



**HAL**  
open science

## Préparation d'alumine pour la catalyse : développement de nouveaux procédés de précipitation

Robin Lafficher, Mathieu Digne, Fabien Salvatori, Malika Boualleg, Didier Colson, François Puel

### ► To cite this version:

Robin Lafficher, Mathieu Digne, Fabien Salvatori, Malika Boualleg, Didier Colson, et al.. Préparation d'alumine pour la catalyse : développement de nouveaux procédés de précipitation. Colloque CRISTAL8, May 2016, Rouen, France. hal-01822972

**HAL Id: hal-01822972**

**<https://hal.science/hal-01822972v1>**

Submitted on 25 Jun 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Préparation d'alumine pour la catalyse : développement de nouveaux procédés de précipitation

LAFFICHER Robin<sup>a</sup>, DIGNE Mathieu<sup>a</sup>, SALVATORI Fabien<sup>a\*</sup>, BOUALLEG Malika<sup>a</sup>, COLSON Didier<sup>b</sup>, PUEL François<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>IFP Energies Nouvelles  
BP 3, F-69360 Solaize, France

<sup>b</sup>Univ Lyon, Université Lyon 1, CNRS, UMR5007, LAGEP  
43 bd du 11 Novembre 1918, F-69622 Lyon, France

<sup>c</sup>LGPM, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay  
Grande Voie des Vignes, 92295 Châtenay-Malabry, France

### Résumé

Le contrôle de la porosité des supports de catalyseurs est un enjeu important dans l'industrie du raffinage. Ce travail a pour but de développer de nouveaux procédés de précipitation afin d'obtenir des alumines  $\gamma$  présentant des propriétés texturales originales. Pour cela, les influences combinées du précurseur, de la technologie de mélange et du temps de micromélange sur les propriétés physiques du produit final ont été étudiées. Les observations montrent que le changement de précurseur (boehmite ou  $\text{NH}_4$ -dawsonite) ou le passage d'un réacteur agité à un mélangeur rapide ont une forte influence sur la porosité de l'alumine. Il s'avère cependant que la  $\text{NH}_4$ -dawsonite présente une plus grande sensibilité au temps de micromélange que la boehmite, ce qui permet une certaine flexibilité dans l'ajustement de ses propriétés. Ainsi, l'utilisation de plusieurs précurseurs combinés à des mélangeurs rapides permettant l'accès à différents temps de micromélange permet l'obtention d'alumines couvrant une large gamme de textures.

**Mots-clés : Alumine, dawsonite, précipitation, micromélange**

### 1. Introduction

Les catalyseurs hétérogènes supportés sont très utilisés dans le raffinage et l'industrie pétrochimique. Un des leviers pour avoir des catalyseurs plus performants est l'amélioration des propriétés texturales du support (propriétés poreuses, propriétés chimiques, propriétés mécaniques...). Ce support, le plus souvent à base d'alumine  $\gamma$  ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), peut être obtenu par déshydratation de la boehmite ( $\text{AlOOH}$ ), elle-même obtenue en général par précipitation (Euzen et al., 2002). Or, si les étapes ultérieures (mise en forme, traitements thermiques) permettent d'ajuster les propriétés texturales, celles-ci sont dans une large mesure conditionnées et limitées par les propriétés de la poudre de boehmite obtenue en fin de précipitation.

L'amélioration des supports passe donc par le développement d'une voie de synthèse originale et par le choix de technologies de précipitation innovantes par rapport au réacteur agité conventionnel. Cette combinaison permettrait d'obtenir des propriétés en rupture.

Particulièrement étudiée depuis une quinzaine d'années, la  $\text{NH}_4$ -dawsonite ( $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) s'avère être un précurseur alternatif intéressant pour la préparation d'alumine  $\gamma$  possédant une pureté élevée et des propriétés texturales originales (Santiago et al., 2006). Bien qu'il existe plusieurs méthodes permettant de synthétiser ce précurseur (Ali et al., 2005), la plus commune reste la précipitation en milieu aqueux d'un sel d'aluminium ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ , ou  $\text{AlCl}_3$ ) avec un agent précipitant tel que  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

La précipitation de phases faiblement solubles, comme la boehmite ou la  $\text{NH}_4$ -dawsonite, étant généralement associée à des cinétiques de réactions rapides, la qualité physique des solides peut être fortement influencée par l'efficacité du mélange (Baldyga et al., 2005). Le choix de la technologie de

---

\* fabien.salvatori@ifpen.fr

mélange s'avère alors particulièrement important. Le réacteur le plus souvent rencontré en précipitation est la cuve agitée, en configuration batch ou semi-continue. Cette technologie présente cependant deux inconvénients : la puissance dissipée par l'agitateur n'est pas répartie de façon homogène dans le réacteur (Franke et Mersmann, 1995) et les conditions de précipitation évoluent à mesure que l'on introduit les réactifs (Santiago et al., 2006). L'utilisation de mélangeurs rapides en continu permet un meilleur contrôle de la sursaturation grâce à un micromélange plus efficace, tout en conservant des conditions de précipitation identiques tout au long de la synthèse.

La synthèse de boehmite a été largement étudiée d'un point de vue physico-chimique, mais, à notre connaissance, beaucoup moins d'études se sont intéressées à l'influence du procédé de précipitation sur ses propriétés et celles de l'alumine qui en est issue. Cela est encore plus vraie pour la  $\text{NH}_4$ -dawsonite, dont l'intérêt comme précurseur alternatif de l'alumine est relativement récent. La majorité des travaux publiés abordent en effet sa synthèse d'un point de vue matériau, sans se préoccuper de l'aspect précipitation, comme en atteste l'absence dans la littérature de donnée fiable concernant sa solubilité.

Nous proposons dans cette étude de comparer les propriétés de différentes alumines  $\gamma$ , obtenues par précipitation de boehmite ou de  $\text{NH}_4$ -dawsonite, à l'aide de trois technologies de mélange : le réacteur agité « classique » en régime semi-batch, ainsi que le réacteur à disque tournant et le disperseur rotor-stator en régime continu. Ce travail vient compléter des études de la littérature sur la boehmite en réacteur à disque tournant (Rousseaux et al., 2000) et sur la  $\text{NH}_4$ -dawsonite en rotor-stator (Santiago et al., 2006).

## 2. Matériel et méthodes

La boehmite est précipitée à 60 °C par ajout simultané de sulfate d'aluminium (A) et d'aluminate de sodium (B) avec un ratio molaire  $R_{B/A} = 4$ . La  $\text{NH}_4$ -dawsonite est précipitée à 60 °C par ajout simultané de nitrate d'aluminium nonahydraté (A') et de carbonate d'ammonium (B') avec un ratio molaire  $R_{B'/A'} = 8$ .

Le réacteur agité (RA) utilisé dans cette étude est équipé de quatre chicanes. L'agitation est réalisée à l'aide d'une hélice TTP Mixel, dont la vitesse de rotation est fixée de façon à dissiper une puissance spécifique moyenne  $\bar{\epsilon} = 0,2 \text{ W.kg}^{-1}$ . Les points d'injection sont placés de part et d'autre de l'hélice, dans sa zone de décharge maximale. La synthèse de la boehmite est réalisée à un pH maintenu constant à 9,7 et à une concentration en produit final  $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 36 \text{ g.L}^{-1}$ . La synthèse de la  $\text{NH}_4$ -dawsonite est réalisée à pH libre (compris entre 7,5 et 8,5) et à une concentration en produit final  $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 8 \text{ g.L}^{-1}$ .

Le réacteur à disque tournant (RDT, figure 1a) utilisé dans cette étude a été conçu en s'inspirant de celui présenté par Rousseaux et al. (1999). Il est composé d'une enceinte cylindrique à fond plat en acier inoxydable et d'un disque tournant de diamètre 120 mm. L'espacement  $h$  entre le disque et le fond du réacteur peut être ajusté entre 1 et 3 mm. Les réactifs A (ou A') et B (ou B') sont injectés dans la zone de mélange confinée située sous le disque à l'aide, respectivement, d'une buse d'injection centrale et de quatre buses d'injection radiales disposées de façon symétrique à une distance  $r = 40 \text{ mm}$  du centre. La synthèse de la boehmite est réalisée à pH libre (compris entre 9,1 et 9,9) et à une concentration en produit final  $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 36 \text{ g.L}^{-1}$ . La synthèse de la  $\text{NH}_4$ -dawsonite est réalisée à pH libre (compris entre 7,5 et 8,5) et à une concentration en produit final  $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 10 \text{ g.L}^{-1}$ .

Le disperseur rotor-stator (RS, figure 1b) utilisé dans cette étude est un DK40 de marque CAT équipé d'un système de double entrée réalisé sur mesure. Le rayon du rotor est  $r_R = 33 \text{ mm}$  et l'entrefer  $e = 1 \text{ mm}$ . La synthèse de la boehmite est réalisée à pH libre (compris entre 8,5 et 9,5) et à une concentration en produit final  $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 12 \text{ g.L}^{-1}$ . La synthèse de la  $\text{NH}_4$ -dawsonite est réalisée à pH libre (compris entre 7,5 et 8,0) et à une concentration en produit final  $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 10 \text{ g.L}^{-1}$ .

Les débits mis en jeu en mode continu (RDT, RS) étant beaucoup plus élevés qu'en mode semi-continu (RA), la durée des synthèses est plus courte pour l'obtention d'un même volume final. Un contrôle précis du pH en mode continu s'avère donc plus compliqué, ce qui explique les différences observées notamment dans le cas de la boehmite.

Des essais de répétabilité ont été réalisés sur certains modes opératoires pour les trois technologies de mélange et sont satisfaisants du point de vue des propriétés physiques des solides produits.

Les suspensions obtenues sont filtrées, lavées à l'eau puis séchées à 120 °C pendant plus de 12 h. Les précurseurs obtenus (notés B.xxx et D.xxx, respectivement pour la boehmite et la  $\text{NH}_4$ -dawsonite, xxx correspondant au réacteur de précipitation : RA, RDT ou RS) sont ensuite calcinés à 500 °C pendant 4 h

pour obtenir les supports finaux d'alumine  $\gamma$  (notés Al-B.xxx et Al-D.xxx, pour l'alumine issue respectivement de la boehmite et de la  $\text{NH}_4$ -dawsonite, xxx correspondant au réacteur de précipitation : RA, RDT ou RS).

Les phases cristallines des solides produits ont été identifiées par diffraction des rayons X (DRX) avec un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro  $\theta$ - $\theta$ . Des analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées sur un analyseur STA 449 C (NETZSCH) ont également été menées pour déterminer la pureté des produits. Les propriétés texturales (surface BET, porosité) ont été caractérisées par isothermes d'adsorption-désorption d'azote avec un analyseur Micromeritics ASAP 2420.

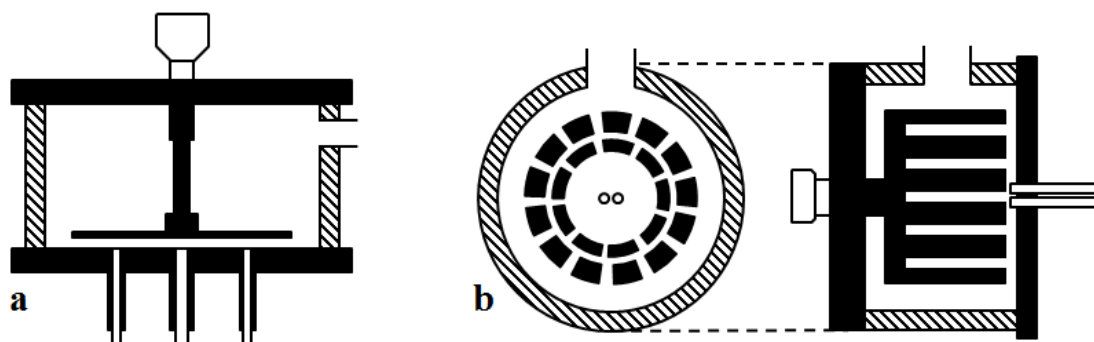


Figure 1 – Représentation schématique des mélangeurs rapides : (a) RDT et (b) RS

### 3. Résultats

#### 3.1 Synthèses de référence en réacteur agité

Les précipitations de boehmite et de  $\text{NH}_4$ -dawsonite ont dans un premier temps été réalisées dans un réacteur agité en mode semi-continu. Les précurseurs ainsi que les alumines obtenus après calcination ont été caractérisés afin de servir de référence pour le reste de l'étude.

L'analyse par DRX des produits obtenus après précipitation a confirmé l'obtention d'une phase cristallisée unique correspondant dans chacun des cas au précurseur attendu (boehmite ou  $\text{NH}_4$ -dawsonite), ainsi que l'absence d'impureté majeure. Il a été observé qu'un lavage à l'eau prolongé pouvait entraîner la transformation progressive de la phase  $\text{NH}_4$ -dawsonite en boehmite, très probablement par le même mécanisme que celui présenté par Stoica et Pérez-Ramírez (2010). Cependant, il s'est avéré que la  $\text{NH}_4$ -dawsonite nécessitait une étape de lavage beaucoup moins contraignante que celle la boehmite. Cela s'explique par l'absence de contre-ions tels que  $\text{Na}^+$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ , possédant une forte affinité avec le précipité et pouvant impacter négativement les propriétés du produit final. Un lavage reste toutefois nécessaire pour éliminer le nitrate d'ammonium formé comme sous-produit de la réaction.

Les propriétés physiques des précurseurs et de leurs alumines respectives sont présentées dans le tableau 1. Il est intéressant de noter que les deux précurseurs présentent une porosité relativement différente. Malgré un volume poreux  $V_p$  équivalent, la boehmite B présente une surface BET plus élevée que la  $\text{NH}_4$ -dawsonite D, mais un diamètre poreux moyen  $D_p$  sensiblement inférieur.

Après calcination à  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , on observe un gain de porosité et de surface BET beaucoup plus important dans le cas de l'alumine Al-D.RA issue du précurseur  $\text{NH}_4$ -dawsonite : celle-ci présente alors un volume poreux de l'ordre de  $1,0\text{ ml.g}^{-1}$  ainsi qu'une surface BET supérieure à  $400\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Cependant, une part importante de cette surface est due à de la microporosité. Ce phénomène peut s'expliquer par la libération de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$  lors de la décomposition de la  $\text{NH}_4$ -dawsonite, ce qui entraîne une déformation de la structure cristalline du matériau et la formation d'une porosité intra-cristalline (Hu et al., 2012). La perte de masse de l'échantillon D mesurée par ATG s'élève à 57%, ce qui est proche de la valeur théorique de 63%. Cet écart, régulièrement observé sur la  $\text{NH}_4$ -dawsonite, pourrait être dû à la présence d'une phase amorphe d'hydroxycarbonate d'aluminium (Stoica et Pérez-Ramírez, 2007). Dans le cas de l'échantillon B, la perte de masse est de l'ordre de 23%, ce qui correspond à la déshydratation des groupements hydroxyles ainsi qu'au départ de l'eau physisorbée.

Tableau 1 – Propriétés physiques des solides obtenus par précipitation en réacteur agité

Produits	L <sup>a</sup> (Å)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	S <sub>micro</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)
B.RA	47	286	0	0,70	3,9
D.RA	114	198	0	0,72	16,3
Al-B.RA	-	299	7	0,83	5,6
Al-D.RA	-	428	198	1,01	2,7 – 16,4

<sup>a</sup> Taille moyenne des cristallites déterminée par DRX, en appliquant la formule de Scherrer aux plans (120) et (110) (respectivement pour la boehmite et la NH<sub>4</sub>-dawsonite). <sup>b</sup> Déterminée par la méthode t-plot.

### 3.2 Influence des mélangeurs rapides

Dans le cas du RDT, l'influence sur le mélange de l'espacement entre le disque et le fond du réacteur (h), de la vitesse de rotation du disque (N) et du débit total des réactifs (Q) a été étudiée, respectivement dans les gammes 1-3 mm, 150-2000 tr.min<sup>-1</sup> et 150-2500 ml.min<sup>-1</sup>. Dans le cas du RS, l'influence sur le mélange de la vitesse de rotation du rotor N a été étudiée, dans la gamme 2500-19000 tr.min<sup>-1</sup>.

Le temps de micromélange dans le RDT a été déterminé directement à partir de la corrélation (1) proposée par Rousseaux et al. (1999) dans le cas d'un écoulement laminaire dans la zone de mélange confiné. Le temps de micromélange dans le RS a été déterminé à partir de la corrélation (2) proposée par Baldyga et Bourne (1990), en estimant la puissance dissipée par le RS à partir de la corrélation (3) proposée par Renouf (2000). Cette corrélation est normalement adaptée à un disperseur rotor-stator en configuration batch et ne tient donc pas compte de l'influence du débit sur la puissance dissipée. Cependant, les études sur la détermination de la puissance dissipée des disperseurs rotor-stator étant encore très empiriques et donc propres uniquement à l'outil étudié, il n'existe pas de relation générale adaptée aux rotor-stators en ligne (Kowalski, 2009).

$$t_m = \frac{1}{\sqrt{0.0090 \left(\frac{rN}{h}\right)^2 + 0.065 \left(\frac{Q}{r}\right)^2 \frac{1}{h^4}}} \quad (1)$$

$$t_m = 17,2 \sqrt{\frac{v}{\varepsilon}} \quad (2)$$

$$\varepsilon = \frac{v\omega^2 r_R^2}{e^2} \quad (3)$$

Les gammes de temps de micromélange étudiées sont de 0,3 à 2 ms sur le RS et de 3 à 250 ms sur le RDT. En comparaison, le temps de micromélange dans le réacteur agité, estimé à partir des corrélations (2) et (4) en considérant un coefficient de proportionnalité  $\Phi = 3$  dans la zone de décharge de l'hélice (Franke et Mersmann, 1995), est de l'ordre de 20 ms. Cependant, il faut tenir compte du fait que la réalisation du micromélange nécessite l'établissement préalable du macromélange. Dans le réacteur agité où la zone de mélange n'est pas confinée, ce temps de macromélange, équivalent à quatre fois le temps de circulation d'après la corrélation (5) (Nienow, 1997), est estimé à plus de 1,5 s. On peut donc s'attendre à un meilleur contrôle de la sursaturation dans le cas des mélangeurs rapides.

$$\varepsilon = \Phi \cdot \bar{\varepsilon} = \Phi \frac{N_P N^3 D_a^5 \rho}{m} \quad (4)$$

$$t_{macro} = 4 \cdot t_c = \frac{4V}{1,8 \cdot N_Q N D_a^3} \quad (5)$$

L'influence du mélange sur les propriétés cristallographiques et texturales de la boehmite et de la NH<sub>4</sub>-dawsonite précipitées a été étudiée. Comme lors de la précipitation en réacteur agité, la pureté des précurseurs a été préalablement vérifiée par analyses DRX et ATG. Les pertes de masse relevées pour la boehmite en mélangeur rapide sont du même ordre de grandeur que celle en réacteur agité. Dans le cas de la NH<sub>4</sub>-dawsonite, une perte de masse inférieure a été observée lors des précipitations avec le RS (51%). Cela pourrait indiquer une formation plus importante de la phase d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe avec ce réacteur. Il est intéressant de noter que Stoica et Pérez-Ramírez (2007) trouvent une perte de masse identique avec un mélangeur rapide similaire.

Il apparaît clairement sur la figure 2 que le passage du réacteur agité aux mélangeurs rapides entraîne une diminution de 15 à 40% de la taille moyenne des cristallites. On remarque de plus que cette taille est sensible

au temps de micromélange et augmente avec lui, notamment dans le cas de la  $\text{NH}_4$ -dawsonite. Cette observation est cohérente avec un contrôle accru de la sursaturation aux faibles temps de micromélange, d'où une valeur plus élevée de cette sursaturation qui entraîne une cinétique de nucléation primaire plus intense et donc une diminution de la taille des cristallites.

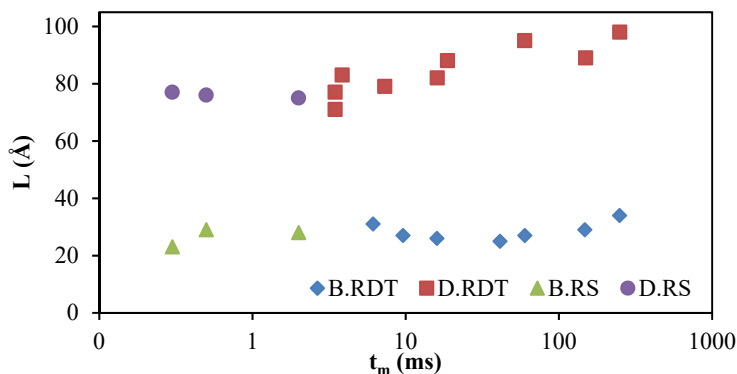


Figure 2 – Evolution de la taille moyenne des cristallites de boehmite et de  $\text{NH}_4$ -dawsonite en fonction du temps de micromélange pour différentes technologies de mélangeurs rapides

La figure 3 présente l'évolution des propriétés texturales (surface BET et volume poreux) des alumines issues de la boehmite ou de la  $\text{NH}_4$ -dawsonite en fonction du temps de micromélange et du type de mélangeur rapide employé. Dans le cas de l'alumine ex-boehmite (produits Al-B.RDT et Al-B.RS), le temps de micromélange ne semble pas avoir d'influence majeure sur les propriétés texturales des matériaux obtenus : sur une gamme de temps de micromélange allant de 0,3 à 250 ms, la surface BET et le volume poreux restent globalement stables entre 250  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et 300  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et entre 0,3 et 0,4  $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivement. Le type de mélangeur rapide n'a pas non plus d'influence, les propriétés obtenues sur le RS se trouvant dans la continuité de celles obtenues avec le RDT. Au contraire, l'alumine ex-dawsonite (produits Al-D.RDT et Al-D.RS) est plus sensible à l'influence du micromélange. Si l'étape de calcination efface finalement les variations de surface BET entre les produits précipités à différents temps de micromélange (données non montrées), le volume poreux des alumines obtenues est particulièrement sensible à ce paramètre. Il est intéressant de noter que les produits Al-D.RS, pourtant précipités aux temps de micromélange les plus courts, ne présentent pas les volumes poreux les plus faibles. Il est donc possible, dans le cas de la  $\text{NH}_4$ -dawsonite, que les propriétés texturales dépendent à la fois de la qualité du micromélange mais aussi de la technologie de mélangeur rapide.

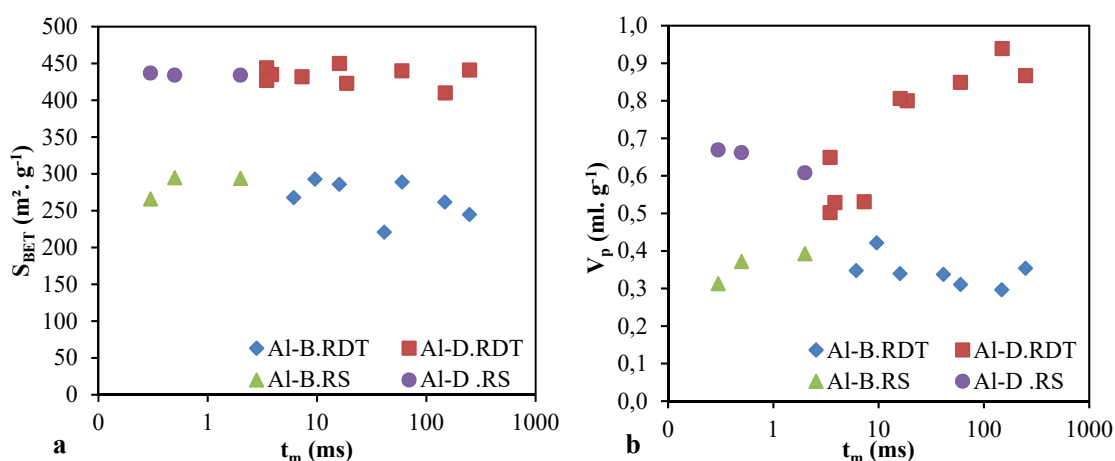


Figure 3 – Evolution de (a) la surface BET et (b) du volume poreux des alumines ex-boehmite et ex-dawsonite en fonction du temps de micromélange dans différents mélangeurs rapides

De façon globale, il apparaît que les alumines obtenues par précipitation en mélangeurs rapides présentent une surface BET relativement proche (ou légèrement inférieure pour certaines alumines ex-boehmite) de leur équivalent obtenu en réacteur agité, mais une porosité généralement inférieure.

Dans le cas des alumines ex-boehmite, cette tendance est observée sur toute la gamme de micromélange étudiée. La figure 4 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les distributions de tailles de pores obtenues avec les différents réacteurs (leur allure étant similaire quel que soit le temps de micromélange, un seul exemple est donné pour chaque réacteur). Les alumines obtenues avec les deux technologies de mélangeurs rapides présentent des caractéristiques proches entre elles, mais se démarquent de l'alumine obtenue avec le réacteur agité. Les boucles d'hystérèses étant caractéristiques de la forme du réseau poreux, on peut supposer que l'agencement des cristallites de boehmite est sensible au passage d'un réacteur agité en régime semi-batch à un mélangeur rapide en régime continu, mais pas à l'évolution du temps de micromélange.

Dans le cas des alumines ex-dawsonite, on remarque qu'aux temps de micromélange les plus élevés les propriétés texturales des alumines obtenues avec le RDT tendent vers celles obtenues avec le réacteur agité. La comparaison des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et des distributions de tailles de pores obtenues avec les différentes technologies de mélange (figure 5) confirment l'influence du micromélange sur la porosité de ces alumines. En effet, pour des temps de micromélange inférieurs à 15 ms, la forme du réseau poreux et la distribution de tailles de pores obtenues avec les deux technologies de mélangeurs rapides sont comparables. Cependant, les matériaux préparés avec le RDT à des temps de micromélange supérieurs à 15 ms présentent des propriétés intermédiaires entre celles obtenues avec le RS et le réacteur agité. La  $\text{NH}_4$ -dawsonite semble donc plus sensible que la boehmite à la qualité du micromélange dans la gamme étudiée. Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par des cinétiques de précipitation d'intensités différentes entre les deux précurseurs.

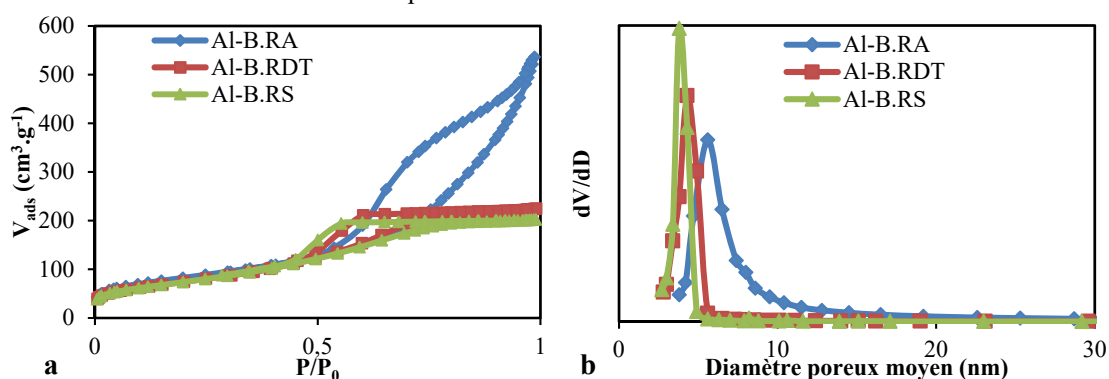


Figure 4 – (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et (b) distributions de tailles de pores des alumines ex-boehmite obtenues dans différents réacteurs

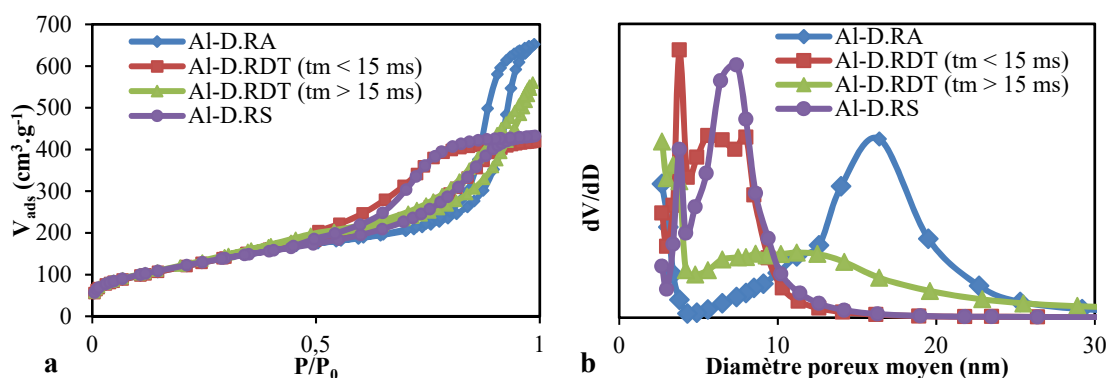


Figure 5 – (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et (b) distributions de tailles de pores des alumines ex-dawsonite obtenues dans différents réacteurs

#### 4. Conclusion



Dans le cadre de cette étude, deux précurseurs de l'alumine, la boehmite et la NH<sub>4</sub>-dawsonite, ont été précipités à l'aide de trois technologies de mélange différentes. L'influence du temps de micromélange sur les propriétés de ces précurseurs et de leur alumine respective a ainsi pu être évaluée.

Il a été observé que le passage d'un réacteur agité en régime semi-batch à un mélangeur rapide en régime continu entraîne une diminution de la porosité du matériau précipité.

Cependant, en régime continu, seule la NH<sub>4</sub>-dawsonite s'avère sensible aux variations de temps de micromélange. Il est ainsi possible d'ajuster le volume poreux entre 0,5 et 0,9 ml.g<sup>-1</sup> sur l'alumine finale. Ce n'est pas le cas de la surface BET, dont les variations dues au micromélange semblent être effacées par l'étape de calcination.

Il est également intéressant de noter qu'à conditions équivalentes de mélange, les deux précurseurs mènent à des alumines présentant des propriétés texturales différentes. De façon générale, on observe que la NH<sub>4</sub>-dawsonite mène à des alumines plus poreuses que la boehmite, avec à la fois un diamètre poreux moyen et une distribution de tailles de pores plus larges. Les alumines ex-dawsonite présentent de plus des surfaces BET élevées (> 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), mais, en raison de leur mécanisme particulier de transition en alumine, une partie de cette surface est due à de la microporosité.

Finalement, le choix avisé d'un système précurseur/technologie de mélange/temps de micromélange permet d'ajuster les propriétés texturales d'une alumine dans une gamme relativement importante.

### Références

- Ali, A. A., M. A. Hasan et M. I. Zaki, 2005, Dawsonite-Type Precursors for Catalytic Al, Cr, and Fe Oxides: Synthesis and Characterization, *Chemistry of Materials* 17, 6797–6804.
- Baldyga, J., et J. R. Bourne, 1990, Comparison of the Engulfment and the Interaction-by-Exchange-with-the-Mean Micromixing Models, *Chemical Engineering Journal* 45, 25–31.
- Baldyga, J., L. Makowski et W. Orciuch, 2005, Interaction between Mixing, Chemical Reactions, and Precipitation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 5342–5352.
- Euzen, P., P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.-L. Le Loarer, J.-P. Jolivet, et C. Froidefond, 2002, Alumina, in F. Schüth, K. S. W. Sing, & J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, Weinheim
- Franke, J. et A. Mersmann, 1995, The influence of the operational conditions on the precipitation process, *Chemical Engineering Science* 50, 1737–1753.
- Hu, X., Y. Liu, Z. Tang, G. Li, R. Zhao et C. Liu, 2012, Fabrication of high-surface-area  $\gamma$ -alumina by thermal decomposition of AACH precursor using low-temperature solid-state reaction, *Materials Research Bulletin* 47, 4271–4277.
- Kowalski, A. J., 2009, An expression for the power consumption of in-line rotor-stator devices, *Chemical Engineering and Processing* 48, 581–585.
- Nienow, A. W., 1997, On impeller circulation and mixing effectiveness in the turbulent flow regime, *Chemical Engineering Science* 52, 2557–2565.
- Renouf, S., 2000, Etude d'un procédé d'émulsification : suivi rhéologique in situ dans un rhéo-émulseur et formation de gouttes primaires dans un champ d'écoulement, Thèse INPL.
- Rousseaux, J.-M., L. Falk, H. Muhr et E. Plasari, 1999, Micromixing efficiency of a novel sliding-surface mixing device, *AIChE Journal* 45, 2203–2213.
- Rousseaux, J.-M., H. Muhr, et E. Plasari, 2000, Chemical reactors of special geometry for the precipitation of mineral particles, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 78, 650–662.
- Santiago, M., M. S. Yalfani et J. Pérez-Ramírez, 2006, In-line dispersion-precipitation method for the synthesis of metal-substituted dawsonites. Genesis of oxide materials with superior properties, *Journal of Materials Chemistry* 16, 2886.
- Stoica, G., & J. Pérez-Ramírez, 2007, Reforming Dawsonite by Memory Effect of AACH-Derived Aluminas, *Chemistry of Materials* 19, 4783–4790.
- Stoica, G., & J. Pérez-Ramírez, 2010, Stability and inter-conversion of synthetic dawsonites in aqueous media, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 7048–7058.

### Remerciements

Les auteurs remercient la Direction Physique et Analyses pour la réalisation des analyses ainsi que la Direction Expérimentation Procédés pour l'aide à la conception des réacteurs.



## **Alumina preparation for catalysis: development of new precipitation processes**

LAFFICHER Robin<sup>a</sup>, DIGNE Mathieu<sup>a</sup>, SALVATORI Fabien<sup>a\*</sup>, BOUALLEG Malika<sup>a</sup>, COLSON Didier<sup>b</sup>, PUEL François<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup>IFP Energies Nouvelles  
BP 3, F-69360 Solaize, France

<sup>b</sup>Univ Lyon, Université Lyon 1, CNRS, UMR5007, LAGEP  
43 bd du 11 Novembre 1918, F-69622 Lyon, France

<sup>c</sup>LGPM, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay  
Grande Voie des Vignes, F-92290 Chatenay-Malabry, France

### **Abstract**

Control of the catalyst support porosity is a strategic issue in refining industry. This work aims to develop new precipitation processes in order to prepare new  $\gamma$ -alumina with original properties. For this purpose, combined influence of different precursors, mixing technologies and micromixing times on alumina properties were investigated. It was shown that both changing the precursor (boehmite or  $\text{NH}_4$ -dawsonite) or using a fast mixer instead of a classical stirred tank reactor had a great influence on alumina porosity. However, it turned out that  $\text{NH}_4$ -dawsonite was more sensitive to micromixing time than boehmite, which lead to an easier tuning of its properties. According to the precursor considered, the micromixer used and the micromixing time applied, a wide textural properties range can thus be covered.

**Keywords : Alumina, dawsonite, precipitation, micromixing**

---

---

\* fabien.salvatori@ifpen.fr