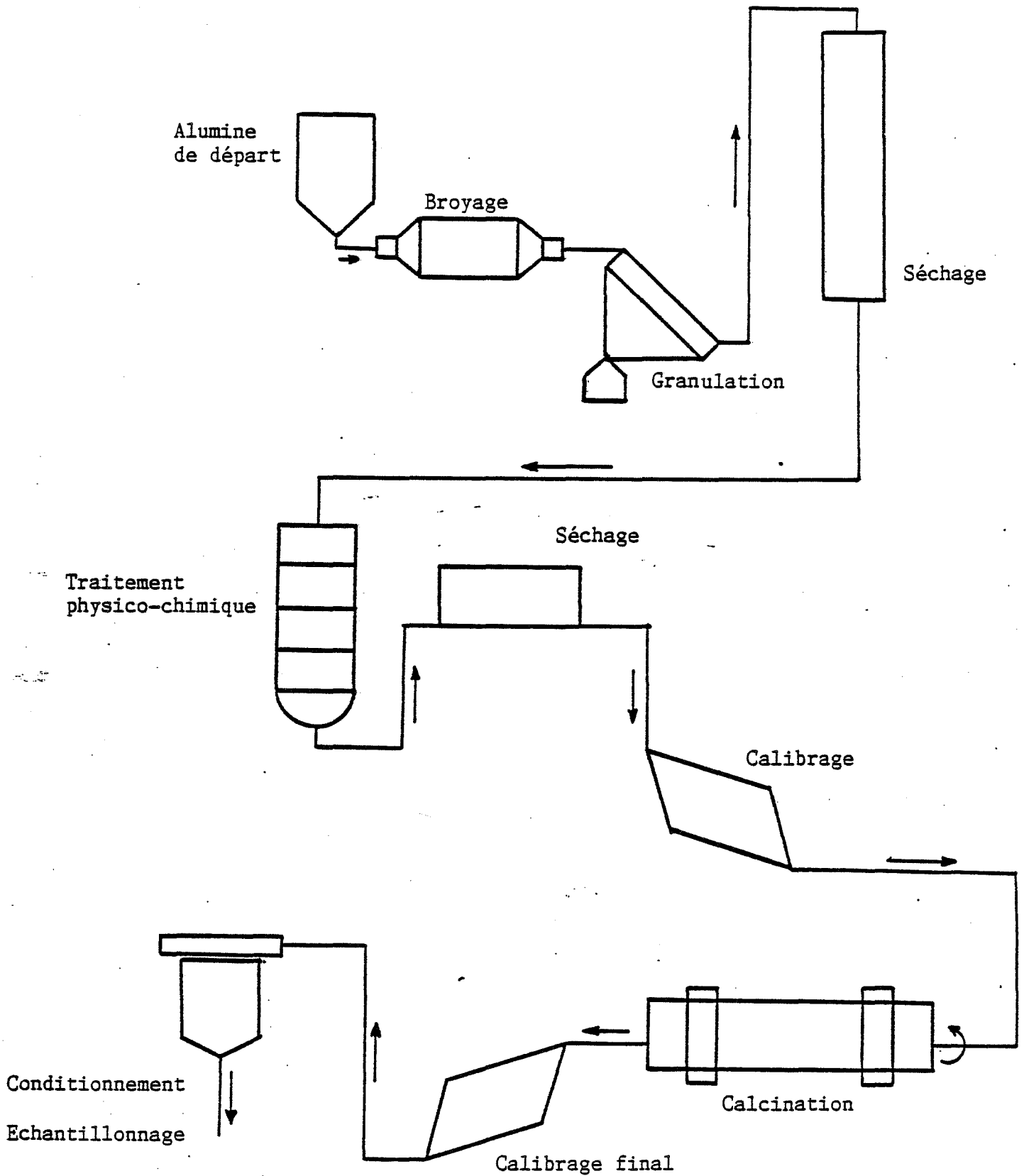


OBTENTION ET CARACTERISATION
DES PRODUITS ETUDIES

Figure 2 : Schéma de circulation du procédé industriel de préparation des billes d'alumine , support de catalyseur



OBTENTION ET CARACTERISATION DES PRODUITS ETUDIES

Notre étude a été effectuée sur des échantillons d'alumine équivalents au support de catalyseur qui se présente sous forme de billes macroporeuses et qui est commercialisé par la Société RHONE-POULENC. L'Annexe II résume les principales caractéristiques et la composition chimique de ce produit.

Cette alumine est en fait un mélange de plusieurs phases : alumines de transition (delta : δ et théta : θ) et d'une partie amorphe. Elle provient de la calcination à 900°C d'un oxyhydroxyde constitué de deux phases :

- de la boehmite,
- d'un hydrate d'oxyde d'aluminium mal cristallisé qui apparaît amorphe en diffraction des rayons X.

Les conditions d'obtention de cet hydrate permettent de moduler dans une large mesure la proportion de boehmite dans le mélange et ainsi d'influer sur les caractéristiques du produit qui en est issu par calcination.

Le schéma de fabrication des billes, support de catalyseur, est représenté sur la figure 2 (45), et les étapes principales en sont les suivantes (46) :

- une alumine amorphe "p", de grande surface spécifique ($350 \text{ m}^2/\text{g}$) est obtenue par calcination d'une hydrargilite préparée par le procédé "Bayer",
- cette alumine est agglomérée par la technique du granulateur tournant pour former les billes dont le diamètre moyen est de 3 mm environ,
- après séchage, ces granules subissent un traitement hydrothermal sous pression, qui en fonction des conditions opératoires permet de moduler la taille des cristallites et le taux de boehmite de l'alumine obtenue.

Préparation des échantillons d'alumine étudiés

Tous nos échantillons sont préparés à partir d'un lot unique de billes d'alumine jusqu'au séchage et prélevé avant le traitement hydrothermal (physico-chimique).

Ces billes sont ensuite traitées à l'autoclave sous une pression de 18 atm à la température de 204°C, et par modification de la durée du traitement seulement, on obtient quatre lots d'alumine qui diffèrent entre eux par leur teneur en boehmite et ci-après référencés Ech 1, Ech 2, Ech 3 et Ech 4.

Séchés 24 heures à 110°C, ces échantillons sont caractérisés par leur spectre de diffraction des rayons X (figure 3) et l'examen des clichés fait ressortir des différences très nettes de morphologie. Les pics sont d'autant mieux définis que l'état de cristallisation est meilleur. Le taux de boehmite et la taille des cristallites sont déterminés à partir du pic (012) ($d = 3,16 \text{ \AA}$), respectivement par la mesure de sa surface et de sa largeur à mi-hauteur avec application de la formule de SCHERRER, par rapport à une boehmite de référence. Le tableau II résume les résultats obtenus pour chaque échantillon ainsi que les valeurs de leur surface spécifique.

Pour éviter l'introduction de paramètres dus au vieillissement qui peuvent influencer sur le comportement ultérieur de ces "boehmites", la calcination à 900°C pendant 1 heure n'est effectuée qu'au fur et à mesure de l'utilisation de ces échantillons.

Les spectres de diffraction X de ces produits calcinés sont comparables et correspondent à ceux d'une alumine de transition, avec prédominance de la phase δ (pics $d = 1,98 \text{ \AA}$, $d = 1,95 \text{ \AA}$, $d = 1,39 \text{ \AA}$). Il n'est pas exclu qu'une certaine quantité de phase θ soit présente. Les pics qui caractérisent cette forme sont inclus dans les massifs dus à l'alumine δ (pics $d = 2,02 \text{ \AA}$, $d = 1,91 \text{ \AA}$ et $d = 1,40 \text{ \AA}$) (figure 4).

Le tableau III rassemble la surface spécifique, le volume poreux (déterminé par la méthode d'imprégnation à sec) avec de l'eau pure (voir la description du procédé dans le chapitre Techniques Expérimentales), la perte au feu à 1000°C. A chaque échantillon de boehmite correspond un échantillon d'alumine calciné à 900°C pendant 1 heure et référencé A1, A2, A3 et A4.

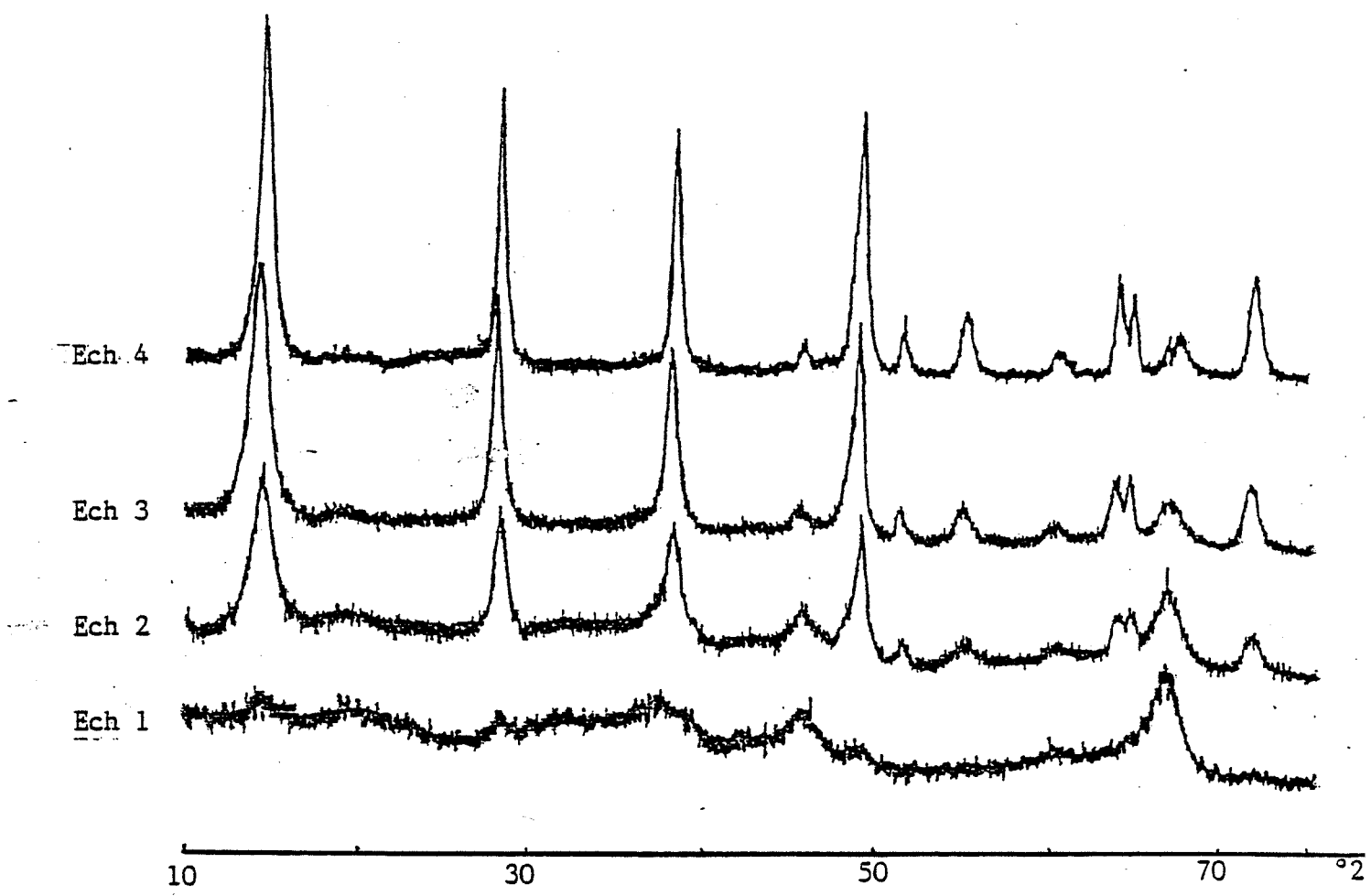


Figure 3 : Spectres de diffraction des rayons X des différents échantillons de boehmite (Ech 1, Ech 2, Ech 3, Ech 4).



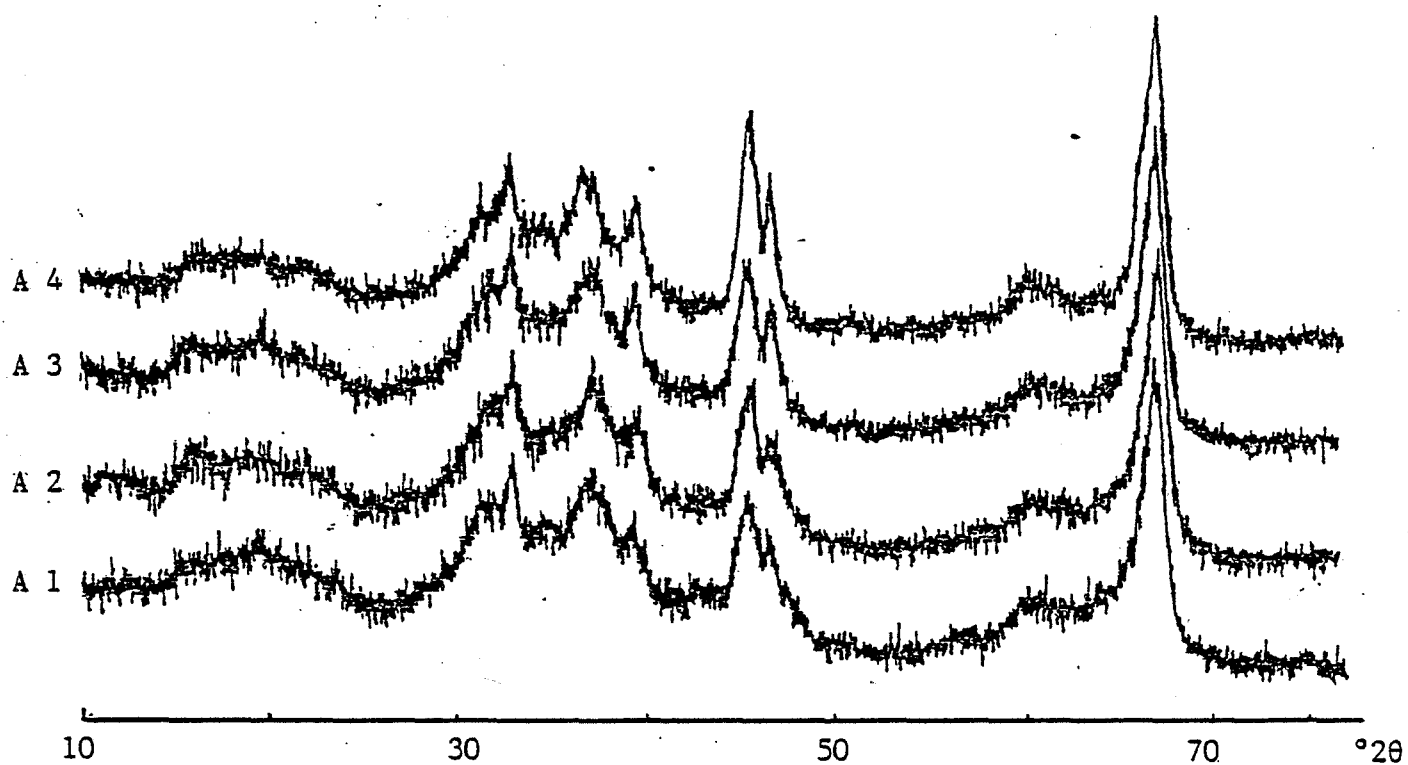
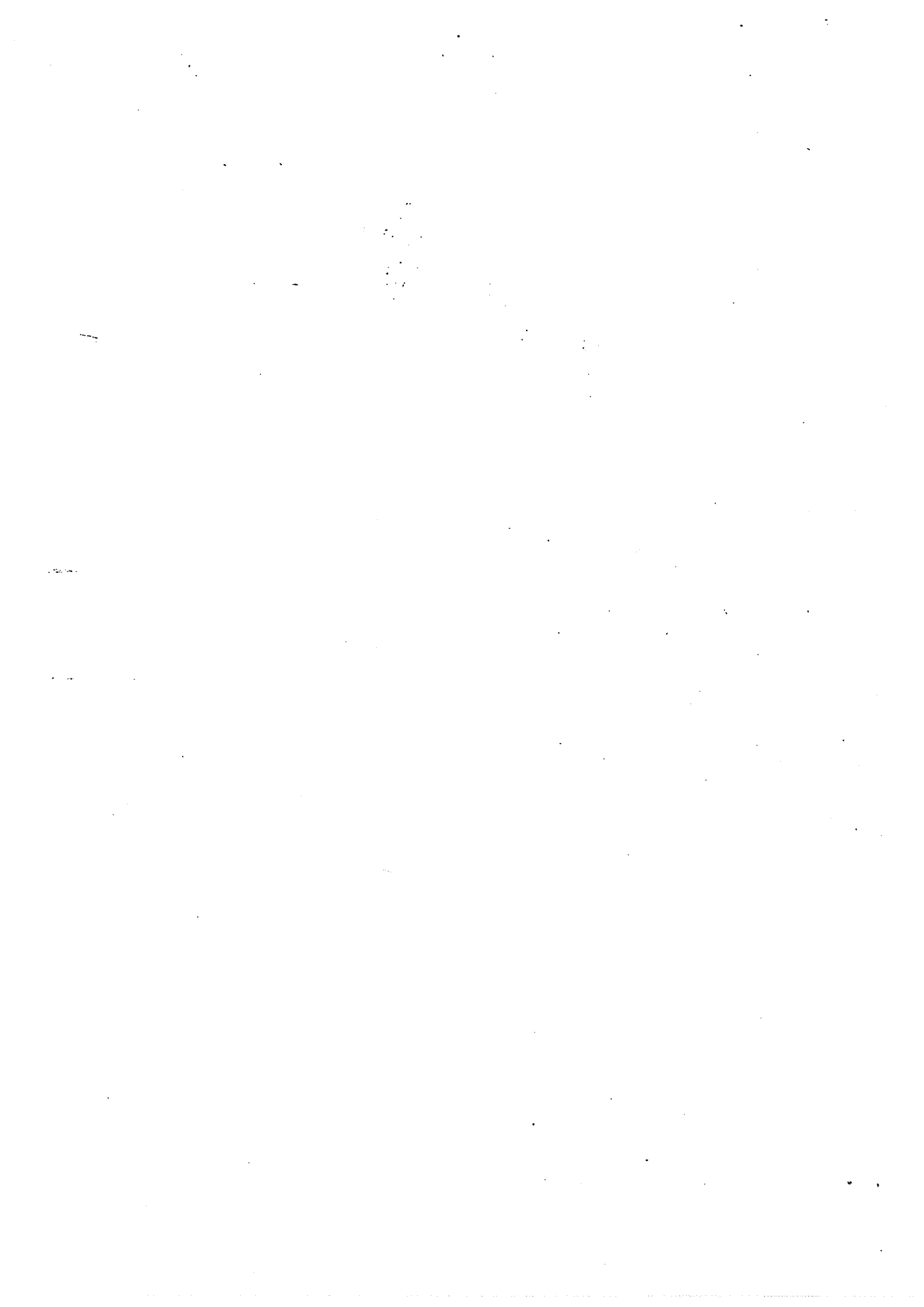


Figure 4 : Spectres de diffraction des rayons X des alumines

A 1, A 2, A 3, A 4 obtenues par calcination des échantillons de boehmite Ech 1, Ech 2, Ech 3 et Ech 4 à 900°C pendant 1 heure.



Référence de l'alumine	Taux de boehmite %	Diamètre des cristallites Å	Surface spécifique m ² /g
Ech 1	<8	~50	241
Ech 2	35	120	205
Ech 3	62	130	158
Ech 4	89	180	90

Tableau II : Caractéristiques des échantillons préparés

Référence de l'alumine calcinée	Surface spécifique m ² /g	Volume poreux cm ³ /100g	Perte au feu à 1000°C %	Boehmite de départ
A 1	130	77	2	Ech 1
A 2	124	86	2,5	Ech 2
A 3	118	92	1	Ech 3
A 4	80	104	1,2	Ech 4

Tableau III : Caractéristiques des alumines après calcination à 900°C

L'Annexe III donne les propriétés texturales et mécaniques de ces produits et l'Annexe IV résume l'analyse chimique. L'impureté la plus importante présente dans les échantillons d'alumine est l'ion calcium à la concentration de 0,038 %.

D'autre part, la répartition du diamètre des pores mesurée au porosimètre à mercure s'étend de 100 à 500 Å pour l'ensemble des échantillons étudiés et

montre pour chacun d'eux une distribution étroite de la porosité (de l'ordre de 100 à 150 Å) qui représente les trois quarts du volume poreux total (Annexe V).

Les spectres infrarouges de ces alumines ne présentent pas de particularité notable (figure 5). Le massif compris entre 980 et 500 cm^{-1} correspond bien à celui de l'alumine, de même que les deux pics situés entre 370 et 325 cm^{-1} dont la définition devient meilleure pour le composé le plus cristallisé. Il convient aussi de noter la présence des pics situés entre 1200 et 1100 cm^{-1} qui caractérisent certaines vibrations OH et traduisent donc l'existence de groupements hydroxyles dans ces alumines de transition.

L'observation au microscope électronique à balayage des échantillons A 1, A 2, A 3 et A 4 montre les différences de morphologie qui existent entre ces alumines (photo MEB 1 à 4). Le composé A 1 présente de nombreux petits grains alors que le produit A 4 a des agglomérats plus gros et plus soudés. Un fort grossissement des grains permet de voir pour tous les échantillons de fines aiguilles qui recouvrent toute leur surface.

En outre ces photographies permettent de voir également les dimensions importantes des vides intergranulaires.

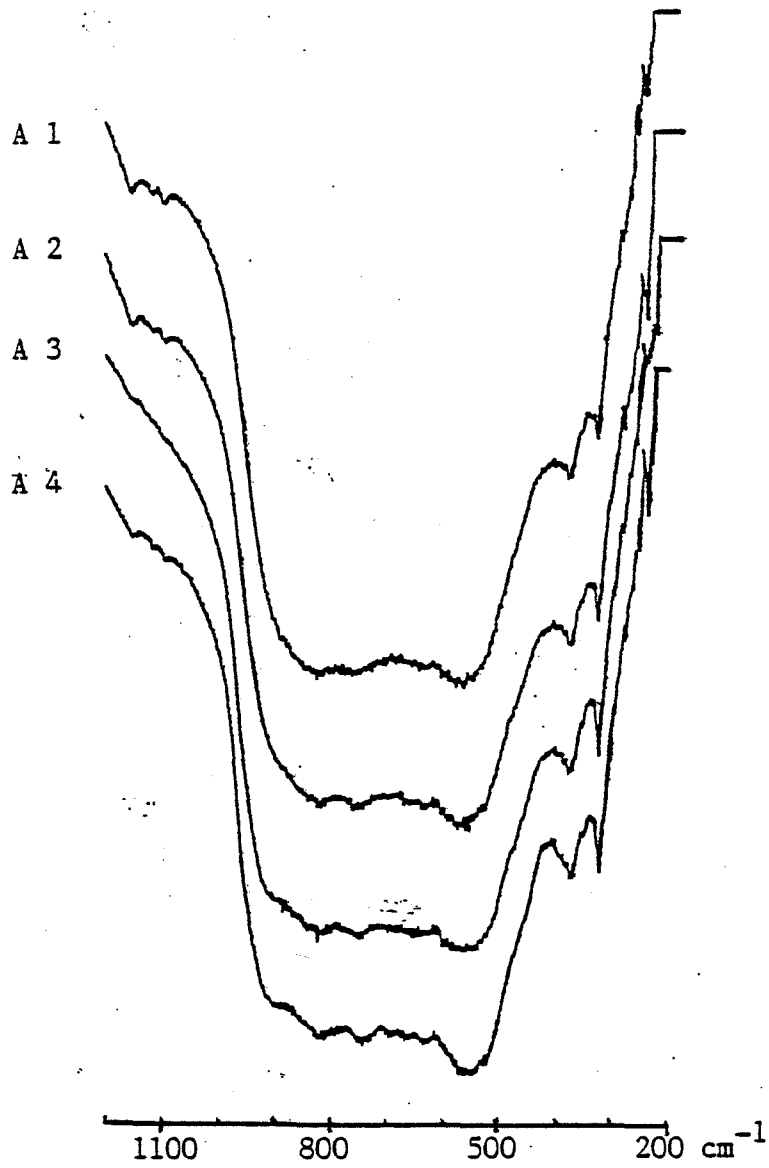


Figure 5 : Comparaison des spectres infrarouges des alumines A 1, A 2, A 3 et A 4

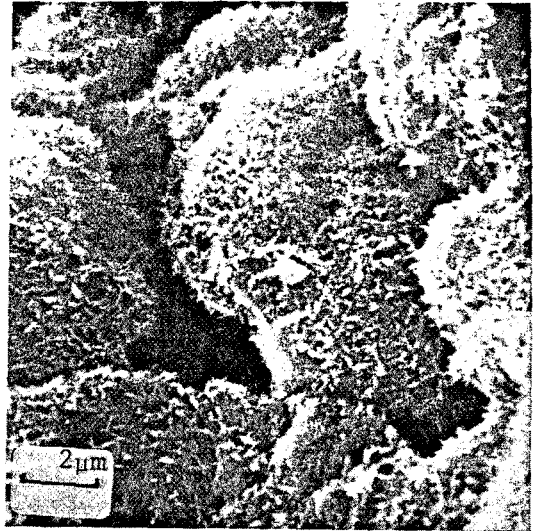
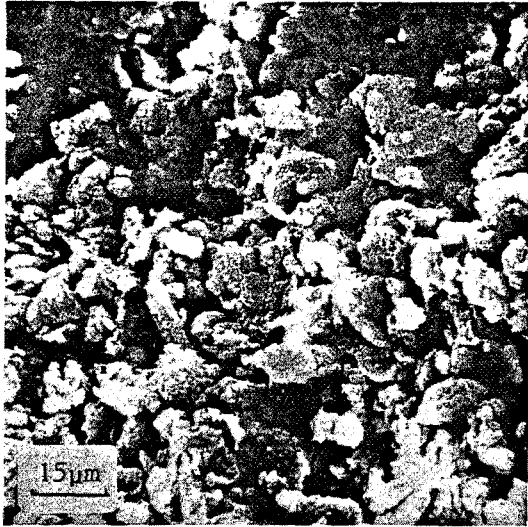


Photo MEB 1 : alumine A 1

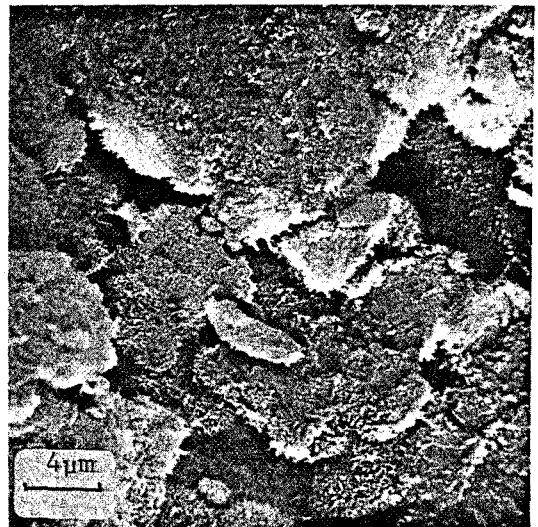
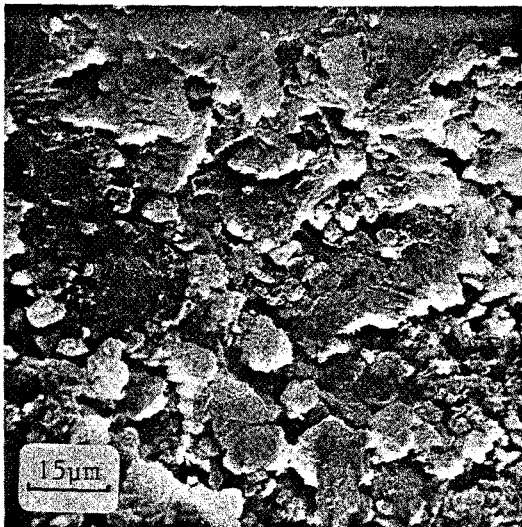


Photo MEB 2 : alumine A 2

Photographies des alumines prises
au microscope électronique à balayage

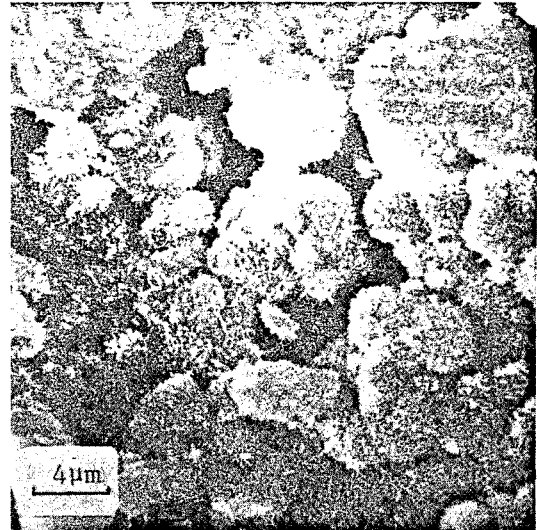
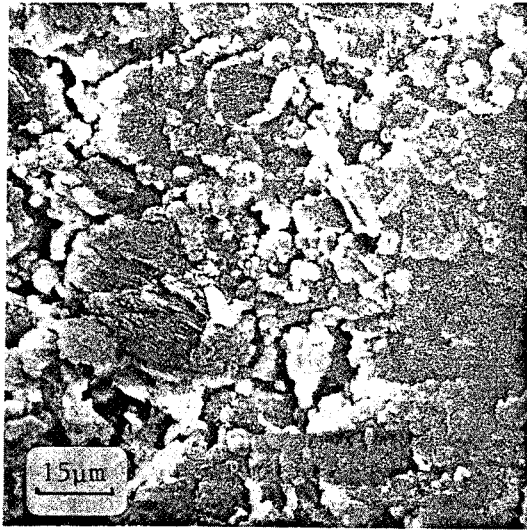


Photo MEB 3 : alumine A 3

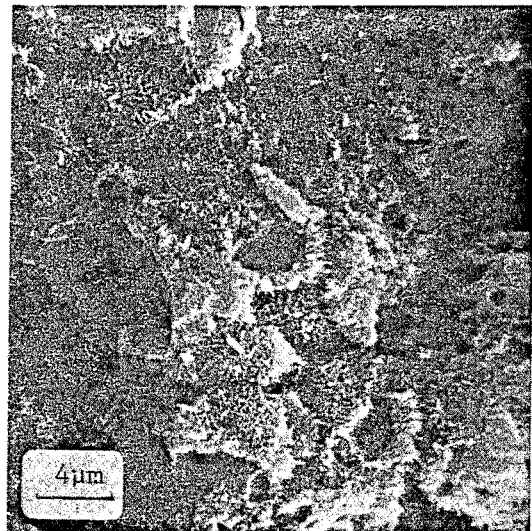
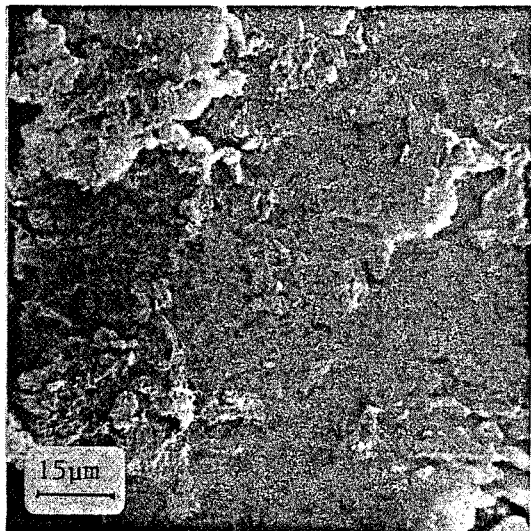
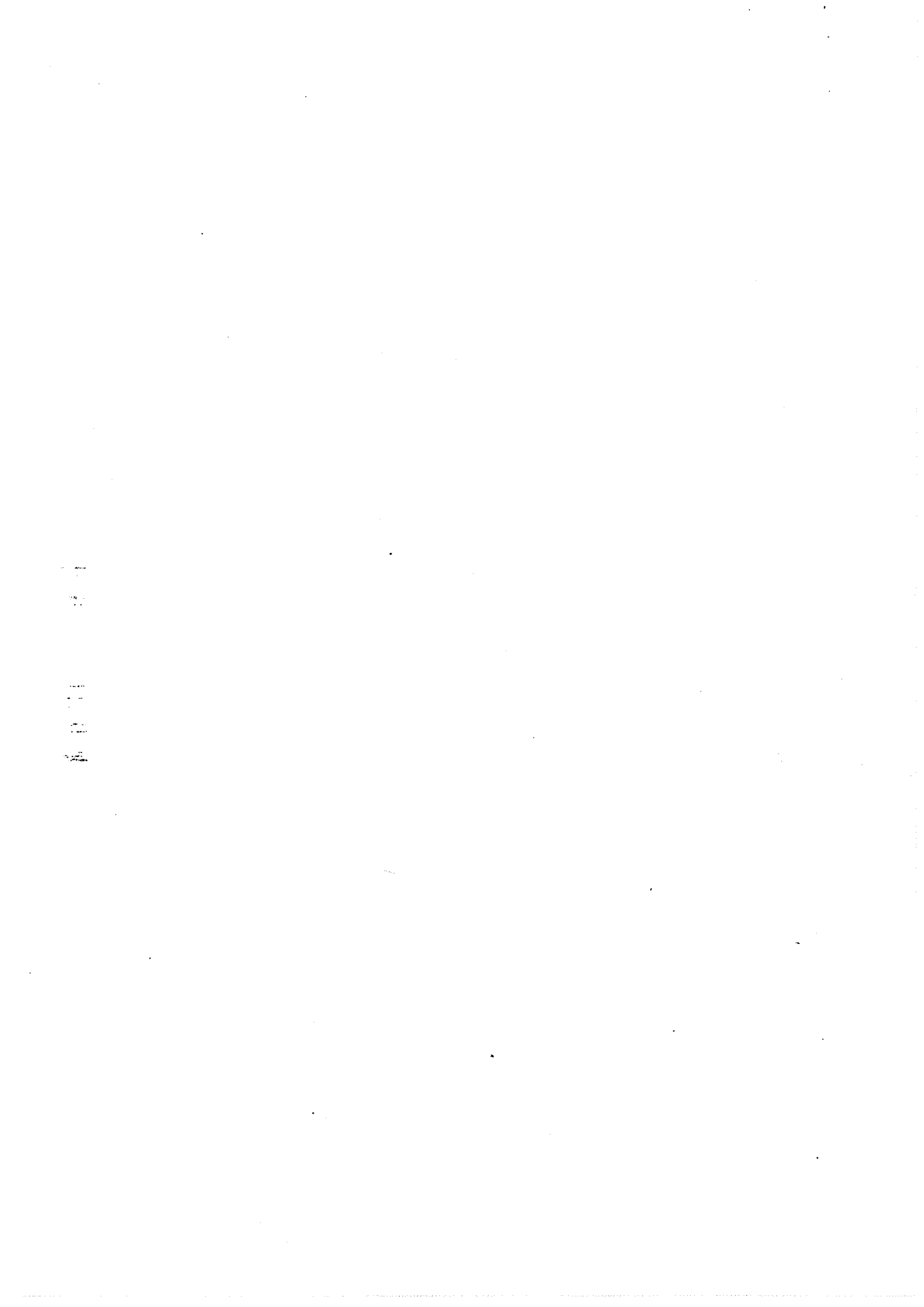


Photo MEB 4 : alumine A 4

Photographies des alumines prises
au microscope électronique à balayage



TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'introduction des éléments dopants dans les alumines se fait par la méthode d'imprégnation à sec. Cette même technique est utilisée pour déterminer le volume poreux des billes en les mouillant avec de l'eau pure.

Le montage permettant cette imprégnation comprend un cristalliseur (diamètre 170 mm et hauteur 80 mm) incliné de 30° environ sur son axe et tournant à la vitesse de 50 tours par minute. Ce dispositif est représenté sur la figure 8.

1 - Détermination des volumes poreux

Les billes d'alumine (environ 10 g) sont placées dans le cristalliseur et sont imprégnées avec de l'eau qui est ajoutée à la burette goutte à goutte. Le volume poreux correspond à la quantité d'eau qui fait s'agglutiner les granules et les colle sur les parois. Il est exprimé en cm^3 et défini pour 100 g de billes.

2 - Dopage des alumines

L'élément dopant est introduit dans les billes sous forme d'un de ses sels en solution aqueuse (en général le nitrate).

Une quantité de billes déterminée est imprégnée avec un volume de solution de concentration connue correspondant au volume des pores. La teneur en ajout dans l'échantillon est modulée en modifiant la concentration de la solution d'imprégnation.

Cette teneur en élément dopant est exprimée dans la suite de notre travail sous forme de fraction cationique (rapport du nombre de cations d'élé-

ment ajoutés au nombre total de cations) ou de concentration (pourcentage massique en oxyde l'élément dopant).

Les billes imprégnées sont laissées à l'air pendant 1 heure puis séchées pendant 24 heures dans une étuve à 110°C et subissent ensuite une calcination à 600°C pendant 24 heures. Ce recuit provoque la décomposition thermique du sel en oxyde et assure la diffusion de l'élément dans l'alumine.

II TRANSFORMATION DES ALUMINES

La transformation des alumines de transition en corindon ne s'effectue qu'à haute température aussi, pour permettre leur évolution, nos échantillons sont calcinés à 1105°C. A cette température, la cuisson des divers oxydes d'aluminium étudiés conduit à la formation d'alumine alpha en quantité plus ou moins importante.

Le traitement thermique des billes est fait dans un four à moufle "NETSCH 417" dont la température maximale est 1700°C. Cet appareil est représenté sur la figure 9. Il est équipé d'un système de régulation, proportionnel, intégral et dérivé qui permet de stabiliser et de maintenir la température de travail à $\pm 2^\circ\text{C}$ de la valeur de consigne.

Le profil thermique de ce four montre une zone située entre les éléments chauffants où le gradient de température est très faible, et les dimensions importantes de cette zone (110 x 100 mm) permettent de traiter plusieurs échantillons simultanément. Une coupe schématique du four est représentée en Annexe VI.

Les alumines sont calcinées sous forme de billes, placées dans le four à la température de traitement et ressorties à la même température au bout d'un temps de calcination variant de 1 à 45 heures. Chaque échantillon (environ 1 g d'alumine) est placé dans une nacelle dont les dimensions approximatives intérieures sont 80 x 8 x 5 mm.

Après traitement les produits obtenus sont fractionnés en deux parties :
- l'une conservée sous forme de billes et caractérisée par mesure des surfaces spécifiques ou examen en microscopie électronique à balayage,

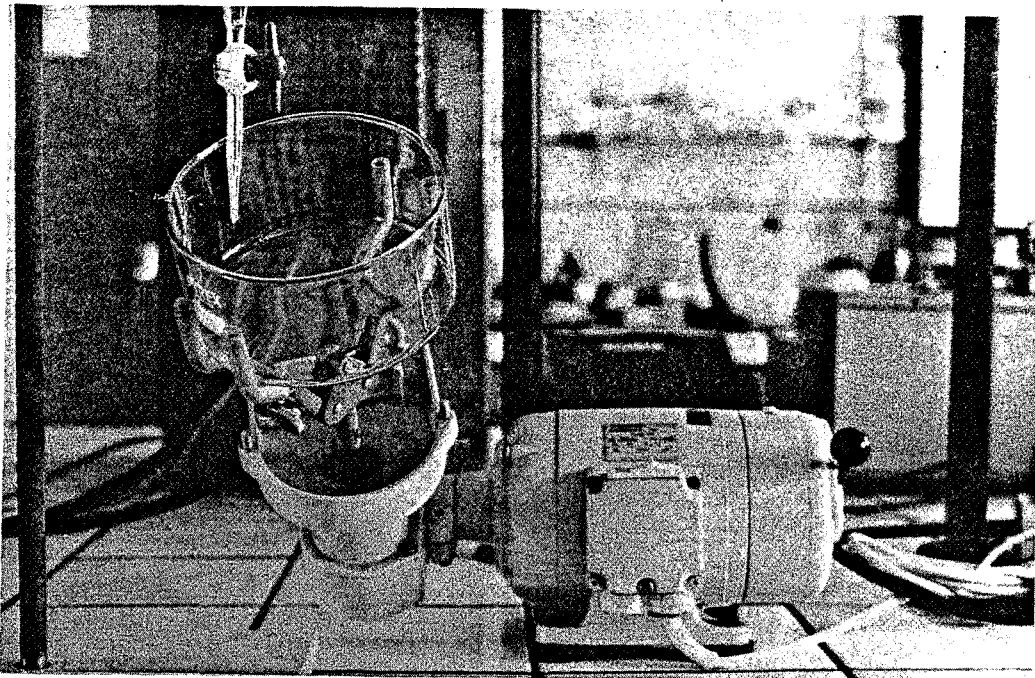


Figure 8 : Montage utilisé pour l'impregnation

des billes d'alumine



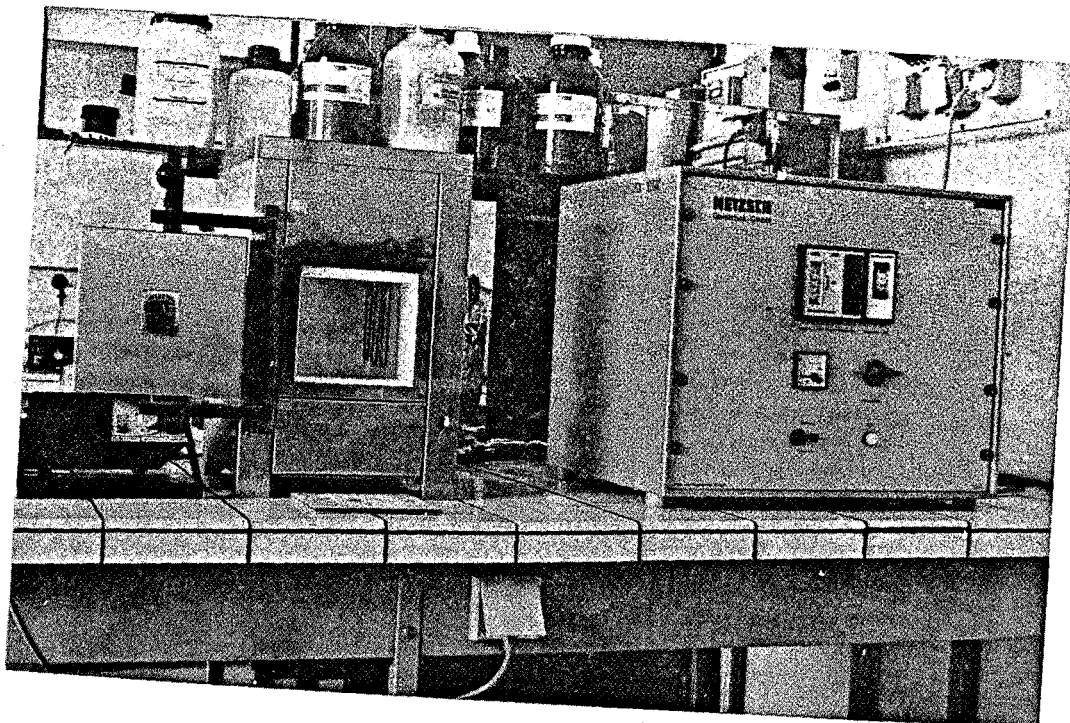


Figure 9 : Four haute température et
dispositif de régulation