-visible. Lorsque le solide est calciné à des températures comprises entre 400 et 500°C sa couleur

passer du bleu vers un vert, vert-jaune ou un beige selon la concentration du cobalt dans ce solide. Pour certains auteurs, ce changement de couleur est lié au changement du degré d'oxydation du cobalt dans le solide vers l'état Co(III) [134,137-139]. Pour d'autres ce changement de couleur après calcination est expliqué par la distorsion du réseau cristallin et donc sa perte de symétrie [140].

Moen et al. [141] ont étudié, par spectroscopie d'absorption X, l'environnement du cobalt dans un solide CoAPSO₄-34 issu de synthèse, calciné et réduit à l'hydrogène. Ils ont montré que le cobalt occupe des sites de la charpente à l'état Co(II) et que la calcination du CoAPSO₄-34 (à 4,4% en masse de Co) mène à l'oxydation de deux tiers de la quantité du Co(II) présente en Co(III). Ce changement de l'état d'oxydation du cobalt présent dans la charpente aluminophosphate après calcination a également été mis en évidence pour la structure CoAPO₄-18 par EXAFS [142].

Une spectroscopie photoacoustique de la structure CoAPO₄-44 [143] montre la présence d'espèces de cobalt dans des sites tétraédriques du réseau mais aussi du cobalt dans un environnement de faible symétrie. Ces zones d'asymétrie sont concentrées dans les parties intérieures des cristaux de CoAPO₄-44 issu de synthèse. Après calcination, elles se répartissent de façon uniforme dans le solide menant à un changement de sa couleur.

Il a été montré aussi par spectroscopie photoacoustique que la quantité du Cobalt qui peut être incorporé dans la charpente pour les phases AFI et AEL est limitée à 0,5% en mole [144]. En respectant ces quantités, des phases CoAPO₄-n de haute pureté peuvent être obtenues. Le risque de perte de symétrie du réseau à hautes températures, nécessite l'optimisation des conditions de calcination.

3.3 Insertion de l'étain dans les charpentes AlPO₄-n :

L'insertion de l'étain dans la charpente aluminophosphate est très rarement évoquée dans la littérature. Jusqu'à aujourd'hui seule la structure SnAPO₄-5 est citée. Cette structure a été synthétisée et étudiée la première fois par Tapp et Cardile en 1990 [109]. Elle a été obtenue en introduisant le Sn(IV) dans le mélange réactionnel avant mûrissement à 90°C pendant 96 heures puis cristallisation à 200°C pendant 24 heures. Le structurant organique utilisé dans cette synthèse est la triéthylamine. La première observation faite pour cette structure est la diminution de la stabilité thermique de la phase par rapport à la structure AlPO₄-5 pure puisque après une calcination à 600°C pendant 12 heures, le solide est totalement transformé en une phase Tridymite. Par ailleurs, les spectres de diffraction X ont

montré un léger changement des paramètres de mailles entre les deux structures SnAPO_{4-5} et AlPO_{4-5} dû à l'éventuel insertion de l'étain dans la charpente aluminophosphate. De plus, l'analyse par microscopie électronique à balayage couplée à une analyse X a montré l'hétérogénéité de la répartition de la quantité d'étain introduite dans la structure. Enfin, l'analyse par spectroscopie Mössbauer a révélé que l'étain substitue le phosphore dans la structure. Ceci a été confirmé par la détection de sites acides de type Brønsted dans le spectre infrarouge du solide SnAPO_{4-5} .

Flavel et al. [145] ont étudié la structure SnAPO_{4-5} par diffraction X et EXAFS. L'affinement structural du solide, par la méthode de Rietveld, a permis de mettre en évidence l'insertion de l'étain dans la charpente aluminophosphate substituant le phosphore ou l'aluminium. Par ailleurs, il semblerait, d'après les résultats présentés dans ce même travail, que l'étain assume une coordination avec cinq oxygènes dont quatre appartenant au réseau et un cinquième extra-réseau ou six oxygènes où le sixième et extra-réseau (*figure 9*) également. D'après ces mêmes auteurs [145], la structure SnAPO_{4-5} pourrait trouver son application comme tamis moléculaire supportant le cuivre pour certaines réactions catalytiques.

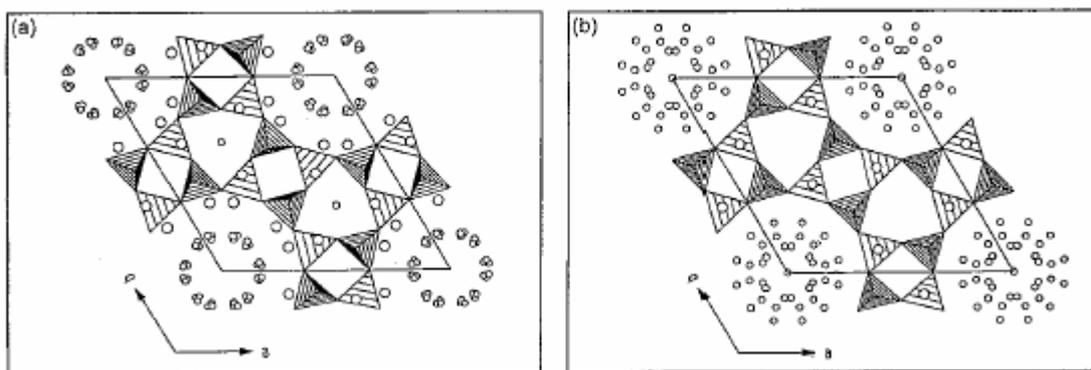


Figure 9 : Projection selon (a,b) de (a) SnAPO_{4-5} issu de synthèse, (b) SnAPO_{4-5} calciné. Les cercles montrent les positions affinées de l'étain (grands cercles) et de l'oxygène (petits cercles)[145]

4. STRUCTURE DES PHASES ETUDIEES :

Le premier objectif de ce travail est d'étudier la substitution isomorphe des éléments : Fer, cobalt et étain dans la charpente aluminophosphate. Les structures AlPO_4 -n choisies pour ce travail sont l' AlPO_4 -5 et l' AlPO_4 -11. Nous présenterons dans ce qui suit les caractéristiques structurales de ces deux phases. La synthèse de ces solides et leurs autres caractéristiques physicochimiques seront présentées dans les chapitres qui suivent.

4.1 La phase AlPO_4 -5 :

La phase AlPO_4 -5 de type structural AFI (Aluminophosphate Five) est le premier type structural aluminophosphate déterminé par Wilson et ses collaborateurs de l'UCC [43] et n'a pas d'équivalent parmi les zéolithes. La maille, de symétrie hexagonale, contient 24 unités tétraédriques de 12 atomes d'aluminium et 12 atomes de phosphore alternés. La charpente est constituée par des anneaux à 4 ou 6 membres liés entre eux formant des canaux cylindriques de 7,3 Å de diamètre. Ces canaux sont limités par des cycles de 12 tétraèdres et orientés parallèlement à l'axe c . Cet assemblage est représenté sur la *figure 10*.

La composition synthétique de l' AlPO_4 -5 est $[\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]$.

Les caractéristiques cristallographiques idéales [7] de la maille ainsi que celles déterminées par affinement structural de la structure AlPO_4 -5 en présence du tetrapropylammonium (TPAOH) comme structurant [146] sont regroupées dans le *tableau 8*.

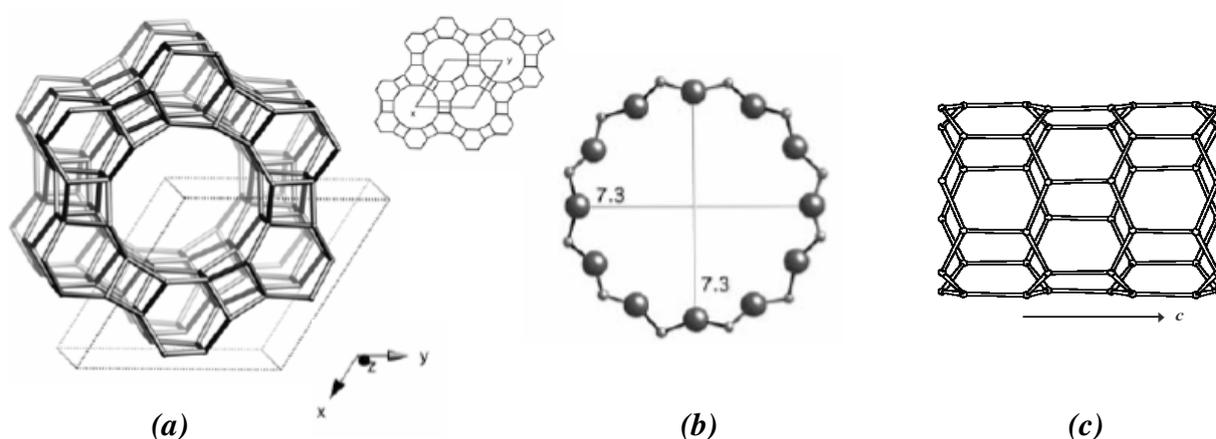


Figure 10 : Structure de l' AlPO_4 -5 (a) charpente vue selon [001], (b) anneau à 12 membres vue selon [001] (c) canal au long de l'axe C

Tableau 8 : Caractéristiques cristallographiques de la structure AFI

<i>AlPO₄-5 (structure idéale)</i>	$Al_{12}P_{12}O_{48}$ -AFI
Paramètres de maille :	$a = b = 13,827 \text{ \AA} ; c = 8,580 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Groupe d'espace :	P6/mcc
Volume de la maille :	$V = 1420,64 \text{ \AA}^3$
Densité de la charpente :	$D_f = 16,9 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
Construction topologique (SBU) :	Unités à 4 ; 6 et 12 segments.
Dimensionnalité des canaux	unidimensionnels
<i>AlPO₄-5 (TPAOH)</i>	$[(C_{12}H_{28}N)(H_2O)_x(OH)] [Al_{12}P_{12}O_{48}]$ -AFI
Groupe d'espace	P6cc
Paramètres de maille	$a = b = 13,726 \text{ \AA} ; c = 8,484 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Volume de la maille	$V = 1384,26 \text{ \AA}^3$
Densité de la charpente	$D_f = 17,3 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
Construction topologique (SBU) :	Unités à 4 ou 6 segments.
Dimensionnalité des canaux	unidimensionnels

4.2 La phase AlPO₄-11 (AEL) :

L'AlPO₄-11 de type structural AEL (Aluminophosphate ELeven) n'a pas d'équivalent parmi les zéolithes. Il figure dans la première série d'AlPO₄-n brevetée par les chercheurs de l'UCC [43]. La topologie de la charpente correspondante a été établie par Richardson et al [147], après affinement d'un spectre de diffraction neutronique sur poudre de l'AlPO-11 calciné. Le type structural AEL dérive du type structural AFI par élimination de cycles à 4 tétraèdres TO₂, ce qui conduit à une maille de symétrie orthorhombique. Les canaux droits unidimensionnels sont orientés selon l'axe *a* et sont formés par des cycles elliptiques à 10 tétraèdres TO₂. Le groupe spatial de l'AlPO₄-11 est Icmn et ses paramètres de maille sont regroupés dans le *tableau 9*. Sa composition synthétique est $[Al_{20}P_{20}O_{80}]$

Après calcination et réhydratation sous air libre du solide, la structure orthorhombique est conservée mais le groupe d'espace devient Pbn2₁. la maille subit une expansion selon l'axe *a* et une compression selon les axe *b* et *c*. son volume varie de 4%, le nombre de tétraèdres reste inchangé mais la forme des canaux devient encore plus elliptique.

Les études menées par Tapp et al. [148] et Khouzami et al. [149] ont montré que la transition $\text{Ima}2 \rightarrow \text{Pbn}2_1$ se produit au cours de la réhydratation et qu'elle n'est pas induite par l'élimination du structurant organique lors de la calcination. Tapp et al. [148] ont montré que la déshydratation de l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ calciné et réhydraté conduit à la transition inverse $\text{Pbn}2_1 \rightarrow \text{Icm}2$.

Tableau 9 : caractéristiques cristallographiques de la structure AEL

<i>AlPO₄-11 issu de synthèse [148]</i>	DPA [$\text{Al}_{20}\text{P}_{20}\text{O}_{80}$]-AEL
Paramètres de maille :	$a = 13,36 \text{ \AA} ; b = 18,68 \text{ \AA} ; c = 8,46 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Groupe d'espace :	Ibm2 ou Icmm
Volume de la maille :	$V = 2111 \text{ \AA}^3$
Densité de la charpente :	$D_f = 18,9\text{T}/1000 \text{ \AA}^3$
Construction topologique (SBU) :	Unités à 4 et 6 segments.
Dimensionnalité des canaux	Unidimensionnels
<i>AlPO₄-11 calciné [147,148]</i>	$\text{Al}_{20}\text{P}_{20}\text{O}_{80}$ -AEL
Groupe d'espace	Ibm2 ou Icmm
Paramètres de maille	$a = 13,54 \text{ \AA} ; b = 18,51 \text{ \AA} ; c = 8,37 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume de la maille	$V = 2098 \text{ \AA}^3$
Densité de la charpente	$D_f = 19,1 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
Construction topologique (SBU) :	Unités à 4 ou 6 segments.
Dimensionnalité des canaux	Unidimensionnels
<i>AlPO₄-11 calciné réhydraté [148]</i>	$(\text{H}_2\text{O})_x[\text{Al}_{20}\text{P}_{20}\text{O}_{80}]$ -AEL
Groupe d'espace	$\text{Pbn}2_1$ ou Pbnm
Paramètres de maille	$a = 13,85 \text{ \AA} ; b = 18,02 \text{ \AA} ; c = 8,12 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume de la maille	$V = 2026 \text{ \AA}^3$
Densité de la charpente	$D_f = 19,74 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
Construction topologique (SBU) :	Unités à 4 ou 6 segments.
Dimensionnalité des canaux	unidimensionnels

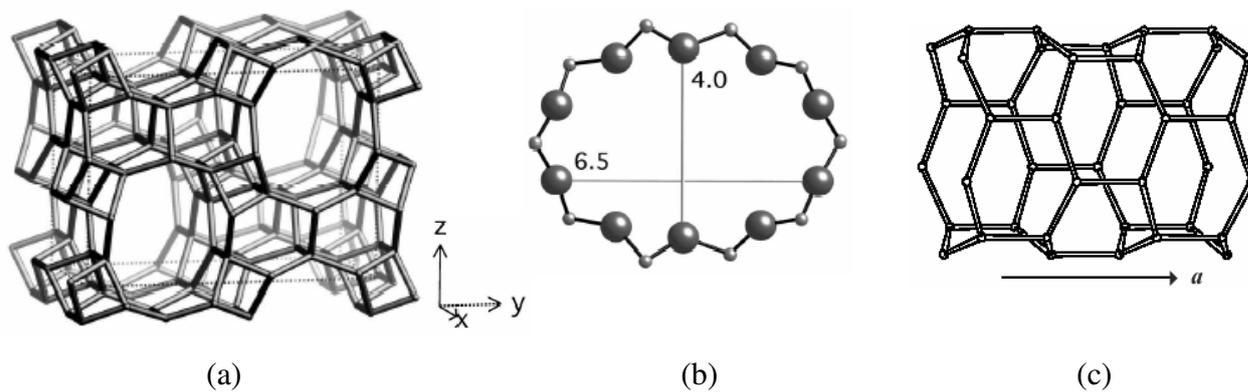


Figure 11 : Structure de l' AlPO_4 -11 (a) charpente vue selon $[100]$, (b) anneau à 10 membres vue selon $[001]$ (c) canal au long de l'axe a

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt ; *Micropor. Mesopor. Mat.* 58 (2003) 3
- [2] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pericone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K.K. Unger, *Pure. Appl. Chem.* 66 (1994) 1739.
- [3] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature.* 359 (1992) 710.
- [4] B. F. Janicke, Chmelka, *Science.* 261 (1993) 1299
- [5] Q. S. Hue, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petro, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature.* 368 (1994) 317.
- [6] S. Inagaki, A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 69 (1996) 1449.
- [7] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types Fifth Revised Edition*, Elsevier Science, B.V. (2001).
- [8] A. F. Cronsted, *Akad. Handl.* Stockholm 18 (1756) 120.
- [9] W. Breck, *Potential uses of natural and synthetic zeolites in industry*. Union Carbide molecular sieves, tarrytown 1979.
- [10] J. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli, *Physique des phénomènes de surfaces*, Masson, 1971.
- [11] W. M. Meier, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry Ed. (1968).
- [12] J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 3588.
- [13] E. El Asswad, *Thèse de Doctorat*, Facultés Universitaires de Namur, 1990.
- [14] H. de Sainte Claire Deville, *C. R. Acad. Sci.* 54 (1862) 324.
- [15] R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* (1951). 1267
- [16] R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* (1948) 2158
- [17] T. B. Reed, D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5972.
- [18] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, *Application: US3308069*, 1967.
- [19] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, Silicalite, *Nature.* 271 (1978) 512.
- [20] D. M. Bibby, M. P. Dale, *Nature.* 317(1985) 157.
- [21] E. M. Flanigen, R. L. Patton, *Application: US4073865*, 1978.
- [22] J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Studies in Surface Science and Catalysis.* 28 (1986) 121.
- [23] L. Pauling, *The natural of the chemical bond*, Cornell University Press, New York 3rd edition, 1960.

- [24] R. Szostak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*; Van Nostrand Reinhold: Toronto, 1989
- [25] J. O. Nriagu, P. B. Moore, *Phosphate Minerals*. Springer-Verlag: New York, 1984.
- [26] *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th Ed., CRC Press. Inc., F187 (1990).
- [27] F. D'Yvoire, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961, 1762.
- [28] R.M Barrer, D.J Marshall, *J. Chem. Soc.* 1965, 6616.
- [29] G. Kuehl, *Proceeding of the London conference on molecular sieves*. April 1967 p 85
- [30] G. Kuehl, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2488
- [31] G. Kuehl, *US patent 3,386,801*. 1968
- [32] G. Kuehl. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 1943.
- [33] Haserman et al., *Soil. Sci. Soc Proceed.* 1950, p76
- [34] Haserman et al., *Soil. Sci.* 70 (1950) 257
- [35] Cole, Jackson, *J. Phys. Chem.* 54 (1950) 128.
- [36] Golub , Boldog, *Russ. J. Inorg. Chem.* 21 (1976) 45
- [37] R. Kniep, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 25 (1986)525.
- [38] D. Brodalla, R. Kniep, D. Mootz, *Naturforsch.* 36B (1981) 907.
- [39] R. Kniep, *Acta. Crista.* B29 (1970) 2292.
- [40] R. Kniep, *Acta. Crista.* B33 (1977) 263.
- [41] G.H. Morris et al., *Chem. Soc. Rev.* 6 (1977) 173.
- [42] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am.Chem. Soc.* 104 (1982) 1146.
- [43] S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, *U. S. Patent 4,310,440*. 1982.
- [44] J. J. Piuth, J. V. Smith, *Nature.* 318(1985), 165.
- [45] J. J. Pluth, J. V. Smith, J. M. Bennett, *Acta Cryst.* C42 (1986) 283.
- [46] J. M. Bennett, R. M. Kirchner, *Zeolites.* 12 (1992) 338.
- [47] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature.* 331(1988) 698.
- [48] M. E. Davis, C. Sddamaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Zeoliles.* 8 (1988) 362.
- [49] M. E. Davis, C. Montes, J. M. Garces, *ACS. Symp. Ser.* 398 (1989) 291.
- [50] S. Qiu, W. Pang, H. Kessler, J.L. Guth, *Zeolites.* 9 (1989) 440.
- [51] H. Qisheng, X. Ruren, *Chem. Commun.* (1990). 783.
- [52] E.M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S.T. Wilson. *Pure. Appl. Chem.* 58 (1986) 1351
- [53] W. Löwenstein, *Am. Miner.* 39 (1954) 92.
- [54] S. Oliver, A. Kuperman, G.A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 46.

- [55] J.M. Bennett, W.J. Dytrych, J.J. Pluth, J.W. Richardson, J.V. Smith, *Zeolites*. 6 (1986) 349.
- [56] A. Tuel, V. Gramlich, C. Baerlocher, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56 (2002) 119.
- [57] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 609.
- [58] E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton, S.T. Wilson, *Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, New developments in Zeolite Science and Technology*, Y. Murakami, A. Lijima, J.W. Ward Eds, Elsevier, Amsterdam, 28 (1986) 103.
- [58]C. A. Messina, B. M. Lok, and E. M. Flanigen, *U. S. Patent 4,544,143*. 1985.
- [60] S. T. Wilson and E. M. Flanigen, *Eur. Pat. Appl.* 132 (1985) 708.
- [61] M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.* 99 (1999) 635
- [62] A. Azzouz, *Physicochimie des tamis moléculaire*, Ed. OPU 1994.
- [63] R. H Cartee. *Chem. Rev.* 95 (1995) 987
- [64] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, Chichester, 1988, p. 149.
- [65] L. Predescu, F. H. Tezel, S. Chopra, *Adsorption*. 3 (1996) 7.
- [66] D. B. Akolekar, S. K. Bhargava, K. Fogger , *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 155
- [67] B. L. Newalkar, R. V. Jasra, V. Kamath, S. G. T. Bhat, *Adsorption* 5 (1999) 345.
- [68] D. Barthomeuf, A. Mallmann, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 1435.
- [69] A. S. T. Chiang, C. K. Lee, Z. H. Chang, *Zeolites*, 11 (1991) 380.
- [70] C. L. Cavalcante, D. C. S. Azevêdo, I G. Souza , A. C. M. Silva, O. L. S. Alsina, V E. Lima, A. S. Araujo, *Adsorption*. 6 (2000) 53.
- [71] S. Hayashi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 66 (2003) 253.
- [72] S. H. Jhung, H. K. Kim, J. W. Yoon, J. S. Chang, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 9371.
- [73] R. Malherbe, R.L. Gordeo, J. A. G. Morales, J. O. Martinez, M. C. gracial, *Zeolites* 13 (1993) 481.
- [74] P. Concepcirn, A. Corma, J. M. Lopez Nieto, J. Prrez-Pariente, *Appl. Catal. A: General*. 143 (1996) 17.
- [75] E. Dumitriu, C. Guimon, V. Hulea, D. Lutic, I. Fechete, *Appl. Catal. A: General*. 237 (2002) 211.
- [76] G. Lischke , B. Parlitz , U. Lohse , E. Schreier , R. Fricke, *Appl. Catal. A: General*. 166 (1998) 351.

- [77] R. Wendelbo, D. Akporiaye, A. Andersen, I. M. Dahl, H. B. Mostad, *Appl. Catal. A: General*. 142 (1996)197.
- [78] I. L. Franklin, A. M. Beale, G. Sankar, *Catalysis Today*. 81 (2003) 623.
- [79] S M Yang, J. Y Lin, D. H Guo, S. G Liaw, *Appl. Catal. A : General*. 181 (1999) 113.
- [80] P. S. E. Dai, R. H. Petty, C. W. Ingram, R. Szostak, *Appl Catal. A: General*. 143 (1996) 101.
- [81] P. Tian, Z. Liu., Z. Wu, L. Xu, Y. He, *Catalysis Today*. 93–95 (2004) 735
- [82] M. L. Cubeiro, M. L. Lopez, A. Colmenares, L. Teixeira, M. R. Goldwasser, M. J. P. Zurita, F. Machado, F. G. Jiménez. *Appl. Catal. A General*. 167 (1998) 183.
- [83] J. P. Lourencflo, M. F. Ribeiro, C. Borges, J. Rocha, B. Onida, E. Garrone, Z. Gabelica, *Micropor. Mesopor. Mater*. 38 (2000) 267.
- [84] B. M. Lok, *Eur Pat. 0158 350* (1985).
- [85] C. S. Blackwell, R. L. Patton, *J. Phys. Chem*. 88 (1984).6135.
- [86] D. Muller, E. Jahn, B. Fahlke, G. Ladwig, U. Hanbenreisser, *Zeolites*. 5 (1988) 53.
- [87] M. W. Anderson, B. Sulikowski, P. J. Barrie, J. Klinowski, *J. Phys. Chem*. 94 (1990) 2730.
- [88] I. Kustanovich, D. Goldfarb, *J. Phys. Chem*. 95 (1991) 8818.
- [89] J. V. Smith, *Chem. Rev*. 88 (1988) 149.
- [90] U. Loshe, M. Noack, E. Jahn, *Ads. Sci. Tech*. 3 (1986) 19.
- [91] R.H. Meinhold, N.J. Tapp, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 219 (1990).
- [92] M. P. J. Peeters, J. W. de Haan, L. J. M van de Ven, J. H. C. van Hooff, *J. Phys. Chem*. 97 (1993) 5363.
- [93] M. Goepper, F. Guth, L. Delmotte, J. L. Guth, H. Kessler, *Proceedings of the 8th International Zeolite Conference, Zeolites : Facts, Figures, Future*, P.A. Jacobs, R. A. van Santen, Ed., Elsevier, Amsterdam, 857 (1989).
- [94] M. Briends, A. Shikholeslami, M. J. Peltre, D. Delafosse, D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. 1361 (1989).
- [95] B. Parlitz, U. Lohse, E. Schreier, *Micropor. Mater*. 2 (1994) 223.
- [96] M. Briends, R. Vomxchild, M. J. Peltre, P. P. Man, D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem*. 99 (1995).8270.
- [97] C. E. Crowder, J. M. Graces, M. E. Davis, *Adv. X-ray Anal*. 32 (1988) 507.
- [98] L. B. McCusker, C. Baerlocher, E. Jahn, M. Burlow, *Zeolites* 11 (1991) 308.
- [99] Y. Wu, B. F. Chmelka, A. Pines, M. E. Davis, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Nature*. 346 (1990) 550.

- [100] M. E. Davis, C. Montes, P. E. Hathaway, J. P. Arhanet, D. L. Hasha, J. M. Garces, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3919.
- [101] M. B. Kenny, K. S. W. Sing, C. R. Theocharis, *J. Chem. Soc., Chem. Com.* 974 (1991).
- [102] L. Smith, A. K. Cheetham, R. E. Morris, L. Marchese, J. M. Thomas, P. A. Wright, *J. Chem. Science.* 271 (1996) 799.
- [103] J. Sommer, D. Habermacher, R. Jost, A. Sassi, A.G. Stepanov, M.V. Luzgin, D. Freude, H. Ernst, J. Martens, *J. Catal.* 181 (1999) 265.
- [104] A. Buchholz, W. Wang, M. Xu, A. Arnold, M. Hunger, *Micropor. Mesopor. Mater.* 56 (2002) 267.
- [105] L. Lisi, L. Marchese, H. O. Pastore, A. Frache, G. Ruoppolo, G. Russo, *Topics Catal.* 22 (2003) 95.
- [106] E. M. Flanigen, B. M. Lok, L. Patton, S. T. Wilson. *US Patent 4,759,919*, 1988
- [107] E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Innovation in Zeolite Materials Science; Studies in Surface Science and Catalysis*, Grobet, P. J. Mortier, W. J. Vansant, E. F. Schulz-Ekloff, G. Ed. Elsevier, Amsterdam. 37 (1988) 13.
- [108] A. O. S. Silva, M. J. B. Souza, A. S. Araujo, *React. Kinet. Catal. Lett.* 74 (2001) 3.
- [109] N. J. Tapp, C. M. Cardile, *Zeolites.* 10 (1990) 680.
- [110] D. B. Akolekar, *Appl. Catal. A: General.* 171 (1998) 261.
- [111] R. Szostak, *Handbook of Molecular Seves.* Van Nostrand Reinhold: New York, 1992.
- [112] A. Ristic, N. N. Tusar, G. Vlaic, I. Arcon, F. T. Starzyk, N. Malicki, V. Kaucic, *Micropor. Mesopor. Mater.* 76 (2004) 61
- [113] A. Ristic, N. N. Tusar, I. Arcon, N. Z. Logar, F. T. Starzyk, J. Czyzniewska, V. Kaucic, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3643.
- [114] G. Catana, J. Pelgrims, R. A. Schoonheydt, *Zeolites.* 15 (1995) 475.
- [115] J. W. Park, H. Chon, *J. Catal.* 133 (1992) 159.
- [116] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, S. Wohlrab, D. Wohrle, *Chem. Ing. Technol.* 67 (1995) 350.
- [117] D. Goldfarb, M. Bernardo, K. G. Strohmaier, D. E.W. Vaughan, H. Thomann, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6344.
- [118] S. Prasad, R. F. Shinde, I. Balakrishnan, *Microporous Mater.* 2 (1994) 159.
- [119] J. Das, V. V. Satyanaryana, D. K. Chakrabarty, S. N. Piramanayagam, S. N. Shringi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 3255.
- [120] E. M. Cardile, N. J. Tapp, N. B. Milestone, *Zeolites.* 10 (1990) 90.

- [121] H. X. Li, J. A. Martens, P. A. Jacobs, S. Schubert, F. Schmidt, H. M. Zeithen, A. X Trautwein, *Innovation in Zeolite Material Science; Studies in Surface Science and Catalysis*, P. J. Grobet, W. J. Mortier, E. F. Vansant, G. Schulz-Ekloff, Ed. Elsevier : Amsterdam, 37 (1988) 75.
- [122] J. Ma, B. Fan, R. Li, J. Cao, *Catal. Lett.* 23 (1994) 189.
- [123] E. V. Spinace, D. Cardoso, U. Schuchardt, *Zeolites.* 19 (1997) 6.
- [124] S. T. Wilson, E. M. Flanigen, *U. S. Patent 4,567,029* (1986).
- [125] S. Ernst, L. Puppe, J. Weitkamp, *Zeolites, Facts, Figures, Future, Studies in Surface Science and Catalysis.* P. A. Jacobs, R. A. Van Santen, Ed. Elsevier Science Publishers : Amsterdam. 49 (1989) 447.
- [126] J. Meusinger, H. Vinek, J. Lercher, *J. Mol. Catal.* 87 (1994) 263.
- [127] L. Marchese, J. Chen, J. M. Thomas, S. Coluccia, A. Zecchina, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13350.
- [128] C. Montes, M. E. Davis, B. Murray, M. Narayana, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6425.
- [129] A. M. Prakash, M. Hartmann, L. Kevan, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 6819.
- [130] G. Zhang, T. V Harris, *Physica B.* 208-209 (1995), 697.
- [131] J. M. Bennett, B. K. Marcus, *Innovation in Zeolite Materials Science, Studies in Surface Science and Catalysis.* P. J. Grobet, W. J. Mortier, E. F. Vansant, G. Schulz-Ekloff, Eds. Elsevier:Amsterdam, 37 (1988) 269.
- [132] D. P. Akolekar, *Catal. Lett.* 28 (1994) 249.
- [133] S. Ashtekar, S. V. V. Chilukuri, A. M. Prakash, C. S Harendranath, D. K. Chakrobarty, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 6937.
- [134] L. E. Iton, I. Choi, J. A. Desjardin, V. A. Maroni, *Zeolites.* 9 (1989) 535.
- [135] R. Xu, P. J. Maddox, J. W. Couves, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 425.
- [136] A. M. Prakash, S. V. V. Chilukuri, S. Ashtekar, D. K. Chakrabarty, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 1257.
- [137] R. A. Schoonheydt, R. de Vos, J. Pelgrims, H. Leeman, *Zeolites: Facts, Figures, Future, Studies in Surface Science and Catalysis*, P. A. Jacobs, R. A. Van Santen, Ed. Elsevier : Amsterdam, 49 (1989) 559.
- [138] V. P. Shiralkar, C. H. Saldarriaga, J. O. Perez, A. Clearfield, *Zeolites.* 9(1989) 474.
- [139] P. A. Barrett, G. Sankar, C. R. A. Catlow, J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8977.
- [140] H. Berndt, A. Martin, Y. Zhang, *Micropor. Mater.* 6 (1996) 1.

- [141] A. Moen, D. G. Nicholson, M. Rønning, G. M. Lambie, J. F. Lee, H. Emerich, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 4071.
- [142] J. M. Thomas, G. N. Greaves, G. Sankar, P. A. Wright, J. Chen, A. J. Dent, L. Marchese, *Angew. Chem.* 106 (1994) 1922.
- [143] H. S. Han, H. Chon, *Micropor. Mater.* 3 (1994) 331.
- [144] Y. J. Lee, H. Chon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92(1996) 3453.
- [145] W R. Flavell, D G. Nicholson, M H. Nilsen, K Stahl, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 620
- [146] J.M. Bennett, J.P. Cohen, E.M. Flanigen, J.J. Pluth, J.V. Smith, *ACS. Symp. Ser.* 218 (1983) 109.
- [147] J. W. Jr. Richardson, J. J. Pluth, J. V. Smith, *Acta Crystallogr.* B44 (1988) 367.
- [148] N. J. Tapp, N. B. Mitelsohn, M. E. Bowden, R. H. Meinhold, *Zeolites.* 10 (1990) 105.
- [149] R. Khouzami, G. Coudurier, F. Lefebvre, J. C. Vedrine, B. F. Mentzen, *Zeolite.* 10 (1990) 183.