

N° d'ordre

50376
1968
21

50.376
1968
21

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR 3^e CYCLE

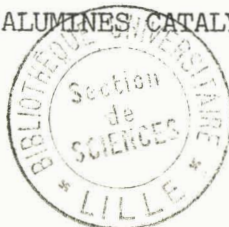
(CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE)

PAR

Daniel VAILLANT

Licencié ès Sciences

ETUDE TEXTURALE ET STATISTIQUE D'ALUMINES CATALYTIQUEMENT ACTIVES



Soutenue à LILLE le Mars 1968 devant la Commission d'Examen

MM. J.P. BEAUFILS

Président

L. PONSOLLE

A. LABLACHE-COMBIER

J.E. GERMAIN

)
(
)
Examineurs

Membre invité

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYEN M. DEFRETIN

ASSESEURS M. HEUBEL

M. LEBRUN

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNCULT	MM. FLEURY	MM. PARISELLE
BEGHIN	P. GERMAIN	PASCAL
BROCHARD	KAMPE DE FERIET	PAUTHENIER
CAU	LAMOTTE	ROIG
CHAPPELON	LELONG	ROSEAU
CHAUDRON	KOURGANOFF	ROUBINE
CORDONNIER	Mme LELONG	ROUELLE
DEHEUVELS	MM. MAZET	WIEMAN
DEHORNE	A. MICHEL	ZAMANSKI
DOLLE	NORMANT	

PROFESSEURS

MM. BACCHUS	Astronomie et Calcul Numérique
BEAUFILS	Chimie Générale
BECART	Physique
BLOCH	Psychophysiologie
BONTE	Géologie Appliquée
BOUGHON	Mathématiques

MM.	BOURIQUET	Botanique
	CELET	Géologie Générale
	CONSTANT	Radioélectricité
	CORSIN	Paléobotanique
	DECUYPER	Mathématiques
	DEDECKER	Mathématiques
	DEFRETIN	Laboratoire Biologie Maritime de WIMEREUX
	DEHORS	Physique Industrielle
	DEFLATTE	Géologie Générale
	DELEAU	Géologie et Minéralogie
	DELHAYE	Chimie Physique et Minérale Ier Cycle
	DESCOMBES	Mathématiques
	DURCHON	Zoologie
	FOURET	Physique
	GABILLARD	Radioélectricité
	GLACET	Chimie Organique
	GONTIER	Mécanique des Fluides
	HEIM DE BALSAC	Zoologie
	HEUBEL	Chimie Minérale
	HOCQUETTE	Botanique
	LEBEGUE	Botanique C.S.U. AMIENS
Mme	LEBEGUE	Physique C.S.U. AMIENS
M.	LEBRUN	Radioélectricité
Mlle	LENOBLE	Physique
MM.	LIEBAERT	I.U.T.
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie Physique - Département de Chimie
	MARION	Chimie C.S.U. AMIENS
	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mlle	MARQUET	Mathématiques
	MENNESSIER	Géologie C.S.U. AMIENS
	MONTARIOL	Chimie Minérale Appliquée
	MONTREUIL	Chimie Biologique

MM.	MORIAMEZ	Physique
	MOUVIER	Chimie SAINT-QUENTIN
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie et Minéralogie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Zoologie
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques
MM.	TILLIEU	Physique Théorique
	TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée - E.N.S.C.L.
	VAZART	Botanique AMIENS
	VIVIER	Zoologie C.S.U. AMIENS
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique Générale

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	ATTELA	Mathématiques Appliquées
	BELLET	Physique
	BENABOU	Mathématiques
	BILLARD	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHERRUAULT	Mathématiques
	CHEVALIER	Mathématiques C.S.U. AMIENS
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Minérale II
Mme	DIXMIER	Mathématiques AMIENS
Mme	DRAN	Chimie Organique Ier Cycle

MM.	GOUDMAND	Chimie Physique
	GUILBAUT	Département de Biologie et Physiologie Animale
	GUILLAUME	Botanique
	HANGAN (Associé)	Mathématiques
	HENRY	Physique AMIENS
	HERZ	Calcul Numérique
	HEYMAN	Physique C.S.U. AMIENS
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	JOLY	Zoologie C.S.U. AMIENS
	LABLACHE-COMBIER	Chimie Générale
	LACOSTE	Botanique
	LAMBERT	Physique SAINT-QUENTIN
	LANDAIS	Chimie Organique III
	LEHMANN	Mathématiques
Mme	LEHMANN	Mathématiques
	LOUCHEUX	Chimie
	MAES	Physique
	METTETAL	Zoologie AMIENS
	MONTEL	Physique C.S.U. VALENCIENNES
	NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques SAINT-QUENTIN
	PANET	Electromécanique
	PARSY	Mathématiques AMIENS
	SAADA	Physique
	SEGARD	Chimie Biologique
	TUDO	Chimie Minérale Appliquée C.S.U. AMIENS
	VAILLANT	Mathématiques
	VIDAL	Physique Industrielle
Mme	ZINN-JUSTIN	Mathématiques

SECRETAIRE GENERAL - ATTACHE PRINCIPAL :

M. L E G R O S

A ma femme

avec toute mon affection.

A mes parents.

A mes Maîtres,

Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN

Monsieur L. PONSOLLE

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de la
FACULTE des SCIENCES de LILLE.

Nous remercions Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN qui
nous a permis d'entrer dans son Laboratoire, qui a dirigé notre étude
et qui a accepté de faire partie de notre Jury.

Nous sommes très reconnaissants à Monsieur PONSOLLE pour
sa bienveillante attention et pour ses nombreux conseils tout au long
de notre travail.

Nous remercions Messieurs les Professeurs J.P. BEAUFILS
et A. LABLACHE-COMBIER d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Nous remercions aussi nos camarades de laboratoire qui,
par leurs amitiés et par leurs aides, ont été un précieux encouragement.

Nous remercions Monsieur le Professeur BACCHUS du
Laboratoire de Calcul Numérique de la FACULTE des SCIENCES de LILLE,
qui nous a permis d'utiliser l'ordinateur I.B.M. 1620 pour nos calculs.

P L A N

CHAPITRE I

I - GENERALITES.

- A) REACTIONS MODELES.
- B) GENERALITES STRUCTURALES.
- C) CONCLUSION.

CHAPITRE II

P O R O S I T E .

- A) PARTIE EXPERIMENTALE.
 - 1°) Appareil utilisé.
 - a) Principe du fonctionnement et étalonnage.
 - b) Mode opératoire.
 - 2°) Courbes d'hystérésis et aires spécifiques volumétriques.
- B) PARTIE THEORIQUE : CALCUL DE LA DISTRIBUTION DU VOLUME DES PORES.
 - 1°) Méthode B.J.H.
 - 2°) Méthode INNES.
- C) EXECUTION DES CALCULS.
- D) COURBES DE REPARTITIONS DU VOLUME DES PORES.
- E) DISCUSSION DES RESULTATS.
 - a) Sur la forme des pores.
 - b) sur l'alumine γ^{b*}
 - c) Classements.
 - d) Relation entre porosité et activité.

CHAPITRE III

REPARTITION STATISTIQUE ET AIRE EXTERNE.

I - MESURE DE LA REPARTITION DE LA TAILLE DES GRAINS.

A) PREPARATION DES ECHANTILLONS.

B) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.

C) TECHNIQUE DU COMPTAGE AVEC "L'ANALYSEUR ZEISS".

1°) Principe du fonctionnement.

2°) Choix du régime d'utilisation.

a) Régime linéaire.

b) Régime exponentiel.

c) Courbe de sommation.

d) Champs de mesure.

3°) Exploitation des résultats.

a) Correction des lectures.

b) Etablissement d'une courbe de répartition statistique.

c) Double comptage.

D) RESULTATS : Courbes de répartitions.

II - EVALUATION DE L'AIRE EXTERNE.

A) FACTEUR DE FORME.

B) CALCUL DE L'AIRE EXTERNE.

1°) Hypothèse de particules sphériques.

2°) Hypothèse de particules cylindriques.

3°) Hypothèse de particules en forme d'ellipsoïde.

4°) Programme du calcul.

C) RESULTATS.

1°) Etude comparative des distributions de tailles.

2°) Aires externes spécifiques.

III - PROPRIETES TEXTURALES ET ACTIVITES CATALYTIQUES.

- 1°) Isomérisation du cyclohexène.
- 2°) Deshydratation de l'hexanol 2.
- 3°) Deshydratation de l'acide formique.
- 4°) Discussion.

CONCLUSION.

- o 0 o -

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

Un grand nombre de réactions catalytiques utilisent l'alumine, soit comme catalyseur, soit comme support du composé actif.

Dans le premier cas, les réactions sont du type acide-base avec formation d'un ion carbonium.

Dans le second cas, l'alumine est choisie grâce à ses propriétés texturales intéressantes (aire spécifique, porosité, etc...).

L'étude catalytique d'une série de 10 alumines, industrielles ou préparées au laboratoire, a montré qu'il y avait entre elles de grandes variations d'activité observées sur trois réactions différentes.

L'étude structurale a montré, au contraire, une grande analogie. Les textures différentes permettent peut être d'expliquer ces variations.

Le but de notre travail était donc de classer ces alumines en fonction de deux caractéristiques texturales importantes :

- 1°) La porosité précisée par la répartition du volume des pores.

- 2°) La granulométrie qui permet de calculer l'aire externe du solide à partir de la répartition statistique de la taille des grains.

La première partie a été étudiée par l'adsorption d'azote à basse température et la seconde par microscopie électronique.

Nous montrons que la dispersion des activités catalytiques ne s'explique pas complètement par la porosité. Par contre, l'aire externe permet de calculer une activité intrinsèque "externe" qui, pour certaines réactions, présente des variations beaucoup moins importantes que l'activité intrinsèque déduite de l'aire totale B.E.T.

Les calculs ont été programmés en Algol pour être exécutés sur un ordinateur électronique, ce qui les rend plus rapides et moins fastidieux.

C H A P I T R E I

I - GENERALITES.

A) REACTIONS MODELES -

L'activité catalytique d'une série de 11 alumines a été étudiée par L. BASSERY (1) sur trois réactions modèles.

- Réaction I : isomérisation du cyclohexène.
- Réaction II : déshydratation de l'hexanol 2.
- Réaction III : déshydratation de l'acide formique.

Toutes ces alumines ont une origine différente précisée dans le tableau I.

On constate une très grande variation d'activité catalytique d'une alumine à l'autre, aussi bien sur les activités spécifiques que sur les activités intrinsèques. Ceci est vrai pour les trois réactions (2).

TABLEAU I

ORIGINE DES 11 ALUMINES.

1	Prolabo activée
2	Pechiney "A"
3	Woelm neutre pour Chromatographie
4	Prolabo pour Chromatographie
5	I.C.I. n° 1
6	I.C.I. n° 2
7	Alcoa
8	Rhône Poulenc
9 ^b	Alumine préparée par hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium
10	Alumine préparée par hydrolyse de l'aluminium trihexyle.
11	Alumine préparée par hydrolyse de l'isobutylate d'aluminium

B) GENERALITES STRUCTURALES -

On a pensé que les variations d'activité pourraient venir d'une différence de structure. La deshydratation et la calcination des hydrates d'alumine mènent à une série assez complexe de structures intermédiaires, fonction de l'hydrate de départ.

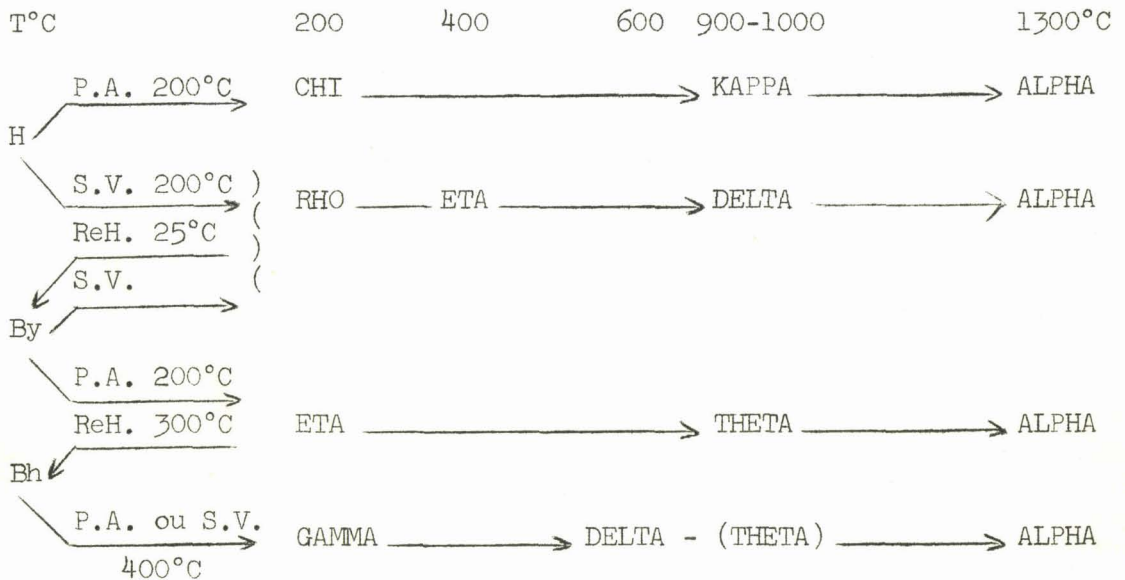
TERTIAN et PAPEE donnent la filiation résumée dans le tableau II-A.

LIPPENS (4) constate que la précipitation des hydrates d'alumine à froid (20°C) conduit à la bayerite avec un peu d'hydrargillite et à chaud (80°C) à la boehmite. La deshydratation est indiquée dans le tableau II-B.

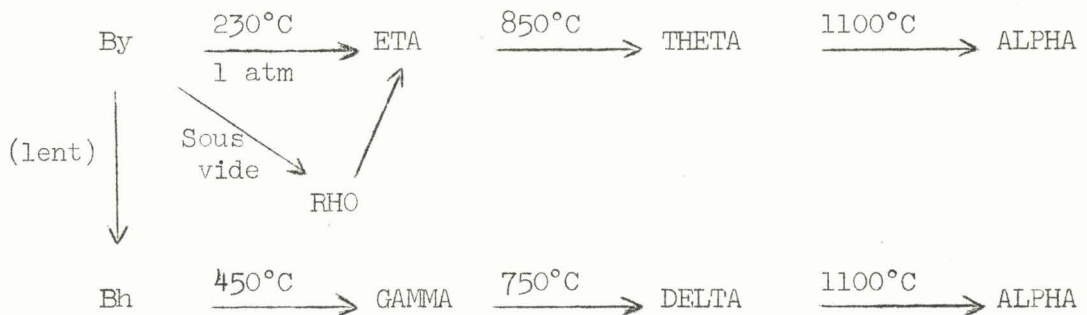
TABLEAU II-A

FILIATION DES ALUMINES.

A) D'après TERTIAN et PAPEE.



B) D'après LIPPENS.



H : hydrargillite : trihydrate

By : bayerite : trihydrate

Bh : boehmite : monohydrate

P.A. : deshydratation sous la pression atmosphérique

S.V. : deshydratation sous vide poussé

Reh : rehydratation

Toutes les phases qui correspondent à la formule générale $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ avec $0 < x < 0,6$ sont dites alumines de transition.

- Alumines de transition basse température entre 200 et 600°C.

- Alumines de transition haute température entre 600 et 1000°C.

L'alumine 9, préparée au laboratoire, a été deshydratée à 700°C. Pour les autres, nous ne connaissons pas les traitements thermiques subis.

Cependant, pour normaliser les conditions d'utilisation, toutes ces alumines ont été séchées durant 4h à 550°C sous azote purifié et sec. Les alumines ainsi traitées sont indiquées avec un astérisque (*).

DURIEUX (4) a étudié leurs structures par diffraction et J.P. JOLY (6) par diffraction électronique. Les deux techniques ont abouti à la même conclusion. Ces alumines sont de transition basse température de

type ETA avec, pour les alumines 3^x, 5^x et 6^x, un peu de la phase DELTA.
Ces résultats sont indiqués dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III

DIFFRACTION ELECTRONIQUE.

ETA	1 ^x	2 ^x	3 ^x	4 ^x	5 ^x	6 ^x	7 ^x	8 ^x	9 ^{b^x}	10 ^x	11 ^x	
d(A°)	I	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)
4,66	10											
2,805	12		2,85	2,75		2,80						2,90
2,397	50	2,40	2,40	2,40	2,40	2,38	2,40	2,40	2,38	2,40	2,40	2,40
2,283	20											
1,982	70		1,92	1,94	1,93	1,92	1,93	1,94	1,93	1,94	1,95	1,94
1,520	12											
1,399	80	1,39	1,40	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,38	1,39	1,38	1,39

TABLEAU IV
DIFFRACTION X.

ETA	1 ^x	2 ^x	3 ^x	4 ^x	5 ^x	6 ^x	7 ^x	8 ^x	9 ^{bx}	10 ^x	11 ^x
d(A°)	I	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)
4,66	10										
2,805	12									E	
2,297	50	2,32	2,45		2,36	2,36		2,37	2,38	P	2,37
2,283	20		2,25		2,26			2,26		U	2,26
		2,10			2,10	2,10		2,14		I	
1,982	70		1,96	1,96	1,95	1,97	1,97	1,95	1,96	S	1,95
1,520	12	1,51	1,52	1,54	1,53	1,52	1,52	1,51	1,53	E	1,54
1,399	80	1,39	1,38	1,38	1,38	1,38	1,39	1,39	1,39	E	1,39

C) CONCLUSIONS -

Les faibles différences de structure ne permettent pas d'expliquer les grandes variations d'activités de cette série d'alumines. Cependant J.P. JOLY (6) a remarqué que la texture pouvait avoir un effet : Les alumines les plus fines étaient les plus actives. Nous nous sommes donc proposés d'étudier l'influence du facteur texture par les deux moyens suivants :

1°) Les isothermes d'adsorption-désorption d'où l'on déduit la répartition du volume des pores.

2°) La granulométrie et l'évaluation de l'aire externe de ces catalyseurs.

CHAPITRE II

POROSITE.

Un solide poreux présente un phénomène d'hystérésis au cours de l'adsorption et de la désorption d'un gaz à sa température de liquéfaction. On peut l'expliquer en faisant intervenir la condensation capillaire du gaz dans les pores. On l'observe pour des pressions partielles P/P_0 comprises entre 0,3 et 1. P étant la pression du gaz au-dessus du solide et P_0 sa pression de liquéfaction à la température de l'expérience. Le gaz utilisé est l'azote.

A) PARTIE EXPERIMENTALE -

1°) Appareil :

Nous avons utilisé la méthode volumétrique. A l'appareil classique qui permet la mesure des aires spécifiques B.E.T. (7), (8), nous avons adapté une burette à sept boules. Le volume utile peut ainsi varier dans un large domaine et permet d'obtenir les rapports P/P_0 allant de 0,3 à 1.

a) Principe du fonctionnement et étalonnage :

Le schéma de principe de l'appareil est indiqué sur la fig.1.

L'échantillon à étudier est mis en contact avec une masse connue d'azote gazeux m_0 . Une fraction m_1 s'adsorbe sur le solide sous forme liquide. Si m_2 est la masse d'azote gazeux restant on a :

$$m_1 = m_0 - m_2$$

m_0 est donnée par les courbes d'étalonnage de la burette (fig.2-A) thermostatée à 20,0 (\pm 0,1)°C.

Une série de huit volumes différents sont utilisables dans la burette et sont connus par des pesées préalables de mercure. La pression, lue au cathétomètre, est indiquée par un manomètre à mercure. On obtient pour chaque volume une droite donnant m_0 en fonction de P , m_2 est déterminée par la droite d'étalonnage du système ampoule-robinet (fig.2-B).

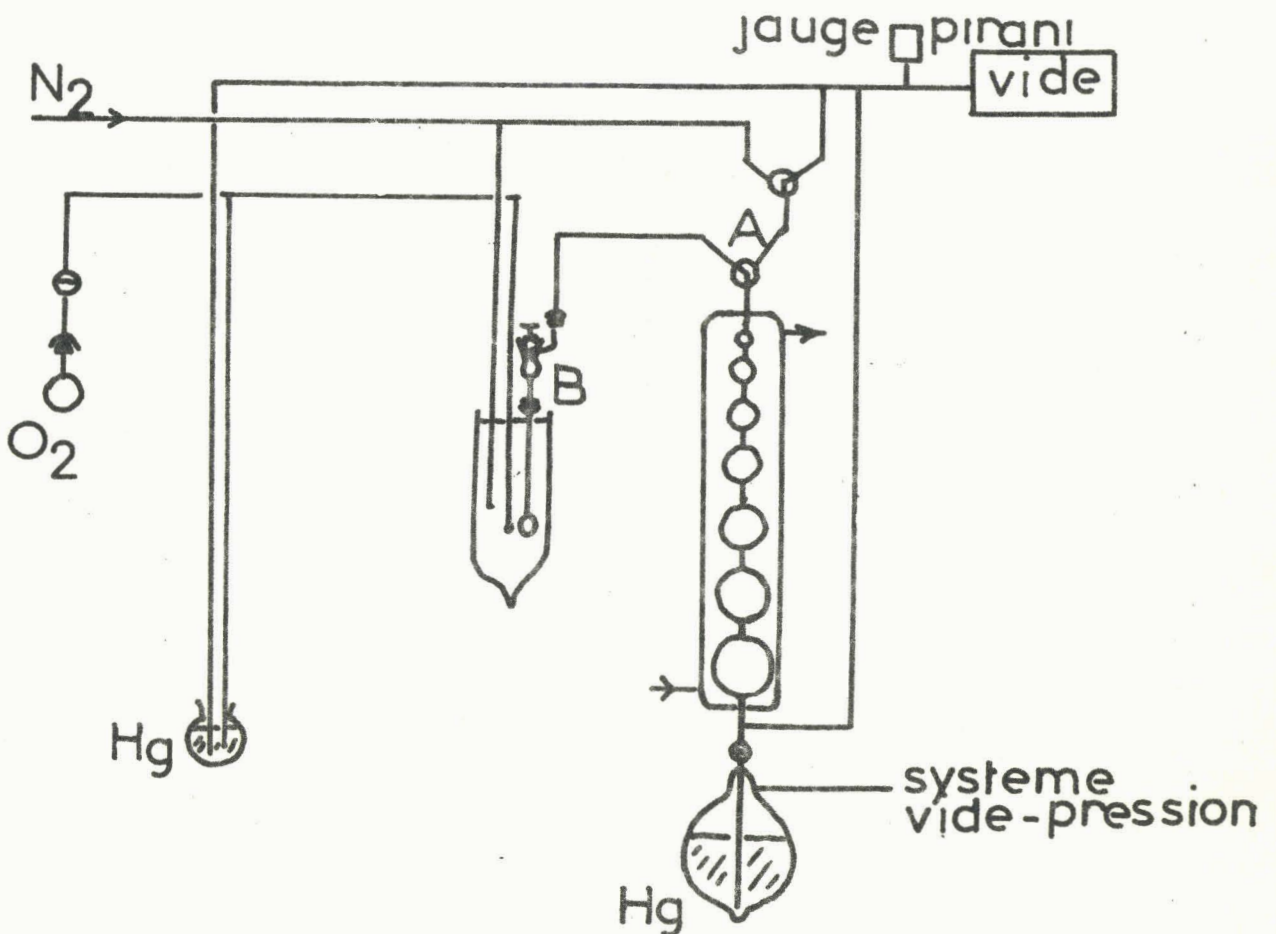
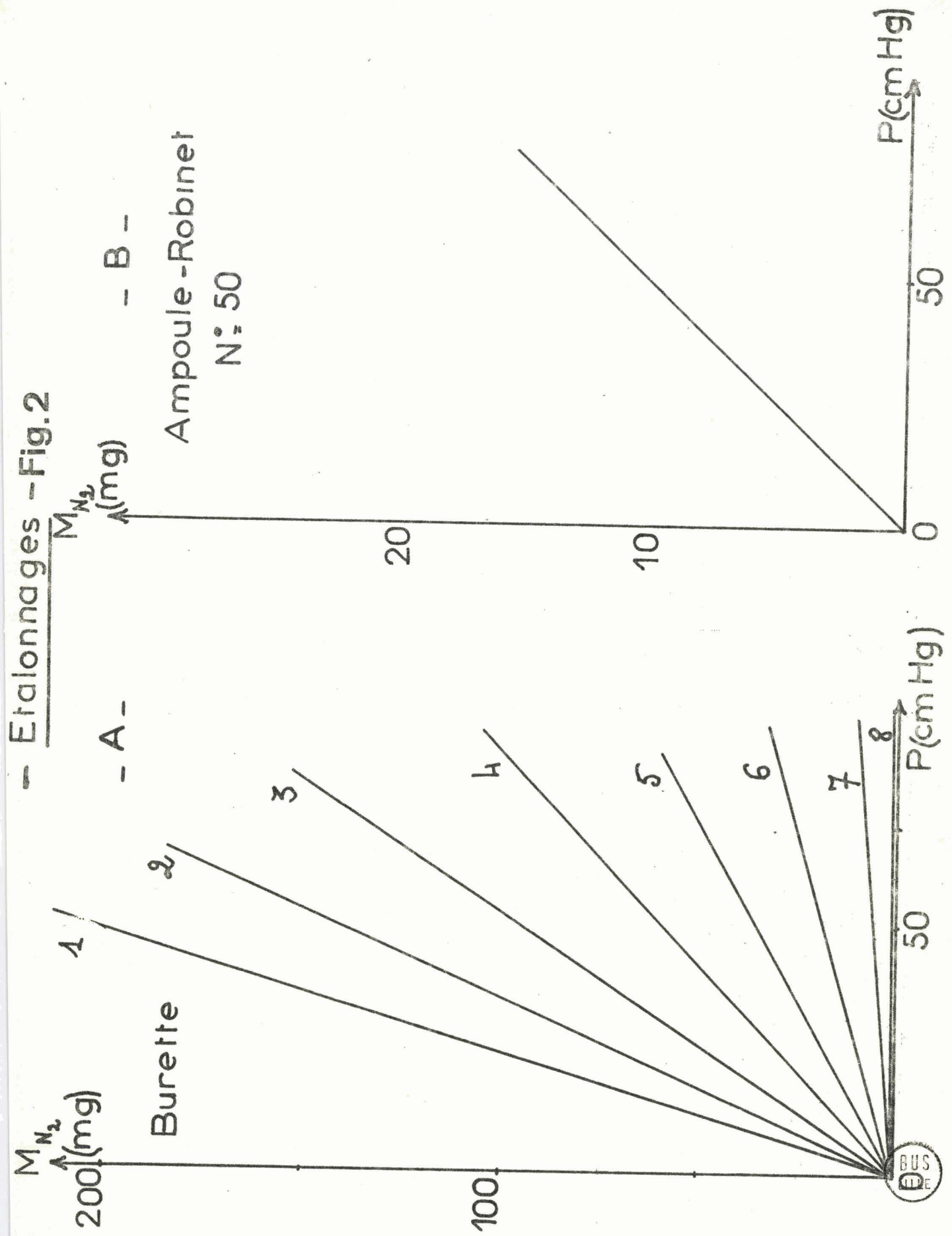


Fig.1_Schéma de principe de l'appareil_

- Etalonnages - Fig. 2



Pour cela, on remplit la moitié du réservoir de l'ampoule avec des billes de verre non poreuses. On adapte celle-ci avec son robinet à l'appareil (fig.3).

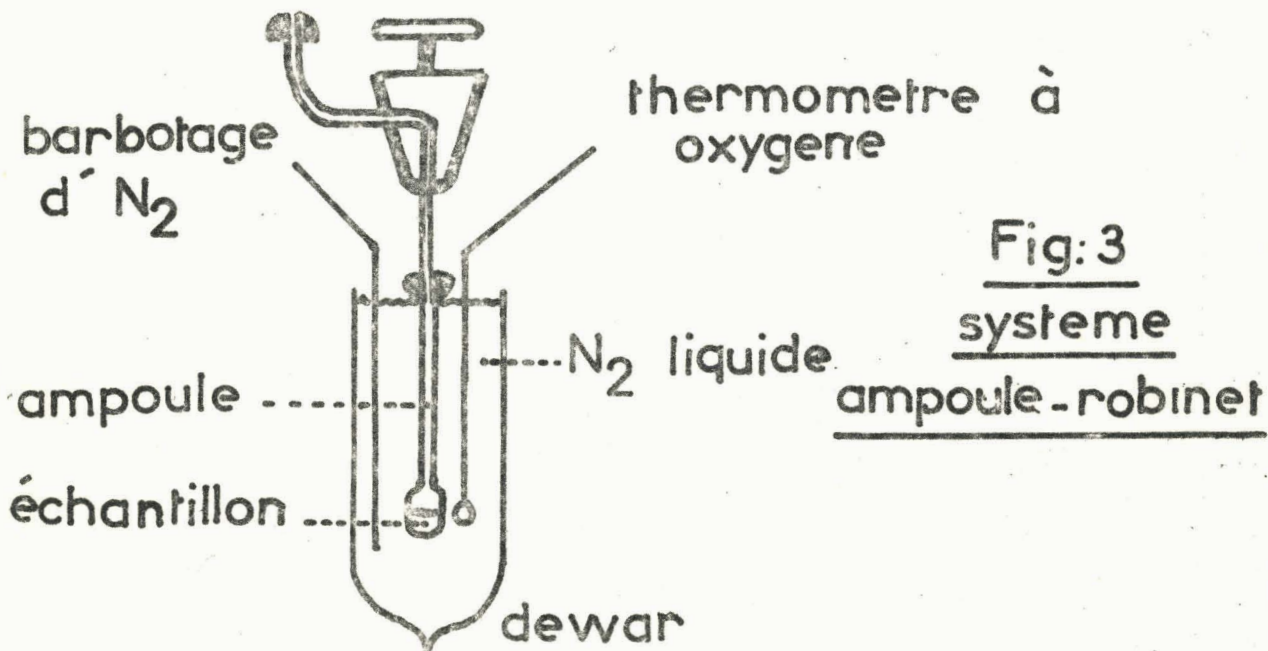
On fait le vide puis on introduit une masse connue d'azote m'_O par la burette. A la pression P il reste une masse m''_O dans la burette. La différence $m'_O - m''_O = m_A$ correspond à la masse d'azote contenue dans l'ampoule, son robinet et la canalisation entre A et B (fig.2).

Pour chaque couple ampoule-robinet, on trace m_A en fonction de P.

Dans le cas d'un solide adsorbant la masse m_2 , nous avons :

$$m_2 = m_O - (m_A + m''_O)$$

Les étalonnages sont faits dans les conditions décrites dans le mode opératoire.



b) Mode opératoire :

L'échantillon d'alumine est dégazé dans l'ampoule pendant quatre heures sous 4.10^{-4} mmHg à 240°C . Nous pesons alors l'ensemble ampoule-échantillon et nous l'adaptions à l'appareil. Nous introduisons ensuite une quantité connue d'azote. L'ampoule plonge dans un bain d'azote liquide dont le niveau est maintenu constant. La température est indiquée par un thermomètre à oxygène, elle est stabilisée par un barbotage d'azote gazeux purifié. Nous faisons varier la pression de l'azote au-dessus de l'alumine jusque P_0 par paliers successifs, correspondant aux niveaux de la burette. La pression d'équilibre n'est atteinte qu'au bout de trente minutes environ. En fin de manipulation, nous retrouvons la pression initiale si :

1°) Il n'y a pas de fuites dans le système burette, canalisations, robinet et ampoule.

2°) Nous nous trouvons dans le domaine de $P/P_0 < 0,3$, c'est-à-dire en dehors de la boucle d'hystérésis.

Les isothermes d'adsorption-désorption s'obtiennent en portant sur un graphique la masse d'azote adsorbée par gramme d'alumine en fonction de P/P_0 .

Les expériences sont bien reproductibles. La variation de la masse totale adsorbée ($P/P_0 = 1$) ne dépasse pas 5 %. Les boucles d'hystérésis peuvent être obtenues à partir de prises différentes d'un même échantillon. Par exemple, nous donnons l'isotherme de désorption de l'alumine 11^x obtenue par trois manipulations différentes (fig.4).

Pour chaque alumine, nous avons mesuré l'aire B.E.T. volumétrique correspondant au domaine de $0,05 < P/P_0 < 0,3$ (7).

2°) Courbes d'hystérésis et aires spécifiques volumétriques :

Dans la figure 5. A.B.C., nous donnons les isothermes d'adsorption-désorption des différentes aluminés.

Alumine N° 11* - Fig. 4

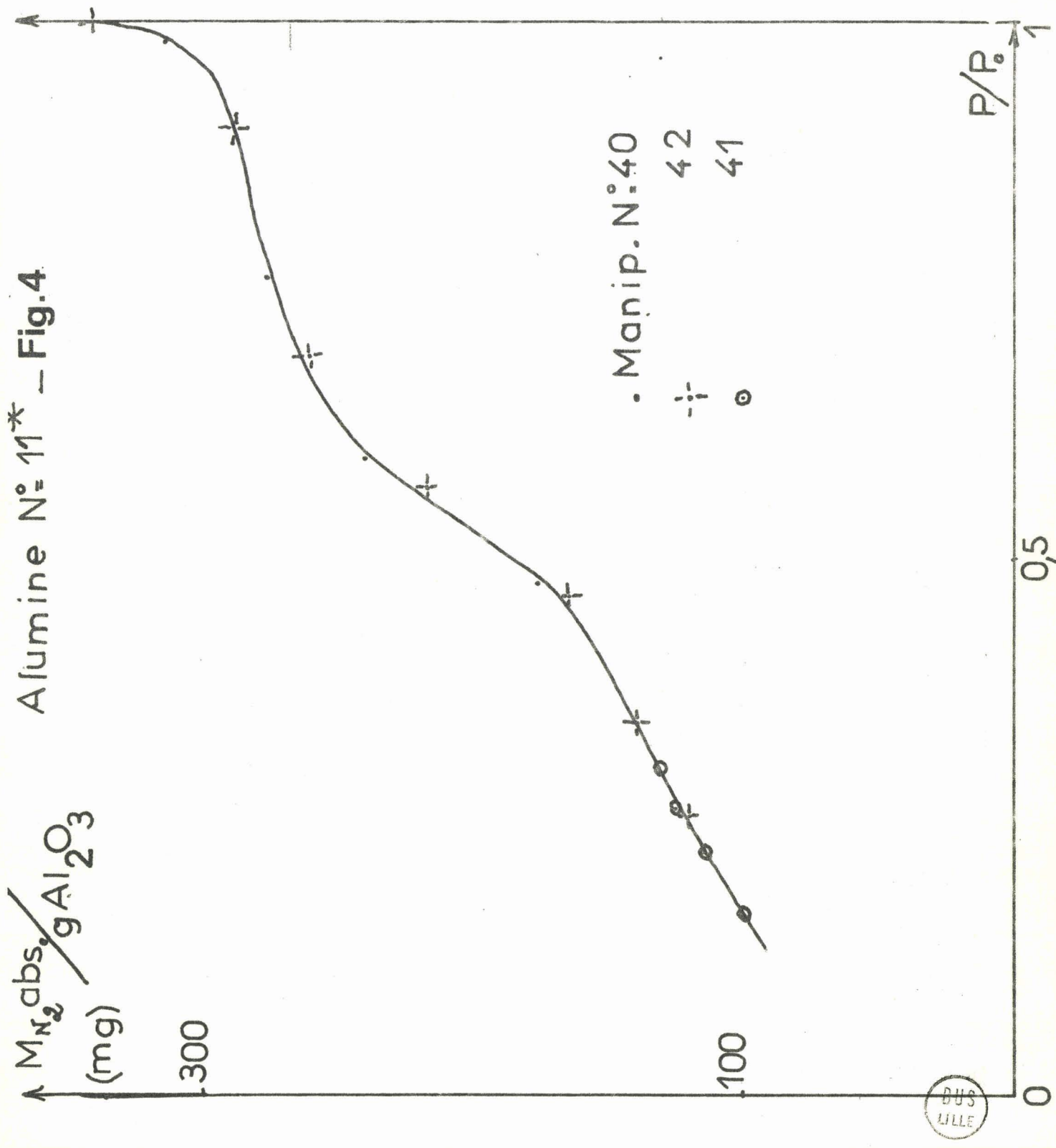


Fig.5-A- Isothermes d'adsorption et désorption d'azote

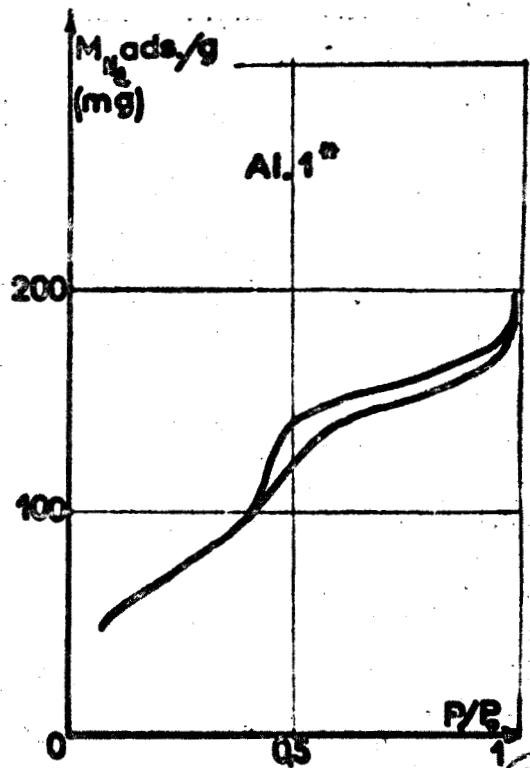
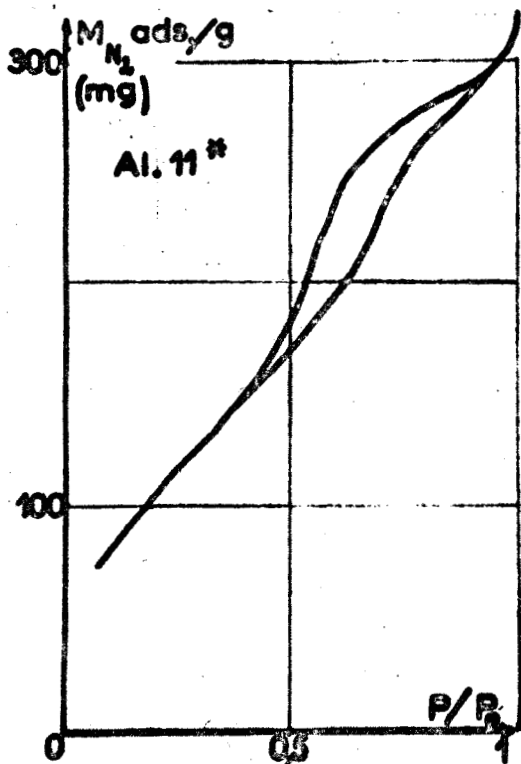
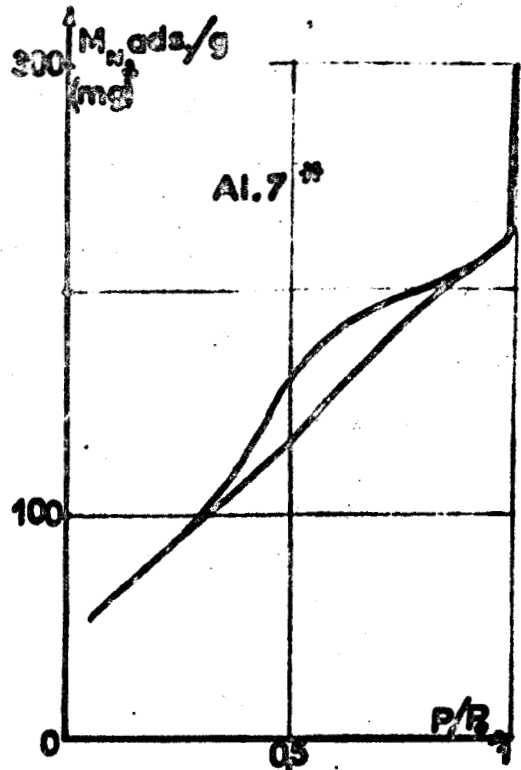
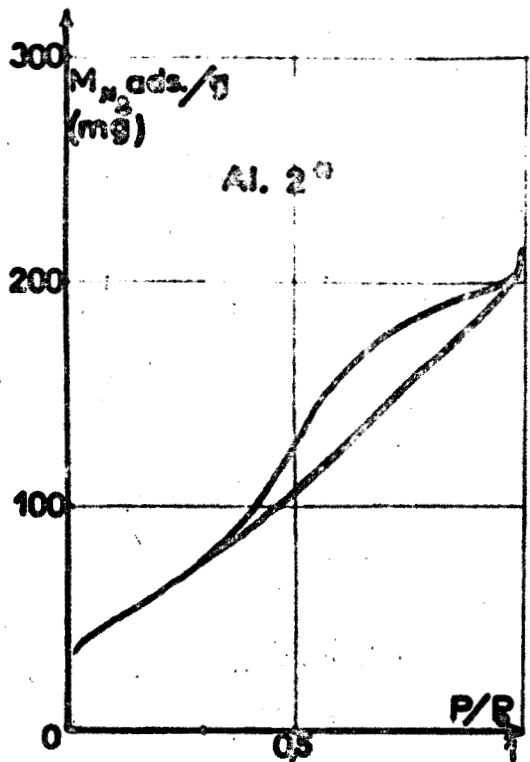
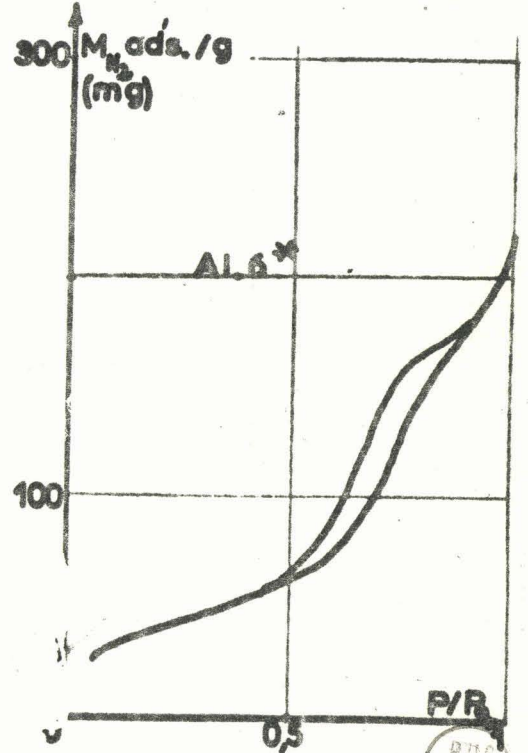
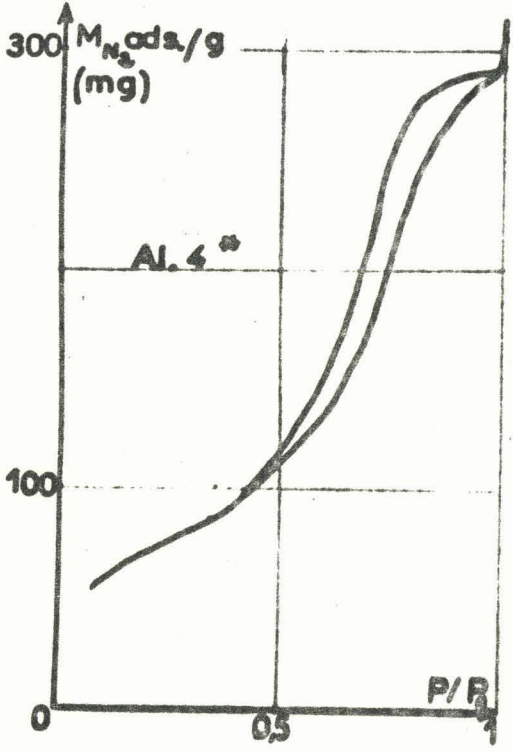
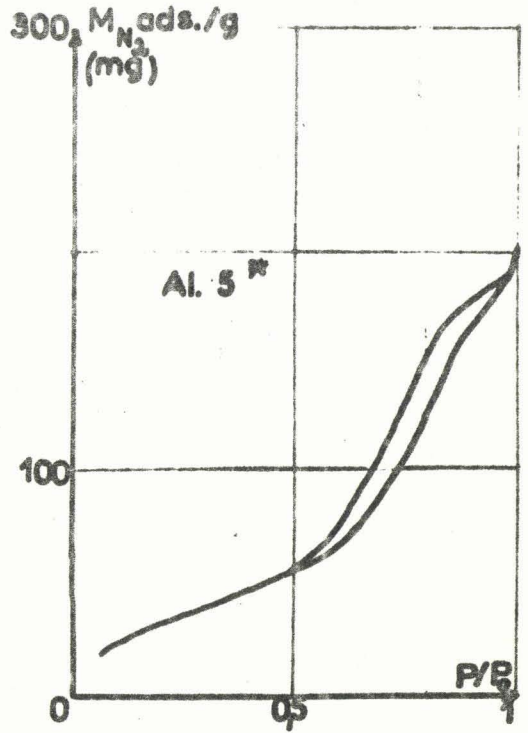
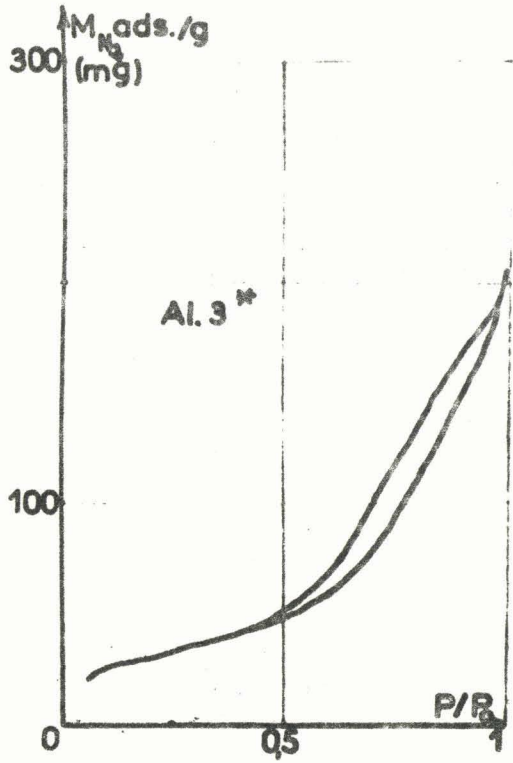


Fig. 5 - B -



BUS-
LILLE

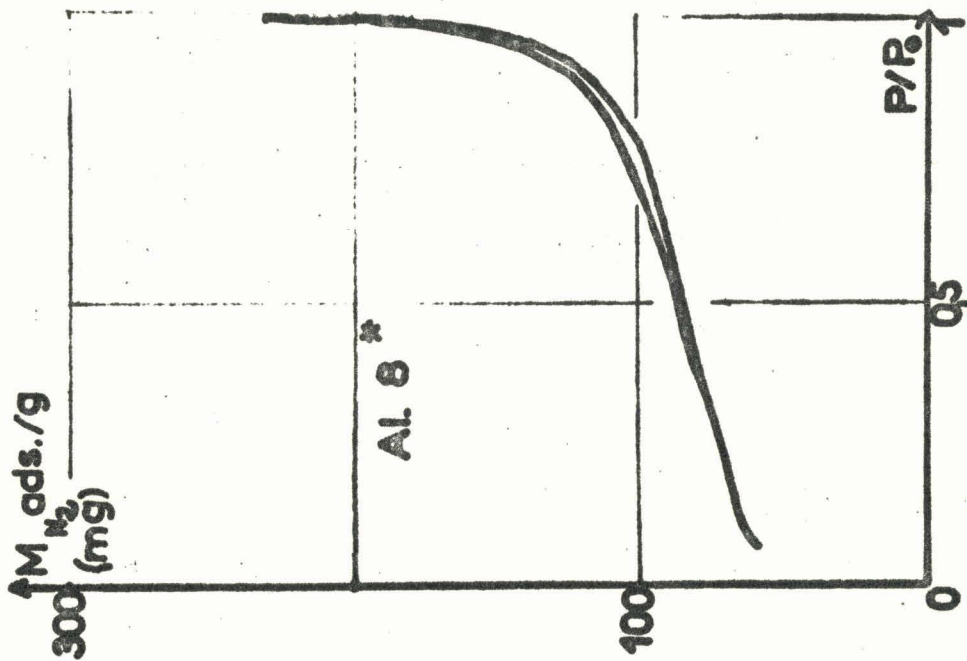
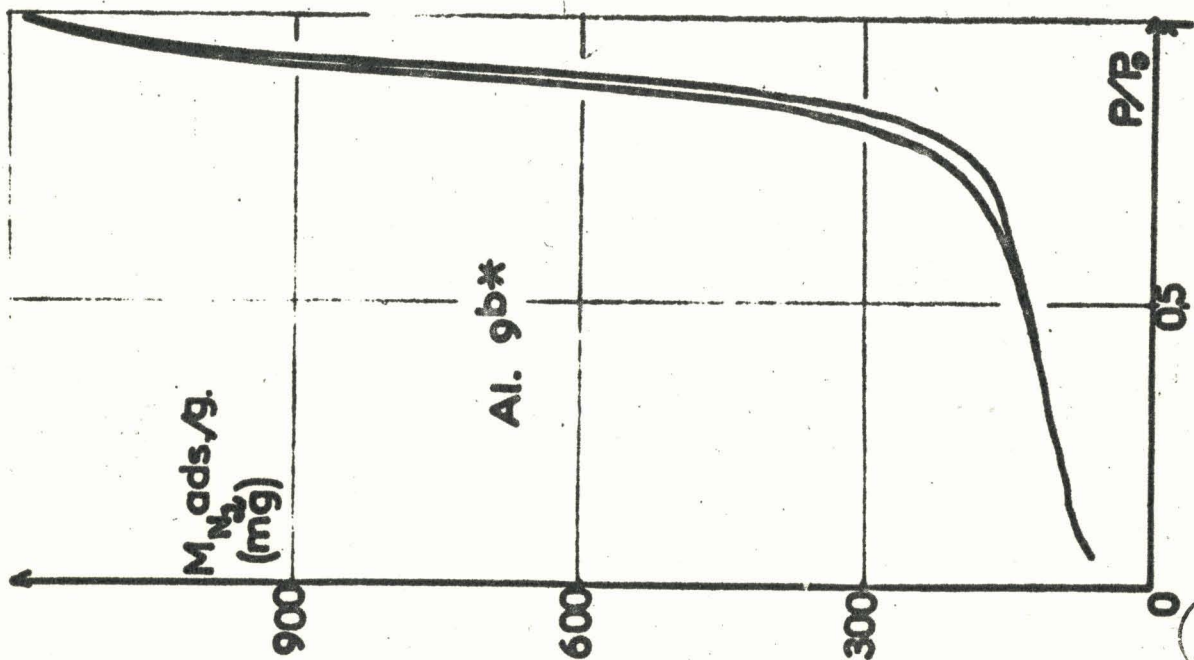


Fig. 5-C-

BUS
LILLE

On remarque que toutes ces alumines donnent lieu au phénomène d'hystérésis. Elles sont donc toutes poreuses.

Les boucles ont des allures différentes. Elles sont très larges pour les alumines 2^x, 7^x et 11^x, assez larges pour les alumines 1^x, 5^x, 6^x, 4^x et 3^x, enfin très étroites, aux isothermes bien parallèles, pour les alumines 8^x et 9^{b^x}.

Les adsorptions d'azote pour $P/P_0 \approx 1$ permettent de les classer ainsi :

- adsorption inférieure à 200 mgN₂/g d'alumine
1^x - 5^x - 6^x - 3^x - 2^x - 8^x
- adsorption entre 200 et 300 mgN₂/g d'alumine
7^x - 11^x - 4^x
- adsorption supérieure à 300 mgN₂/g d'alumine
9^{b^x} (1200 mgN₂)

Le tableau V donne l'aire B.E.T. volumétrique ainsi que les masses d'azote adsorbées pour $P/P_0 \approx 1$ et $P/P_0 = 0,3$. Cette dernière série de valeurs correspond aux masses d'azote adsorbées sur la surface libre du solide avant que les plus petits pores soient remplis.

TABLEAU V
AIRE SPECIFIQUE ET ADSORPTIONS D'AZOTE.

N° des Alumines	1 ^x	2 ^x	3 ^x	4 ^x	5 ^x	6 ^x	7 ^x	8 ^x	9 ^{b^x}	11 ^x
Aire B.E.T. volumétrique m ² /g.	211	183	88	211	110	116	242	196	262	352
MN ₂ adsorbée (P/P ₀ =1)mg/g	120	200	200	300	200	210	300	190	1200	320
MN ₂ adsorbée (P/P ₀ =0,3)mg/g	80	75	35	80	40	50	100	75	110	130

Si l'alumine 9^{bx} adsorbe 4 fois plus que les autres pour $P/P_0 \neq 1$, il n'en est pas de même pour $P/P_0 = 0,3$. Cela est normal, son aire B.E.T. est comparable à celle des autres.

B) PARTIE THEORIQUE : CALCUL DE LA DISTRIBUTION DU VOLUME DES PORES -

Nous employons deux méthodes de calcul qui ne diffèrent que par l'hypothèse sur la forme des pores.

- La méthode de P. BARRET, G. JOYNER et P. HALLENDIA (9) prend des pores en forme de cylindres.

- La méthode dérivée de l'hypothèse de W.G. INNES (10) utilise des pores en forme de feuillets.

Dans les deux théories, on néglige l'aire apparente du solide poreux par rapport à l'aire des pores et on utilise l'isotherme de désorption.

On admet que pour un abaissement $\Delta(P/P_0)$ de la pression relative, le volume gazeux désorbé provient :

- d'une part, d'un capillaire interne qui se vide à cet abaissement $\Delta(P/P_0)$.

- d'autre part, de la désorption B.E.T. sur la surface libre du solide à cette même variation de P/P_0 .

1°) Méthode B.J.H. :

La loi de KELVIN permet de calculer r' , le rayon du capillaire interne se vidant à la pression P :

$$r' = - \frac{2 \sigma V_m}{RT} \cdot \frac{1}{\text{Log}_e (P/P_0)}$$

où σ = tension superficielle de l'adsorbat liquide à la température de l'expérience.

V_m = volume moléculaire de l'adsorbat liquide.

R = constante des gaz parfaits.

T = température absolue.

P_o = pression de liquéfaction de l'adsorbat à la température de l'expérience.

Pour un abaissement $\Delta(P/P_o)$ de la pression relative, on mesure un volume d'adsorbat libéré ΔU (ramené à l'état liquide).

On sait qu'à l'étape n de la désorption, le volume V_n du pore de rayon r_n libérant un capillaire interne de rayon r'_n est relié à ΔU_n et à Δv_n (désorption B.E.T.) par la relation :

$$V_n = R_n (\Delta U_n - \Delta v_n)$$

soit encore :

$$V_n = R_n (\Delta U_n - \Delta t_n \sum_{i=1}^{n-1} C_i A_i) \quad (A)$$

où

$$R_n = r_n^2 / (r'_n + \Delta t_n)^2$$

$$A_i = \frac{2 v_i}{r_i}$$

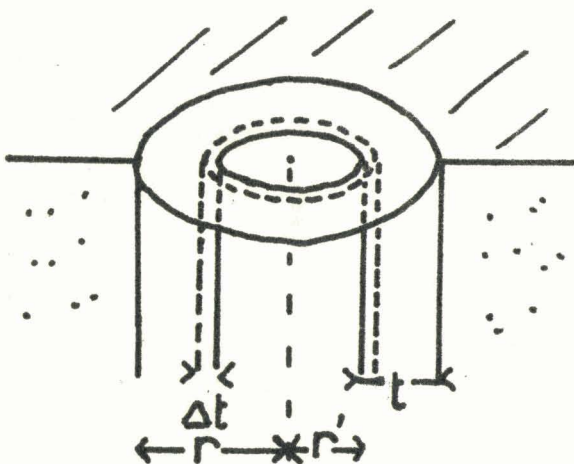


Fig. 6 - pore cylindrique

Δt_n = variation de l'épaisseur de la couche B.E.T.

A_i = aire du pore de rayon r_i .

v_i = volume du pore de rayon r_i .

$$C_i = (r_i - \bar{t}_n) / r_i.$$

$$\bar{t}_n = (t_{n+1} + t_n) / 2.$$

C_i varie à chaque étape du calcul puisque l'épaisseur de la couche B.E.T. varie de Δt . Les auteurs font remarquer que C_i varie peu et que son

influence est la plus forte au voisinage du maximum de la répartition du volume de pores. Ils proposent donc de le garder constant dans des intervalles de rayons de pores judicieusement choisis.

2°) Méthode dérivée de l'hypothèse d'INNES :

Dans l'hypothèse des feuillets, la loi de KELVIN devient :

$$d - 2t = - \frac{2\sigma V_m}{RT} \left(\frac{1}{\text{Log} (P/P_0)} \right)$$

où d = distance entre les deux faces du feuillet.

t = épaisseur de la couche B.E.T.

De la même manière que pour les cylindres, nous avons à l'étape n , pour une diminution de la pression relative $\Delta(P/P_0)_n$, la relation :

$$V_n = R_n \left(\Delta U_n - \sum_{i=1}^{n-1} v_i \right)$$

avec :

$$R_n = d_n / (d_n' + 2 \Delta t_n)$$

$$v_i = \Delta t_n A_i$$

$$\text{et } A_i = 2 v_i / d_i$$

et enfin :

$$(B) \quad V_n = R_n \left(\Delta U_n - \Delta t_n \sum_{i=1}^{n-1} A_i \right)$$

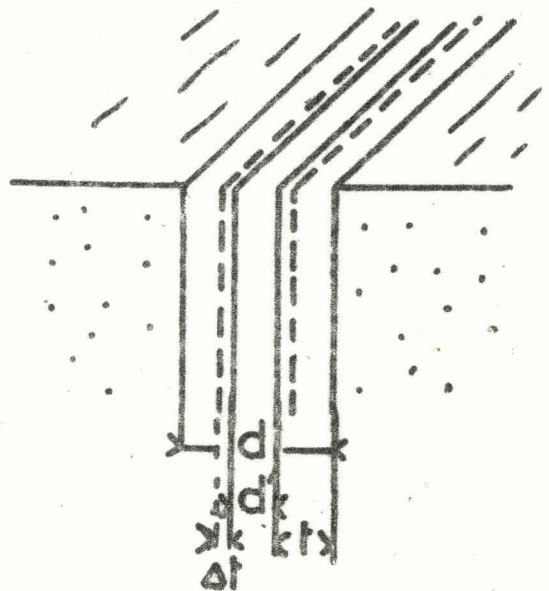


Fig. 7- pore en feuillet.

Les équations (A) et (B) sont très voisines. L'équation (B) ne fait

pas intervenir le facteur de correction C_1 puisque la surface d'un pore reste constante pendant la désorption B.E.T.

c) EXECUTION DES CALCULS -

Ces deux méthodes conduisent à des calculs longs et fastidieux. Nous les avons exécutés sur un ordinateur I.B.M. 1620, programmés en langage ALGOL (11).

Avec le programme ci-dessous, nous calculons la répartition du volume des pores suivant les deux théories précédentes.

Les calculs ont été faits avec les valeurs de la couche B.E.T. t d'après B.C. LIPPENS, LINSEN, DE BOER (12). Pour les constantes liées à l'azote, nous avons pris : $\tilde{\sigma} = 8,73$ dynes/cm à $-195^{\circ}600$ (T° moyenne de nos expériences). La masse volumique de l'azote liquide est $0,813$ g/cm³. Les données expérimentales sont les masses d'azote adsorbées et les pressions relatives (P/P_0) correspondantes. Les calculs se font à partir de $P/P_0 = 1$. Nous avons donné environ 60 valeurs de $m = f(P/P_0)$ lues sur l'isotherme de désorption.

PROGRAMME DE CALCUL.

début

commentaire Calcul de la répartition des pores selon deux hypothèses :
pores cylindriques ou pores plats ;

entier M, N, I ;

LIRE (M) ;

début

réel P1, P2, M1, M2, R1, R2, RP1, RP2, T1, T2, RK, V, SV, C,
AS, RE, RHO, CTE ;

tableau TT, TP [1 : M] ;

booléen Z ;

commentaire R est un rayon de pore dans l'hypothèse de B.J.H. et une distance de feuillets dans celle d'INNES, RP est le rayon de KELVIN, C la constante c de la théorie B.J.H., Z permet de choisir le mode de calcul, si Z est vrai : théorie B.J.H., sinon théorie INNES. Les variables indiquées 1 et 2 correspondent aux bornes d'un même pas, N est le nombre de pas utilisés pour effectuer le calcul, P la pression relative (P/Po) du gaz en équilibre avec le liquide retenu par le solide, M1 et M2 les masses d'adsorbant retenues par le solide, T l'épaisseur (t) de la couche B.E.T., V le volume des pores libérant leur liquide au cours du pas considéré, SV le volume total des pores ayant libéré leur liquide, AS l'aire totale de ces mêmes pores, CTE la constante de la loi de KELVIN, RHO la densité de l'adsorbant liquide, TT et TP constituent une table de M éléments donnant l'épaisseur de la couche B.E.T. pour une liste de pressions relatives.

réel procédure TABLE (P, M, TT, TP) ;

valeur P, M ; entier M ; réel P ;

tableau TT, TP ;

commentaire Cette procédure calcule l'épaisseur de la couche B.E.T. par interpolation dans la table TT, TP ;

début

entier A, B, D ;


```
réel T ;
Si P < TP [1] / P > TP [M] alors début
IMPRIMER ( " P [ ] HORS [ ] LIMITES " , P ) ;
aller à ARR fin ;
Si P = TP [M] alors début T := TT [M] ;
aller à SORTIE fin ;
A := 1 ; B := M ;
DICH : D := ENTIER ( (A + B) / 2 ) ;
Si D = A alors début
T := TT [A] + (TT [A + 1] - TT [A] ) x (P - TP [A] ) /
(TP [A + 1] - TP [A] ) ;
aller à SORTIE fin ;
Si P < TP [D] alors B := D sinon A := D ;
aller à DICH ;
SORTIE : TABLE := T
fin de la procédure ;
pour I := 1 pas 1 jusqu'à M faire LIRE (TT [I] , TP [I] ) ;
LIRE (CTE, RHO) ; LIRE (Z) ; LIRE (N) ;
LIRE (P1, M1) ;
SV := AS := I := 0 ;
RP1 := CTE / LN (P1) ; T1 := TABLE (P1, M, TT, TP) ;
Si Z alors début R1 := RP1 + T1 ;
IMPRIMER ( " Pores [ ] cylindriques " ) fin
Sinon début R1 := RP1 + 2 x T1 ; IMPRIMER ( " feuillets " ) fin ;
REP : I := I + 1 ;
LIRE (P2, M2) ; RP2 := CTE / LN (P2) ; T2 := TABLE (P2, M, TT, TP) ;
Si Z alors début R2 := RP2 + T2 ; RK := R1 / (R1 - T2) ; RK := RK x RK ;
Si R1 <= 30 alors C := 0.75 sinon si R1 <= 70
alors C := 0.80 sinon si R1 <= 130 alors
C := 0.85 sinon si R1 <= 200 alors C := 0.90
Sinon C := 0.92
fin
Sinon début R2 := RP2 + 2 x T2 ; RK := R1 / (R1 - 2 x T2) ; C := 1 ;
fin ;
```

Commentaire Les valeurs de C correspondent à l'azote ;

$V := RK \times ((M1 - M2)/RHO) - (T1 - T2) \times C \times AS$;

Si $V < 0$ alors aller à ARR ;

$RE := V/(R1 - R2)$; $SV := SV + V$; $AS := AS + 2 \times V/R1$;

IMPRIMER $((R1 + R2)/2)$, SV, RE, $AS \times 10000$;

$T1 := T2$; $R1 := R2$; $M1 := M2$;

Si $I \neq N$ alors aller à REP ;

ARR : IMPRIMER ('FIN \sqcup DES \sqcup CALCULS') ;

fin

fin

A chaque itération le programme donne :

- Le rayon moyen du pore r ou la distance moyenne du feuillet d .
- La dérivée du volume par rapport au rayon $\frac{dV}{dr}$ ou par rapport à l'épaisseur du feuillet $\frac{dV}{dd}$.
- Le volume total désorbé.

L'aire libérée au cours de la désorption est donnée de façon discontinue.

Pour contrôler le programme, nous avons pris les données de l'isotherme de désorption décrite dans la thèse de L. PONSOLLE (13). Les calculs faits avec le double de données conduisent à la même répartition de pores. Le maximum principal se retrouve bien pour $r = 21 \text{ \AA}$. Le second maximum pour $r \approx 10 \text{ \AA}$ n'est pas si grand dans notre calcul. Nous avons remarqué que dans le domaine de $r < 10 \text{ \AA}$, les dérivées $\frac{dV}{dr}$ fluctuent beaucoup. Il faut être très prudent pour ne pas conclure à un second maximum à partir de ces fluctuations. Néanmoins, l'accord entre les deux calculs est satisfaisant. A partir des mêmes données (alumine n° 11^x), nous avons effectué les calculs avec le programme précédent et avec un autre programme exécutant la méthode B.J.H. dite "rigoureuse", dans laquelle le facteur C_1 est calculé à chaque itération. Les deux courbes de répartitions obtenues sont identiques à 2 % près fig.8 (11).

D) RESULTATS. COURBES DE REPARTITION DU VOLUME DES PORES DE CETTE SERIE D'ALUMINES -

Les courbes de répartition sont données, pour les deux schémas de pores, dans les fig. (9-A.B.C.) et fig. (10-A.B.C.).

La forme théorique des pores ne modifie pas leurs répartitions. Il est cependant difficile de comparer des répartitions faites en fonction d'un rayon de pore cylindrique et d'une épaisseur de feuillet.

Dans les fig. (9-A.B.C.), nous avons indiqué l'aire en fonction du rayon, dans les fig. (10-A.B.C.), nous avons ajouté la courbe du volume

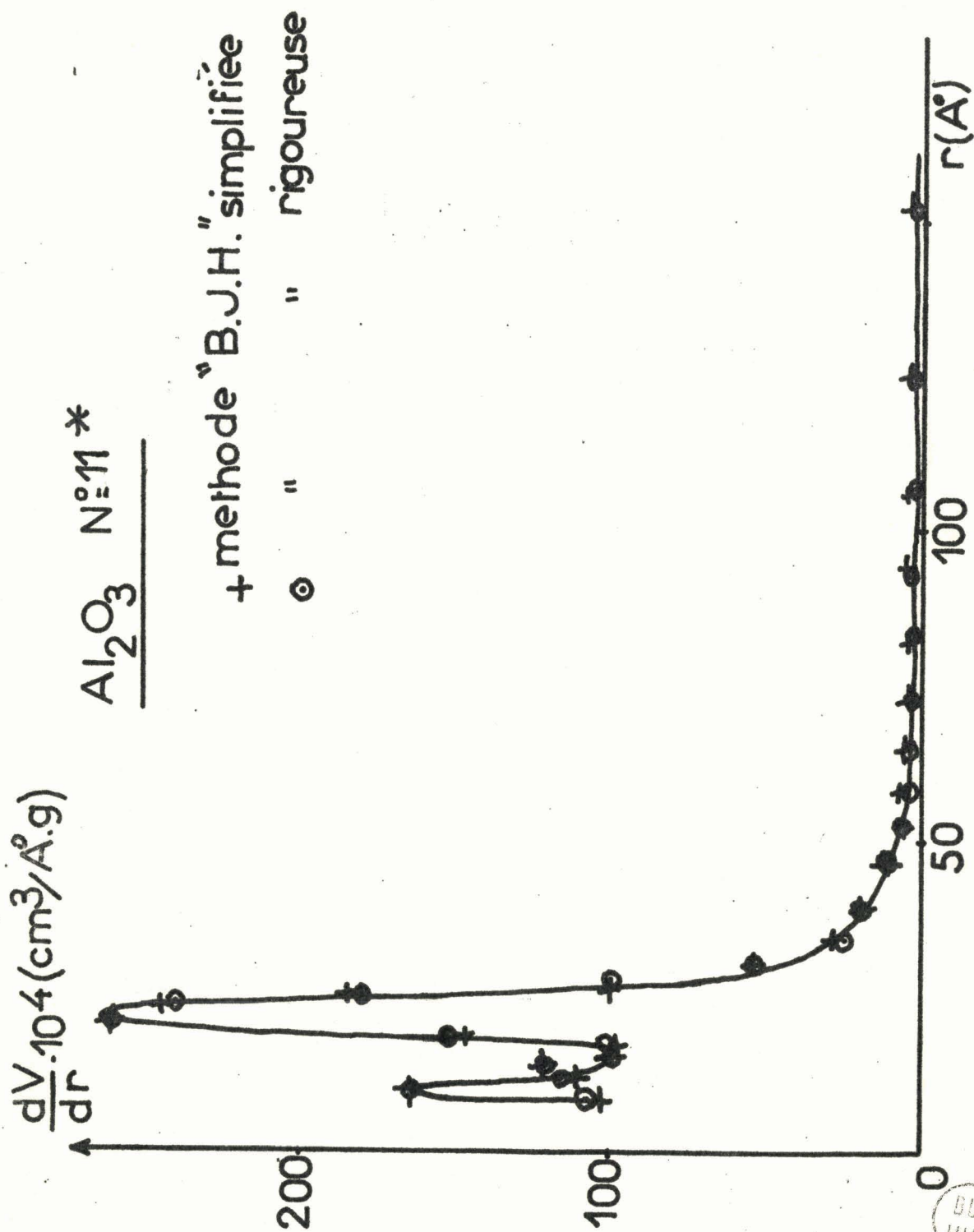


Fig. 8 Répartition des pores d'après les deux calculs

DUS
LILLE

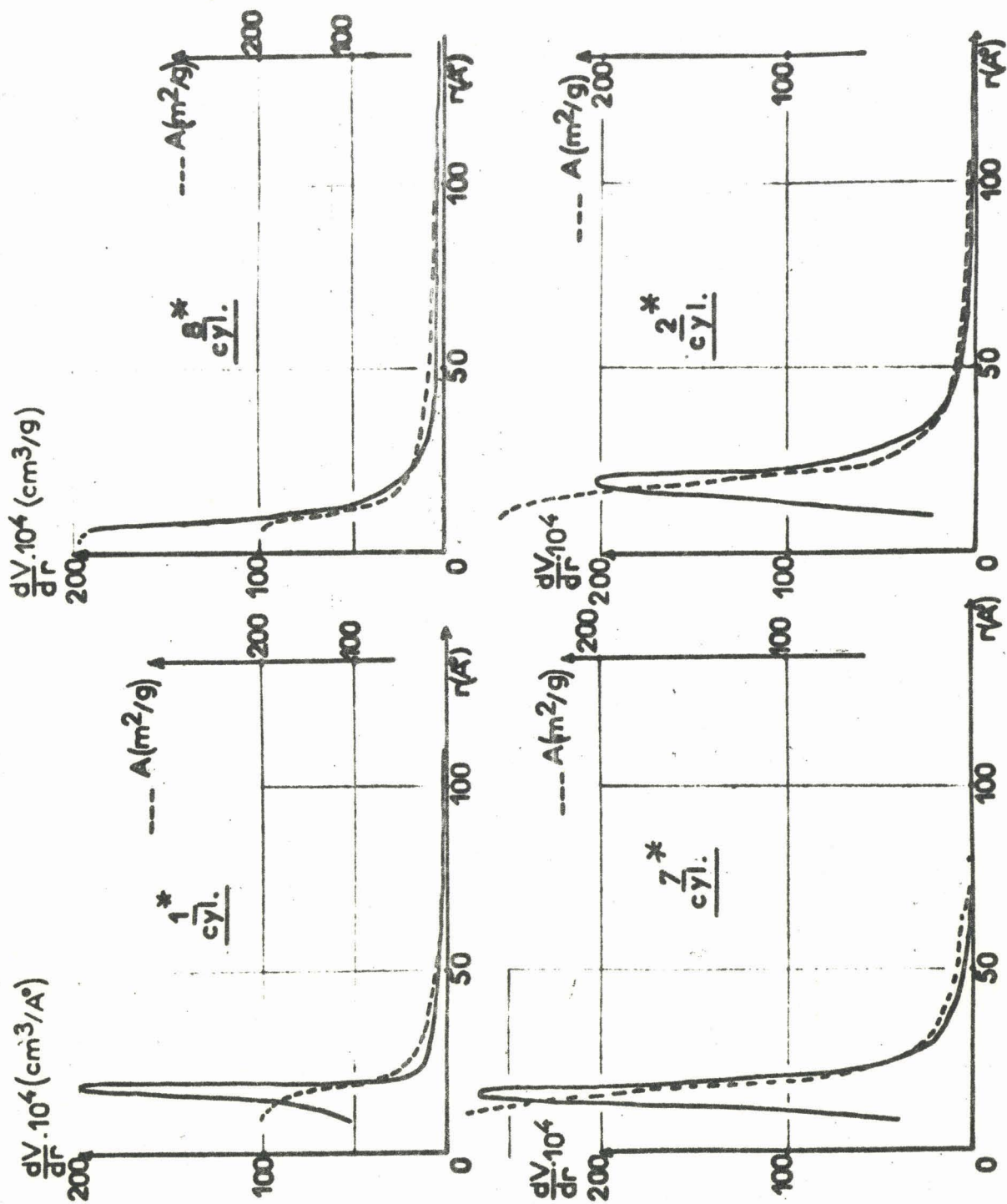
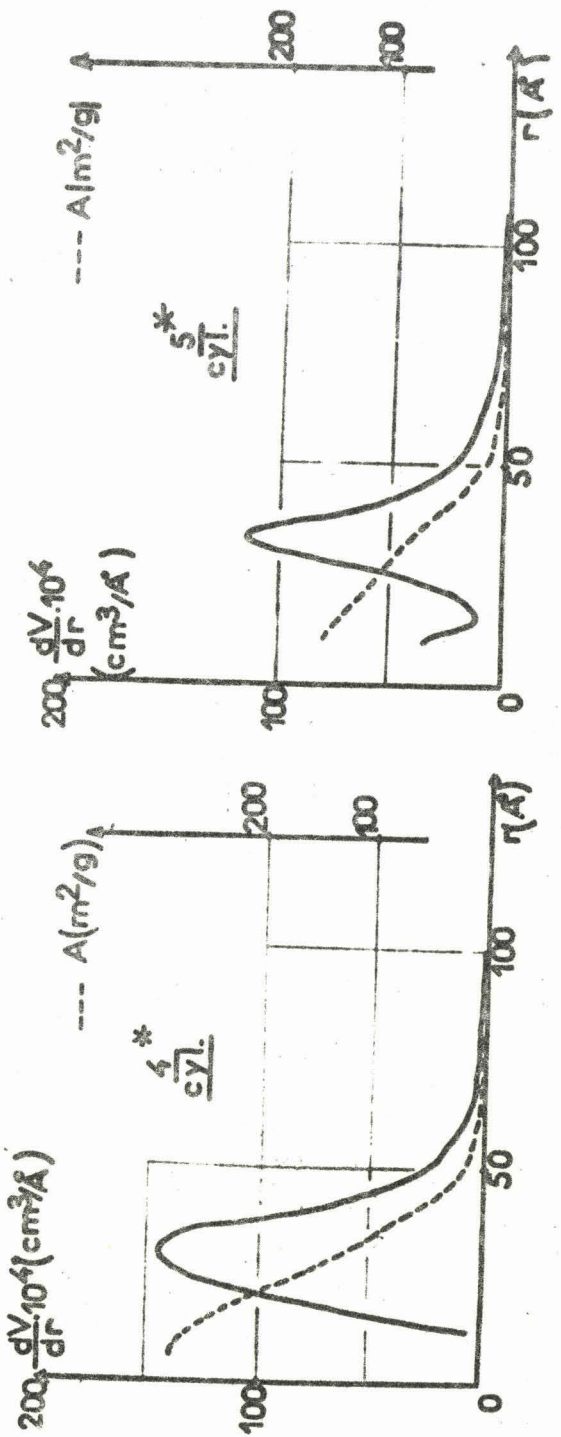
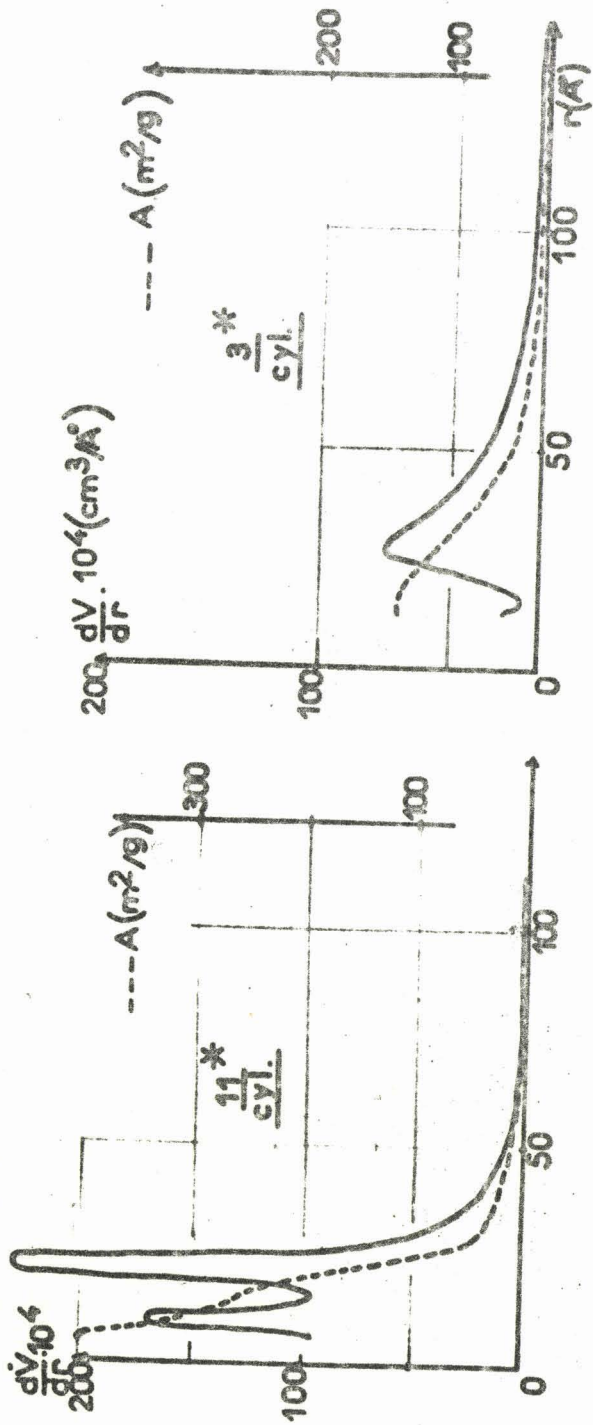


Fig. 9 - A - Répartition des pores (cylindres)

BUS LILLE



BUS LILLE

Fig. 9-B-

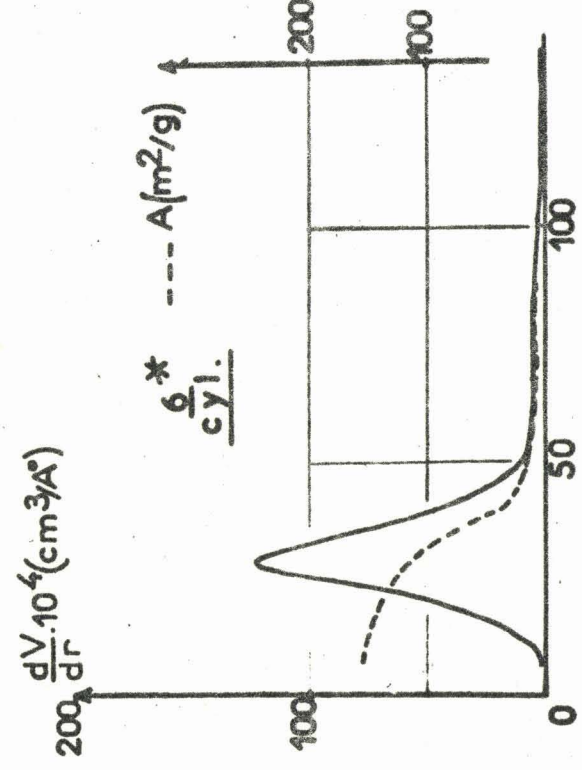
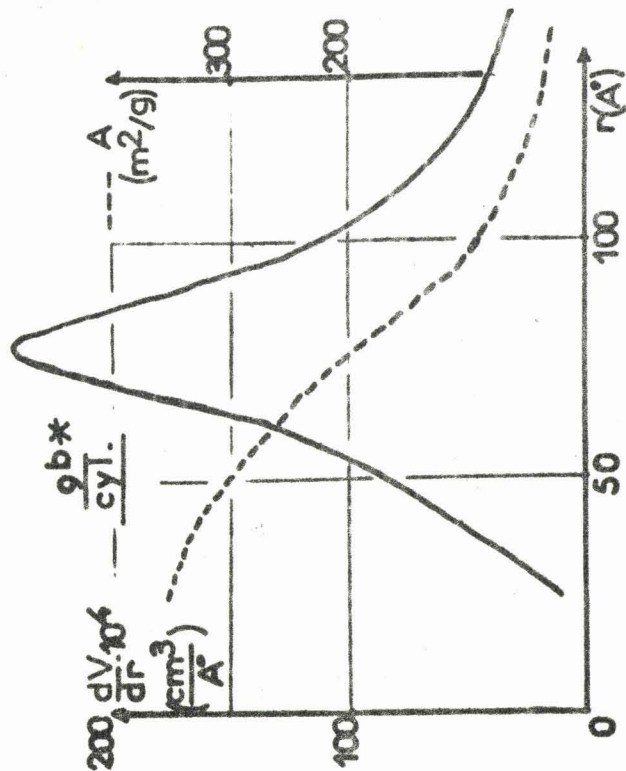


Fig. 9-C-



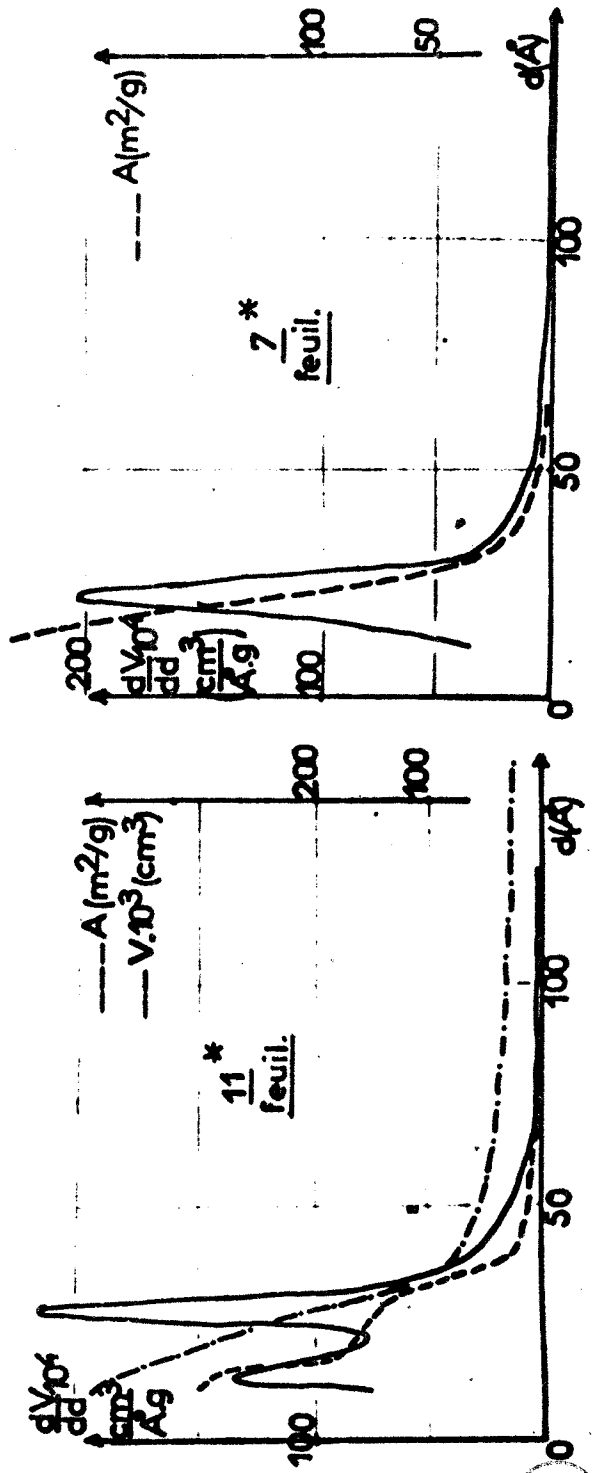
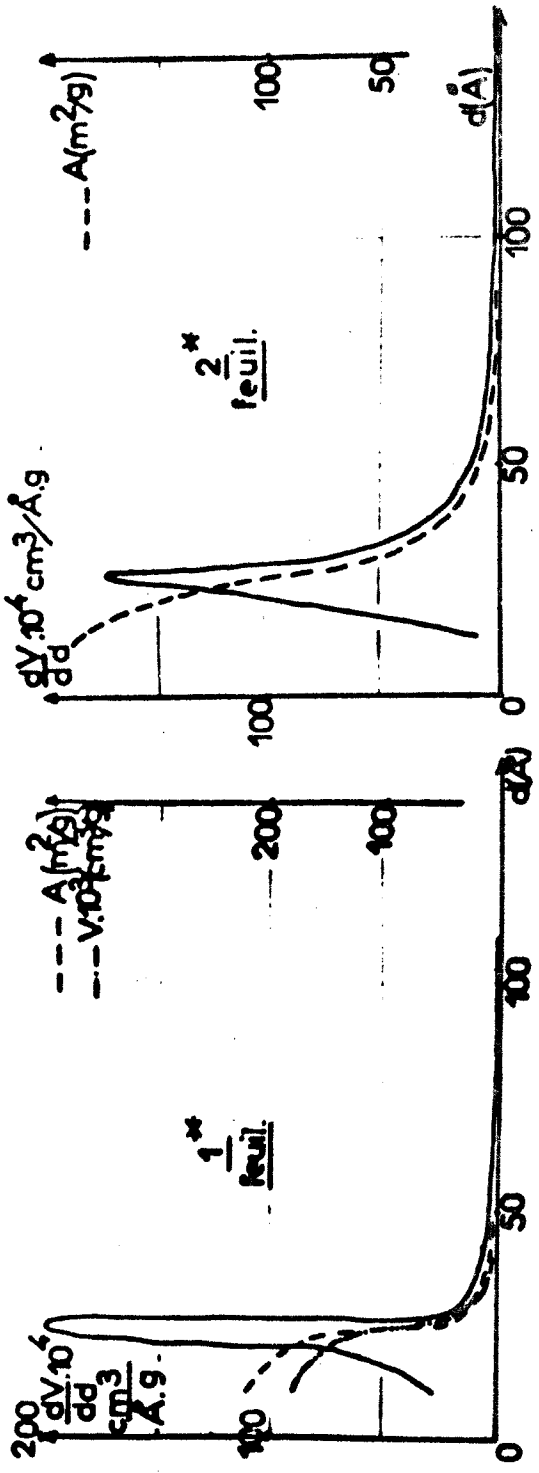
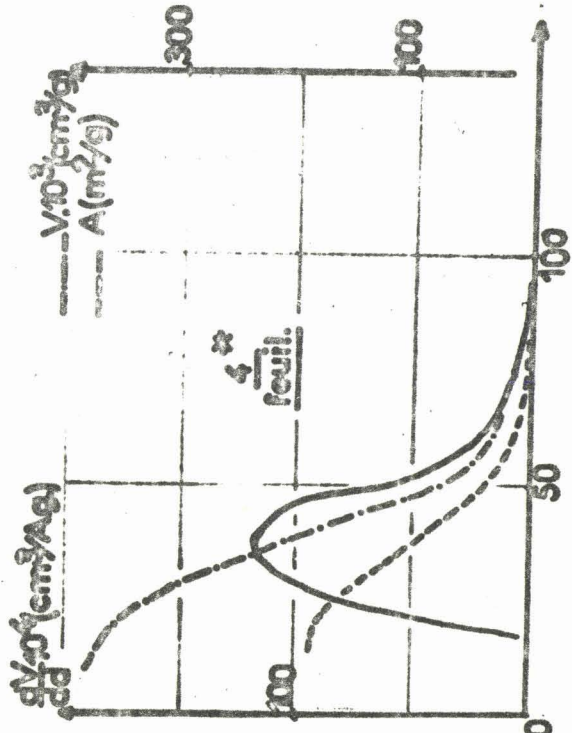
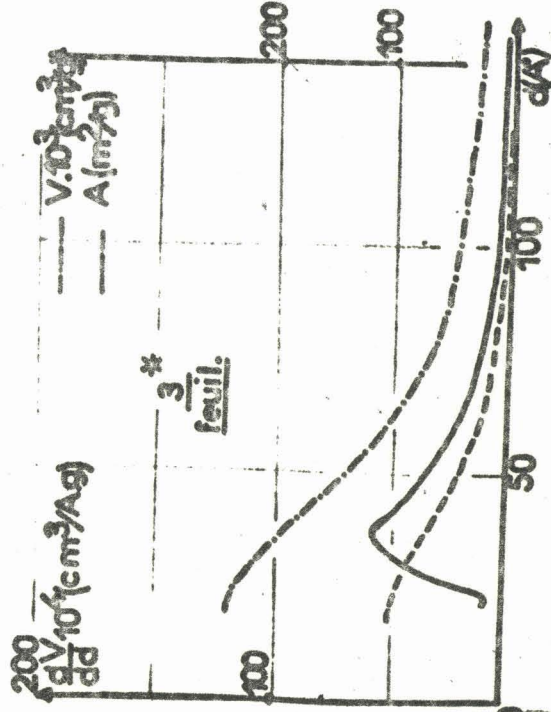
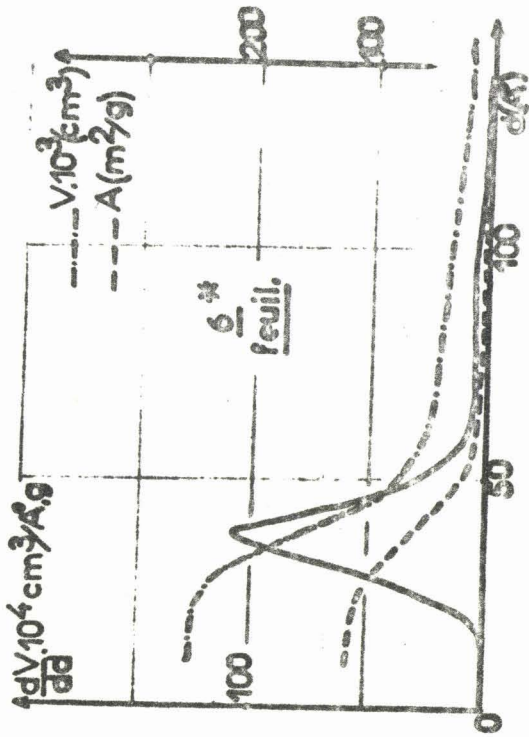
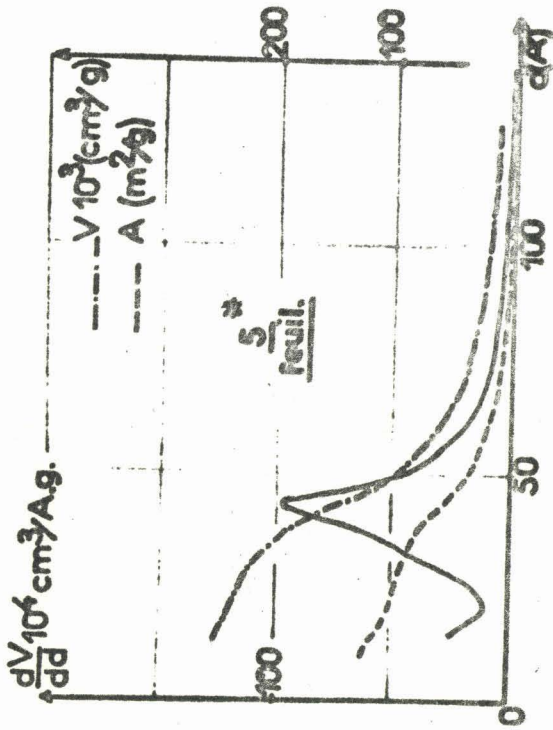


Fig.10-A- Répartition des pores -
(feuillets)

BUS
LILLE



BUS
LILLE

Fig. 10-B-

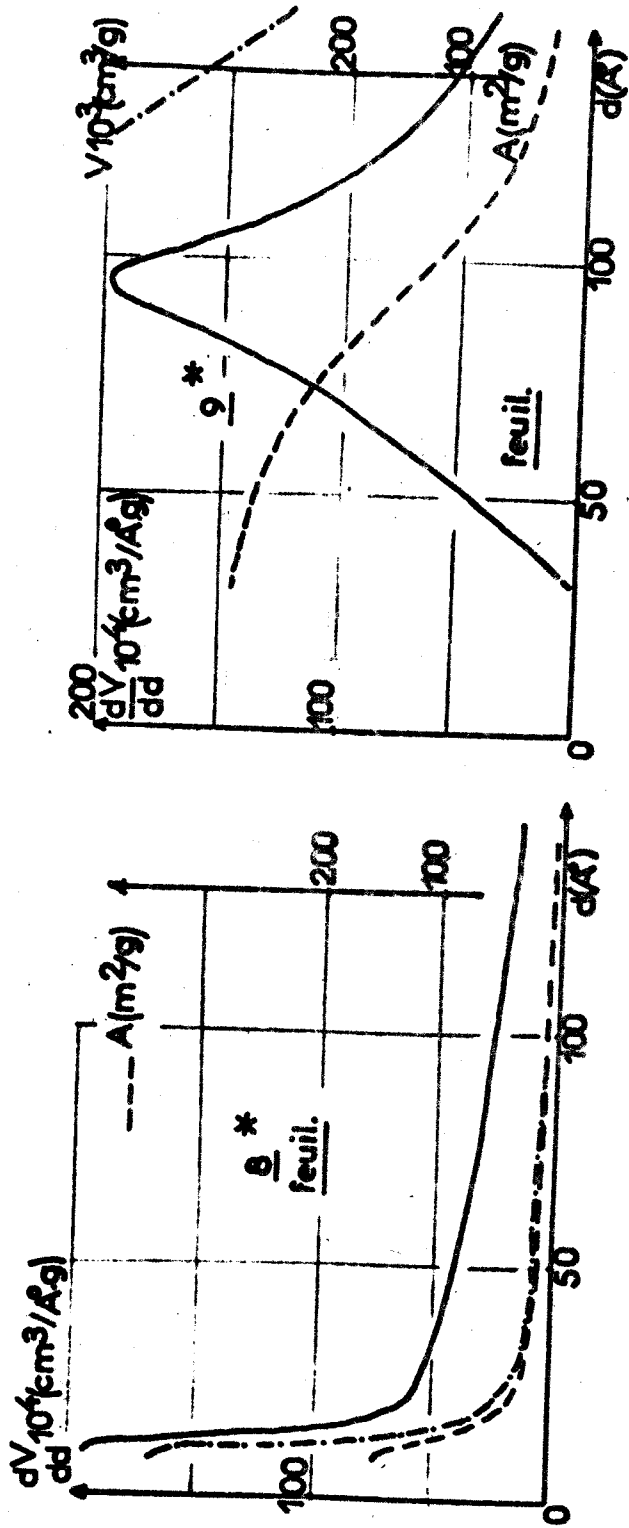


Fig. 10 - C -



d'azote désorbé en fonction de l'épaisseur des feuillets d.

E) DISCUSSION DES RESULTATS -

a) L'aire obtenue à la fin du calcul de la répartition du volume des pores doit être voisine de l'aire totale mesurée au B.E.T. volumétrique. Nous constatons dans l'hypothèse des pores en forme de cylindre (tableau VI) un écart très important, jusque 50 % de l'aire totale. Dans l'hypothèse des feuillets, cet écart ne dépasse pas 20 %. Cela ne permet pas d'affirmer que les pores sont des feuillets. Cependant cette hypothèse représente mieux la réalité. Dans la suite, nous ne parlerons que de la répartition du volume des pores suivant l'hypothèse de pores en forme de feuillets, compte tenu de la similitude des répartitions dans les deux représentations.

b) Le maximum de la répartition de l'alumine g^{bx} se situe pour une épaisseur de 95 \AA , ce qui est beaucoup plus fort que pour le reste de la série (tableau VI).

D'autre part, les valeurs de $\frac{dV}{dd}$ deviennent négatives pour $d < 30 \text{ \AA}$. En effet, cette alumine g^{bx} désorbe une grande quantité d'azote dans le domaine de $0,8 < P/P_0 < 0,95$. L'aire déduite est grande. Le terme correctif $\sum v_n$ ($\sum v_n = \Delta t_n \sum A_i$) augmente continuellement au cours du calcul tandis que le volume désorbé (ΔU) dans le domaine de $P/P_0 < 0,6$ est faible. Le volume V_n du pore d'épaisseur d_n est donné par la relation

$$V_n = R_n \left(\Delta U_n - \sum_{i=1}^{n-1} v_i \right)$$

Il devient négatif ainsi que sa dérivée $\frac{dV}{dd}_n$. Cette méthode de calcul n'est pas appropriée à ce type d'isotherme de désorption.

c) Ces aluminés se classent en trois groupes

1° groupe : pores $\gg 90 \text{ \AA}$ g^{bx}

TABLEAU VI

A I R E S E T P O R O S I T E S

N° des Alumines	1 ^x	2 ^x	3 ^x	4 ^x	5 ^x	6 ^x	7 ^x	8 ^x	9 ^{bx}	11 ^x
Aire B.E.T. vol.m ² /g	211	183	88	211	110	116	242	196	262	352
Aire feuillets m ² /g	178	186	100	198	122	116	232	124	-	300
Aire cylindres m ² /g	> 170	259	125	269	165	156	329	182	-	424
Rayon le plus fréquent A°	19	20	26	30	32	28	17	9	78	22
Type de répar- tition (Cyl.)	assez Etroite	Large	assez Large	Large	Large	Large	Etroite	assez Etroite	T.Large	Large
Distance la plus fréquente (feuille)	25	26	37	37	43	38	22	12	95	28
Type de réparti- tion. (feuille)	assez étroite	Large	assez large	Large	Large	Large	Etroite	assez Etroite	T.Large	Large
\bar{d} feuille $(\bar{d} = \frac{V \times 2}{\text{Aire}})$	26	27	55	36	41	43	24	35	55	26

2e groupe : pores $> 35 \text{ \AA}$ $3^{\times} - 4^{\times} - 5^{\times} - 6^{\times}$
 3e groupe : pores $< 30 \text{ \AA}$ $1^{\times} - 2^{\times} - 7^{\times} - 8^{\times} - 11^{\times}$

L'alumine 8^{\times} possède des pores de 12 \AA mais nous observons un faible palier dans la répartition du volume de ses pores jusque 150 \AA . Cela explique que la distance moyenne de ses feuillets \bar{d} (tableau VI) soit de 35 \AA . L'alumine 11^{\times} a deux maxima pour $d = 28 \text{ \AA}$ et 10 \AA . Cela lui donne une répartition assez large.

d) Relation entre l'activité et la porosité de ces alumines.

L'isomérisation du cyclohexène et la deshydratation de l'hexanol 2 conduisent aux classements par activité spécifique décroissante suivant (tableau VII).

$9^{b\times} - 7^{\times} - 11^{\times} - 8^{\times} - 4^{\times} - 6^{\times} - 3^{\times} - 1^{\times} - 5^{\times} - 2^{\times}$
 $9^{b\times} - 7^{\times} - 11^{\times} \quad 4^{\times} - 3^{\times} - 6^{\times} - 1^{\times} - 5^{\times} - 2^{\times}$

TABLEAU VII

ACTIVITES SPECIFIQUES DES ALUMINES (1), (2).

10^6 moles/h.g. Activités spec.	1^{\times}	2^{\times}	3^{\times}	4^{\times}	5^{\times}	6^{\times}	7^{\times}	8^{\times}	$9^{b\times}$	11^{\times}
Isomérisation Cyclohexène	1300	410	1300	8100	1080	2280	75500	15700	113000	72000
Deshydratation hexanol 2	720	540	1410	5340	680	760	20000	-	27100	18300
Deshydratation Ac. Formique	4500	3900	4600	7800	4680	4920	11300	-	11050	-

Les alumines 4^{\times} et 5^{\times} ont une porosité comparable mais la première est 8 fois plus active que la seconde. La même remarque est valable pour les alumines $7^{\times} - 11^{\times}$, très actives, 1^{\times} et 2^{\times} très peu actives.

Il ne semble donc pas y avoir de corrélation même qualitative entre la porosité et l'activité catalytique de ces alumines.

Ceci est vrai aussi pour la deshydratation de l'acide formique. En effet, nous constatons une activité comparable entre les alumines 7^x et 9^{b^x} avec des pores nettement différents.

L. BASSERY (1) a montré qu'en régénérant ces catalyseurs, les alumines 2^x - 5^x - 6^x - 3^x - 8^x - 11^x - 7^x et 9^{b^x} ne retrouvent pas leurs activités initiales, contrairement à l'alumine 4^x.

La porosité n'explique pas que l'alumine 4^x se régénère mieux que celles qui ont une même porosité (3^x - 5^x - 6^x).

Ici, un frittage peut intervenir au cours de la régénération.

Puisque la porosité de ces catalyseurs n'a pas un rôle prédominant sur leurs activités catalytiques, nous essayerons de voir si la granulométrie et l'aire externe que l'on peut en déduire, n'ont pas un effet plus important.

CHAPITRE III

REPARTITIONS STATISTIQUES
DE LA TAILLE DES GRAINS
ET AIRES SPECIFIQUES DE
CETTE SERIE D'ALUMINES CALCINEES

J.P. JOLY avait trouvé un parallélisme entre l'état de division et l'activité des alumines étudiées avec la réaction d'isomérisation du cyclohexène.

Nous voulons préciser cette relation en faisant une répartition statistique de la taille des grains. De là, nous évaluerons l'aire externe du solide en attribuant aux particules une forme géométrique simple.

Certains corps possèdent des particules de forme bien déterminée, par exemple, des cubes pour l'oxyde de magnésium MgO , des aiguilles pour l'oxyde de Zinc ZnO , des fibres pour certains cristaux d'oxyde de vanadium.

Les particules d'alumines n'ont pas de forme bien précise. Dans ce cas, la sphère est encore la forme théorique la mieux appropriée à représenter les particules réelles.

Cependant, grâce à la technique d'ombrage au chrome de nos préparations microscopiques, nous apprécions la troisième dimension et nous constatons que les particules ne sont pas sphériques. L'observation détaillée de ces préparations nous permet de dire que la forme "ellipsoïde" représente mieux la réalité que la forme "sphère".

Pour une réaction faite dans les mêmes conditions sur des catalyseurs solides de structure identique, si leurs surfaces possèdent les

mêmes propriétés du point de vue du mécanisme de réaction, l'activité catalytique est fonction de la surface accessible. Dans le cas d'un catalyseur poreux, il se peut qu'une partie de la surface provenant des pores ne participe pas à la réaction, à cause par exemple de la diffusion.

On est donc amené à définir, à côté de l'activité intrinsèque "totale" calculée avec l'aire spécifique B.E.T., une activité intrinsèque "externe", rapportée à l'aire spécifique externe calculée à partir de la géométrie du solide et de la répartition des tailles des particules.

D'après notre hypothèse, une très faible dispersion des valeurs d'activité intrinsèque "totale" implique que tous les échantillons aient des caractéristiques texturales identiques. Par contre, une grande dispersion d'activité intrinsèque "totale" montre que toute la surface n'intervient pas dans la réaction. Si la dispersion est notablement réduite en utilisant l'aire spécifique externe, ce résultat démontrera que la surface des pores (ou surface interne) n'intervient pas.

I - MESURE DE LA TAILLE DES GRAINS ET COURBE DE REPARTITION -

A) PREPARATION DES ECHANTILLONS -

Les observations sont faites par microscopie électronique (m.e.JEM 7). La préparation des échantillons est réalisée en suivant la méthode couramment utilisée au laboratoire

La poudre d'alumine est dispersée dans un mortier en agate avec du méthanol. Nous pulvérisons cette suspension sur une grille porte-objet en cuivre, couverte d'un film de carbone (6).

Pour apprécier l'épaisseur des grains, une partie des préparations a été ombrée au chrome. Le principe est très simple : on évapore sous vide une petite quantité de chrome, la grille qui porte l'échantillon est

placée suivant un angle de 20° par rapport à la source comme l'indique la fig.11 (14).

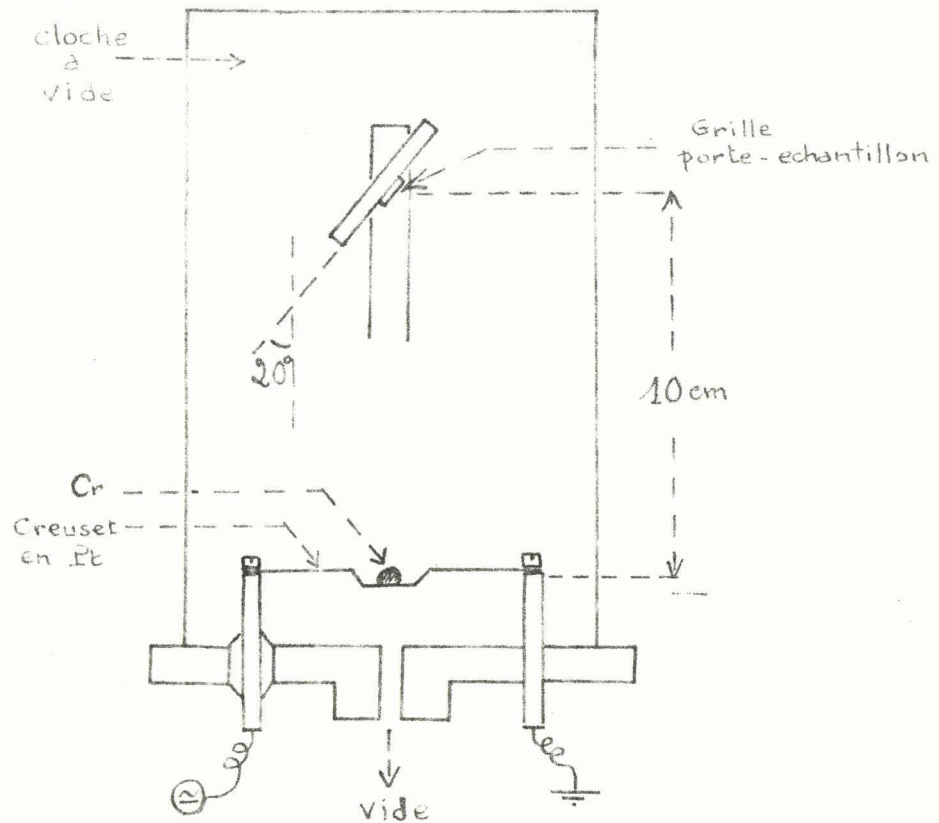


FIG. 11

Schéma de l'appareil d'ombrage.

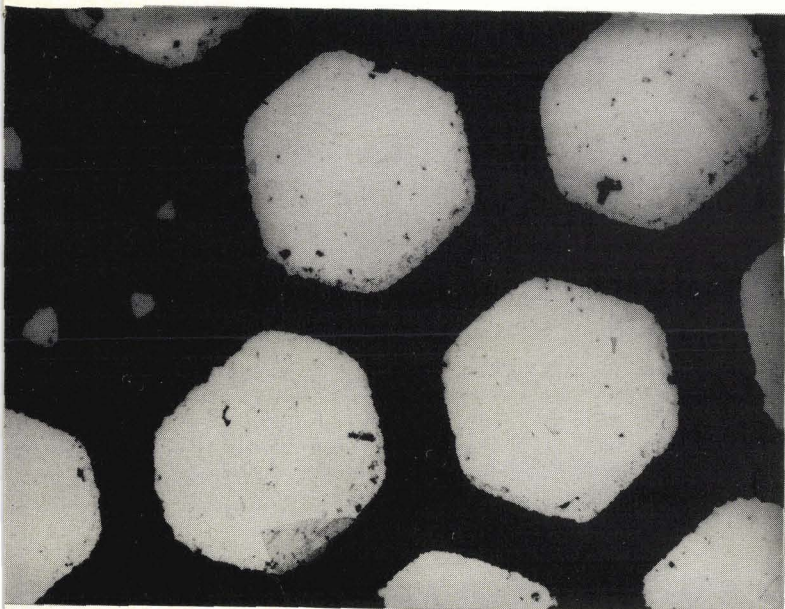
B) CHOIX DES CLICHES MICROSCOPIQUES -

Les grandissements du microscope sont établis préalablement à partir d'une réplique de réseau. On utilise pour notre étude des grandissements compris entre 5.000 et 15.000 pour les échantillons les plus gros et de 50.000 pour les plus fins (alumine 9^{bx} - 8^{x} - 7^{x} - 11^{x}). Ils sont

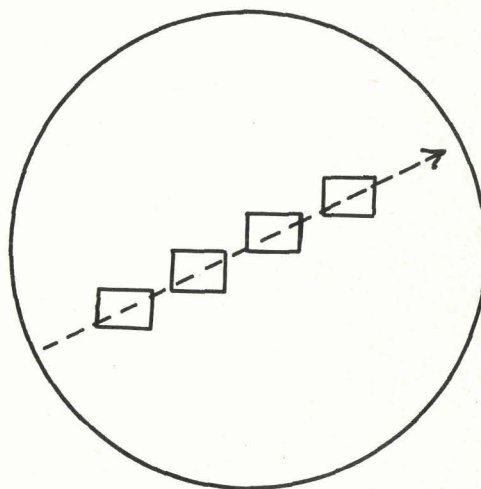
choisis de manière à avoir des images des particules les plus fines d'une taille supérieure à 1,2 μ m. Cette limite inférieure est celle de "l'analyseur de dimension de particules" Zeiss TG Z3 dont le fonctionnement et les conditions d'utilisation sont indiqués plus loin (§ C). Il permet de compter sur des agrandissements photographiques des tailles de particules compris entre 1,2 μ m et 27,7 μ m.

Ainsi pour certaines alumines, la dispersion des tailles est trop grande, nous avons du faire une seconde série de clichés à un grandissement tel que les plus grosses particules aient leur diamètre inférieur à 27,7 μ m.

Pour avoir un échantillonnage le plus représentatif, nous avons fait des séries de clichés sur trois ou quatre grilles-échantillon différentes. La fig.12-A montre une de ces grilles. Les photographies sont prises dans trois ou quatre trous de grille différents et dans chacun d'eux, la série de photographies comprend cinq ou six clichés sur un axe facile à repérer au cours de déplacement de l'objet dans le microscope. Les clichés sont côte à côte, sans se recouvrir mutuellement (fig.12-B), de façon à éviter de compter deux fois les mêmes particules.



A



B



FIG. 12

Fragment d'une grille et répartition des clichés.

Le but est d'éviter un choix subjectif des clichés.

Le choix de la tension d'accélération est guidé par des considérations de contraste de l'image.

C) TECHNIQUE DU COMPTAGE AVEC "L'ANALYSEUR ZEISS" -

1°) Principe du fonctionnement de l'appareil

Une lentille forme sur une plaque de verre l'image d'un diaphragme-iris éclairé d'un côté. Sur cette plaque de verre, on place la reproduction photographique. On aperçoit par transparence une tache lumineuse ronde nettement délimitée ; son diamètre est modifiable avec le diaphragme-iris et ainsi sa surface est rendue équivalente à celle d'une particule.

La valeur du diamètre du diaphragme est reliée à une série de 48 compteurs correspondant chacun à une certaine tranche de diamètre.

Lorsque la surface d'une particule est sensiblement égale à celle du cercle lumineux, nous mettons en marche le processus de comptage. Le compteur correspondant tourne d'une unité et l'image est perforée, ce qui évite de la compter deux fois. Un compteur totalisateur indique le nombre de particules comptées.

Cette méthode est applicable à des particules discrètes mais dans les agrégats, nous sommes obligés de prendre une convention ; nous ne comptons que les particules dont nous voyons distinctement plus de la moitié du contour. Ceci est appliqué également pour les particules situées sur le bord des clichés photographiques. La vitesse de comptage est d'environ 700 particules à l'heure (15), (16).

2°) Choix du régime d'utilisation :

L'analyseur possède plusieurs régimes de comptage :

a) Régime linéaire :

Chaque compteur correspond à un intervalle constant de diamètre (ΔD) dans tout le champ de mesure, ce qui revient à dire que le

diamètre central d'un intervalle augmente linéairement avec le numéro du compteur. Cette méthode est conseillée dans le cas d'une répartition très étroite.

b) Régime exponentiel :

Le diamètre central augmente exponentiellement avec le numéro du compteur. Ce régime est conseillé dans le cas d'une répartition très étalée. Ainsi nous avons la même précision relative sur tous les intervalles. En effet, les ΔD sont proportionnels à leurs diamètres moyens. C'est ce régime que nous avons adopté.

c) Courbe de sommation :

Avec l'un ou l'autre des régimes précédents, on peut obtenir directement la courbe de sommation de la répartition. Elle permet de déterminer les fractions relatives de particules dans un intervalle de dimension donné.

d) Courbe de répartition :

C'est la courbe dérivée de la précédente. Elle permet de voir les diamètres de particule les plus fréquents. Ce sont ces courbes que nous avons établies pour comparer la finesse des alumines étudiées.

e) Champ de mesure :

Il est possible d'utiliser deux champs de mesure, le champ normal dont les diamètres extrêmes mesurables vont de 1,21mm à 27,71mm. C'est celui que nous utilisons, le champ réduit allant de 0,4 à 9,2mm. Il est utile lorsqu'on cherche une grande précision dans un domaine de diamètres très réduit.

3°) Exploitation des résultats :

Les résultats sont transcrits sur des feuilles de mesure livrées par le constructeur (fig.13). En bas à droite se trouve une case dans

Fig.13 - Feuille de mesure -



Intervalle, ungetrennt

Intervallgrenzen
 Int.-M. | Korr.-P.
 11a | b. | ob. | Unt.-Gr.

Zählzeit:

Aufnahme:

Nr.	Original-Exposit.	Wahl-Exposit.

0 - Summe der Zählzeiten

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,21 - 1,29	- 1,38	- 1,47	- 1,57	- 1,68	- 1,79	- 1,91	- 2,04	- 2,18	- 2,33
1,30	1,34 0,33	1,43 5,95	1,52 5,58	1,63 5,23	1,74 4,90	1,85 4,59	1,98 4,30	2,11 4,03	2,25 3,76
1,49 - 1,76	2,04 - 2,32	2,59 - 2,97	3,14 - 3,42	3,70 - 3,97	4,25 - 4,52	4,80 - 5,08	5,35 - 5,63	5,90 - 6,18	6,46 - 6,73
11	13	14	15	16	17	18	19	20	
- 2,48	- 2,65	- 2,83	- 3,02	- 3,22	- 3,44	- 3,67	- 3,92	- 4,18	- 4,46
2,41 3,52	2,58 3,33	2,74 3,08	2,92 2,89	3,12 2,72	3,32 2,83	3,56 2,39	3,80 2,23	4,05 2,09	4,32 1,96
7,01 - 7,28	7,56 - 7,84	8,11 - 8,39	8,66 - 8,94	9,22 - 9,49	9,77 - 10,04	10,32 - 10,60	10,87 - 11,15	11,42 - 11,70	11,98 - 12,25
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
- 4,77	- 5,09	- 5,43	- 5,80	- 6,19	- 6,60	- 7,05	- 7,52	- 8,03	- 8,57
4,62 1,83	4,93 1,71	5,26 1,62	5,61 1,51	5,99 1,42	6,39 1,32	6,83 1,24	7,29 1,15	7,78 1,09	8,30 1,02
12,53	- 12,80	- 13,16	- 13,91	- 14,46	- 14,74	- 15,07	- 15,36	- 15,72	- 16,11
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
- 9,15	- 9,76	- 10,42	- 11,12	- 11,87	- 12,67	- 13,53	- 14,44	- 15,41	- 16,45
8,86 0,86	9,41 0,80	10,09 0,84	10,77 0,79	11,50 0,74	12,27 0,69	13,10 0,65	13,98 0,61	14,92 0,57	15,93 0,53
18,09	- 18,32	- 18,80	- 19,43	- 19,98	- 20,53	- 21,36	- 21,64	- 22,46	- 23,29
41	42	43	44	45	46	47	48	Total	Zählzeit
- 17,56	- 18,74	- 20,00	- 21,35	- 22,79	- 24,32	- 25,96	- 27,71		
17,00 0,50	18,15 0,47	19,37 0,44	20,67 0,41	22,07 0,38	23,55 0,35	25,14 0,34	26,83 0,32		
23,97	- 23,86	- 24,40	- 24,95	- 25,50	- 26,05	- 26,60	- 27,15	- 27,43	- 27,71
Σ									



laquelle on indique les régimes de comptage adoptés. La case voisine permet d'indiquer les lectures du compteur totalisateur. A gauche, une marge permet d'indiquer les caractéristiques de l'échantillon analysé et le grandissement photographique.

A chaque compteur correspond une case divisée en deux colonnes et sept lignes :

- 1^{er} ligne : n° des compteurs.
- 2 et 3^{ème} ligne : 4 cases où l'on indique les lectures des compteurs et leurs transformations désirées (% , nombres corrigés, etc...).
- 4^{ème} ligne : on indique le diamètre central de l'intervalle ramené à l'échelle des particules réelles.

Les trois dernières lignes donnent les constantes de l'appareil. Dans le régime exponentiel, la ligne 5 indique les bornes de l'intervalle, la ligne 6 le diamètre et le facteur de correction dont on verra plus loin l'utilité. La ligne 7 donne le diamètre central et la borne supérieure de l'intervalle dans le régime linéaire.

a) Correction des lectures :

Nous avons vu que dans le régime exponentiel les intervalles correspondant aux compteurs ne sont pas constants. ΔD augmente linéairement en fonction du diamètre de repère.

Pour établir la courbe de répartition, il faut connaître les ordonnées correspondant à des intervalles de diamètres constants. Ceux-ci sont obtenus en multipliant les nombres lus sur chaque compteur par le facteur de correction correspondant. Ce facteur est le rapport de l'intervalle de référence à l'intervalle de mesure.

Si par exemple, dans un intervalle de mesure ΔD trois fois plus large que l'intervalle de référence ΔD_r , nous comptons N particules, nous constatons facilement que dans l'intervalle de référence, répété trois fois dans cette zone ($\Delta D = 3 \Delta D_r$) nous aurions dénombré en moyenne $N/3$ particules. C'est ce nombre que nous devons porter en ordonnée pour que

laquelle on indique les régimes de comptage adoptés. La case voisine permet d'indiquer les lectures du compteur totalisateur. A gauche, une marge permet d'indiquer les caractéristiques de l'échantillon analysé et le grandissement photographique.

A chaque compteur correspond une case divisée en deux colonnes et sept lignes :

- 1^{er} ligne : n° des compteurs.
- 2^e et 3^eème ligne : 4 cases où l'on indique les lectures des compteurs et leurs transformations désirées (% , nombres corrigés, etc...).
- 4^eème ligne : on indique le diamètre central de l'intervalle ramené à l'échelle des particules réelles.

Les trois dernières lignes donnent les constantes de l'appareil. Dans le régime exponentiel, la ligne 5 indique les bornes de l'intervalle, la ligne 6 le diamètre et le facteur de correction dont on verra plus loin l'utilité. La ligne 7 donne le diamètre central et la borne supérieure de l'intervalle dans le régime linéaire.

a) Correction des lectures :

Nous avons vu que dans le régime exponentiel les intervalles correspondant aux compteurs ne sont pas constants. ΔD augmente linéairement en fonction du diamètre de repère.

Pour établir la courbe de répartition, il faut connaître les ordonnées correspondant à des intervalles de diamètres constants. Ceux-ci sont obtenus en multipliant les nombres lus sur chaque compteur par le facteur de correction correspondant. Ce facteur est le rapport de l'intervalle de référence à l'intervalle de mesure.

Si par exemple, dans un intervalle de mesure ΔD trois fois plus large que l'intervalle de référence ΔD_r , nous comptons N particules, nous constatons facilement que dans l'intervalle de référence, répété trois fois dans cette zone ($\Delta D = 3 \Delta D_r$) nous aurions dénombré en moyenne $N/3$ particules. C'est ce nombre que nous devons porter en ordonnée pour que

celle-ci soit comparable aux autres sur toute l'étendue de la répartition, quel que soit l'intervalle de mesure (17).

Le polygone des fréquences s'obtient en portant en ordonnée le pourcentage de particules comptées et en abscisse le diamètre central de l'intervalle. Ainsi les courbes sont comparables d'un échantillon à l'autre.

b) Etablissement d'une courbe de répartition statistique :

Il faut tout d'abord déterminer le nombre de particules à compter pour avoir une représentation statistique de l'échantillon. On doit opérer une sélection rapide des préparations utilisables. En effet, elles doivent être peu chargées pour que les particules soient mieux séparées les unes des autres et cependant, suffisamment pour ne pas **devoir** faire un trop grand nombre de clichés. Par exemple, dans le cas de l'alumine 2^{\times} , nous avons tracé le polygone des fréquences après avoir compté 1500, 3271 et 5404 particules. La première courbe possède de fortes dents mais les deux suivantes sont assez régulières (fig.14). Nous admettons qu'en comptant 2000 particules au minimum, nous avons une bonne estimation de la répartition, ceci correspond à environ une trentaine de clichés.

c) Double comptage :

Pour les échantillons dont la dispersion des tailles est très grande, nous faisons deux comptages à des grossissements différents (alumine 2^{\times} - 7^{\times} - 6^{\times} - 4^{\times} - 11^{\times} - 8^{\times}). Nous avons donc une répartition des petites particules et une autre pour les grosses. Malgré une large région commune, nous n'avons pas un raccordement des deux courbes. En effet, dans la seconde répartition nous ne tenons pas compte des petites particules à peine visibles sur les clichés. Nous avons alors établi le raccordement en admettant un rapport de proportionnalité des fréquences dans la zone commune aux deux courbes. Finalement, nous prenons intégralement la répartition des petites tailles que nous complétons avec celles des plus grandes. Ce complément n'intervient que pour des pourcentages faibles inférieurs à 0,05 %.

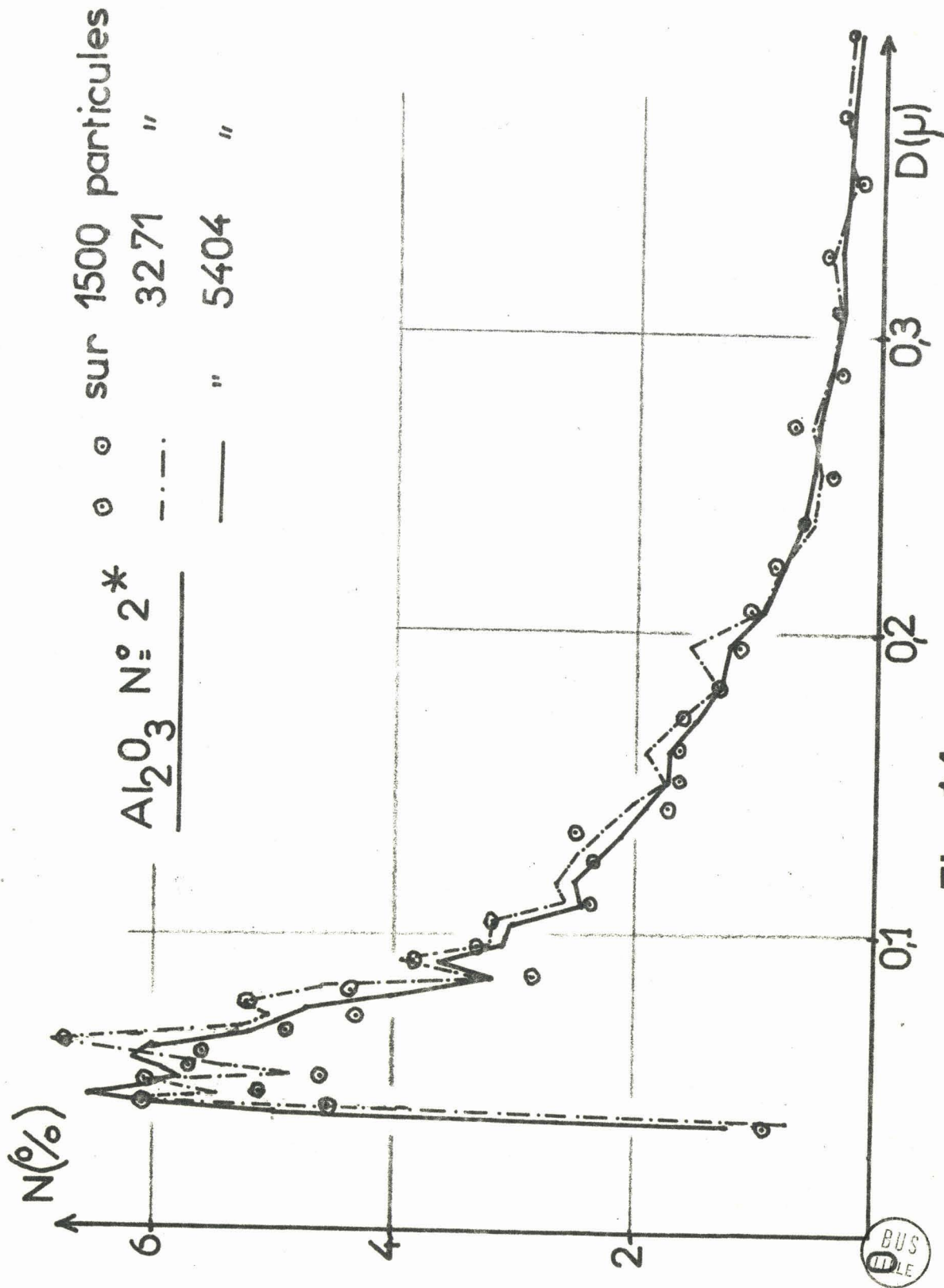


Fig. 14



D) COURBES DE REPARTITION DES TAILLES DE GRAINS DES ALUMINES
CALCINEES -

A partir du polygone des fréquences, nous traçons la courbe continue de la répartition des tailles. C'est ce que nous avons reproduit sur les figures 15-A et 15-B.

Nous constatons que les alumines 9^{bx} - 7^x et 11^x sont les plus fines et les plus homogènes de la série (fig.16-A.B.C.) ; ensuite nous avons les alumines 4^x et 8^x assez fines mais avec une répartition plus étalée. Les autres sont grosses et ont une grande dispersion.

II - EVALUATION DE L'AIRES EXTERNE -

A) DETERMINATION DU FACTEUR DE FORME -

Pour avoir une idée de l'aire externe de ces catalyseurs, nous faisons d'abord l'hypothèse simplificatrice que les grains sont assimilables à des sphères. L'ombrage nous indique la troisième dimension des particules et nous permet de faire des hypothèses plus proches de la réalité : on peut attribuer aux grains la forme de cylindre ou d'ellipsoïde.

Pour interpréter la grandeur des ombres, nous faisons trois hypothèses principales :

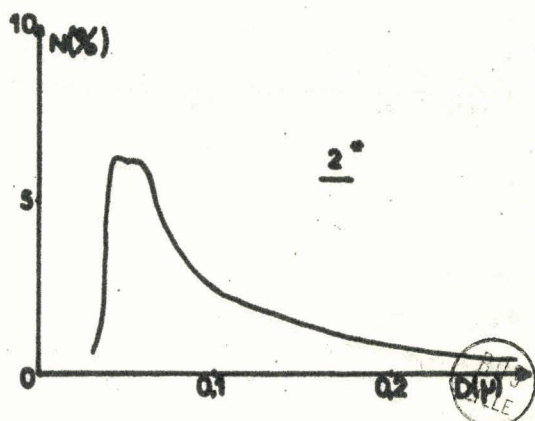
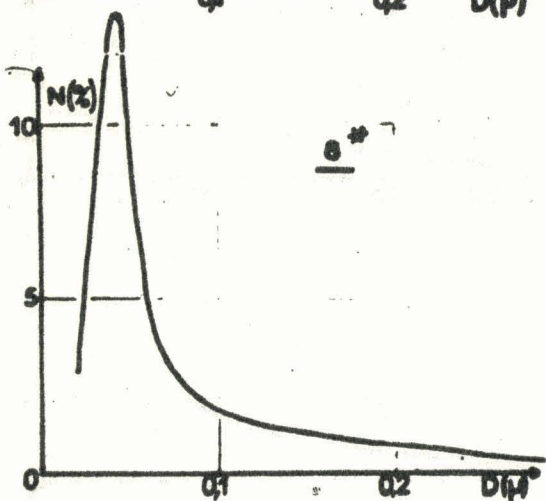
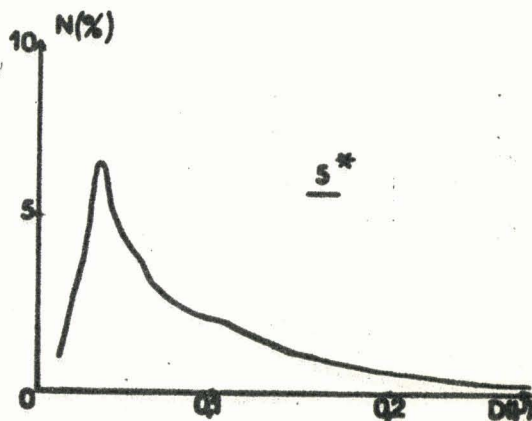
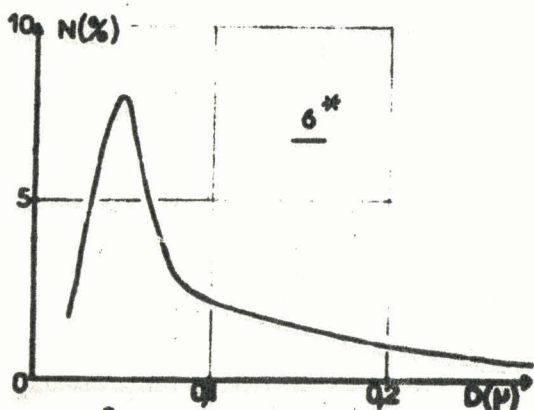
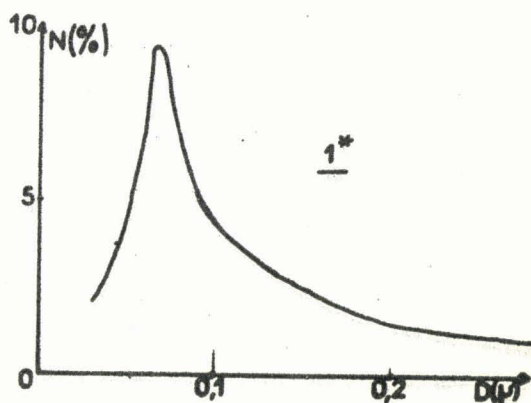
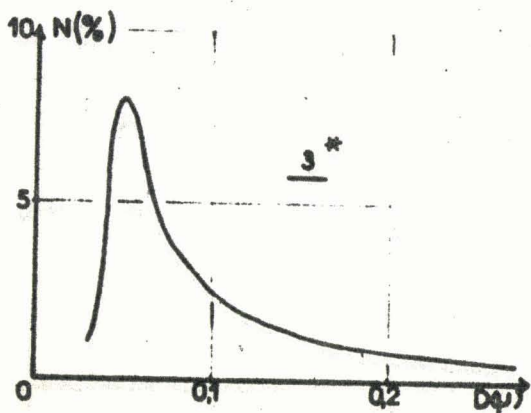
1°) On admet que la source de métal évaporé est ponctuelle par rapport à l'échantillon ombre (fig.11).

2°) Que l'évaporation est la même dans toutes les directions. On peut alors connaître l'épaisseur e déposée sur l'échantillon en appliquant la formule :

$$e = \left(\frac{m}{4 \pi R^2 d} \right) \sin \theta$$

Fig. 15-A-

Répartition des tailles



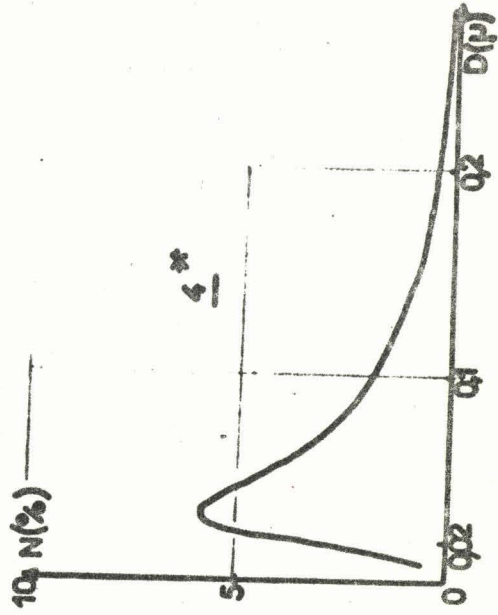
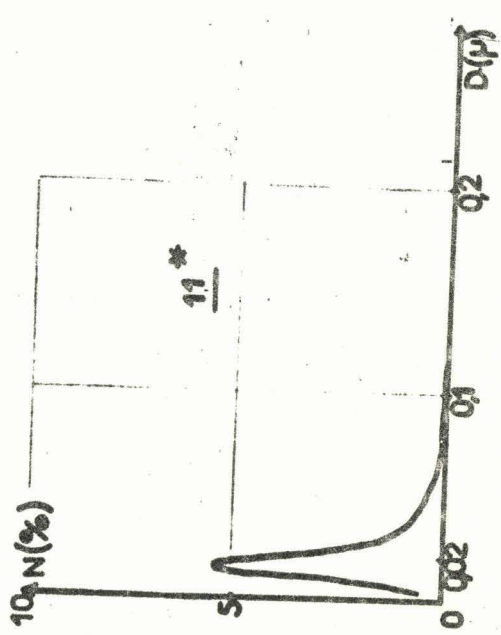
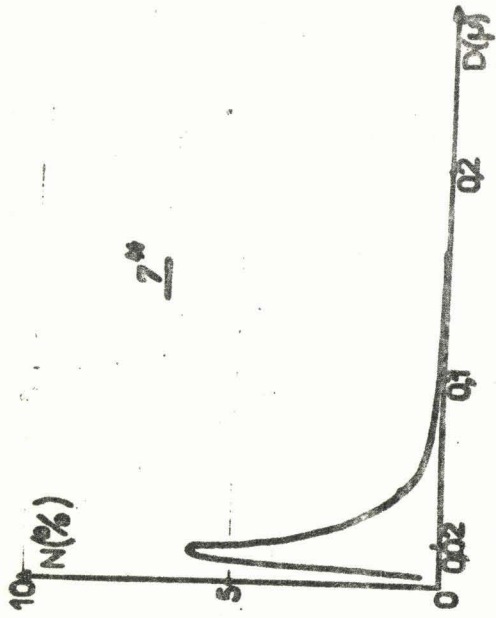
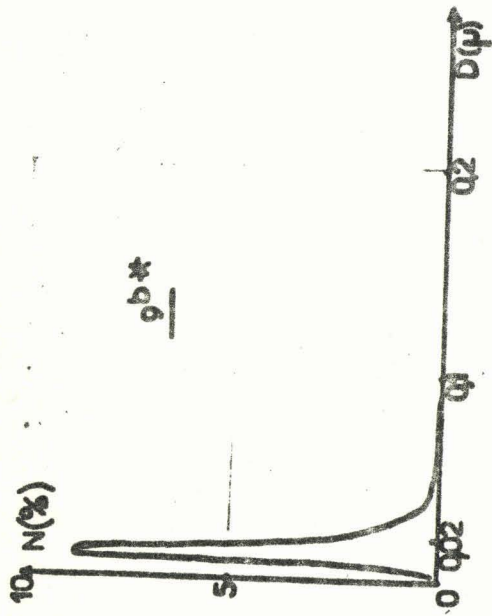
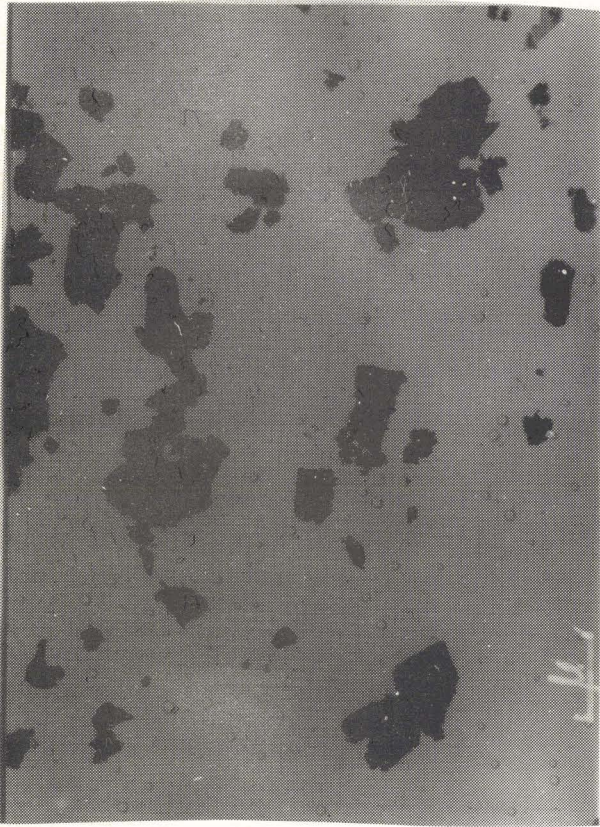


Fig. 15-B-

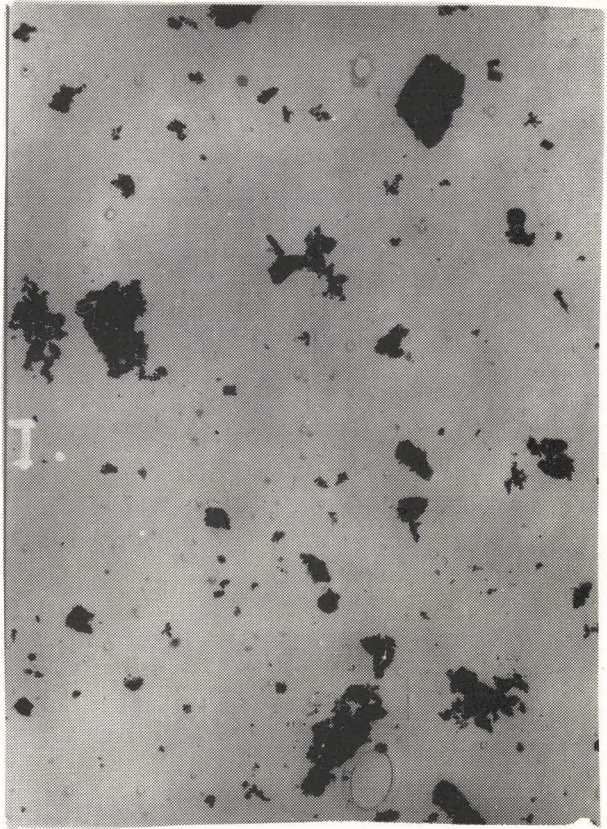


Fig. 16-A-

1*



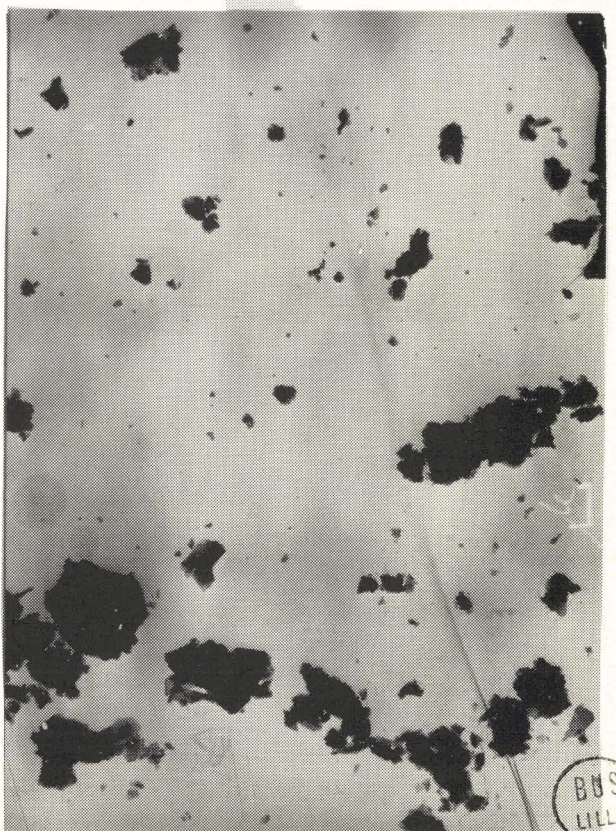
2*



3*



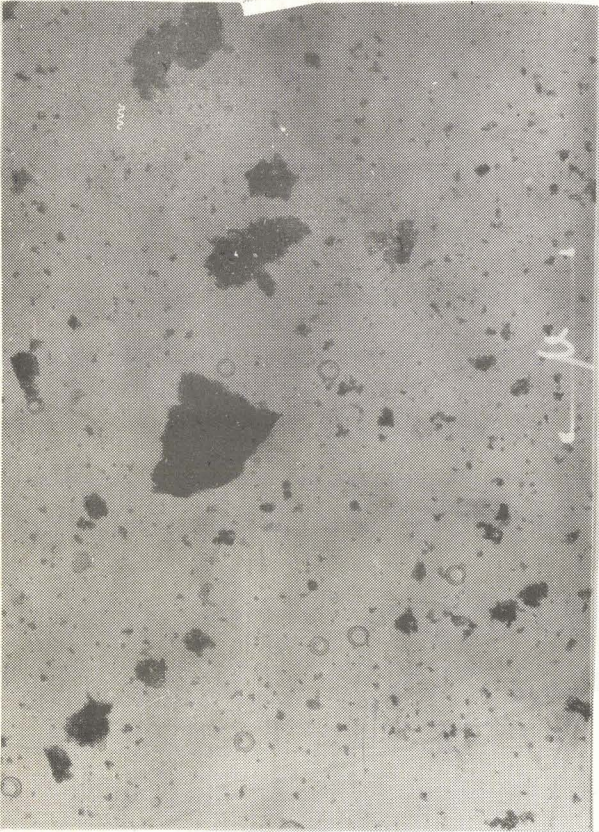
6*



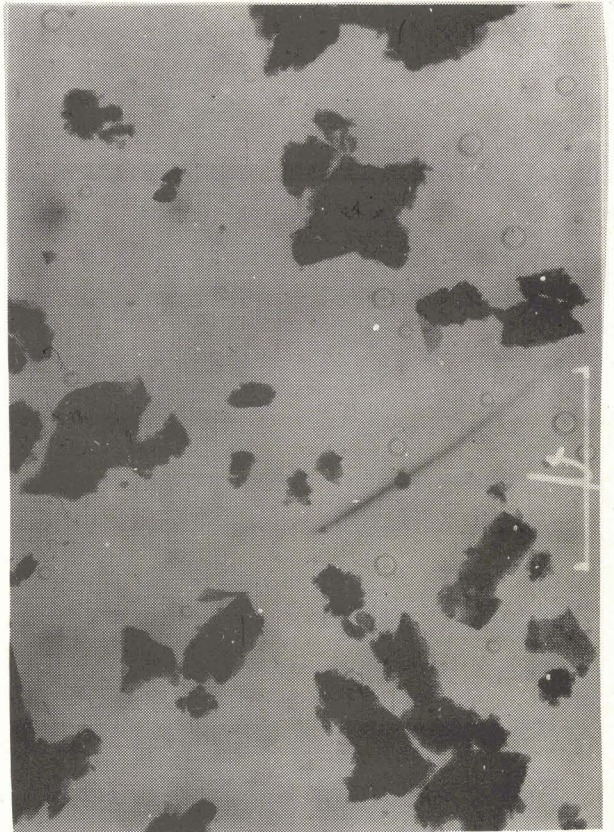
BUS
LILLE

Fig.16 - B -

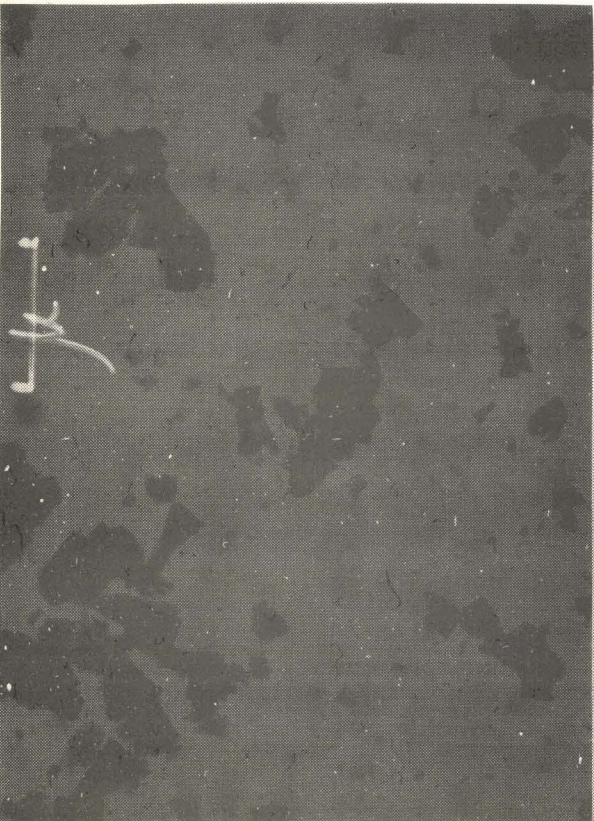
11°



5°



8°



4°

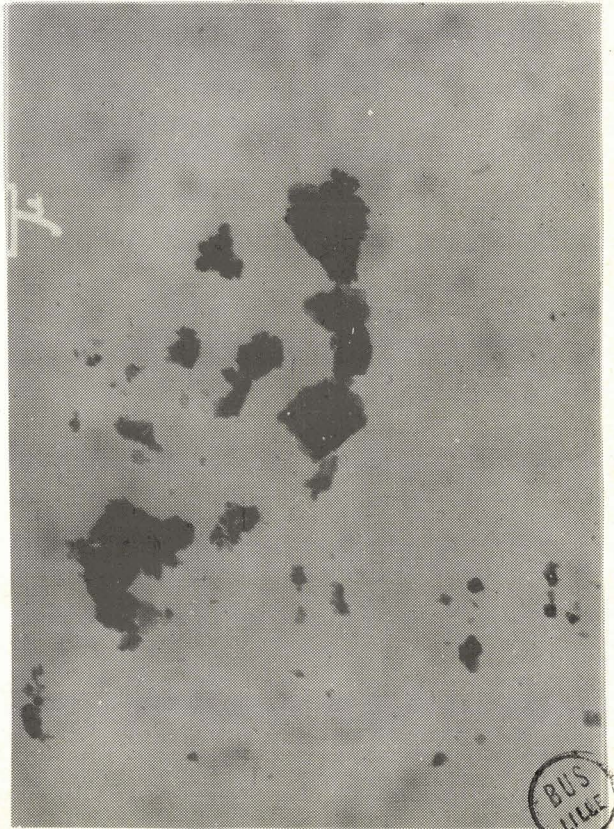
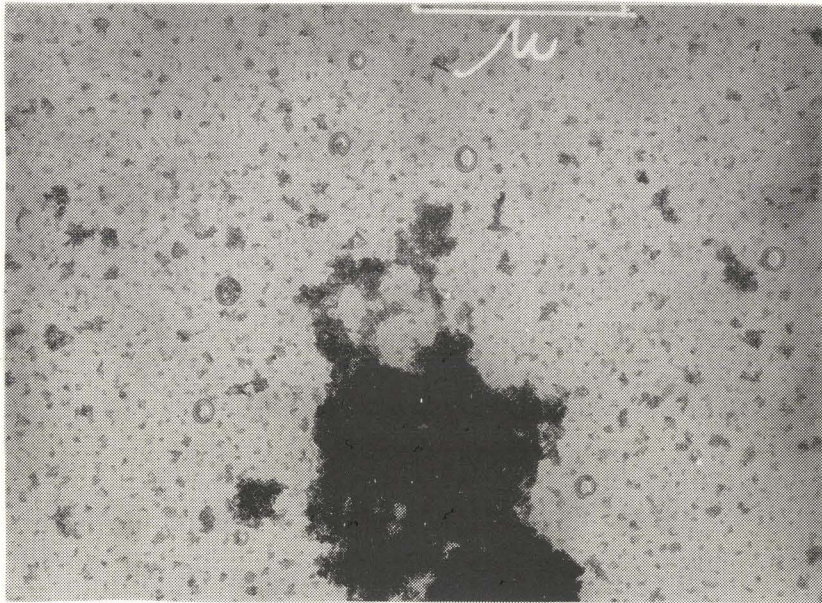
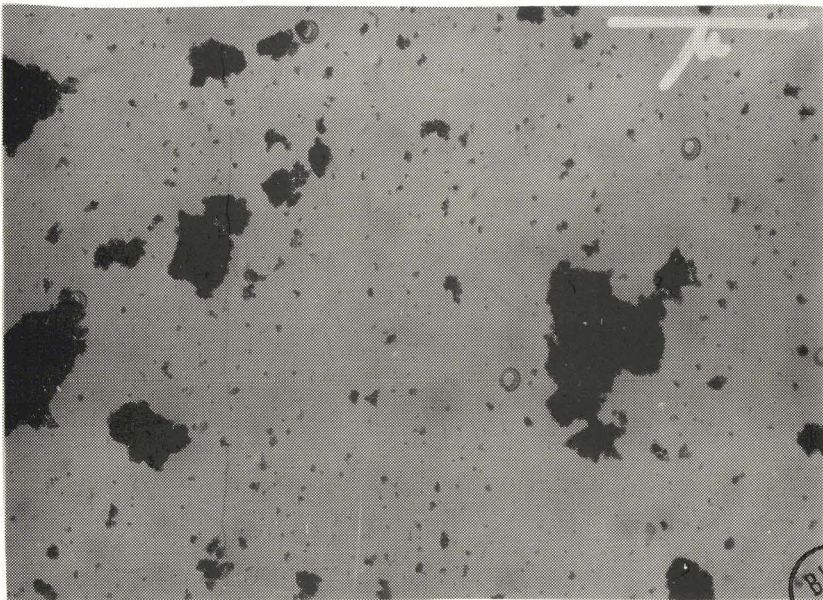


Fig. 16 - C -

9b*



7*



BUS
LILLE

où d = densité du métal

R = distance source-objet

m = masse du métal évaporé

θ = angle d'incidence.

L'épaisseur e est en moyenne de 20 \AA .

3°) Que la meilleure estimation de la hauteur des particules est calculée en mesurant la longueur de l'ombre à partir du bord de la particule.

Les mesures du diamètre et de l'ombre sont faites avec l'analyseur dans les mêmes conditions que pour la répartition des tailles. Les mesures portent sur une centaine de particules de diamètres très variables (fig.17).

Nous traçons la courbe de régression des hauteurs en fonction des diamètres.

On obtient généralement une droite. Cependant, pour nos échantillons les plus fins, nous remarquons un changement de pente. Il faut dire qu'au grandissement de 50.000, nous avons une grande imprécision sur le contour de l'ombre car le dépôt métallique est granuleux.

La fig.18-A.B. représente les différentes droites de régression obtenues entre l'épaisseur des particules et leur diamètre.

B) CALCUL DE L'AIRE EXTERNE -

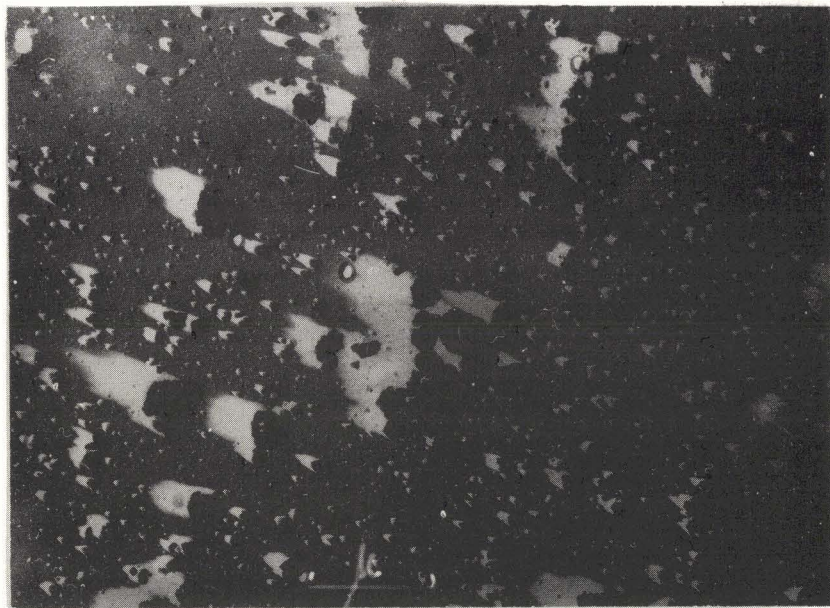
Dans un intervalle de diamètres borné par D_i et D_{i+1} , le calcul de l'aire externe se fera avec le diamètre moyen $D = (D_i + D_{i+1})/2$. Si dans cet intervalle on dénombre N_i particules et si la répartition porte sur n intervalles, l'aire externe de l'échantillon A_{ext} sera :

$$A_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^n N_i S_i / \rho \sum_{i=1}^n N_i V_i$$

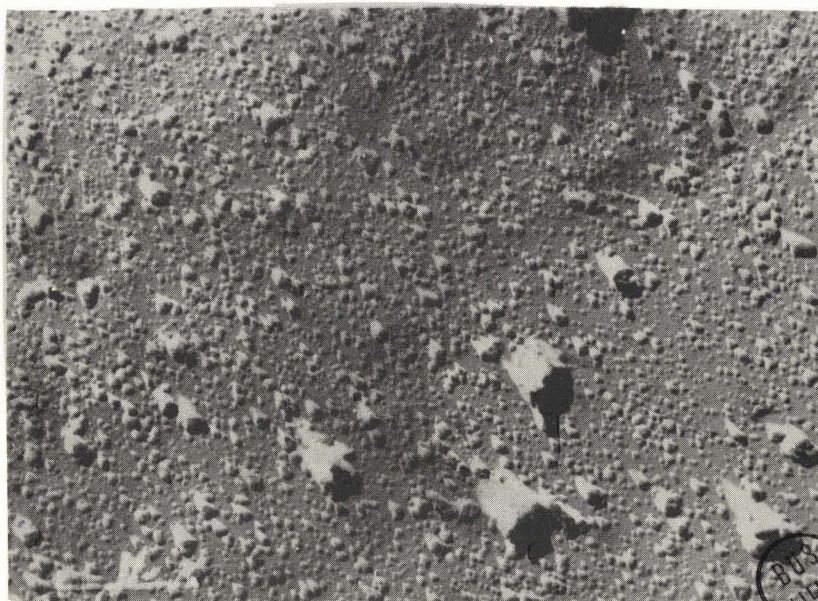
Fig.17.

Alumines ombrées au chrome.

7*



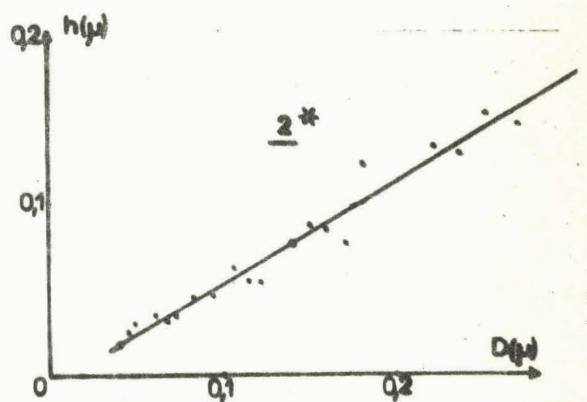
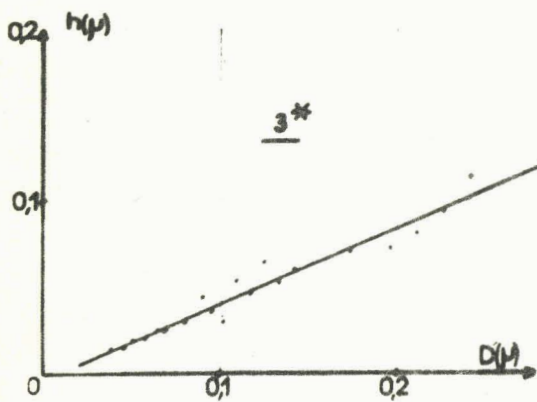
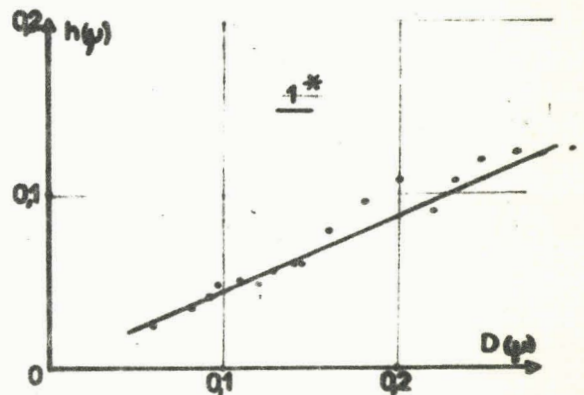
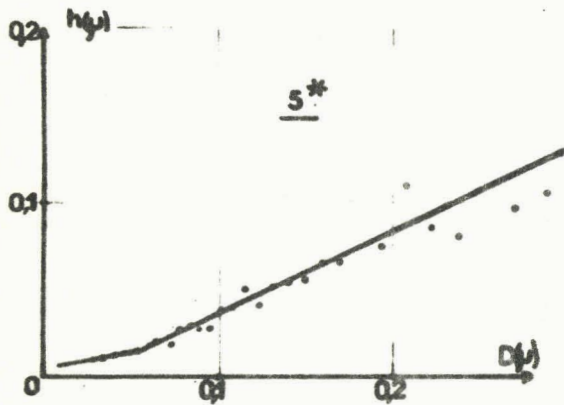
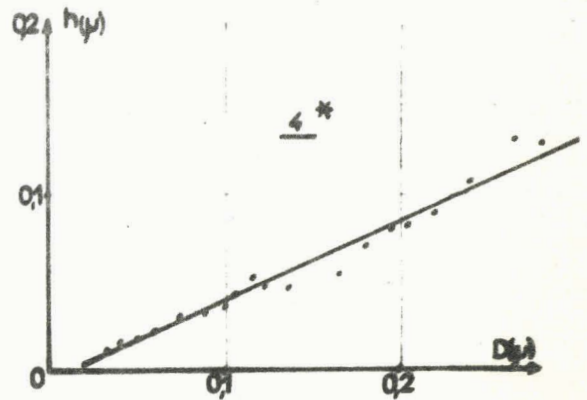
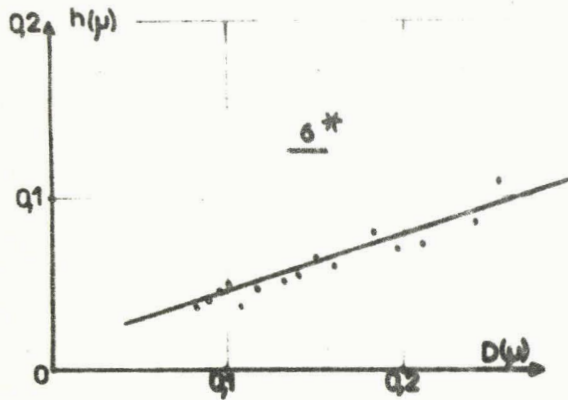
9b*



BUS
MUSE

Fig. 18 - A -

Droites de regression



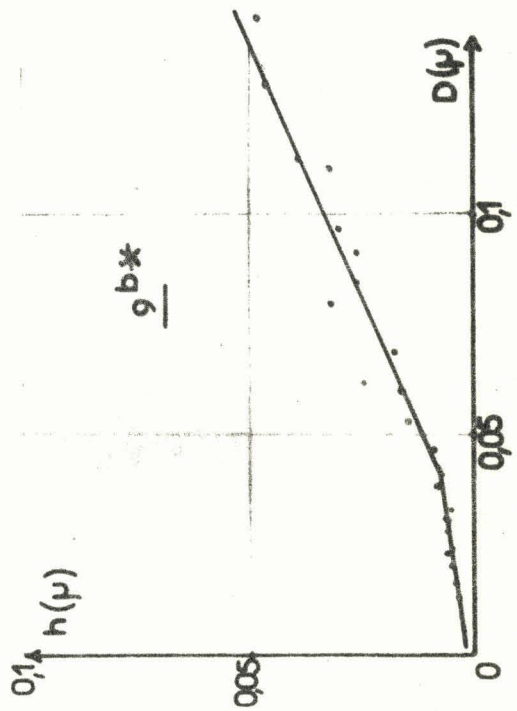
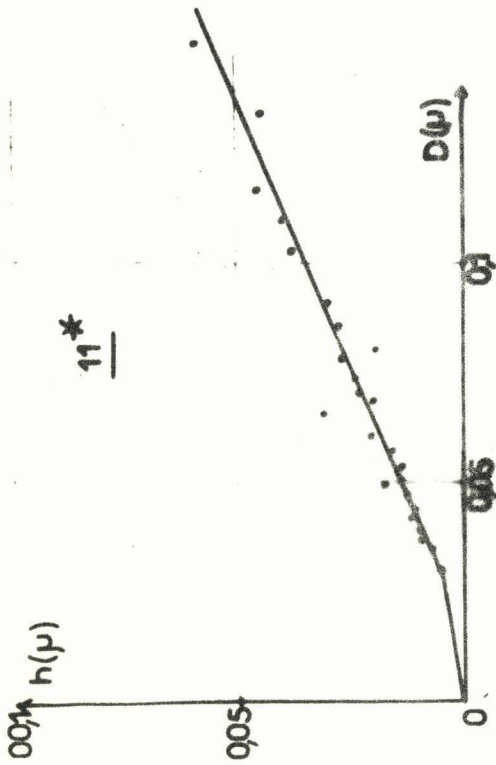
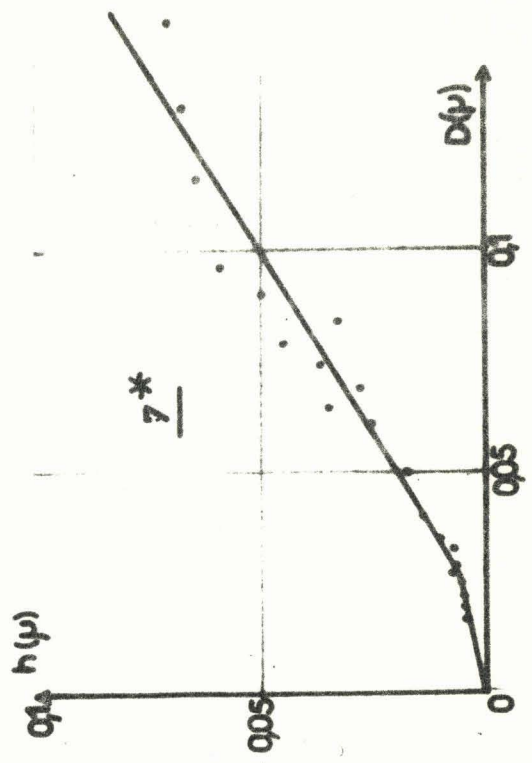
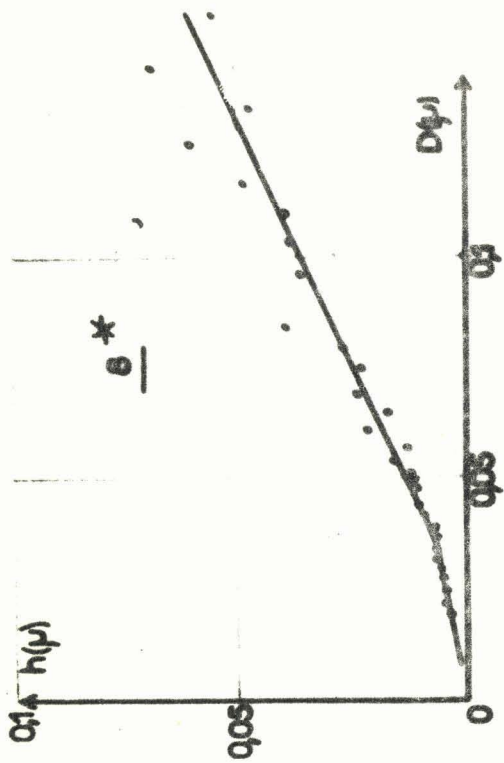


Fig.18 - B -



où S_i = surface de la particule de diamètre D_i

V_i = le volume correspondant

ρ = la densité des particules

Si la courbe de répartition est établie par un seul comptage, N_i correspond aux nombres de particules lues directement sur les compteurs de l'analyseur. On exploite ainsi l'histogramme de la répartition. Dans le cas d'une répartition établie sur deux comptages, on doit exploiter la courbe continue de la répartition qui correspond à des intervalles constants. Or, plus la variation de la fonction est grande, plus l'intervalle de mesure doit être petit et nous devons donc prendre des intervalles inégaux. Les ordonnées lues sur la courbe doivent être corrigées, de la même manière que dans le régime exponentiel, par le rapport de l'intervalle utilisé à l'intervalle de référence DELTA.

Les calculs de l'aire se font avec :

$$D = (D_i + D_{i+1})/2 \quad \text{et} \quad N = \frac{(N_i + N_{i+1})}{2} \times \frac{(D_{i+1} - D_i)}{\text{DELTA}}$$

Si on double l'intervalle de calcul, on doit doubler l'ordonnée.

Dans le cas de nos échantillons d'alumine, nous avons dit que la forme théorique la plus proche de la forme réelle des particules était un ellipsoïde. Nous indiquons également ici le principe général du calcul de l'aire externe dans le cas où la forme choisie est une sphère ou un cylindre.

1°) Hypothèse de particules sphériques :

La surface d'une particule sera $S_i = \pi D_i^2$

et son volume : $V_i = \pi D_i^3/6$

l'aire externe sera donc, en m^2/g si D_i est exprimé en micron :

$$A_{\text{ext}} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i D_i^2}{\rho \sum_{i=1}^n N_i D_i^3}$$

2°) Hypothèse de particules cylindriques :

Le diamètre de base sera D_i , la hauteur du cylindre sera H_i .

Dans le cas d'une corrélation linéaire $H_i = K_0 D_i + H_0$.

$$S_i = \pi D_i \left(\frac{D_i}{2} + H_i \right)$$

$$V_i = \pi D_i^2 H_i / 4$$

$$\text{et } A_{\text{ext}} = \frac{4 \sum_{i=1}^n N_i \left(\frac{D_i}{2} + H_i \right) D_i}{\sum_{i=1}^n N_i H_i D_i^2}$$

3°) Hypothèse des ellipsoïdes :

Nous choisissons le schéma d'un ellipsoïde de révolution sur le petit axe. Il a la même ombre L que le cylindre précédent, (fig.19).

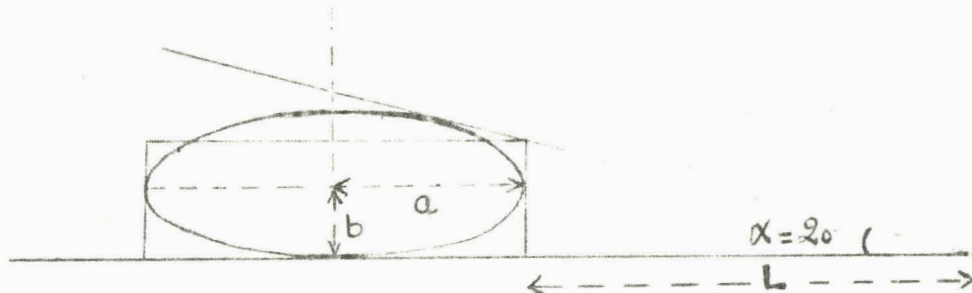


FIG. 19

Ombre de l'ellipsoïde et du cylindre.

Le demi petit axe b est relié à la longueur de l'ombre par la relation :

$$b = \frac{L(L + 2a)}{2(L + a)} \times \operatorname{tg} \alpha$$

avec $D = 2a$.

$L = H/\operatorname{tg} \alpha$ et b est relié à H et D par la relation :

$$b = \frac{H(H + D \operatorname{tg} \alpha)}{2H + D \operatorname{tg} \alpha}$$

$$S_i = \frac{\pi}{2} \left[D_i^2 + \frac{4b_i^2}{e_i} \operatorname{Log} \frac{D_i}{2b_i} (1 + e_i) \right]$$

$$\text{avec l'ellipticité } e_i = \frac{\sqrt{D_i^2 - 4b_i^2}}{D_i}$$

$$V_i = \pi D_i^2 b_i / 3$$

$$A_{\text{ext}} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i S_i}{\sum_{i=1}^n N_i V_i}$$

m^2/g si D_i et b_i sont en μ

Pour chaque échantillon nous faisons le calcul de l'aire externe, avec environ $n = 50$. Nous calculons également la moyenne arithmétique DMA :

$$\text{DMA} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i D_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$$

La déviation standard

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n N_i (D_i - \text{DMA})^2}{\sum_{i=1}^n N_i}}$$

4°) Programme du calcul :

Nous donnons ici le programme du calcul des aires externes avec les trois facteurs de forme.

Les calculs ont été exécutés au laboratoire de calcul numérique de la FACULTE des SCIENCES de LILLE sur un ordinateur I.B.M. 1620.

PROGRAMME ALGOL.

début

commentaire Calcul de l'aire spécifique externe d'un solide granuleux. Le calcul utilise la répartition statistique du diamètre des grains et leurs épaisseurs évaluées par un ombrage sous une incidence de 20 degrés. On utilise trois modèles de particules géométriques simples : sphère, cylindre et ellipsoïde de révolution sur le petit axe ;

entier K, NO, I ;

réel DENS, ST, VT, SCT, VCT, SET, VET, KO, HO, KOL, HOL, D1, N1,

D2, N2, DELTA, D, N, H, DM, B, E, AS, ACS, AES, S, SGN, SGE, SG ;

commentaire K correspond au nombre total de valeurs expérimentales. Les variables indicées 1 et 2 correspondent aux bornes d'un même pas, D est le diamètre des particules dont la fréquence relative est N. DMA est la moyenne arithmétique des diamètres et SG la déviation standard de la répartition. KO, KOL et HO, HOL sont les paramètres du calcul de l'épaisseur des particules en fonction de leurs diamètres dans l'hypothèse d'une relation linéaire. DENS représente la densité de l'échantillon et NO son numéro d'ordre. D est le diamètre de la sphère ou du cylindre. H est la hauteur et B est le demi petit axe de l'ellipsoïde dont le grand axe est D. ST, VT sont respectivement la surface, le volume à l'étape n du calcul, dans le cas de la sphère SCT, VCT et SET, VET correspondent respectivement au cylindre et à l'ellipsoïde.

AS, ACS, AES sont les aires externes spécifiques dans les trois cas, sphère, cylindre et ellipsoïde.

DMA est la moyenne arithmétique et SG la déviation standard ;

RE : LIRE (K, NO, DENS) ;

IMPRIMER (Echantillon no [°], NO, K) ;

ST := VT := SCT := VCT := SET := VET := SGN := 0 ;

Début Tableau DN [1 : K-1, 1:2] ;

commentaire DN est un tableau des valeurs de D et N ;

LIRE (KO, HO, KOL, HOL, DM) ;

LIRE (D1, N1) ;

Pour I := 1 pas 1 jusqu'à K 1 faire

début LIRE (D2, N2) ;

Si I = 1 alors DELTA := D2-D1 ;

D := (D1 + D2)/2 ;

N := (N1 + N2) x (D2 - D1)/(2 x DELTA) ;

SGN := SGN + N ; D [I, 1] := D ;

D [I, 2] := N ;

S := 3.1416 x D x D x N ; ST := ST + S ;

VT := VT + (S x D/6) ;

Si D < DM alors H := K01 x D + H01

Sinon H := K0 x D + H0 ;

SCT := SCT + N x 3.1416 x D x (D/2 + H) ;

VCT := VCT + N x 3.1416 x D x D x H/4 ;

B := Hx (H + D x 0.364)/(2 x H + D x 0.364) ;

E := SQRT (D x D - 4 x B x B)/D ;

SET := SET + (N x 1.573 x ((D x D) + (4 x B x B x
LN (D x (1 + E)/(2 x B)))/E)) ;

VET := VET + N x 3.1416 x D x D x B/3 ;

D1 := D2 ; N1 := N2 ;

fin ;

AS := ST/(VT x DENS) ; ACS := SCT/(VCT x DENS) ;

AES := SET/(VET x DENS) ;

IMPRIMER (Aire avec les sphères², AS, Aire avec les
cylindres², ACS, Aire avec les ellipsoïdes², AES) ;

DMA := 0 ;

Pour I := 1 pas 1 jusqu'à K-1 faire

DMA := DMA + DN [I, 2] x DN [I, 1] / SGN ;

SGE := 0 ;

Pour I := 1 pas 1 jusqu'à k-1 faire

SGE := SGE + DN [I, 2] x (DN [I, 1] - DMA) x (DN [I, 1] - DMA) ;

SG := SQRT (SGE/SGN) ;

IMPRIMER (DMA, SG) ;

Aller à RE

fin

fin

REMARQUES :

1°) Nous avons constaté que la fin de la répartition des tailles de grain avait une grande influence sur la valeur calculée. En effet, si on ajoute une faible quantité de grosses particules, elles apportent beaucoup de masse et peu d'aire, on aura une chute importante de l'aire spécifique externe. Afin de comparer les aires spécifiques externes d'un échantillon à l'autre, nous avons limité arbitrairement nos répartitions à des fréquences supérieures à 0,01 %.

2°) L'aire externe spécifique, avec l'hypothèse des sphères, peut se calculer à partir de la moyenne harmonique (18).

Si dans un intervalle de diamètre centré sur D_i nous dénombrons N_i particules, la contribution de cet intervalle à la masse totale M est m_i .

$$\left(\sum_{i=1}^n m_i = M \right)$$

l'aire externe spécifique est :

$$A_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M} \frac{6}{\rho D_i}$$
$$= \frac{6}{\rho} \frac{\sum \frac{m_i}{D_i}}{\sum m_i}$$

Soit encore :

or $\frac{\sum m_i/D_i}{\sum m_i} = \frac{1}{D_h}$ où D_h est la moyenne harmonique "pondérale" des diamètres.

$$A_{\text{ext}} = \frac{6}{\rho D_h}$$

Ceci permet parfois de simplifier les calculs.

C) RESULTATS -

1°) Etude comparative des distributions de tailles :

Dans le tableau VIII, nous réunissons l'ensemble des résultats obtenus sur la taille des grains de ces alumines. C'est-à-dire :

- Le diamètre moyen arithmétique (DMA) exprimé en micron.
- Le maximum ou mode de la répartition (D).
- Cinq diamètres : 1er et 9ème décile, 1er et 3ème quartile et la médiane correspondant respectivement aux fréquences cumulées de 10, 90, 25, 75 et 50 %.
- La déviation standard σ
- Un coefficient d'assymétrie du maximum de la répartition (coeff. Pearson (17)).

$$S_1 = \frac{D - \text{DMA}}{\sigma}$$

D = mode

DMA = moyenne arithmétique

- Le coefficient de Yule S_2 défini par :
$$S_2 = \frac{D_1 + D_9 - 2Me}{D_9 - D_1}$$

D_1 et D_9 sont les 1er et 9ème déciles, Me est la médiane.

Le dernier coefficient S_2 varie entre 0,55 et 0,69. On peut donc dire que toutes ces courbes ont la même assymétrie. S_1 permet de comparer la symétrie des pics entre eux : Il varie entre -0,47 pour l'alumine 8^x qui a donc le pic le moins assymétrique, viennent ensuite ceux des alumines 11^x - 6^x - 2^x - 3^x avec $S_1 = -0,59$, puis 1^x et 9^{bx} voisins de -0,64. Enfin les alumines 4^x et 5^x possèdent les pics les plus assymétriques ($S_2 \simeq -0,73$).

Les déviations standards σ permettent la comparaison de l'étalement des répartitions. Les plus étroites sont celles des alumines 9^{bx} - 11^x et 7^x ; c'est ce que confirme l'étendue des répartitions. L'alumine 1^x

TABLEAU VIII

ETUDE COMPARATIVE DES DISTRIBUTIONS DE TAILLES

N° des Alumines	1 ^x	2 ^x	3 ^x	4 ^x	5 ^x	6 ^x	7 ^x	8 ^x	9 ^{bx}	11 ^x
D M A (μ)	0,19h	0,136	0,125	0,103	0,108	0,135	0,028	0,058	0,018	0,022
Mode (μ)	0,070	0,048	0,05	0,03	0,04	0,05	0,013	0,011	0,011	0,011
Ier décile (μ)	0,063	0,040	0,042	0,028	0,029	0,041	0,010	0,0092	0,009	0,009
Ier quartile (μ)	0,072	0,046	0,047	0,034	0,034	0,046	0,011	0,0102	0,010	0,010
M médiane (μ)	0,092	0,060	0,062	0,046	0,047	0,058	0,015	0,012	0,012	0,013
3e quartile (μ)	0,138	0,093	0,091	0,070	0,070	0,088	0,023	0,017	0,016	0,019
9e décile (μ)	0,233	0,15	0,14	0,11	0,11	0,15	0,034	0,024	0,024	0,028
σ	0,187	0,145	0,126	0,101	0,093	0,144	0,022	0,099	0,011	0,019
Etendue de la Répartition	1,23	0,75	0,82	0,59	0,55	1,1	0,16	0,25	0,09	0,16
- S ₁	0,645	0,60	0,595	0,725	0,73	0,59	0,68	0,475	0,635	0,580
S ₂	0,66	0,63	0,59	0,56	0,55	0,69	0,58	0,60	0,60	0,58

BUISVILLE

est celle qui possède la répartition la plus large.

La finesse de ces alumines peut être obtenue soit en comparant les diamètres les plus fréquents, dans ce cas on obtient le classement suivant :

Alumines n°	9 ^{b^x} - 11 ^x - 8 ^x	même mode =	0,011	μ
"	7 ^x		0,013	μ
	4 ^x - 5 ^x - 2 ^x - 6 ^x - 3 ^x et 1 ^x		≈ 0,05	μ

soit en comparant les diamètres moyens arithmétiques, on obtient alors le classement suivant :

Alumines n°	9 ^{b^x} - 11 ^x - 7 ^x	0,18 ≤ \bar{d} ≤	0,28	μ
"	8 ^x	\bar{d} =	0,058	μ
"	4 ^x - 5 ^x	\bar{d} ≈	0,105	μ
"	3 ^x - 6 ^x et 2 ^x	\bar{d} ≈	0,130	μ
"	1 ^x	\bar{d} ≈	0,191	μ

Finalement, nous pouvons ranger ces alumines en quatre groupes dans le tableau IX :

TABLEAU IX

FINESSE DE CES ALUMINES.

G 1	9 ^{b^x}	Alumine fine avec une répartition étroite.
G 2	7 ^x - 11 ^x	Alumines fines avec une répartition plus large.
G 3	8 ^x - 4 ^x - 5 ^x	Alumines assez grosses avec une répartition étalée vers les grosses.
G 4	2 ^x - 3 ^x - 6 ^x - 1 ^x	Alumines grosses avec une répartition très étalée vers les grosses.

J.P. JOLY avait trouvé le même classement pour les deux premiers groupes. Dans son troisième groupe, qui comprenait les autres alumines, nous avons quelques modifications telles que, par exemple, les alumines 5^x et 2^x qu'il avait classées dans les plus grosses. On constate donc que si l'analyse rapide de la taille des grains de ces alumines donne un classement qualitatif correct, la répartition statistique permet d'aller plus loin en calculant l'aire externe.

2°) Aires externes spécifiques :

Nous indiquons dans le tableau X les aires externes spécifiques pour les trois formes supposées des alumines, avec les pentes des droites de corrélation entre les épaisseurs h et les diamètres des particules. Toutes ces pentes sont voisines de 0,4 sauf pour les alumines 2^x et 7^x pour lesquelles on a vérifié qu'elles étaient effectivement voisines de 0,6, c'est-à-dire que les particules sont sensiblement plus épaisses.

Les alumines 7^x et 11^x ont des aires externes spécifiques voisines quand on les calcule avec des sphères (33 et 35 m²/g) et notablement différentes quand on fait le calcul avec des cylindres (43 et 56 m²/g). Ceci s'explique par des particules plus épaisses dans le cas de l'alumine 7^x.

Les aires calculées suivant le schéma d'un ellipsoïde ou d'un cylindre sont voisines, par contre, la différence est importante dans le cas d'une sphère. En effet, par exemple, l'aire externe spécifique de l'alumine 9^{b^x} double tandis que celle de l'alumine 1^x n'augmente que d'environ 20 %. Il est donc important d'avoir une idée précise sur la forme des grains quand on calcule l'aire externe spécifique d'un échantillon très fin.

TABLEAU X

AIRES SPECIFIQUES EXTERNES.

N° des Alumines	1 ^x	2 ^x	3 ^x	4 ^x	5 ^x	6 ^x	7 ^x	8 ^x	9 ^{bx}	11 ^x
Aire ext.sp. (sphères)m ² /g	4,1	4,7	5,7	7,5	8,6	4,9	33,6	8,0	73,4	35,4
Aire ext.sp. (cylindres)m ² /g	5,8	5,8	8,2	10,5	12,2	8,1	43,6	11,4	148,2	56,6
Aire ext.sp. (ellipsoïdes) m ² /g	5,2	5,3	7,41	9,5	11,0	7,1	40,0	10,3	128,3	51,0
Pente K (h = KD + h _o)	0,44	0,6	0,43	0,46	0,47 0,18	0,331	0,605 0,22	0,46 0,19	0,43 0,19	0,42 0,14



III - PROPRIETES TEXTURALES ET ACTIVITES CATALYTIQUES -

Il est très intéressant de relier les activités catalytiques aux données texturales des solides utilisés comme catalyseurs.

L'activité catalytique de nos alumines a été déterminée par L. BASSERY (1), (2).

Avant catalyse, tous les échantillons ont été portés à 550°C pendant 4 heures sous azote.

Les mesures d'activités ont été effectuées dans des conditions comparables pour toutes ces alumines, à l'aide de trois réactions modèles.

1°) Isomérisation du Cyclohexène :



2°) Deshydratation de l'Hexanol 2 :



3°) Deshydratation de l'Acide Formique :



Les résultats expérimentaux permettent de définir l'activité spécifique du catalyseur (activité par unité de masse). Il est plus intéressant de rapporter l'activité mesurée à l'unité de surface du solide et de définir ainsi l'activité intrinsèque, quotient de l'activité spécifique par l'aire spécifique du catalyseur.

L'activité intrinsèque est une caractéristique de la nature du solide et ne dépend pas de son état de division, tout au moins tant que ce dernier n'introduit pas de modification dans la nature de la surface.

Pour ces catalyseurs de structure voisine, traités de manière identique, on pouvait s'attendre à obtenir une valeur à peu près constante de l'activité intrinsèque dans une réaction donnée.

Comme il n'est pas possible d'en donner une interprétation structurale, on peut penser que les divergences peuvent plutôt provenir de la texture (en particulier de la porosité).

Le calcul des aires spécifiques externes nous permet de définir une activité intrinsèque "externe", c'est-à-dire rapportée à la surface externe du solide.

Remarquons tout de suite que cette surface géométrique représente une valeur minimale de l'aire externe. En effet, il est impossible de tenir compte de la rugosité. Cependant, le rapport aire externe/aire totale permettra d'évaluer l'importance relative de l'aire des pores pour chaque échantillon.

L'étude des intervalles de variation pour les valeurs de l'activité intrinsèque "totale" et de l'activité intrinsèque "externe" nous indiquera la part prise par la surface des pores dans le phénomène catalytique.

1°) Isomérisation du Cyclohexène :

Comparons les valeurs des activités intrinsèques "totales" et "externes" (tableau XI) :

- Le classement est peu perturbé.

- La dispersion des mesures d'activité varie d'un rapport 200 si nous considérons l'activité intrinsèque totale et d'un rapport 20 si nous prenons l'activité intrinsèque externe.

Les activités intrinsèques externes se divisent en deux groupes :

$2^x - 5^x - 3^x - 1^x - 6^x$	alumines peu actives	$75 < a < 300$	$(10^{-6} \text{ mole/h.m}^2)$
$4^x - 9^{bx} - 11^x - 8^x - 7^x$	alumines actives	$900 < a < 1800$	$(10^{-6} \text{ mole/h.m}^2)$

TABLEAU XI

A - RAPPORT DE L'AIRE EXTERNE A L'AIRE B. E. T.

N° des Alumines	1 ^x	2 ^x	3 ^x	4 ^x	5 ^x	6 ^x	7 ^x	8 ^x	9 ^{bx}	11 ^x
Rapport Aire ext/Aire BET	0,025	0,03	0,09	0,045	0,1	0,06	0,17	0,05	0,5	0,14

1^x

B - ACTIVITES INTRINSEQUES "TOTALES" ET "EXTERNES".
POUR LES TROIS REACTIONS MODELES.

(K représente le rapport des activités de l'alumine la plus active à la moins active).

Isomérisation du Cyclohexène.

N° des Alumines	1 ^x	2 ^x	3 ^x	4 ^x	5 ^x	6 ^x	7 ^x	8 ^x	9 ^{bx}	11 ^x	K
Act. Intrin. "totale" 106 moles/h.m ²	6,15	2,24	14,8	38,4	9,8	19,6	312	80	430	204	(192)
Act. Intrin. "externe" 106 moles/h.m ²	250	77,3	176	852	98,4	321	1880	1570	880	1410	(23)



TABLEAU XI (suite)

Deshydratation de l'Hexanol 2.

N° des Alumines	1 ^x	2 ^x	3 ^x	4 ^x	5 ^x	6 ^x	7 ^x	8 ^x	9 ^{bx}	11 ^x	K
Act. Intrin. "totale" 10 ⁶ moles/h.m ²	3,4	2,9	16	25,3	6,1	6,55	82,6	-	103	52	(36)
Act. Intrin. "externe" 10 ⁶ moles/h.m ²	137	102	190,5	562	61,8	107	499	-	212	353	(8)

Deshydratation de l'Acide Formique.

Act. Intrin. "totale" 10 ⁶ moles/h.m ²	25,3	21,3	52,4	37	42,6	42,5	46,7	-	42,2	-	(2,3)
Act. Intrin. "externe" 10 ⁶ moles/h.m ²	867	735	608	820	425	692	282	-	86	-	(10)



2°) Deshydratation de l'Hexanol 2 :

Le classement par activité intrinsèque "totale" est pratiquement identique à celui de la série précédente. Le classement par activité intrinsèque "externe" provoque une diminution notable de l'intervalle de dispersion qui passe d'un rapport 34 au rapport 8.

Il apparaît également deux groupes :

$$5^x - 2^x - 6^x - 1^x - 3^x - 9^{bx} \quad 60 < a < 200 \quad (10^{-6} \text{ mole/h.m}^2)$$

$$10^x - 7^x - 4^x \quad 350 < a < 560 \quad (10^{-6} \text{ mole/h.m}^2)$$

3°) Deshydratation de l'Acide Formique :

- Activité intrinsèque totale : la dispersion des mesures d'activité est bien plus faible ($20 < a < 50$). Le classement est modifié par rapport aux deux précédents.

On peut encore les diviser en deux groupes :

$$1^x - 2^x \quad 21 < a < 25 \quad (10^{-6} \text{ moles/h.m}^2)$$

$$4^x - 9^{bx} - 5^x - 6^x - 7^x - 3^x \quad 37 < a < 52 \quad (10^{-6} \text{ moles/h.m}^2)$$



- Activité intrinsèque externe : le classement est presque inversé par rapport au précédent. La dispersion des valeurs est forte $90 < a < 900$ (10^{-6} mole/h.m²), il n'est plus possible de faire apparaître clairement des groupes comme dans les autres cas.

4°) Discussion :

L'étude comparative des résultats obtenus pour les trois réactions modèles montre l'importance du facteur texture dans la détermination de l'activité intrinsèque.

L'utilisation de l'aire spécifique B.E.T., valeur très généralement admise pour la caractérisation d'un catalyseur, peut conduire,

pour des solides de même nature mais de texture différente, à des valeurs des activités intrinsèques très dispersées.

Les mesures de la répartition des pores apportent des renseignements très utiles sur la morphologie du solide. Mais elles ne permettent pas à elles seules, d'expliquer de façon satisfaisante les variations d'activité.

La détermination de l'aire externe du solide, à partir de la répartition des tailles de particules, permet de définir une activité intrinsèque "externe".

Pour une réaction donnée, dans des conditions bien précises, l'activité intrinsèque mesurée dépend de l'accessibilité de la surface externe aux réactifs.

La comparaison des étendues des dispersions dans les deux cas renseigne donc sur la part prise par la surface interne dans la réaction catalytique.

En utilisant pour chaque réaction la meilleure définition de l'activité intrinsèque, on fait apparaître dans l'exemple présent, deux groupes d'alumines d'activité moyenne différente.

La figure 20 illustre ces résultats. Les activités "totales" ou "B.E.T." sont ramenées à la même échelle que les activités intrinsèques "externes" en les multipliant par des facteurs 50, 10 et 2 respectivement pour l'isomérisation du cyclohexène, la deshydratation de l'hexanol 2 et de l'acide formique.

Nous voyons que pour les deux premières réactions, la dispersion est considérablement réduite en prenant l'activité intrinsèque externe. Par contre, pour la deshydratation de l'acide formique, l'activité intrinsèque "totale" donne des résultats plus cohérents.

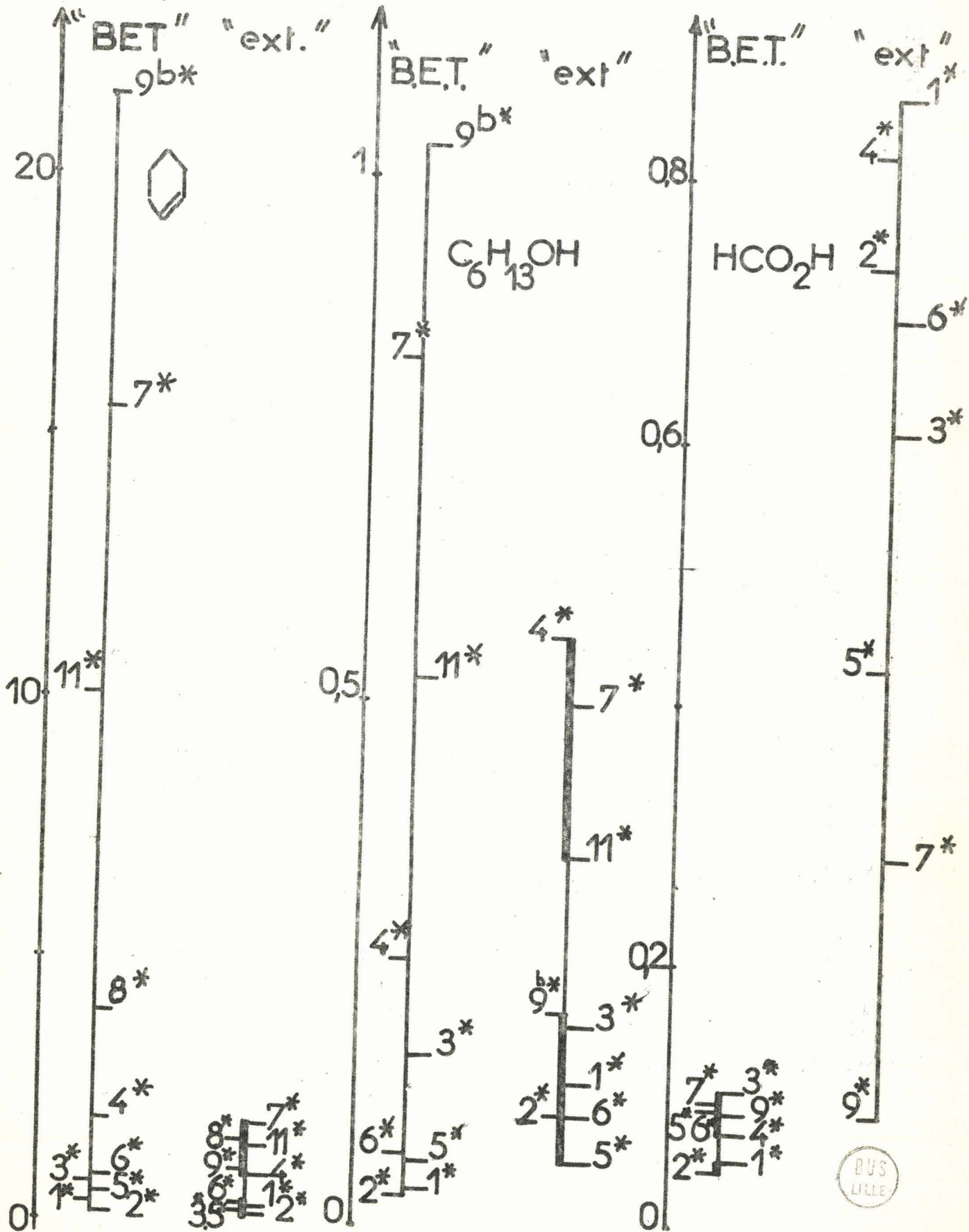
Examinons l'encombrement relatif des réactifs et des produits (fig.21).

Le cyclohexène et les méthylcyclopentènes ont un diamètre de l'ordre de $5,6 \text{ \AA}$.

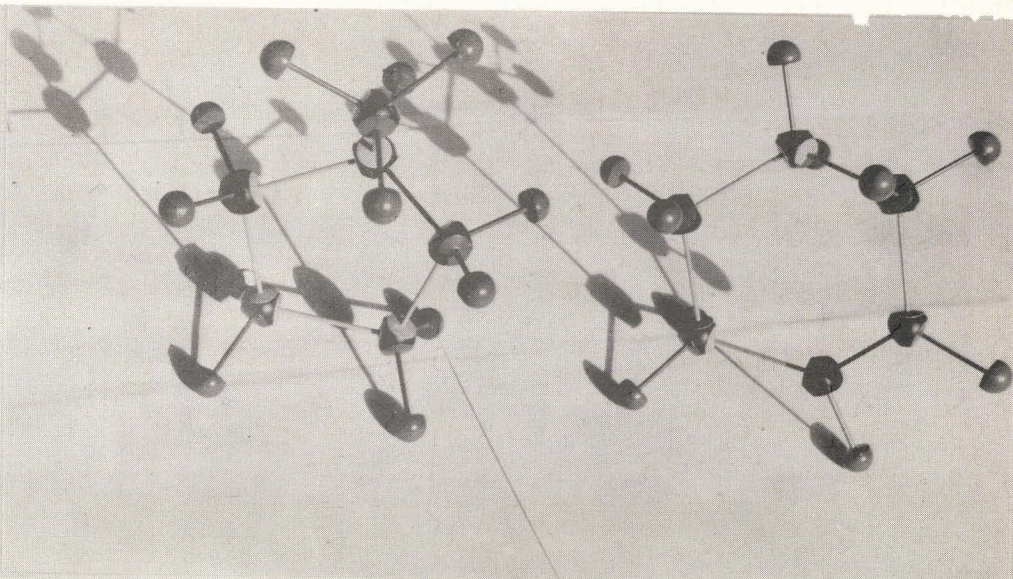
Le diamètre maximum de l'hexanol 2 est 8 \AA .

Activites
intrinsèques $\times 10^{-3}$.

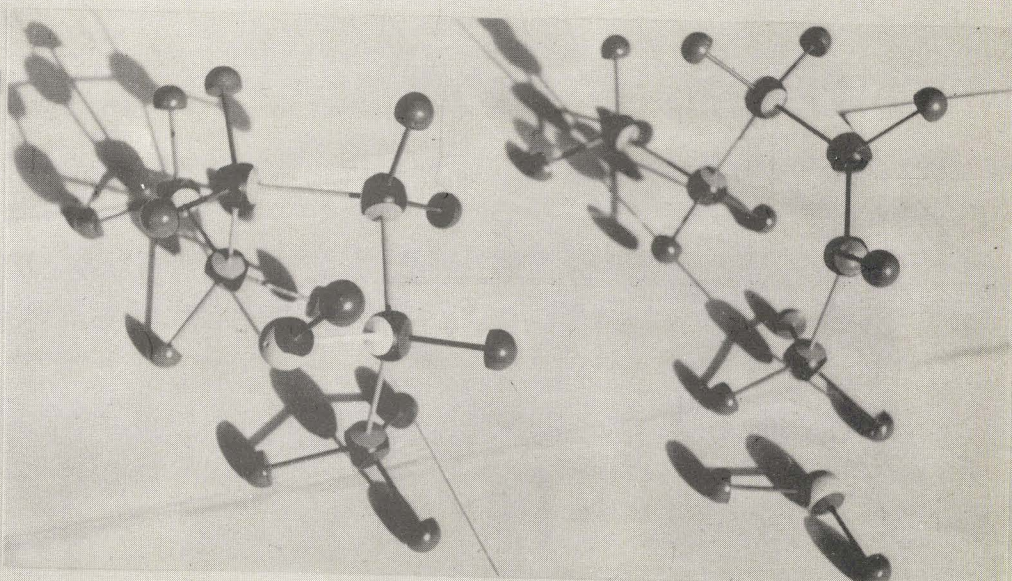
Fig. 20



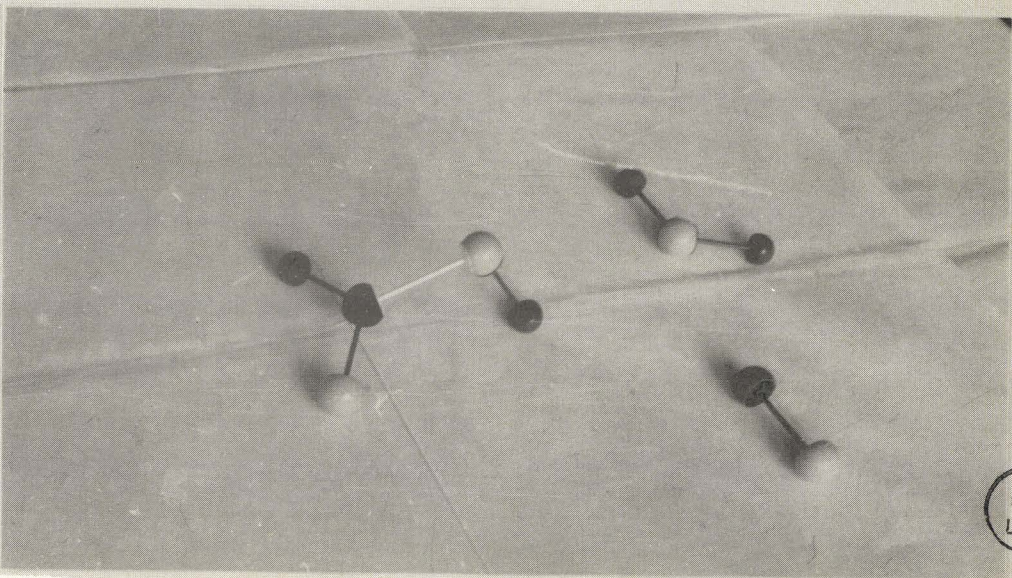
Isomerisation
du
cyclohexène



Deshydratation
de
l'hexanol 2



Deshydratation
de l'acide
formique



La molécule d'acide formique a un diamètre de 3,6 Å et ses produits de décomposition sont plus petits. Les diamètres des molécules ont été mesurés sur les modèles moléculaires. Dans le cas de l'encombrement minimum de l'hexanol 2, la molécule assimilée à une sphère a un diamètre de 5,6 Å ; pour la molécule déroulée la longueur de la chaîne carbonée est de 8 Å et son diamètre de l'ordre de 5 Å.

On peut donc prévoir que, dans les deux premiers cas, les pores les plus fins ne peuvent pas participer à la réaction catalytique et que, même dans les plus gros, les phénomènes de diffusion seront très importants.

Pour la deshydratation de l'acide formique une partie plus importante de la surface interne sera accessible et, surtout, la diffusion des produits vers l'extérieur sera plus facile.

Il serait intéressant d'essayer de relier ces différences aux variations d'autres paramètres tels que l'acidité, la teneur en sodium, la structure et son évolution au cours de la préparation de ces alumines. Malheureusement le manque de données concernant les alumines industrielles ne nous permet pas d'aborder ce problème.

- C O N C L U S I O N -

L'étude physique d'une série d'alumines utilisées comme catalyseur dans trois réactions modèles différentes nous a permis de mettre en évidence les résultats suivants :

1°) Ces catalyseurs, tous traités thermiquement dans des conditions identiques, ont pratiquement la même structure cristallographique. L'étude détaillée des propriétés texturales montre qu'il apparaît des différences très notables dans la morphologie de ces solides, que ne peuvent mettre en évidence les seules déterminations d'aire spécifique.

2°) La répartition de taille des pores nous donne d'intéressants renseignements sur la texture interne de ces solides. Si l'allure générale des courbes de répartition est la même pour tous les échantillons, sauf pour une alumine (n° 9^{bx}), on relève pourtant des différences significatives dans la position des maxima et la largeur de la répartition. Dans le cas de l'alumine 9^{bx}, l'observation microscopique a permis d'affirmer que nous avons une porosité intergranulaire.

3°) A partir de la répartition de taille des particules, nous calculons une aire spécifique externe et ainsi nous définissons une activité intrinsèque externe.

A l'aide de cette notion, on peut évaluer l'accessibilité de la surface du catalyseur aux réactifs. On est amené à associer très étroitement l'ensemble catalyseur-réaction chimique lors des études cinétiques des réactions catalytiques en phase hétérogène.

La comparaison des résultats obtenus pour trois réactions modèles nous montre bien l'influence des caractéristiques physiques, en particulier l'encombrement des molécules des réactifs et des produits.

L'activité intrinsèque vraie, très difficile, sinon impossible à mesurer, sera comprise entre les deux valeurs extrêmes correspondant à l'utilisation de toute la surface ou uniquement de la surface externe.

Cette influence réciproque entre les propriétés physiques des réactants et la texture du catalyseur apparaît très nettement dans le cas des alumines. Cependant, ces considérations n'en restent pas moins valables d'une manière générale.

Les résultats que nous présentons montrent que l'interprétation poussée des données cinétiques ne peut se faire qu'avec une connaissance approfondie de la texture du catalyseur.

Ils suggèrent également la possibilité de développer les études sur l'alumine en partant d'échantillons de provenance bien définie.

L'effet de la texture étant connu, on pourra alors étudier l'effet de la structure, par traitement thermique par exemple, ou l'influence d'autres paramètres comme l'acidité ou la teneur en sodium.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) L.BASSERY
Thèse LILLE 1965 (ed.Louis Jean, GAP).
- (2) L.BASSERY
Publication en cours.
- (3) A.TERTIAN - D.PAPEE
J.Chim.Phys. 1958.5.341.
- (4) B.C.LIPPENS
Structure and texture of Aluminas. UITGEVERIJ WALTMAN - DELFT 1961.
- (5) H.DURIEUX
D.E.S. LILLE 1966.
- (6) J.P.JOLY
Thèse LILLE 1965.
- (7) S.BRUNAUER - P.H.EMETT et E.TELLER
J.Amer.Chem.Soc. 1938.60.309.
- (8) G.WROBEL-CAILLIERET
D.E.S. LILLE 1965.
- (9) P.BARRET - G.JOYNER et P.HALLEENDA
J.Amer.Chem.Soc. 1951.73.373.
- (10) W.B.INNES
Anal.Chem. 1957.29.1069.
- (11) J.P.JOLY - D.VAILLANT et L.PONSOLLE
Bull.Soc.Chim. 1967.2.3181.

- (12) B.C.LIPPENS - B.G.LINSEN & J.H.DE BOER
J.of Catalysis 1964.3,32.
- (13) L.PONSOLLE
Thèse LILLE 1962 (ed.Métaux, ST GERMAIN EN LAYE).
- (14) R.DARGENT
Thèse TOULOUSE 1957 (ed.Métaux, ST GERMAIN EN LAYE).
- (15) John H.L.WATSON
Analytical Chemistry. 1948.20,576.
- (16) L.MUHLHAUS
Chemie Ing. Techn. 1965.37,1028.
- (17) A.LIORZOU
Initiation pratique à la statistique (ed. EYROLLES-GAUTHIER-VILLARS).
1964.
- (18) A.MATHIEU-SICAUD
Thèse PARIS 1951.

- OUVRAGES GENERAUX -

C.MAGNAN
Traité de microscopie électronique.
HERMANN - PARIS 1961.

J.ARSAC - A.LENTIN - M.NIVAT - L.NOLIN
Algol - Théorie et pratique.
GAUTHIER-VILLARS - PARIS 1965.

