

50376
1965
16

50376
1965
16

N° d'ordre 43

T H E S E

Présentée à la Faculté des Sciences de l' Université de LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR 3^{ème}. CYCLE

(Chimie de la Houille)

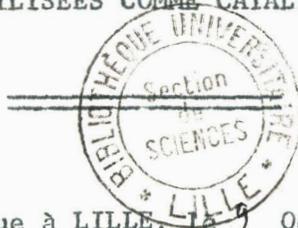
par

Jean-Pierre JOLY

Licencié ès Sciences

ETUDE, PAR MICROSCOPIE ET DIFFRACTION ELECTRONIQUE, D'ALUMINES

UTILISEES COMME CATALYSEURS.



Soutenu à LILLE, le 9 Octobre 1965

devant la Commission d'Examen:

M. J.E. GERMAIN, Président
M. R. MAUREL)
M. M. BLANCHARD) Examineurs

FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Doyens Honoraires : MM. MM. LEBREVE, PEUVOST.

Professeurs Honoraires : MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen : M. TILLIEU, Professeur de Physique.

Assesseurs : M. DURCHON, Professeur de Zoologie
M. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale.

Professeurs : MM. BACHUS, Astronomie Calcul Numérique
BECART, Physique
BERKER, Mécanique des Fluides
BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-Chimie
Industrielles
BONTE, Géologie Appliquée
BOUISSET, Physiologie animale
BOURIQUET, Botanique
CELET, Géologie
CORSIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques
DEDEKER, Professeur associé Mathématiques
DEFRETIN, Biologie marine
DEHORS, Physique Industrielle
DELATTRE, Géologie
DELEAU, Géologie
DESCOMBES, Calcul Différentiel et
Intégral.

MM. GABILLARD, Radioélectricité et Electro-
nique
GERMAIN, Chimie Générale et Chimie
Organique
GLACET, Chimie
GONTIER, Mécanique des Fluides
HEIM DE BALZAC, Zoologie
HOCQUETTE, Botanique Générale et
Appliquée
LEBEGUE, Botanique
LEBRUN, Radioélectricité et Electronique
Melle LENOBLE, Physique
MM. LIEBART, Radioélectricité
LINDER, Botanique
LUCQUIN, Chimie Minérale
MARION, Chimie
Melle MARQUET, Mathématiques
MM. MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides
MAUREL, Chimie
MENESSION, Géologie
MONTREUIL, Chimie Biologie
PARREAU, Mathématiques
PEREZ, Physique Expérimentale
PHAM MAU QUAN, Mécanique rationnelle et
expérimentale
POITOU, Algèbre supérieur Calcul Numérique
PROUVOST, Géologie
ROUELLE, Physique et Electricité
Industrielle
SAVARD, Chimie Générale
SCHALLER, Zoologie
SCHILLTZ, Physique
Mme SCHWARTZ, Analyse Supérieure
MM. TRIDOT, Chimie
VIVIER, Biologie animale
WATERLOT, Géologie et Minéralogie
WERTHEIMER, Physique

Maîtres de Conférences : MM. ANDRE, Zoologie
BEAUFILS, Chimie Appliquée
BLANCHARD, Chimie Générale
BLOCH, Psychophysiologie
BOILLET, Physique
BUI TRONG LIEU, Mathématiques
COMBET, Mathématiques
CONSTANT, Physique
DANZE, Géologie
DELHAYE, Chimie
FOUATA, Mathématiques
FOURET, Physique
GAVORET, Physique
HERZ, Mathématiques
HUARD DE LA MARRE, Calcul Numérique
LACOMBE, Mathématiques
Mme LEBEGUE, Physique
MAES, Physique
MM. MONTARIOL, Chimie
MORIAMEZ, Physique
MOUVIER, Chimie
NGUYEN PHONG CHAU, Physique
POUZET, Mathématiques
RAUZY, Mathématiques
VAZARD, Botanique

Conseiller d'Administration Universitaire : M. JARRY

Attaché Principal : M. FACON

Attachés d'Administration..... : M. COLLIGNON
M. LEROY

A MES PARENTS.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de LILLE.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN, qui nous a permis d'entrer dans son Laboratoire et qui a dirigé notre étude .

Nous sommes reconnaissants à Monsieur L. PONSOLLE pour sa bienveillante attention et pour ses nombreux conseils et encouragements .

Nous remercions Monsieur le Professeur R. MAUREL et Monsieur M. BLANCHARD, membres de notre jury, d'avoir accepté d'examiner ce travail .

P L A N

INTRODUCTION.

CHAPITRE I : Généralités sur les alumines, phases classiques et Alumines de transition.

- I - Phases Classiques.
- II- Alumines de transition.
- III- Filiations des alumines.

CHAPITRE II : Appareillage et Techniques.

- I - Etalonnage.
- II- Echantillons.
- III- Préparation de l'Objet à examiner.
 - 1°) Support.
 - 2°) Préparation et dépôt de l'objet.
 - 3°) Etude de l'effet du broyage.

CHAPITRE III: Etude des échantillons bruts.

- I - Etude morphologique.
- II- Etude structurale.
 - 1°) Diffraction haute résolution.
 - 2°) Microdiffraction.
 - 3°) Diffraction des rayons X.
 - 4°) Comparaison entre diffraction électronique et diffraction X.

CHAPITRE IV : Etude des échantillons après calcination à 550°C.

- I - Résultats de l'étude morphologique, répartition statistique.
- II- Structure. Etude cristallographique.
 - 1°) Diffraction haute résolution.
 - 2°) Microdiffraction.
 - 3°) Diffraction des rayons X.
- III- Comparaison entre les deux séries.

CHAPITRE V : Propriétés physiques et activité catalytique.

CONCLUSION.

I N T R O D U C T I O N

La Chimie Organique préparative utilise souvent des réactions réalisées par voie catalytique en phase hétérogène.

Parmi les catalyseurs solides employés, l'alumine occupe une place intéressante car on peut faire appel soit à ses propriétés catalytiques intrinsèques, dans les réactions du type déshydratation, isomérisation, etc..., soit à ses propriétés texturales intéressantes (grande aire spécifique, porosité) en tant que support de matières actives, métaux ou oxydes.

On sait que (1) les catalyseurs solides peuvent être divisés en deux classes :

- conducteurs et semi-conducteurs
- isolants.

L'alumine entre dans la classe des isolants.

L'étude physico-chimique de l'alumine est extrêmement complexe car la transformation des hydrates d'alumine en alumine anhydre se fait dans un intervalle de température de plus de 1000° selon des processus non encore totalement élucidés.

Les études cinétiques quantitatives montrent que la reproductibilité des résultats des mesures cinétiques est illusoire, non seulement entre des échantillons de provenances différentes, mais aussi entre des échantillons de la même préparation.

Dans ce travail, nous avons étudié une série de 11 alumines commerciales ou fabriquées au Laboratoire.

Ces alumines subissent, avant d'être utilisées en Catalyse, un traitement thermique destiné à désorber l'humidité et à normaliser les conditions de travail.

Nous avons poursuivi le double but suivant :

- Classer les diverses alumines et identifier si possible les principales phases afin de prévoir leur évolution.

- Comparer les caractéristiques morphologiques et structurales des échantillons traités et établir des relations entre leur état physique et leurs propriétés catalytiques.

Cette étude a été effectuée en utilisant comme principal moyen d'investigation la microscopie et la diffraction électronique, en complétant les observations avec les résultats provenant de la diffraction X et des mesures d'aire spécifique.

Nous montrons qu'il existe des différences sensibles entre les diverses alumines et qu'il est possible, à l'aide des propriétés texturales et structurales, sinon d'interpréter quantitativement, d'expliquer qualitativement la dispersion des résultats des mesures d'activité.

CHAPITRE I

--:-

GENERALITES SUR LES ALUMINES.

--:-:--:-:--:-:--:-:--:-:--:-:--:-

I - PHASES CLASSIQUES.

L'alumine anhydre ou alumine alpha (Al_2O_3) est le terme ultime de la déshydratation des oxydes d'aluminium hydratés.

On connaît quatre principales formes hydratées stables à la température ambiante :

- deux trihydrates : Hydrargillite
Bayerite
- deux monohydrates : Boehmite
Diaspore

Données cristallographiques.

Les paramètres de l'alumine alpha sont :

- Système rhomboédrique (D_{3d}^6) (2)
a = 5,12 Å
 $\alpha = 55^\circ 17'$

Les paramètres cristallographiques des hydrates sont :

Hydrargillite.

- Système monoclinique (Pseudo-hexagonal) (C_{2h}^5) (3)

$$a = 8,67 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$b = 5,07 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 9,72 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$\beta = 94^{\circ}34'$$

Bayerite.

- Système monoclinique (C_{2h}^5) (4)

$$a = 8,679 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$b = 5,060 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 4,716 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$\beta = 90^{\circ}07'$$

Boehmite.

- Système orthorombique (D_{2h}^{17}) (5)

$$a = 2,858 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$b = 3,690 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 12,238 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

Diaspore.

- Système orthorombique (V_h^{16}) (6)

$$a = 2,836 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$b = 4,409 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 9,399 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

II - ALUMINES DE TRANSITION.

Entre les hydrates et l'alumine alpha on trouve une série de phases de formule générale $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ($0 < x < 0,6$) dites alumines de transition.

L'existence de ces phases a été montrée par STUMPF, RUSSEL et All. (7).

Nomenclature.

Le nombre des modifications des alumines de transition étant élevé et les phases assez mal définies, la nomenclature est confuse.

Le Tableau I , à partir des données de STUMPF, RUSSEL et All. , TERTIAN & PAPPEE (8) et DAY & HILL (9), indique les principales phases actuellement admises.

TABLEAU I
Nomenclature des Alumines
de transition.

Notations Américaines	Notations Britanniques	Notations Françaises
-	-	Rho
Chi	Chi + Γ_b	Chi + Gamma
Eta	Γ_b	Eta
Gamma	Δ_b	Gamma
Kappa	Kappa + Thêta	Kappa + Gamma
Thêta	Thêta	Thêta
Delta	Δ_b + Thêta	Delta

Dans la deuxième colonne les phases Gamma et Delta ont été indicées b car elles n'ont pas la même signification que dans la première et troisième colonne.

On voit qu'il existe des divergences notables sur le nombre et la nature des différentes phases.

Données Cristallographiques.

L'identification des alumines de transition est basée sur les spectres de diffraction X (diagrammes de poudre).

L'étude comparative des radiogrammes montre qu'on peut diviser les alumines de transition en deux groupes :

- Alumines de transition basse température (200-600°C) : rho, éta, gamma et chi.
- Alumines de transition haute température (600-1000°C) : delta, thêta et kappa.

Le premier groupe est caractérisé par des diagrammes comportant un faible nombre de raies larges tandis que pour le deuxième groupe les raies sont fines et nombreuses.

Il est extrêmement difficile de différencier les alumines basse température car leurs spectres de diffraction sont pratiquement identiques.

Par exemple, pour des échantillons bien cristallisés, utilisés pour l'identification cristallographique des produits, selon LIPPENS (10), les spectres des alumines éta et gamma ne diffèrent que par le profil de trois raies.

Alumine Rho.

Elle est obtenue par déshydratation très lente sous vide élevé de l'hydrargillite. (11). Son spectre X est constitué par une bande diffuse vers 1,40 Å. C'est une phase pratiquement amorphe.

Alumine Chi.

On l'obtient par chauffage de l'hydrargillite dans l'air ou dans l'azote. Son spectre X est constitué par quelques raies larges dont la plus caractéristique est à 2,12 Å.

Alumine Gamma.

On l'indique souvent dans la littérature comme un spinelle du type $MgAl_2O_4$ (12). Cependant il semble qu'il soit préférable selon LIPPENS de considérer une structure de spinelle déformé, quadratique de paramètres :

$$\begin{array}{l} a = b = 7,96 \text{ \AA} \\ c = 7,82 \text{ \AA} \end{array}$$

Alumine Eta.

La structure de l'alumine éta est également celle d'un spinelle déformé selon l'axe c avec des paramètres identiques à ceux de l'alumine gamma. Comme les différences entre les deux spectres sont infimes et que nos produits sont en général mal cristallisés, nous ne ferons pas de distinction entre l'alumine gamma et l'alumine éta. Toutefois les diagrammes de monocristal¹ obtenus par microdiffraction étant, en position et intensité des taches, plus semblables à ceux de l'alumine éta que de l'alumine gamma, selon LIPPENS, nous grouperons ces deux phases sous la seule dénomination de éta.

Alumine Delta.

La structure de l'alumine delta n'est pas décrite dans la littérature. Par analogie avec gamma- Fe_2O_3 , LIPPENS suppose une maille

quadratique contenant trois mailles spinelle. (10)

Les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= b = 7,943 \text{ \AA} \\ c &= 23,50 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Alumine Thêta.

L'alumine thêta est isomorphe de bêta-Ga₂O₃ (13). Ceci a permis de lui attribuer un réseau monoclinique avec pour paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 11,24 \text{ \AA} \\ b &= 5,72 \text{ \AA} \\ c &= 11,74 \text{ \AA} \\ \beta &= 103^{\circ}20' \end{aligned}$$

III - FILIATIONS DES ALUMINES.

Au cours de la déshydratation et de la calcination des hydrates d'alumine l'apparition des alumines de transition se fait suivant un ordre qui dépend de l'hydrate de départ et des conditions de traitement. Certaines phases apparaissent à basse température et sont réhydratables alors qu'à haute température les transformations sont irréversibles.

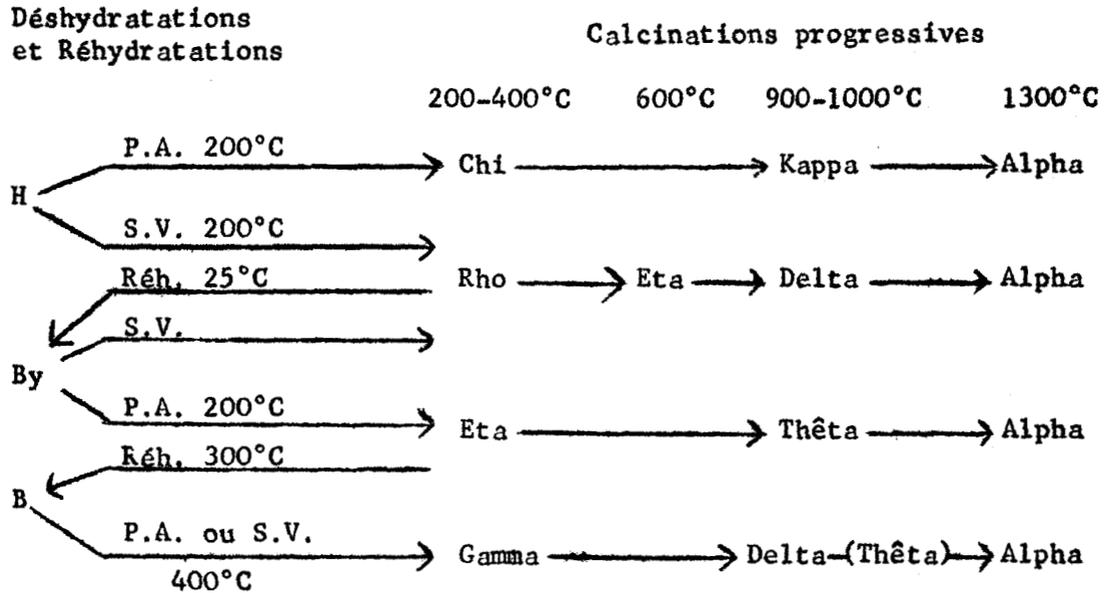
Le schéma le plus complet de la déshydratation des alumines a été donné par TERTIAN & PAPEE (8) (Tableau II).

Ce tableau donne une idée de la complexité de l'évolution des alumines.

Signalons en outre que la déshydratation d'un trihydrate formé de gros cristaux produit dans un premier stade, de la boehmite qui par la suite donnera les alumines de transition de sa filiation.

TABLEAU II

Déshydratation des hydrates d'alumine.
Filiations (d'après TERTIAN & PAPEE).



H : Hydrargillite

By : Bayerite

B : Boehmite

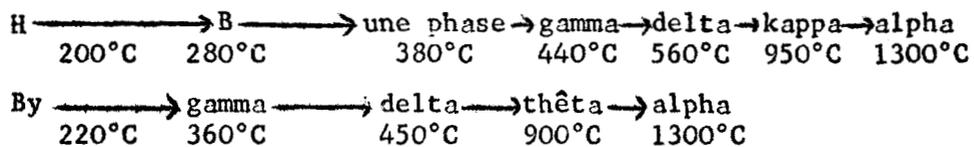
P.A. : Déshydratation sous la pression atmosphérique

S.V. : Déshydratation sous un vide poussé

Réh. : Réhydratation.

Cependant, le schéma de TERTIAN & PAPEE n'est pas admis par tous les auteurs.

Ainsi ALEXANIAN (14) propose les filiations suivantes :



La distinction n'est pas faite entre les alumines gamma et éta.

C H A P I T R E I I

-:-

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES.

-:-:-:-:-:-:-

Nous avons essentiellement utilisé le microscope et la diffraction électronique comme moyen d'investigation.

L'appareil est un microscope J.E.M. T5, à quatre lentilles, travaillant avec une tension de 60 kV pour un domaine de grandissement de 1000 à 40.000 et un pouvoir de résolution de 20 Å. Il est possible d'utiliser l'appareil en diffracteur ou d'obtenir le diagramme de diffraction d'une région isolée de la préparation (surface de quelques microns carrés : Microdiffraction).

I - ETALONNAGE.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé par les méthodes classiques, à l'aide d'une réplique de réseau pour le grandissement et par mesure des distances réticulaires de substances étalon pour la diffraction. (15).

II - ECHANTILLONS

Nous avons entrepris l'étude de 11 alumines commerciales ou préparées au laboratoire. La désignation et l'origine de ces échantillons sont indiquées dans le Tableau III.

TABLERAU III

Nomenclature des Catalyseurs étudiés.

N° 1	Prolabo A
2	Péchiney
3	Woelm
4	Prolabo pour chromatographie
5	I.C.I. n°1
6	I.C.I. n°2
7	Alcoa H 151
8	Rhône-Poulenc
9	Préparée à partir de l'isopropylate.
10	Préparée à partir de l'hexylate.
11	Préparée à partir de l'isobutylate.

Pour les échantillons calcinés nous avons gardé les mêmes numéros affectés d'un astérisque.

III - PREPARATION DE L'OBJET A EXAMINER.

1°) Support.

Nous avons utilisé comme film support le carbone qui a l'avantage d'avoir de bonnes propriétés mécaniques et d'être quasi-amorphe.

La préparation de ces films se fait selon les techniques classiques. (16-17).

Signalons que pour obtenir en diffraction haute résolution des diagrammes sans fond contenu, nous avons déposé directement la poudre sur des grilles à fines mailles, sans film.

2°) Préparation et dépôt de l'objet.

L'échantillon est mis en suspension dans du méthanol et broyé pendant une dizaine de minutes dans un mortier en agate ; la suspension est pulvérisée sur le film support à l'aide d'un pulvérisateur en pyrex. On obtient ainsi une bonne dispersion et une répartition représentative de l'échantillon.

3°) Etude de l'effet du broyage.

Le broyage est effectué en vue d'obtenir une meilleure dispersion des cristallites qui composent l'objet. L'examen de préparations faites sans broyage préliminaire montre des amas opaques rendant impossible une observation correcte de la morphologie. Il importe cependant que la texture du produit ne soit pas modifiée.

Pour étudier l'effet du broyage, nous avons examiné des préparations d'un échantillon d'alumine préalablement broyée pendant 5, 15 et 45 minutes. Nous n'avons pas constaté de différence entre ces préparations. Les dispersions de tailles sont identiques et le nombre de particules n'augmente pas en fonction du temps de broyage. Nous concluons que le broyage ne change pas la texture de l'échantillon et ne fait que disperser les agglomérats faiblement liés.

Cet effet a été vérifié sur d'autres échantillons (15).

CHAPITRE III

-:-

ETUDE DES ECHANTILLONS BRUTS.

-:-:-:-:-

Il est très difficile de connaître les traitements subis par une alumine commerciale au cours de son élaboration. De plus, les caractéristiques texturales d'un même produit varient d'une manière très sensible d'un lot à l'autre ainsi que le prouve la dispersion des mesures cinétiques. L'examen des produits bruts est indispensable afin de contrôler l'homogénéité des fabrications, de déterminer les conditions des traitements thermiques extrêmes subis au cours de la préparation et de prévoir les phases qui pourraient se former lors des traitements thermiques ultérieurs. Nous avons donc procédé à une étude systématique des 11 échantillons avant le traitement thermique imposé par les conditions de travail. Afin de donner une vue d'ensemble plus claire, nous avons groupé les échantillons possédant de fortes analogies et nous avons essayé de définir les caractéristiques principales de ce groupe.

I - ETUDE MORPHOLOGIQUE.

Les Alumines 1, 2, 3, 4, 5 et 6 présentent une grande proportion de grains opaques, de forme irrégulière. La dispersion des tailles des particules est très grande (0,02-2 microns). (Fig. 1).

On note cependant quelques différences : l'alumine 4 par exemple est en moyenne plus fine que les autres .

L'Alumine 7 est assez semblable à ce groupe mais s'en distingue cependant par sa grande finesse. (Fig. 2) .

L'Alumine 8 présente très distinctement deux phases:
- l'une constituée de particules analogues à celles des alumines précédentes .
- l'autre formée de monocristaux plats et transparents de taille comprise entre 0,25 et 1 micron . (Fig. 3).

L'Alumine 9 se distingue aisément par sa grande finesse et son homogénéité . Il y a une très grande proportion de particules de taille inférieure à 0,02 micron .

Les Alumines 10 et 11 sont constituées en grande partie par un gel. Dans ce gel on trouve, principalement pour l'alumine 11, des cristallites transparents . (Fig. 4) .

Conclusion de l'étude morphologique .

L'examen de cette première série montre qu'il existe des différences sensibles entre les divers échantillons . On peut établir des distinctions soit sur la forme et l'opacité des grains, soit sur la taille relative des particules .

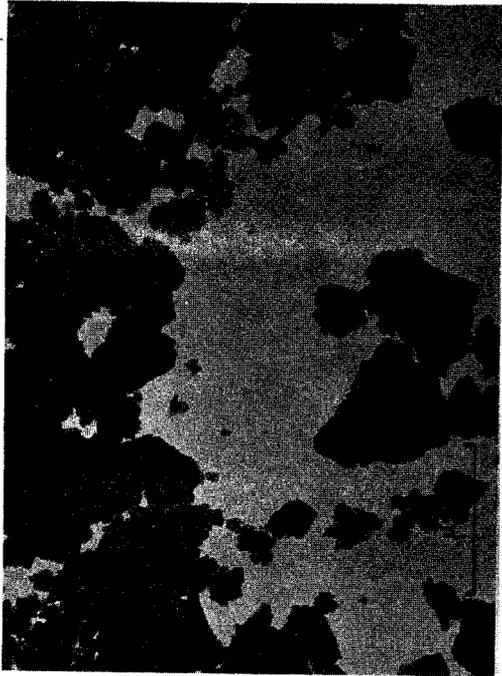


Fig. 1 Alumine 5

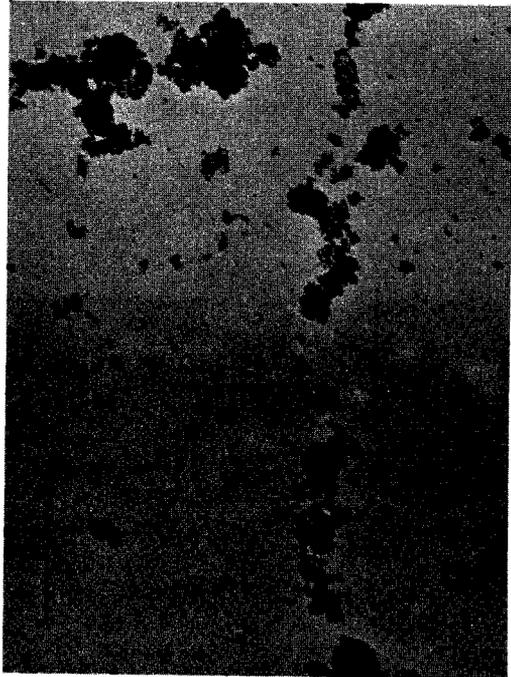


Fig. 2 Alumine 7

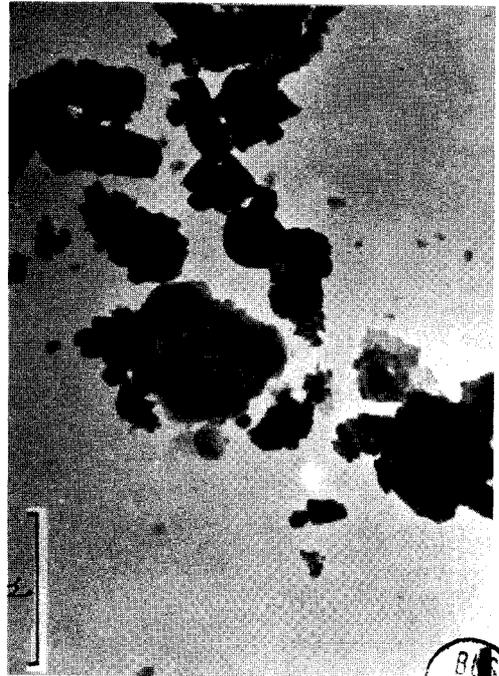


Fig. 3 Alumine 8

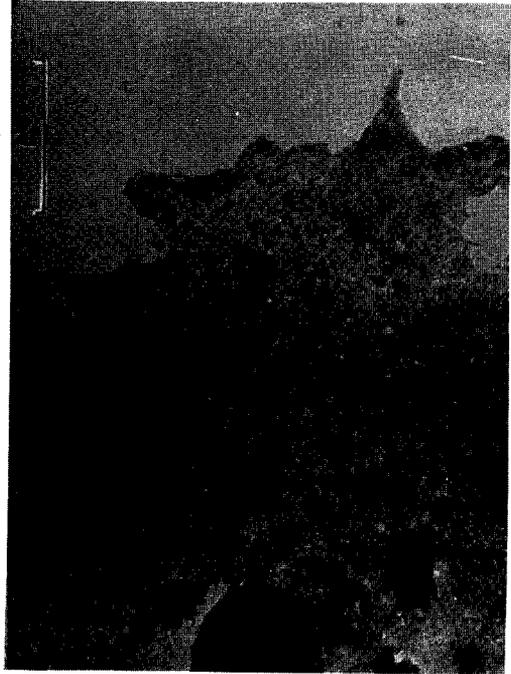


Fig. 4 Alumine 11

Il est possible, dans certains cas, de mettre en évidence la présence de deux phases différentes. (Alumines 8 et 11) (Fig. 3 et 4). Ce dernier résultat a été confirmé par l'étude structurale.

II - ETUDE STRUCTURALE.

Nous avons effectué une étude cristallographique détaillée de chaque alumine au moyen de la diffraction des électrons, par la méthode des poudres (haute résolution) et par microdiffraction .

1°) Diffraction haute résolution.

Nous avons comparé nos DEBYE & SCHERRER avec ceux obtenus au moyen de la diffraction X (★) sur les mêmes échantillons au Laboratoire de Chimie de la Faculté Polytechnique de MONS et avec les données de la littérature (10) (8) (7).

L'examen des radiogrammes obtenus montre d'une manière générale que les produits sont mal cristallisés. Certaines alumines (1 , 8, 10 et 11) présentent des spectres relativement complets et identifiables à des phases classiques, les autres (2,3,4,5,6,7 et 9) ont un spectre composé d'un très faible nombre de raies larges.

Alumine 1.

La comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature (8) indique une concordance dans l'emplacement des raies de plus fortes intensité. (Tableau IV).

(★) Ce travail a été réalisé par Monsieur DURIEUX (D.E.S. en cours de soutenance).

TABLEAU IV

Distances réticulaires de l'Alumine 1

DIFFRACTION ELECTRONIQUE		RAYONS X		
Alumine 1		Boehmite (8)		
	d Å	I	d Å	I
	6,12	100	6,11	100
3,10	3,14	88	3,16	65
2,33 (F)	2,34	50	2,346	53
1,99			1,980	6
			1,860	32
1,82 (F)	1,84	40	1,850	27
1,73			1,770	6
1,64			1,662	13
1,51			1,527	6
1,46			1,453	16
1,42 (F)			1,434	9
			1,412	1
1,39 (F)			1,396	2
			1,383	6
			1,369	2
1,30			1,312	15

(F) : raie de forte intensité

Nous en concluons que l'alumine 1 est de la boehmite. Toutefois, l'intensité de la raie 1,39 Å dans nos enregistrements montre que l'alumine 1 contient une certaine proportion d'alumine de transition.

Alumine 10.

Nous retrouvons les raies les plus intenses du spectre de la boehmite. (Tableau V). Cependant, on remarque que les raies de l'alumine 10 sont plus larges que celles de l'alumine 1 ce qui indique un plus mauvais état de cristallisation. L'aspect micrographique (gel) et la largeur des raies de diffraction nous permettent de conclure à la présence de pseudo-boehmite.

TABLEAU V

Distances réticulaires de l'alumine 10.

DIFFRACTION ELECTRONIQUE		RAYONS X		
Alumine 10		Boehmite (8)		
d Å	d Å	I	d Å	I
	6,39	100	6,11	100
3,12	3,18	50	3,16	65
2,33	2,34	70	2,346	53
			1,980	6
			1,860	32
1,84	1,85	70	1,850	27
			1,770	6
1,65			1,662	13
			1,527	6
1,45			1,453	16
	1,43	50	1,434	9
			1,412	1
			1,396	2
			1,383	6
			1,369	2
1,32			1,312	15

Alumine 8.

Cette alumine donne des diagrammes ponctués.
 Le Tableau VI a été obtenu par le dépouillement soigné d'une série de diagrammes. Nous remarquons la similitude de l'emplacement des raies de forte intensité avec celles de la bayerite. Il apparaît toutefois dans nos enregistrements des pics de faible intensité non identifiables à la bayerite ce qui laisse supposer la présence de faible quantité d'alumine de transition.

TABLEAU VI

Distances réticulaires de l'alumine 8

DIFFRACTION ELECTRONIQUE		RAYONS X		
Alumine 8		Bayerite (7)		
d Å	d Å	I	d Å	I
	4,69	100	4,72	10
4,50			4,36	10
4,10	4,33	62	3,19	8
3,20	3,20	27	3,08	1
			2,69	3
			2,45	3
2,40				
	2,36	5	2,34	3
2,30			2,28	1
2,20 (F)	2,21	92	2,21	10
			2,14	2
			2,06	2
2,00				
1,96			1,97	3
			1,91	2
			1,83	2
1,74			1,76	1
1,70	1,71	35	1,71	9
			1,68	2
			1,64	3
	1,60	7	1,59	6
			1,56	2
1,55			1,55	6
1,53			1,52	1
			1,48	1
			1,47	1
1,45	1,45	7	1,45	6

(F) : raie de forte intensité.

Alumine 11.

Le diagramme de cette alumine présente deux séries de raies . L'une intense et large correspondant à la boehmite, l'autre plus faible mais plus aiguë correspondant à la bayerite. (Tableau VII).

TABLEAU VII

Distances réticulaires de l'alumine 11.

Alumine 11		Boehmite (8)		Bayerite (7)	
d Å	I	d Å	I	d Å	I
		6,11	100		
	4,61 100			4,72 10	
	4,23 60			4,36 10	
3,20	3,06 40			3,19 8	
3,10 (F)		3,16 65			
				3,08 1	
2,68				2,69 3	
				2,45 3	
2,35				2,34 3	
2,30 (F)		2,346 53			
				2,28 1	
2,20 (?)	2,22 70			2,21 10	
2,15				2,14 2	
				2,06 2	
1,98		1,980 6		1,97 3	
1,91				1,91 2	
		1,860 32			
1,83 (F)		1,850 27			
1,81				1,83 2	
		1,770 6		1,76 1	
1,70	1,71 30			1,71 9	
				1,68 2	
1,65		1,662 13			
				1,64 3	
1,59				1,59 6	
				1,56 2	
1,53		1,527 6		1,55 6	
1,50				1,52 1	
				1,48 1	
1,43 (F)	1,45 30	1,453 16		1,47 1	
		1,434 9		1,45 6	
		1,412 1			
		1,396 2			
1,38		1,383 6			
		1,369 2			
1,30 (F)		1,312 15			

Alumines 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 9.

Les spectres de ces alumines ne comportent qu'un faible nombre de raies qui s'élargissent parfois au point de devenir des dômes. Nous retrouvons dans tous les enregistrements la raie 1,39-1,40 Å commune à toutes les alumines de transition (Tableau VIII).

TABLEAU VIII
Distances réticulaires des alumines "transition basse
température"

DIFFRACTION							RAYONS X (8)	
ELECTRONIQUE							Gamma	Chi
2	3	4	5	6	7	9		
d Å	d Å	d Å	d Å	d Å	d Å	d Å	d Å	d Å
								2,848
	2,70						2,796	
						2,50		
	2,42	2,40	2,38	2,43	2,41	2,38	2,423(F)	2,404
2,30					2,32		2,281	
2,09				2,08				2,127
2,00						2,00	1,993(F)	
	1,93	1,94	1,94	1,93	1,94	1,95	1,949	
								1,91
		1,68	1,68		1,68			
	1,51				1,54	1,52	1,533	
				1,45			1,406	
1,39	1,40	1,39	1,39	1,40	1,39	1,40	1,392(F)	1,394(F)

(F) : raie de forte intensité.

Ces spectres sont au mieux identifiables à celui de l'alumine gamma (ou éta). La faible intensité de la raie 1,99 Å et le décalage des raies 1,94 Å et 2,40 Å laissent supposer, la présence de la phase Chi.

On peut placer ces alumines dans le groupe "transition basse température" (LIPPENS). (10)

2°) Microdiffraction.

La microdiffraction est d'un grand secours dans le cas d'un mélange de deux phases. En effet, il est possible d'en identifier les composants.

Nous avons dit que l'alumine 11 était constituée d'un gel et de cristaux à contour défini. Les spectres de diffraction sont interprétables avec les raies les plus intenses de la boehmite et de la bayerite.

Nous avons obtenu les diagrammes de diffraction d'une région contenant un monocristal et le gel (Fig. 5 et 6).

Le Tableau IX montre que le gel est identifiable à la boehmite (pseudo-boehmite) et le cristal à la bayerite.

L'alumine 8 est également formée au point de vue morphologique de deux phases. (Fig. 7 et 8). Les cristaux transparents sont facilement identifiables à la bayerite bien cristallisée. Les grosses particules sont trop opaques pour être identifiées sûrement.

Pour les autres alumines, la microdiffraction ne donne pas de résultats aussi nets, soit que les grains sont trop épais, soit que le produit est très mal cristallisé.

Les rares diagrammes observés, peu intenses, ont une symétrie hexagonale. Ils peuvent être attribués à l'alumine éta.

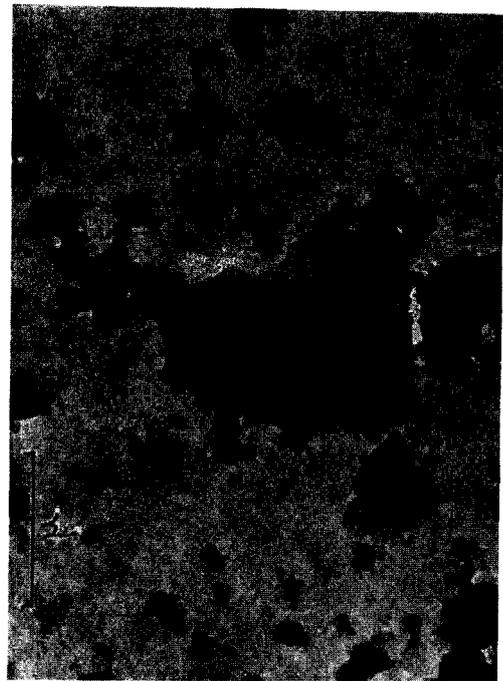


Fig. 5 Alumine 11 Gel de Boehmite + grains de Bayerite

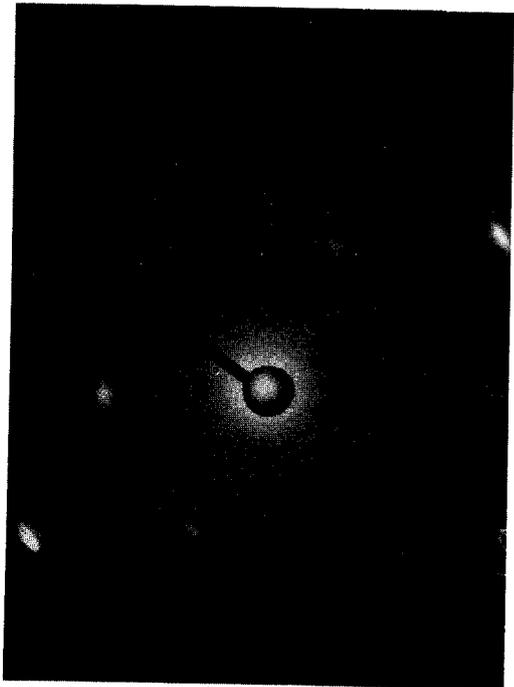


Fig. 6 Diagramme de la région (fig. 5)

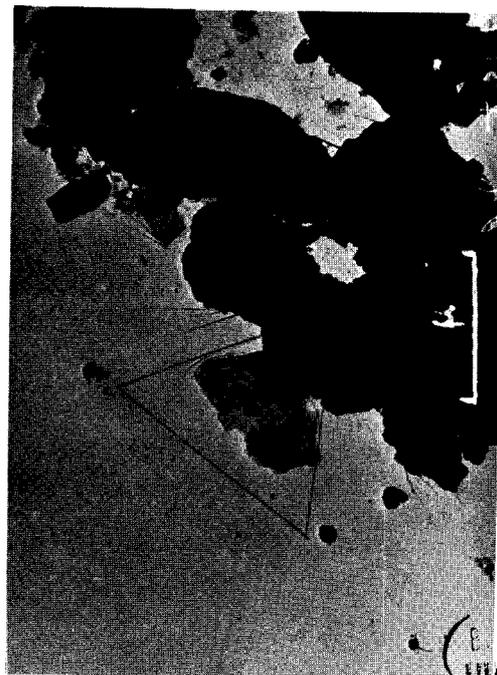


Fig. 7 Alumine 8

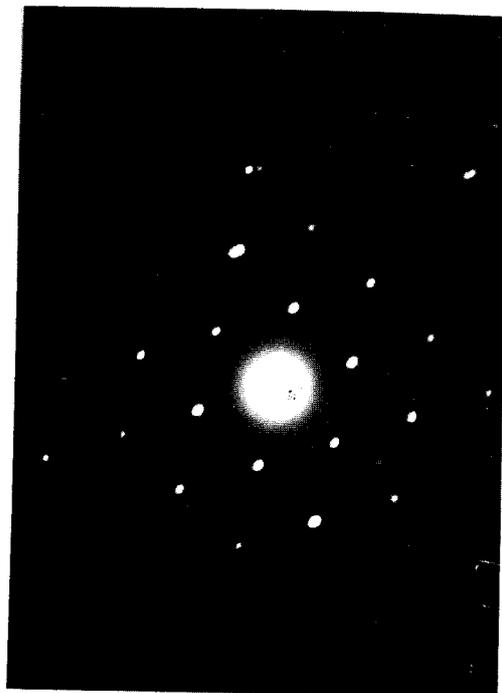


Fig. 8 Diagramme de la région isolée (fig. 7)

TABLEAU IX

Distances réticulaires de chaque phase. (Alumine 11)
Microdiffraction électronique.

Alumine 11 Gel	Boehmite (8)	Alumine 11 Grain	Bayerite (7)
d Å	d Å I	d Å	d Å I
5,98	6,11 100		
		4,42	4,72 10
			4,36 10
3,12	3,16 65		3,19 8
			3,08 1
		2,66	2,69 3
			2,45 3
2,31	2,346 53	2,32	2,34 3
			2,28 1
		2,21	2,21 10
	1,980 6		
1,80	1,860 32		
	1,850 27		
	1,770 6		
	1,662 13		
	1,527 6		
	1,453 16		
	1,434 9		
	1,412 1		
1,39	1,396 2		
	1,382 6		
	1,369 2		
1,28	1,312 15		

L'étude cristallographique de cette première série nous permet de conclure que nos échantillons peuvent être divisés en quatre groupes :

- a)- Alumines 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 9.

Alumines de transition basse température. Les alumines 3 et 9 sont les mieux cristallisées.

- b)- Alumines 1 et 10.

Boehmite. L'alumine 1 est mieux cristallisée et contient de l'alumine éta. L'alumine 10 est constituée en grande partie d'un gel.

- c)- Alumine 11.

Gel de Boehmite + Bayerite.

- d)- Alumine 8.

Bayerite + Alumine de transition.

3°) Diffraction des rayons X. (*)

Les résultats de la diffraction des rayons X pour les alumines 1, 8, 10 et 11 ont été indiqués dans les tableaux IV, V, VI et VII.

On peut, par ce seul procédé, classer les alumines en quatre groupes :

- a)- Alumines 1 et 10.

Boehmite. L'alumine 1 est mieux cristallisée que l'alumine 10.

- b)- Alumines 8 et 11.

Bayerite. L'alumine 8 est mieux cristallisée que l'alumine 11.

(*) Etude effectuée par Monsieur DURIEUX au Laboratoire de Monsieur le Professeur MEUNIER de la Faculté Polytechnique de MONS.

- c)- Alumines 2, 4, 5, 6 et 7.

Rho. Ces alumines sont quasi-amorphes. Le spectre est composé d'une seule raie très large vers 1,40 Å, ce qui rend toute identification impossible. Il est cependant peu probable qu'il s'agisse de la phase rho décrite par TERTIAN & PAPAS (11).

- d)- Alumines 3 et 9.

Chi. Les distances réticulaires pour ces deux alumines sont indiquées dans le Tableau X.

TABLEAU X

Alumines 3 et 9. Diffraction par les Rayons X

<u>Alumine 3</u>	<u>Alumine 9</u>	<u>Alumine Chi (7)</u>	
<u>d Å</u>	<u>d Å</u>	<u>d Å</u>	<u>I</u>
		2,40	4
		2,27	2
2,08		2,11	3
1,97	1,98	1,98	2
1,60	1,53	1,53	1
1,39	1,39	1,39	10

4°) Comparaisons entre les deux méthodes.

Pour les alumines 1, 8 et 10 l'accord semble bon. La diffraction électronique permet en outre de mettre en évidence de l'alumine de transition dans les alumines 1 et 8.

Il semble y avoir une contradiction pour l'alumine 11 où nous décelons une grande quantité de boehmite à côté de la bayerite. On peut l'expliquer par le fait que la boehmite, qui se trouve à l'état de gel, donne des raies trop larges pour être décelée par la diffraction des rayons X.

Nous avons montré que les alumines 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 9 donnaient des spectres plus ou moins complets d'alumine de transition, qui ne peuvent être identifiés à l'alumine rho. La séparation en deux groupes ne peut être due qu'à une différence de degré de cristallisation, meilleur pour les échantillons 3 et 9 que pour les autres.

CONCLUSION.

Les données structurales confirment l'étude morphologique. On peut déduire de l'ensemble des résultats quelques renseignements sur le traitement subi par les échantillons.

- Les alumines 10 et 11 n'ont pas été portées à des températures élevées car la pseudo-boehmite commence à se déshydrater vers 200°C.

- Les alumines 1 et 8 semblent en cours de transformation puisqu'il y a de l'alumine de transition à côté de l'hydrate.

- Les autres alumines sont dans le domaine "basse température", ce qui signifie qu'elles n'ont pas été portées au dessus de 600°C, ou tout au moins pas pendant un temps suffisant pour qu'elles aient pu évoluer.

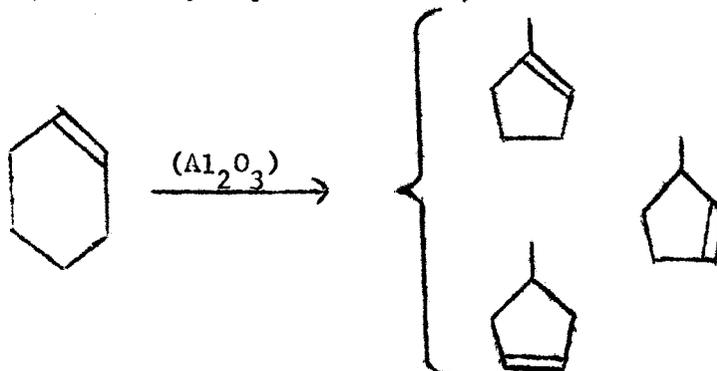
CHAPITRE IV

-:-

ETUDE DES ALUMINES APRES CALCINATION A 550°C.

- :-:-:-:-:-:-

Les échantillons d'alumine que nous étudions servent de catalyseur dans la réaction test d'isomérisation du cyclohexène en méthyl-1, 3 et 4 cyclopentènes. (18, 20).



Avant la réaction, le catalyseur subit un traitement thermique (calcination) de 550°C sous azote pendant 4 heures. Ce traitement préparatoire a pour but de normaliser les conditions de travail.

Malgré ces précautions les activités intrinsèques varient de 2 à 500 (Tableau XVI). Il est donc nécessaire d'étudier ces catalyseurs dans des conditions voisines de celles où ils sont portés pendant la réaction.

Les échantillons formant cette seconde série seront désignés par les notations 1*, 2*, 3*, etc...

I - RESULTATS DE L'ETUDE MORPHOLOGIQUE.

Les Alumines 1^{*}, 2^{*}(Fig.16), 3^{*}(Fig.11), 4^{*}(Fig. 15 et 9), 5^{*} et 6^{*} sont composées de particules de forme quelconque dont la taille est généralement comprise entre 0,02 et 3 microns environ, semblables à celles observées dans ces alumines avant le traitement thermique (première série). Toutefois, on remarque (surtout pour les alumines de 2^{*} à 6^{*}) que la proportion des cristaux transparents est plus grande qu'avant la calcination ; les diagrammes de monocristal sont moins difficiles à former que dans la première série.

L'alumine 4^{*} est la plus fine de ce groupe

Les Alumines 7^{*}(Fig.14) et 9^{*}(Fig.13) n'ont pas évolué au cours du traitement thermique. L'alumine 9^{*} reste la plus fine et la plus homogène.

L'Alumine 8^{*}. On distingue deux phases différentes dans cette alumine. D'une part des grains opaques tels qu'on les observe dans le premier groupe, d'autre part des particules transparentes dont la taille atteint parfois un micron. Ceci avait déjà été observé dans l'alumine 8 ; mais on note une différence : les particules transparentes ne diffractent plus alors qu'avant la calcination elles donnaient un diagramme très net de bayerite bien cristallisée.

Les Alumines 10^{*} et 11^{*}. Ces échantillons contiennent des particules opaques dont la taille dépasse parfois 2 microns. Mais contrairement à ce qu'on observe dans le premier groupe ces particules sont entourées d'une multitude de cristallites dont la taille est inférieure à 0,03 micron. Le traitement thermique a fait disparaître le gel de boehmite.

Au point de vue répartition de la taille des particules, l'examen microscopique permet de classer les échantillons de la deuxième série en trois grandes catégories :

- a)- Les Alumines 1^{*}, 2^{*}, 3^{*}, 4^{*}, 5^{*}, 6^{*} et 8^{*} qui contiennent une grande proportion de particules dont la taille est supérieure à 0,1 micron.

- b)- Les Alumine 7^{*}, 10^{*} et 11^{*} qui sont plus fines : nombreuses particules dont la taille n'excède pas 0,1 micron.

- c)- L'alumine 9^{*} dont on ne peut distinguer les cristallites qu'à des grossissements supérieurs à 20.000.

Cette classification nous a amenés à étudier plus en détail une alumine de chaque catégorie.

Répartition statistique.

Nous nous sommes limités à l'examen des alumines 2^{*}, 7^{*} et 9^{*} qui sont les plus représentatives de leur catégorie.

a) Principe expérimental.

Les poudres à étudier sont déposées sur film support de carbone suivant la méthode habituelle après un léger broyage de quelques minutes destiné à disperser les particules. Les photographies au microscope électronique sont prises au grossissement direct de 5.000 pour les alumines 2^{*} et 7^{*} et de 30.000 pour l'alumine 9^{*} beaucoup plus fine. Pour faciliter le décompte des particules, les photographies des alumines 2^{*} et 7^{*} d'une part et 9^{*} d'autre part sont portées respectivement à des grossissements de 43.000 et de 93.000 par un procédé photographique.

On prend une douzaine de clichés par alumine afin de compter un millier de particules environ. On évalue la taille des particules au moyen d'un gabarit de plexiglas (19) percé de 20 ouvertures circulaires échelonnées de mm. en mm. de 1 à 20 mm.

b) Résultats.

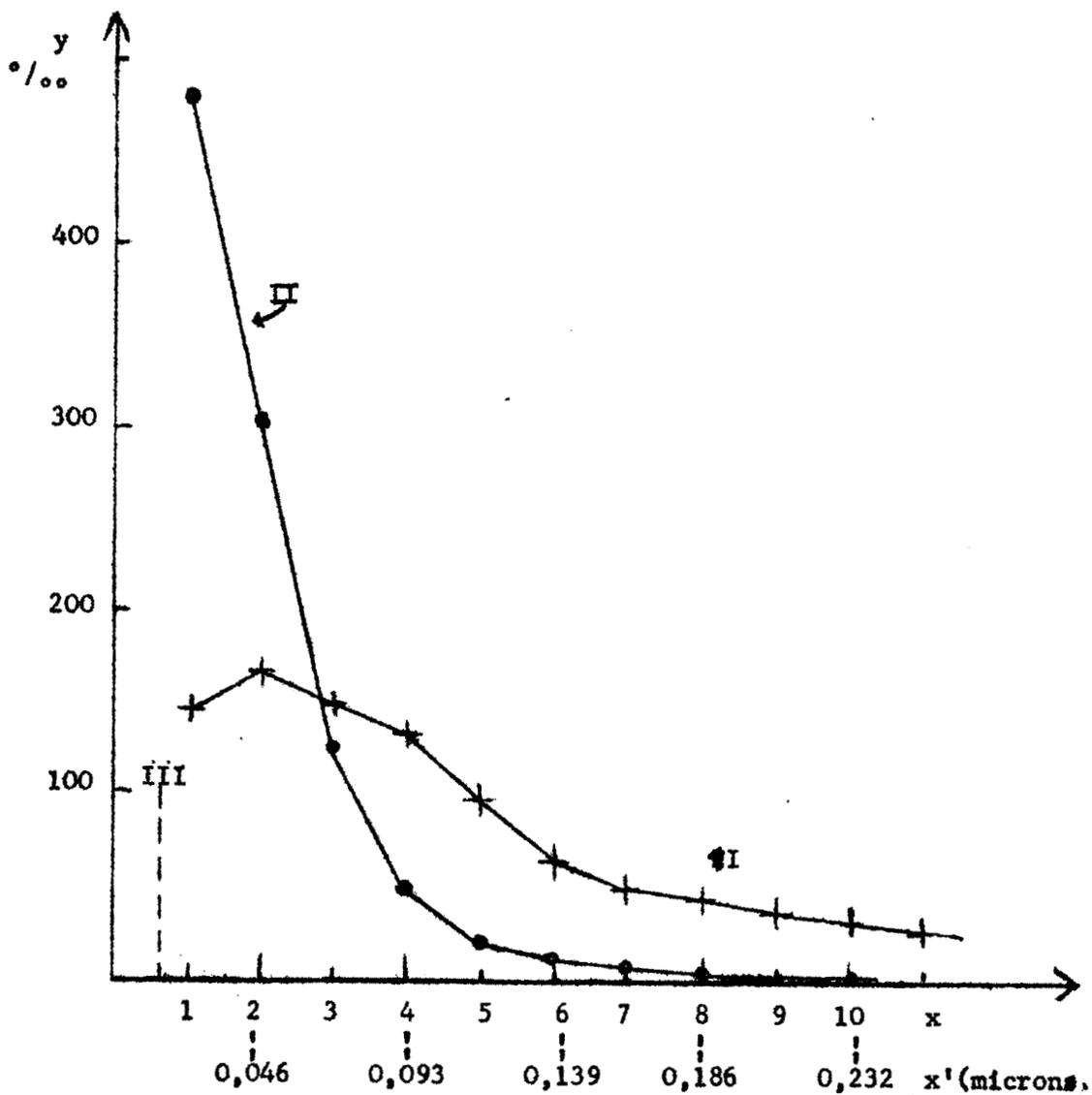
La répartition statistique est représentée par le polygone des fréquences relatives (Fig. 17). En raison de la grande différence des répartitions des aluminés 2* et 9*, il est difficile de choisir un gabarit commun. D'autre part, le grandissement choisi pour l'alumine 9* (déjà important pour le microscope utilisé) s'avère insuffisant et il n'a été possible que de faire une évaluation approchée du diamètre moyen des particules.

Ces courbes de répartition nous serviront ultérieurement à interpréter les corrélations entre les activités catalytiques et les propriétés physiques.

II - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE.

1°) Diffraction haute résolution.

Les diagrammes obtenus en diffraction haute résolution ne comportent que quelques raies larges et peu intenses. Les distances réticulaires déduites des enregistrements au microdensitomètre sont groupées dans le Tableau XI.



- I : Alumine 2*
- II : Alumine 7*
- III : Diamètre moyen des particules de l'Alumine 9*
- y : nombre de particules dans chaque case pour mille particules comptées au total.
- x : numéro des cases
- x' : diamètre correspondant en microns.

Fig. 17 : Courbes de répartition statistique des tailles des particules des aluminés 2* et 7*.

TABLEAU XI

Alumines calcinées - Diffraction électronique

1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*	10*	11*	ETA (8)
dA	I										
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	4,66 10
:	2,85:2,75:	:	:	2,80:	:	:	:	:	:	2,90:2,805	12
2,40:2,40:	2,40:2,40:	2,40:2,40:	2,40:2,40:	2,38:2,40:	2,40:2,40:	2,38:2,40:	2,40:2,40:	2,38:2,40:	2,40:2,40:	2,40:2,397	50
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	2,283	20
:	1,92:1,94:	1,93:1,92:	1,93:1,94:	1,93:1,94:	1,93:1,94:	1,93:1,94:	1,93:1,94:	1,95:	1,94:1,982	1,982	70
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	1,520	12
1,39:1,40:	1,39:1,39:	1,39:1,39:	1,39:1,39:	1,39:1,39:	1,39:1,39:	1,39:1,39:	1,38:1,39:	1,38:	1,39:1,399	1,399	80
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

Si nous comparons avec le Tableau VIII pour les alumines 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 9, nous remarquons que les distances réticulaires sont semblables. Les échantillons traités sont donc des "alumines de transition basse température".

L'alumine 1*, dont le spectre présente les raies les plus larges, est la plus mal cristallisée de la deuxième série.

2°) Microdiffraction.

Bien que les alumines de la deuxième série diffractent mal en haute résolution, on a eu moins de difficultés à former des diagrammes de microdiffraction que pour les alumines de transition de la première série. En effet, on a rencontré une plus grande proportion de cristaux plats transparents.

Les alumines 7*, 9*, 10* et 11* donnent exclusivement en microdiffraction des DEBYE & SCHERRER en tous points semblables à ceux obtenus en haute résolution. Ceci est dû à la petitesse des grains de ces alumines où l'on ne trouve pas de monocristal de taille suffisante pour obtenir un diagramme de points.

En examinant les alumines 1*, 2*, 4* et 8*, on obtient des diagrammes de monocristal. Le diagramme le plus fréquemment rencontré a une symétrie hexagonale et on peut l'attribuer à l'alumine éta (selon LIPPENS)(10)(Fig.9 et 10) (Tableau XII).

TABLEAU XII
Diagramme de microdiffraction de la
phase éta (Fig.10)

: Diagramme de	:	Alumine éta	(10)	:	
: monocristal	:				:
: d A	:	d A	:	h k l	:
: 2,76	:	2,76	:	2 $\bar{2}$ 0	:
: 2,40	:	réflexion anormale			:
: 1,38	:	1,396	:	4 $\bar{4}$ 0	:
:	:				:

D'autres diagrammes peu symétriques donc difficilement interprétables sont aussi observés.

Dans les alumines 3*, 5* et 6*, comme dans celles du groupe précédent, on observe le plus fréquemment le diagramme de l'alumine éta. Mais certains cristaux transparents donnent un diagramme symétrique attribuable à l'alumine delta (10) (Fig. 11 et 12)(Tableau XIII). On n'observe qu'un petit nombre de ces cristaux dans les préparations.

TABLEAU XIII
Diagramme de microdiffraction de la phase
delta (Fig.12)

Diagramme de monocristal	Alumine Delta	Rayons X (10)
d Å	d Å	h k l
	7,6	1 0 1
	6,4	1 0 2 / 0 0 4
	5,53	1 1 1
	5,10	1 1 2
4,42	4,57	1 1 3
	4,07	1 1 4 / 1 0 5
	3,61	1 1 5
	3,23	1 1 6
	3,05	1 0 7 / 2 1 4 / 2 0 5
2,84		0 0 8
	2,881	1 1 7
2,71	2,728	2 2 2
	2,601	3 0 2 / 1 1 8
	2,460	3 1 2
	2,402	3 1 3
	2,315	3 1 4 / 3 0 5
2,24	2,279	2 2 6
	2,160	11 1 0
	1,986	4 0 0
1,93	1,953	0 0 12
	1,914	3 1 8
	1,827	3 3 3
1,81	1,810	3 1 9 / 2 2 10
1,39	1,407	4 4 0

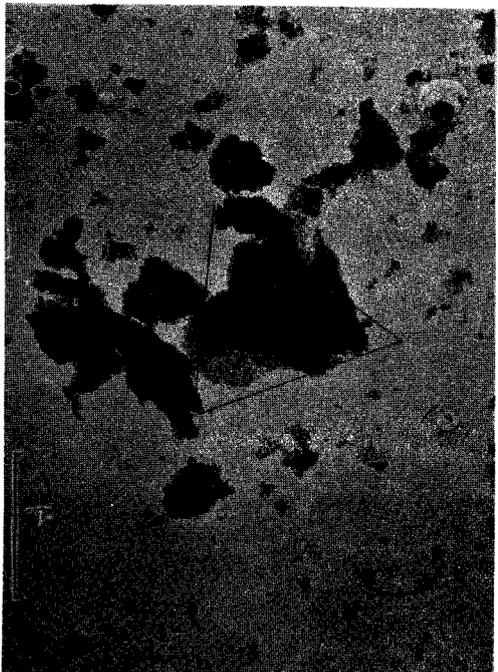


Fig. 9 Cristal de la phase éta (Alumine 4*)

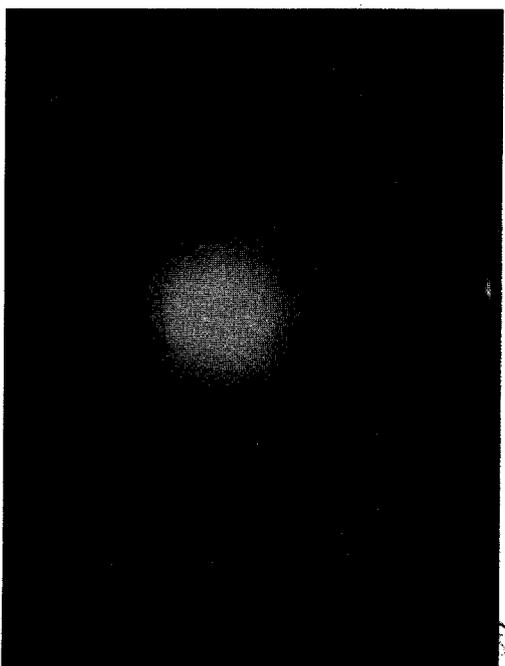


Fig. 10 Diagramme du cristal (fig. 9)

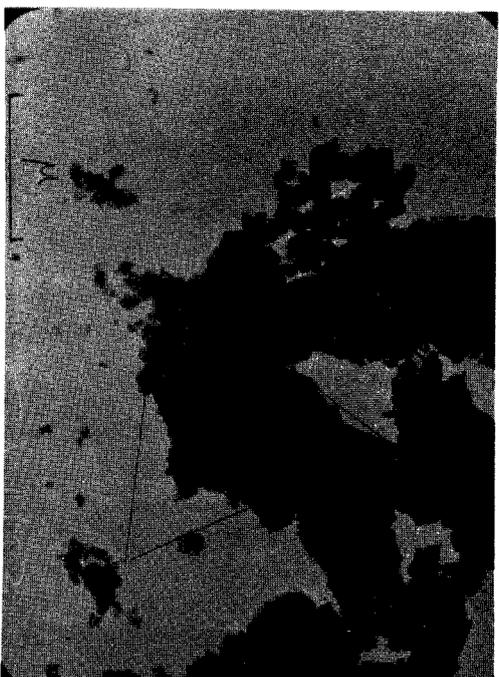


Fig. 11 Cristal de la phase delta (Alumine 3*)



Fig. 12 Diagramme de la région isolée (fig. 11)

Les alumines 4*, 5* et 6* diffractent relativement bien. Nous avons pu former, en microdiffraction, des DEBYE & SCHERRER ponctués en isolant un grand nombre de cristaux avec le diaphragme de sélection. L'emplacement des raies de ces diagrammes correspond bien à la haute résolution. La disposition des taches permet de montrer que les raies 1,39 Å et 1,95 Å sont multiples.

D'autre part, nous avons observé des écarts de l'ordre de 0,02 à 0,03 Å en comparant les divers diagrammes de symétrie hexagonale. Ces observations expliquent la largeur des raies des diagrammes de haute résolution : elle n'est pas seulement due à une mauvaise cristallisation de l'échantillon, mais aussi à la multiplicité et à la variation des distances réticulaires autour de leur valeur moyenne.

La microdiffraction, qui révèle une grande proportion d'alumine éta, est en accord avec la haute résolution.

L'alumine delta est en trop faible quantité pour que son diagramme soit visible en diffraction haute résolution. En outre, les raies les plus intenses de l'alumine delta se situent près de celles de l'alumine éta et pourraient être masquées par les dômes des diagrammes.

La microdiffraction a montré que les alumines 3*, 5* et 6* ne sont pas constituées par une phase unique. Il est probable que le manque de netteté des diagrammes de haute résolution des alumines de la deuxième série est dû au fait que les produits sont des mélanges, comme le laisse supposer la complexité de la calcination des hydrates d'alumine.

3°) Résultats de la diffraction X. (★)

Les alumines de cette série ont été classées éta après l'examen en diffraction X. (Tableau XIV).

TABLEAU XIV

Alumines calcinées - Diffraction X.(★)

1*	2*	3*	4*	5*+	6*	7*	8*	9*	10*	11*	ETA (8)	
dA	dA	dA	dA	dA	dA	dA	dA	dA	dA	dA	dA	I
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	4,66	10
:	:	:	:	:	:	:	:	:	E	:	2,805	12
:	2,32:2,45:	:	:	2,36:2,36:	:	2,37:	:	:	P	2,37	2,397	50
:	:	2,25:	:	2,26:	:	2,26:2,28:	:	2,14:	U	2,26	2,283	20
:	2,10:	:	:	2,10:2,10:	:	:	:	:	I	:	:	:
:	:	1,96:1,96:	1,95:1,97:	1,97:1,97:	1,95:1,96:	:	:	:	S	1,95	1,982	70
:	:	:	:	:	:	:	:	:	E	:	:	:
:	1,51:1,52:	1,54:1,53:	1,52:1,52:	1,51:1,53:	:	:	:	:	E	1,54	1,520	12
:	1,39:1,38:	1,38:1,38:	1,38:1,38:	1,38:1,38:	1,39:1,39:	1,39:1,39:	1,39:	:	:	1,39	1,399	80
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

Nous constatons un bon accord entre les rayons X et la diffraction des électrons.

L'alumine 1*, la plus mal cristallisée, n'a pas pu être identifiée et a été classée rho.

III - COMPARAISON ENTRE LES DEUX SERIES.

Le tableau XV résume les caractéristiques texturales (aire spécifique) et structurales (phases) des alumines des deux séries.

On constate que, d'une manière générale, le traitement thermique fait évoluer toutes les alumines vers le stade de transition basse température (éta). Ceci est en accord avec le tableau des filiations. L'alumine 1* est la plus mal cristallisée : elle n'a pas pu atteindre complètement le stade éta, la durée du traitement étant trop courte.

(★) Etude effectuée par Monsieur DURIEUX au Laboratoire de Monsieur le Professeur MEUNIER de la Faculté Polytechnique de MONS.

On commence à voir apparaître une faible quantité de la phase delta (alumine "haute température") pour les échantillons 3*, 5* et 6*. Avant la calcination, ces alumines appartenaient déjà au domaine de transition basse température. Il est probable que la calcination ait complété une transformation déjà poussée.

TABLEAU XV
Caractéristiques texturales et structurales
des alumines.

N°	A.S. m ² /g.		Rayons X		Diffraction Electronique	
	1ère Série	2ème Série	1ère Série	2ème Série	1ère Série	2ème Série
1	318	187	Bh	rho	Bh+Transition	Trans.b. temp.
2	295	182	rho	éta	Trans.b. temp.	Trans.b. temp.
3	103	78	chi	éta	Trans.b. temp.	Trans.b. temp. + delta
4	207	176	rho	éta	Trans.b. temp.	Trans.b. temp.
5	99	83	rho	éta	Trans.b. temp.	Trans.b. temp. + delta
6	110	99,5	rho	éta	Trans.b. temp.	Trans.b. temp. + delta
7	225	184,5	rho	éta	Trans.b. temp.	Trans.b. temp.
8	70	373	By	éta	By+Transition	Trans.b. temp.
9	218	217	chi	éta	Trans.b. temp.	Trans.b. temp.
10	325	272	Bh	-	pseudo-Bh	Trans.b. temp.
11	250	289	By	éta	pseudo-Bh+By	Trans.b. temp.

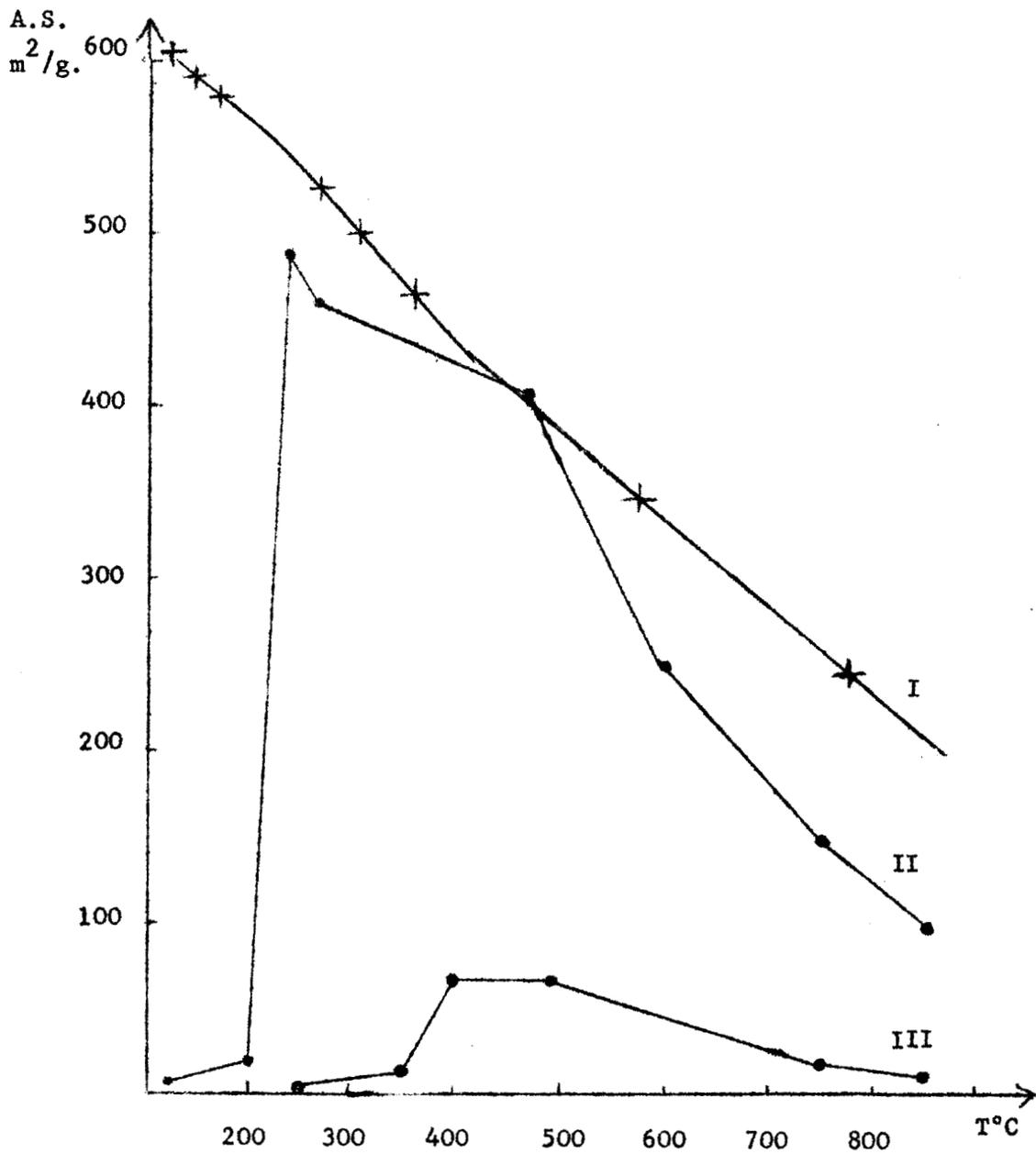
1ère série : alumines brutes

2ème série : alumines calcinées à 550°C

Bh : boehmite

Trans.b. temp. : alumine de transition
basse température

By : bayerite



I : pseudo-boehmite
 II : bayerite
 III : boehmite bien cristallisée

Fig. 18 : Evolution de l'aire spécifique de la pseudo-boehmite, de la bayerite et de la boehmite bien cristallisée.
 (Selon LIPPENS) (10).



Examinons l'évolution de la texture.

LIPPENS (10) a étudié la variation de l'aire spécifique en fonction de la calcination, dans un domaine allant de la température ambiante à 800°C, pour la bayerite, la boehmite et la pseudo-boehmite.

Ses résultats (Fig. 18) peuvent être ainsi interprétés :

- Au cours de la calcination de la boehmite bien cristallisée, l'aire spécifique, très faible au début (quelques $m^2/g.$), croît notablement à partir de 350°C pour passer par un maximum (60 à 70 $m^2/g.$) vers 500°C. A 800°C, l'aire spécifique est de nouveau très faible.
- Lorsque l'on chauffe de la bayerite on obtient vers 200°C une brutale augmentation de l'aire spécifique qui passe de 10 à 500 $m^2/g.$ Lorsque la température de calcination augmente, on observe une légère diminution jusqu'à 500°C, puis une décroissance plus rapide au delà.
- La pseudo-boehmite (gel) a une aire spécifique très élevée à température ambiante (de l'ordre de 600 $m^2/g.$). Au cours de sa calcination on observe une forte décroissance presque linéaire de l'aire spécifique qui n'est plus que de 200 $m^2/g.$ à 800°C.

Ainsi, vers 550°C, on doit s'attendre à une forte valeur de l'aire spécifique (300 à 400 $m^2/g.$) si le produit de départ est à base de bayerite ou de pseudo-boehmite, et à une valeur moindre (50 à 100 $m^2/g.$) si on est en présence de la filiation de la boehmite bien cristallisée.

De plus, si les alumines étudiées ont été portées à des températures comprises entre 400° et 600°C au cours de leur élaboration, la calcination supplémentaire à 550°C ne produira aucune variation ou provoquera une diminution d'aire spécifique, plus importante dans le cas de la filiation de la pseudo-boehmite et de la bayerite que dans celui de la filiation de la boehmite.

Est-il possible, à la lumière de ces résultats, d'interpréter les variations des aire spécifique observées avant et après la calcination à 550°C de nos échantillons ?

- a)- Les alumines 8 et 11 sont constituées principalement de bayerite. On doit donc observer une augmentation considérable de l'aire spécifique par chauffage à 550°C. Ceci est très bien vérifié pour l'alumine 8 (70 à 373 m²/g.). L'augmentation est moins importante pour l'alumine 11 (250 à 289 m²/g.). Cet échantillon est constitué d'une partie importante de pseudo-boehmite qui lui donne, avant calcination, une aire spécifique importante. On observera donc la superposition de deux phénomènes :

- Très forte augmentation de l'aire spécifique due à la transformation de la bayerite
- Diminution de l'aire spécifique par suite de l'évolution de la pseudo-boehmite.

L'effet de la première transformation est en partie compensé par celui de la deuxième.

- b)- L'alumine 10 est constituée de pseudo-boehmite. La diminution d'aire spécifique par calcination (35 %) est conforme aux résultats de LIPPENS.

- c)- Nous constatons que l'aire spécifique des échantillons 2, 3, 4, 5, 6 et 9 diminue ou ne varie pratiquement pas au cours de la calcination. D'après les résultats structuraux, ce sont au départ des alumines de transition basse température, c'est-à-dire déjà portées à des températures supérieures à 300°C et probablement préparées pour obtenir une grande aire spécifique. Il semble donc normal que le traitement thermique provoque, dans le cas où il agit, une diminution de l'aire spécifique.

Dans ce groupe les alumines 3, 5 et 6 ont une aire spécifique inférieure aux autres et contiennent, après calcination, de l'alumine delta. Ceci milite en faveur d'une filiation à partir de la boehmite.

L'alumine 1, constituée principalement de boehmite, n'a pas été portée à une température élevée. Il est difficile d'expliquer sa filiation et son évolution, car l'ordre de grandeur de son aire spécifique est trop élevée ($318 \text{ m}^2/\text{g.}$) dans ce cas. Nous nous bornerons à constater que c'est une alumine mal cristallisée qui contient dès l'origine des phases de transition.

Ainsi, on peut dire que nos résultats cristallographiques et texturaux d'une part, et les données de la littérature d'autre part, concordent d'une manière satisfaisante.

C H A P I T R E V

-:-

PROPRIETES PHYSIQUES ET ACTIVITE CATALYTIQUE.

-:-:-:-:-:-:-

Nous avons montré que la calcination des catalyseurs tend, au point de vue structural, à uniformiser les caractéristiques des échantillons.

On devrait donc s'attendre à obtenir des valeurs de l'activité intrinsèque assez homogènes et des activités spécifiques faciles à mettre en relation avec les aires spécifiques.

Or, le Tableau XVI montre clairement qu'il n'en est rien. Il est impossible de trouver une relation simple, même approximative entre la texture et l'activité spécifique ou intrinsèque. La dispersion des valeurs de l'activité intrinsèque ne semble pas plus facile à expliquer quand on fait intervenir les résultats des mesures d'acidité et de pourcentage en sodium (20).

TABLEAU XVI

Activité intrinsèque, spécifique - Structure et texture
des aluminés calcinés.

N°	A ₂ S. m/g.	Structure	Acidité m(eq.) g (I)	Taux en sodium % (II)	Activité spécifique 10 ³ mole.h ⁻¹ g ⁻¹ (III)	Activité intrinsèque 10 ⁶ mole.h ⁻¹ m ⁻² (III)
1*	187	Trans.b.temp.	-	0,13	1,3	7
2*	182	Trans.b.temp.	0,9	0,29	0,41	2
3*	78	Trans.b.temp. + delta	0,2	0,068	1,3	17
4*	176	Trans.b.temp.	1,1	0,067	8,1	46
5*	83	Trans.b.temp. + delta	0,3	0,141	1,08	13
6*	99,5	Trans.b.temp. + delta	0,35	0,145	2,28	23
7*	184,5	Trans.b.temp.	1,3	0,225	75,5	370
8*	373	Trans.b.temp.	0,3	0,027	15,7	42
9*	217	Trans.b.temp.	0,9	0,000	113	520
10*	272	Trans.b.temp.	-	-	19,8	73
11*	289	Trans.b.temp.	-	0,025	72	250

Trans.b.temp. : Alumine de transition basse température.

Les mesures d'activité, d'acidité et le dosage du sodium ont été effectués par L. BASSERY (20).

- (I) : Acidité mesurée par la méthode de TAMELE "modifiée".
- (II) : Pourcentage en gramme de sodium par gramme de catalyseur, mesuré par spectrométrie de flamme.
- (III) : Mesures à 450°C pour la réaction d'isomérisation squelettale du cyclohexène.

Comparons par exemple les alumines 2*, 3* et 9*. Les échantillons 2* et 9* ont des aires spécifiques du même ordre de grandeur (182 et 217 m²/g.) et des structures identiques : transition basse température. On devrait donc s'attendre à observer des activités voisines. Or, elles sont dans un rapport de 250. L'alumine 3* à une aire spécifique deux à trois fois moins élevée que les précédentes (78 m²/g.) et n'en diffère, pour la structure, que par la présence d'une faible quantité d'alumine delta. Si l'on admet pour cet échantillon une activité intrinsèque analogue à celle de l'alumine 9*, on devrait avoir une activité spécifique voisine de $30 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Le résultat expérimental est vingt fois plus faible.

Le désaccord est tout aussi important si l'on admet l'activité intrinsèque de l'alumine 2* comme base.

Il semble donc impossible de confronter utilement ces catalyseurs.

Si nous nous attachons maintenant aux résultats expérimentaux des mesures d'activité intrinsèque, nous remarquons que le classement par ordre décroissant fait apparaître quatre groupes relativement bien définis. (Tableau XVII). La comparaison entre ce dernier classement et le classement morphologique montre un parallélisme net entre ces deux modes.

En effet :

- L'alumine 9* qui est la plus active est aussi la plus fine et la plus homogène (Fig. 17) (III).
- Les alumines 7*, 11* et 10* dont l'activité est immédiatement inférieure possèdent une courbe de répartition statistique étalée vers les fines particules (Fig. 17)(Courbe II).
- Les alumines les moins actives sont celles qui possèdent une courbe de répartition statistique étalée vers les grosses particules.(Fig 17) (Courbe I).

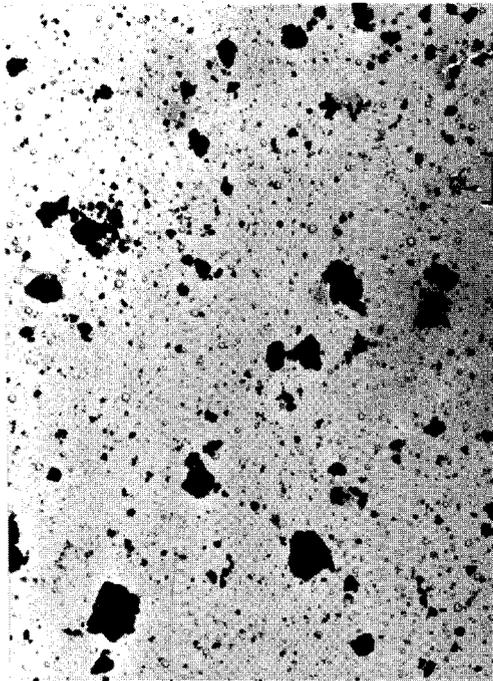


Fig. 14 Alumine 7 *

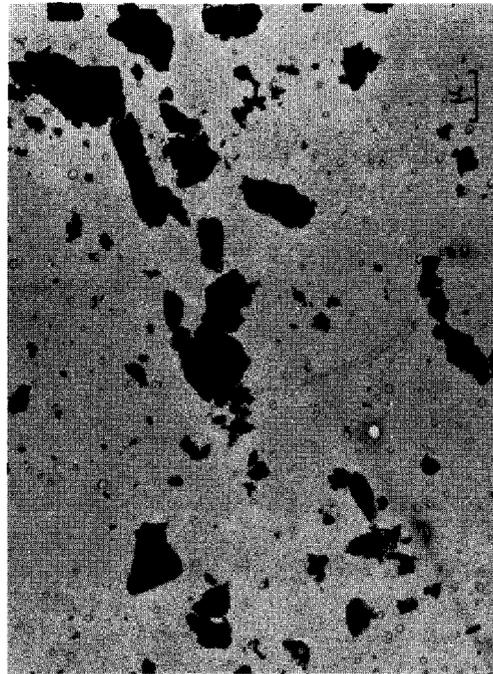


Fig. 16 Alumine 2 *

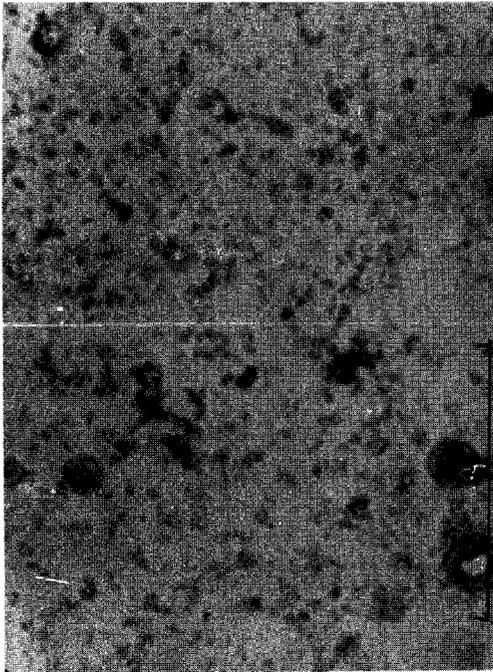


Fig. 13 Alumine 9 *

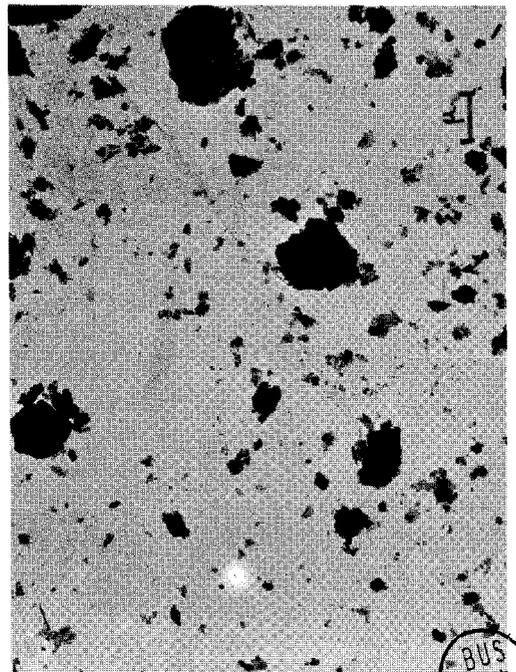


Fig. 15 Alumine 4 *

TABLEAU XVII
Comparaison entre les activités intrinsèques
et la morphologie

Classement Catalytique	Alumine N°	Activité (*) intrinsèque $10^6 \text{ mole.h}^{-1} \text{ m}^{-2}$	Classement Morphologique
1) Alumines très actives	9*	520	Groupe I répartition très étroite
	7*	370	
	11*	250	
2) Alumines actives	10*	73	Groupe II répartition étalée vers les fines particules
	4*	46	
	8*	42	
3) Alumines peu actives	6*	23	Groupe III répartition étalée vers les grosses particules
	3*	17	
	5*	13	
4) Alumines inactives	1*	7	
	2*	2	

(*) Activité mesurée à 450°C.

Si nous cherchons à approfondir le parallélisme entre les deux classements, nous remarquons que l'alumine 4*, qui est la plus fine du groupe III, en est aussi la plus active.

Mais l'activité de l'alumine 10*, qui au point de vue morphologique ressemble à l'alumine 11*, semble faible. Toutefois il faut signaler que les mesures d'activité pour cette alumine doivent être interprétées d'une manière très prudente : en effet, ce catalyseur noircit de manière irréversible au cours de sa calcination (impuretés organiques).

Au contraire, l'alumine 8*, par la dimension de ses particules, ressemble plus à l'alumine 1* qu'à l'alumine 4* ; son activité semblerait trop élevée. Mais nous avons remarqué que cette alumine contient une proportion appréciable de particules très plates qui ont

pour effet d'augmenter la surface externe. Cette constatation permet d'expliquer le comportement particulier de cette alumine.

Ainsi le groupe des "alumine actives" (Tableau XVII) est hétérogène.

Le classement catalytique fait aussi apparaitre un effet de structure : le groupe III est exclusivement composé d'alumine de transition comportant la phase delta.

C O N C L U S I O N

-:-:-:-

L'examen critique des résultats obtenus par l'étude morphologique et structurale d'une série d'alumines utilisées comme catalyseur, nous montre que la dispersion des mesures cinétiques n'est pas anormale.

En effet, on observe des différences morphologiques considérables impossibles à prévoir avec la seule aide des mesures d'aire spécifique.

Parmi les nombreux facteurs susceptibles d'agir sur l'activité catalytique, l'état de division semble jouer un rôle prépondérant.

La comparaison entre deux catalyseurs d'aire spécifique voisine mais de morphologie différente semble montrer que les pores ont un rôle secondaire et que la surface apparente des grains est seule active. Il serait intéressant de vérifier cette hypothèse en effectuant une étude plus poussée de la répartition statistique de la taille des particules et en complétant par des mesures de granulométrie et des déterminations du volume et du diamètre des pores.

Ces alumines sont très certainement formées de phases cristallographiques différentes difficiles à identifier. Il n'est donc pas possible d'étudier l'influence de la structure sur l'activité catalytique. Cependant, l'effet de la structure est visible sur le groupe des alumines 3*, 5* et 6* qui ont une activité comparable et qui toutes trois contiennent la phase delta. L'étude de l'influence de ce paramètre sera possible à partir de catalyseurs constitués de phases cristallographiquement mieux définies.

On montre que l'étude entreprise apporte également des renseignements intéressants sur l'origine, l'élaboration et l'évolution de ces catalyseurs.

--ooo0ooo--

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - S.Z. ROGINSKII. C.R. Ac. Sc. U.R.S.S. 1949. 67. 97.
- 2 - L. PAULING & S.B. HENDRICKS. J. Am. Chem. Soc. 1925. 47. 781.
- 3 - H. SAALFELD. N. Jb. Min. Abhandl. 1960. 95. 1.
- 4 - A. UNMACK. Second Intern. Congress of Crystallography. (Stockholm).
1951.
- 5 - W.O. MILLIGAN & J.L. MAC ATEE. J. Phys. Chem. 1956. 60. 273.
- 6 - G. ERVIN & E.F. OSBORN. J. Geol. 1951. 59. 381.
- 7 - H.C. STUMPF, A.S. RUSSEL, J.N. NEWSOME & C.M. TUCKER. Ind. Eng.
Chem. 1950. 42. 1398.
- 8 - R. TERTIAN & D. PAPEE. J. Chim. Phys. 1958. 5. 341.
- 9 - M.K.B. DAY & V.J. HILL. J. Phys. Chem. 1953. 57. 946.
- 10 - B.C. LIPPENS. Thèse. Delft. 1961.
- 11 - D. PAPEE & R. TERTIAN. Bull. Soc. Chim. 1955. 183.
- 12 - F. RINNE. N. Jb. Min. 1928. 58. 43.
- 13 - R. ROY, V.G. HILL & E.F. OSBORN. Ind. Eng. Chem. 1953. 45. 818.
- 14 - C. ALEXANIAN. C.R. 1955. 240. 1961.
- 15 - L. PONSOLLE. Thèse. Lille. 1962 (Ed. Métaux, St Germain-en-Laye).
- 16 - R. DARGENT. Thèse. Toulouse. 1957. (ED, Métaux, St Germain-en-Laye).
- 17 - D.E. BRADLEY - Brit. J. Appl. Phys. 1954. 5. 65.
- 18 - J.E. GERMAIN, L. BASSERY & M. BLANCHARD. Bull. Soc. Chim. 1958. 958.
- 19 - A. MATHIEU-SICAUD dans Traité de Microscopie Electronique. Tome I
p.531 - HERMANN Ed. Paris. 1951.
- 20 - L. BASSERY. Thèse. Lille. 1965. (Ed. Louis Jean, GAP).

