

# ELABORATION D'UN CATALYSEUR SUPPORTE MICRONIQUE PAR UN PROCEDE EN VOIE SECHE COMBINANT IMPREGNATION – CALCINATION EN LIT FLUIDISE ET BROYAGE

Jean-Philippe TORRE, Shila ALAVI, Nadine LE BOLAY, Mehrdji HEMATI

Laboratoire de Génie Chimique, INP-ENSIACET

5 rue Paulin Talabot, B.P. 1301

31106 Toulouse cedex 1

[Nadine.LeBolay@ensiacet.fr](mailto:Nadine.LeBolay@ensiacet.fr)

**Résumé.** L'étude porte sur la production d'un catalyseur supporté à base d'oxyde de manganèse de taille micronique par une étape d'imprégnation – calcination en lit fluidisé sur support millimétrique, suivie de broyage. Les conditions opératoires ont permis de réaliser un dépôt métallique uniforme au sein d'un support constitué d'alumine poreuse. La distribution homogène sur l'ensemble du volume du support a été contrôlée par microscopie électronique à balayage sur coupe, mais aussi par comparaison de la surface spécifique, de la densité réelle et de la distribution de taille des pores avant et après dépôt du précurseur métallique. Le catalyseur supporté a ensuite été broyé dans un broyeur à boulets. Nous avons noté qu'il est plus difficile à broyer que l'alumine vierge en raison d'une plus forte résistance à la compression résultant de la présence du dépôt métallique. En outre, le broyage, s'il permet, par une réduction de taille de rendre le catalyseur plus accessible, ne modifie pas de manière significative la structure poreuse du support et le dépôt métallique.

**Mots Clés.** Imprégnation, calcination, broyage, matériaux composites, catalyseur supporté, propriétés

## 1. INTRODUCTION

Les catalyseurs supportés sont composés d'un support poreux (en général de l'alumine ou de la silice) sur lequel sont déposés des précurseurs métalliques. Les procédés classiques de fabrication de ce type de matériaux mettent en œuvre plusieurs étapes (imprégnation, séchage, calcination) réalisées dans différents appareils, ce qui engendre une production longue et coûteuse. Un nouveau procédé d'imprégnation – calcination en lit fluidisé a été développé il y a quelques années au laboratoire de Génie Chimique de Toulouse pour fabriquer des catalyseurs supportés de taille supérieure à 100  $\mu\text{m}$  dans un appareil unique.

En pulvérisant une solution contenant des précurseurs métalliques au sein d'un lit de particules fluidisées, Hemati et coll. [1], Pont [2] et Desportes et coll. [3] ont montré la faisabilité d'un procédé d'imprégnation de particules poreuses en voie sèche. Le mécanisme a été expliqué par le fait que, lors de la pulvérisation de la solution sur les particules poreuses, une grande partie du liquide atteignant la surface des particules peut pénétrer dans l'espace poreux grâce à de fortes valeurs de tension capillaire et former un dépôt solide à la surface des pores lors du séchage. De plus, des tests de réactivité, réalisés par Desportes [4] sur des catalyseurs à base de nickel (réaction de déshydrogénation du 1-hexène) ont montré que les performances catalytiques des catalyseurs imprégnés en lit fluidisé étaient comparables à celles obtenues avec des catalyseurs imprégnés par voie classique. Ce procédé permet donc de réaliser le même type de catalyseurs supportés que par la voie classique en combinant les étapes clés (imprégnation, séchage et calcination) dans un appareil unique, ce qui représente l'intérêt majeur de cette méthode.

L'objectif actuel est de produire des matériaux composites de taille micronique, qui peuvent être utilisés dans l'industrie céramique, comme traceur ou encore comme catalyseur. La fluidisation de particules fines étant délicate, nous avons opté pour un procédé combinant imprégnation – calcination de particules millimétriques en lit fluidisé et broyage. Des particules d'alumine poreuse de 2,2 mm ont été imprégnées par une solution de nitrate de manganèse, puis calcinées afin de produire un catalyseur d'oxyde de manganèse. Les particules ont ensuite été soumises à un traitement de broyage et nous avons comparé les propriétés physiques des différents lots de poudre.

## 2. APPAREILLAGES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

L'installation utilisée pour l'étape d'imprégnation – calcination est schématisée sur la figure 1. Elle est constituée d'une colonne de fluidisation, en acier inoxydable, de 100 mm de diamètre interne et 500 mm de hauteur, munie à sa base d'un distributeur à plaque perforée comprenant des trous de 1 mm offrant une porosité de 1 %. La colonne contient 1 kg de billes d'alumine de 2,2 mm de diamètre, dont la vitesse minimale de fluidisation est égale à 0,9 m/s. Le système de pulvérisation est alimenté soit par de l'eau distillée lors du démarrage de l'installation, soit par une solution de nitrate de manganèse à une concentration de 20% massique. Le liquide, dont le débit injecté est suivi au moyen d'une balance, est entraîné par une pompe volumétrique et

pulvérisé au sein du lit de particules par l'intermédiaire d'un atomiseur pneumatique bi-fluide. De l'air sec est chauffé dans un four électrique de 2 kW avant son admission à la base de la colonne. Le débit du gaz de fluidisation est fixé à 32 m<sup>3</sup>/h, soit 1,5 fois la vitesse minimale de fluidisation des particules. Trois sondes de température et trois capteurs de pression permettent de mesurer la température et la perte de charge en bas, au milieu et en haut du lit. La régulation de la température est assurée à l'aide d'un régulateur PID. L'étape d'imprégnation est réalisée à 30 °C, alors que celle de calcination est effectuée à 350 °C.

Les particules d'alumine et de catalyseur supporté sont broyées à sec dans un broyeur à boulets constitué d'une chambre de broyage en céramique d'un litre contenant des boulets de 5 à 15 mm de diamètre (taux de remplissage en boulets = 20 %). Le taux de remplissage en solide est égal à 20 % du vide entre les boulets. La vitesse de rotation de la jarre est fixée à 100 tours par minute, soit 75 % de la vitesse critique.

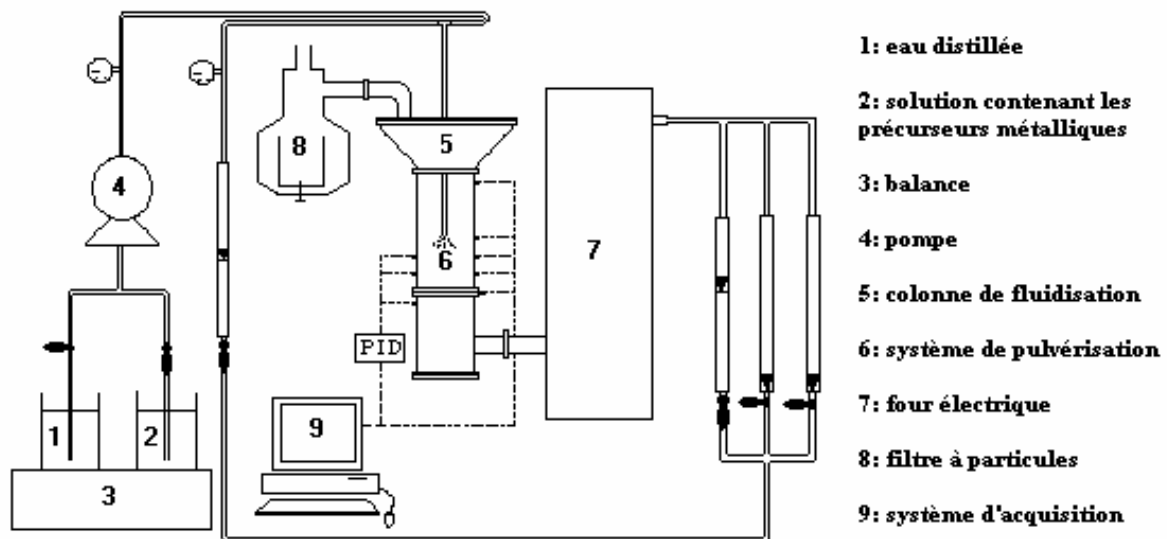


Figure 1 : Schéma du montage expérimental d'imprégnation - calcination

Les échantillons d'alumine et de catalyseur supporté ont été analysés afin d'étudier l'évolution de différentes propriétés : taille (granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000 couplé à un accessoire de dispersion en voie sèche de type Sirocco) ; morphologie (microscope électronique à balayage de type LEO 435 VP) ; surface spécifique et distribution de taille des pores (porosimètre multi gaz ASAP 2010 M Micromeritics, méthode BET) ; densité réelle (pycnomètre à hélium ACCUPYC 1330TC) ; résistance mécanique (test de compression).

### 3. CARACTERISATION DES PROPRIETES DU CATALYSEUR SUPPORTE APRES LA PHASE D'IMPREGNATION - CALCINATION

Selon les conditions opératoires mises en œuvre dans le lit fluidisé, le dépôt métallique peut se faire soit à la périphérie des particules d'alumine, soit de manière homogène dans l'ensemble des particules [3]. Dans le cas où le dépôt de catalyseur est préférentiellement présent à la périphérie des particules, les fragments obtenus après broyage ne présenteront pas une composition homogène, car seuls les fragments issus de la périphérie seront chargés en catalyseur. Il convient donc de réaliser un dépôt le plus uniforme possible de la périphérie au cœur des particules, afin d'obtenir une poudre homogène de catalyseur supporté après broyage.

Pour contrôler la distribution du catalyseur au sein du support, nous avons observé, au microscope électronique à balayage, la périphérie, la zone intermédiaire et le centre d'une coupe de particule d'alumine chargée (Figure 2). Des cristaux sont visibles sur les photos. De par leur forme, on peut penser qu'il s'agit d'oxyde de manganèse pyrolusite, dont la structure est de type bipyramide tétraogonale. On peut constater que le précurseur est déposé sur l'ensemble du volume de l'alumine puisque des cristaux sont visibles sur les photos de la périphérie, comme sur celles de la zone intermédiaire et du centre de la particule. En outre, les dépôts tapissent les parois des pores. Afin de vérifier l'uniformité du dépôt, des analyses de surface spécifique, de densité réelle et de distributions de taille de pores ont été réalisées. Les résultats sont rassemblés sur la figure 3. La diminution de la surface spécifique et du volume poreux, ainsi que l'augmentation de la densité réelle entre l'alumine vierge et le catalyseur non broyé sont une conséquence directe et logique d'un dépôt de solide sur les parois des pores de l'alumine. Les distributions de taille des pores de l'alumine vierge et du catalyseur non broyé présentent la même forme, mais l'amplitude de la courbe du catalyseur est plus faible. L'ensemble de ces résultats indique que

l'oxyde métallique est déposé uniformément sur les parois des pores, sans les obstruer, ce qui permet de conserver la structure poreuse de l'ensemble et de permettre l'accès au précurseur situé au centre du support.

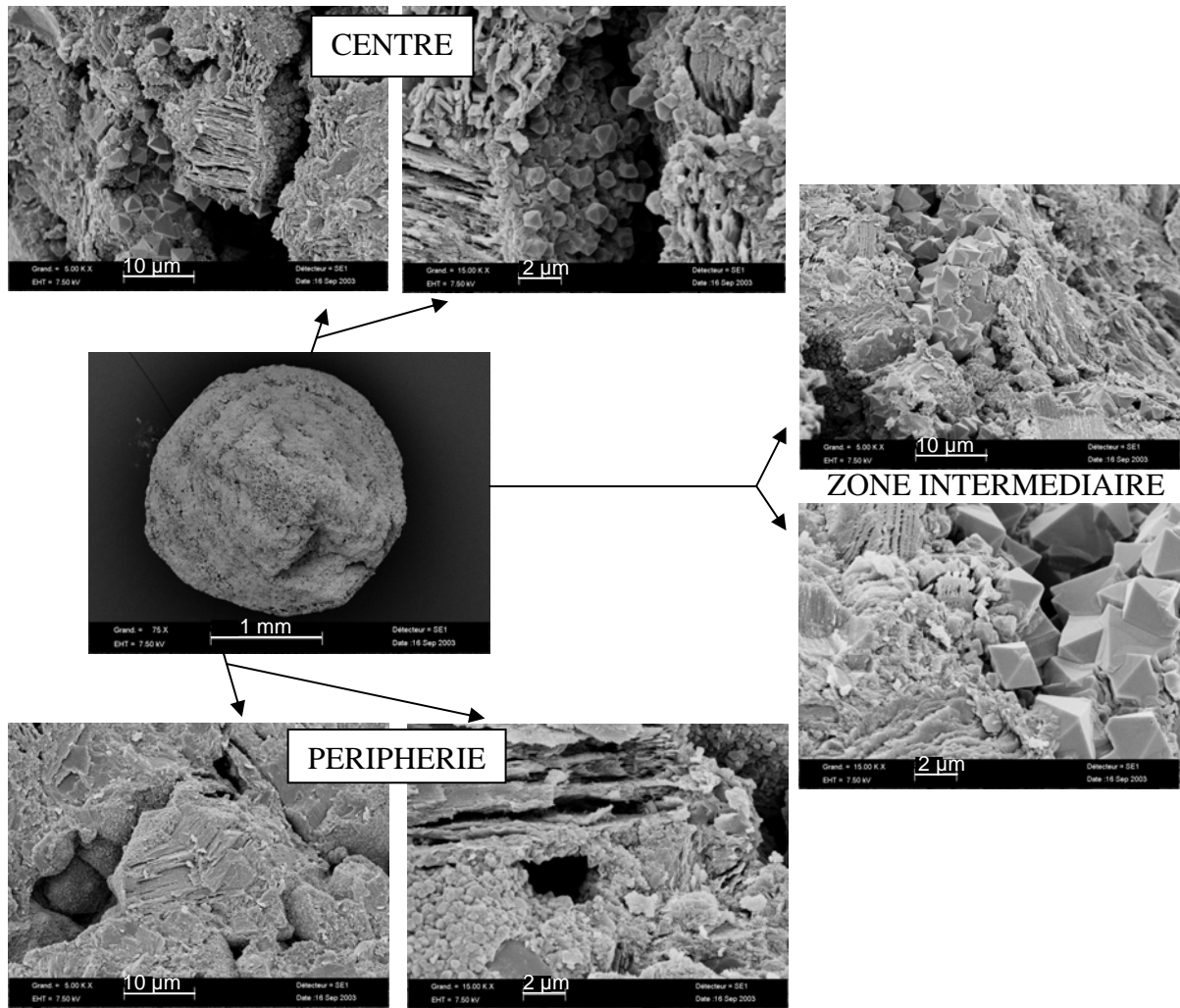


Figure 2 : Images MEB de différentes zones d'une coupe de catalyseur supporté

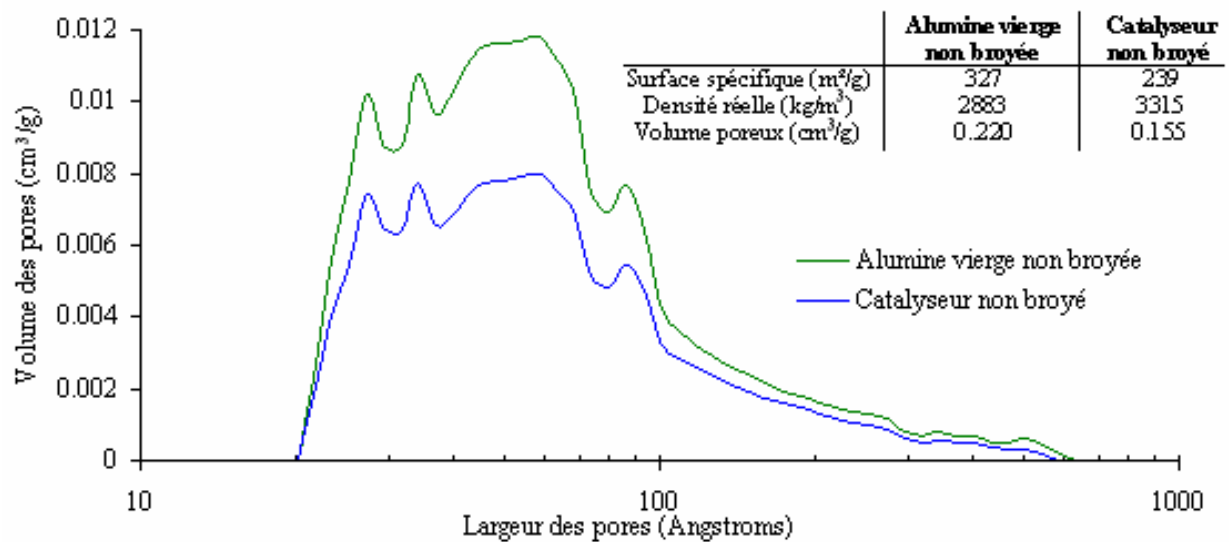


Figure 3 : Distributions de taille des pores et caractéristiques physiques de l'alumine vierge et du catalyseur non broyés

## 4. CARACTERISATION DES PROPRIETES DU CATALYSEUR SUPPORTE APRES LA PHASE DE BROYAGE

### 4.1. Variation de la taille et résultats de tests de compression

La broyabilité d'un matériau est liée à sa résistance mécanique. La vitesse de broyage d'un matériau peut être représentative de cette résistance mécanique. L'étude du broyage de l'alumine vierge et du catalyseur supporté a été menée dans un broyeur à boulets pendant 4 heures. Des prélèvements ont été effectués à différents temps et analysés par granulomètre laser. Les distributions granulométriques sont présentées sur la figure 4.

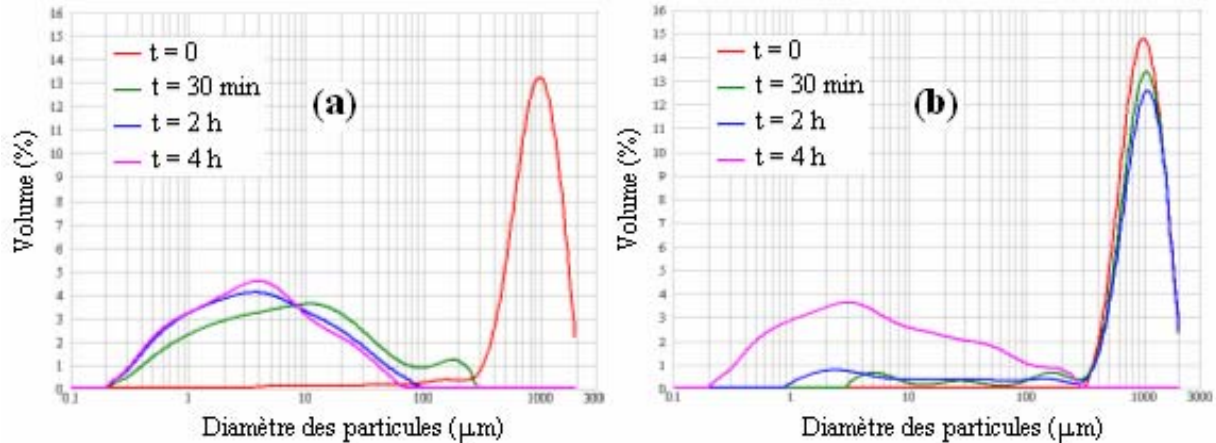


Figure 4 : Analyse granulométrique après plusieurs temps de broyage ; (a) alumine vierge, (b) catalyseur au manganèse

Le catalyseur supporté est plus résistant que l'alumine vierge. Les particules de catalyseur subissent une érosion et une fatigue pendant les premières heures. Ainsi, on note sur la distribution de taille que la proportion du pic principal, correspondant à la taille des particules initiales, diminue peu, alors que des pics apparaissent aux petites tailles, signe de la génération de fines particules par attrition. Une fois la particule suffisamment fissurée sous l'action des boulets, elle se casse pour donner des fragments de taille inférieure à 300 µm après 4 heures, avec une taille moyenne de 4,4 µm. Au contraire, les particules d'alumine vierge, moins résistantes, se fragmentent rapidement et la taille moyenne après 4 heures est de 3,4 µm. On peut penser que cette différence de résistance provient de la présence du catalyseur au sein des pores. Afin de confirmer cette hypothèse, des tests de résistance mécanique à la compression ont été réalisés sur les deux matériaux à l'aide d'une presse. A cet effet, on place une particule sur un plateau horizontal fixe et un plateau mobile situé au dessus de la particule est abaissé jusqu'à mise en contact avec la particule. Le plateau mobile est ensuite abaissé progressivement et on mesure la distance de l'entrefer et la force appliquée. Des essais ont été réalisés 3 fois avec l'alumine vierge et avec le catalyseur supporté. Les résultats de ces tests sont rassemblés sur la figure 5.

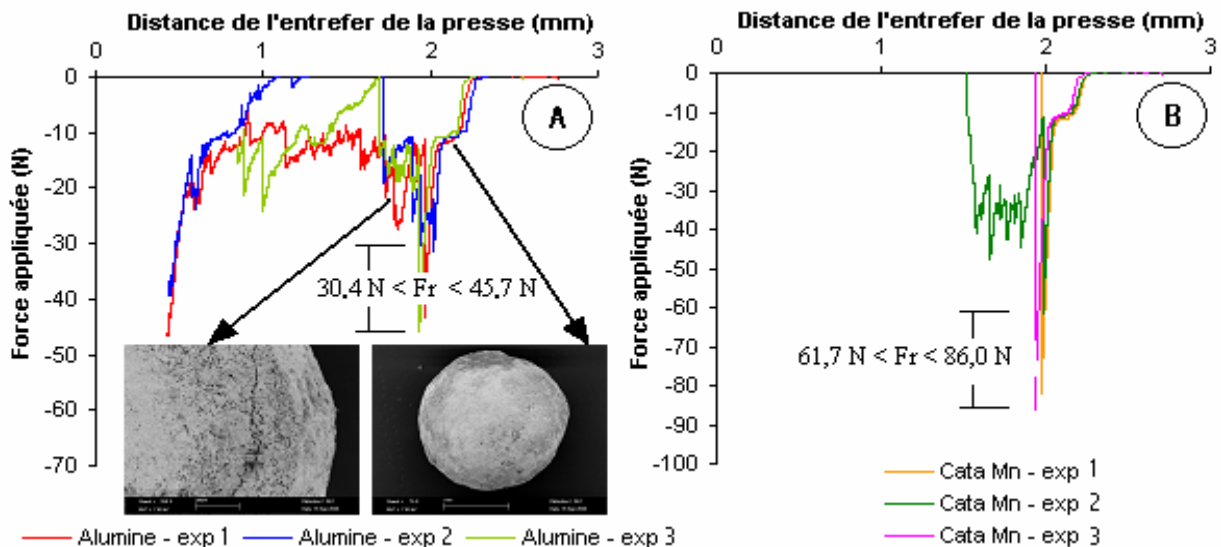


Figure 5 : Force de rupture de l'alumine vierge (A) et du catalyseur au manganèse (B)

L'analyse des courbes donne des informations identiques pour les deux matériaux.

Le décollement initial de la courbe traduit l'augmentation de la force lorsque le plateau supérieur de la presse est en contact de la particule. Le point de décollement donne alors la valeur du diamètre de la particule, soit de l'ordre de 2,2 mm. Le premier décollement correspond à un léger écrasement des aspérités de surface.

Le palier aux alentours de 10 N traduit un tassement de la particule à force constante. Aucune fissure n'a été détectée par MEB comme le montre la photographie de droite de la figure 5.A d'une particule récupérée après cette étape de traitement.

Le pic observé pour une distance de l'entrefer de 2 mm est caractéristique de la force nécessaire pour fracturer la particule. Après ce pic, la force diminue en raison des fissures qui réduisent la résistance mécanique. Une fissure est visible sur la photographie de gauche de la figure 5.B d'une particule récupérée après cette étape.

Après le pic, soit la force est abaissée lorsque les fissures se propagent dans la particule fragilisée, soit elle est nulle lorsque la particule, en plus de se fissurer, éclate en plusieurs fragments.

On peut observer que la force de rupture d'une particule vierge (entre 30 et 46 N) est inférieure de moitié à celle qui est nécessaire pour fragmenter une particule catalytique (61 à 86 N). Le dépôt d'oxyde métallique au sein de la matrice poreuse d'alumine renforce donc considérablement la résistance mécanique du support. Cela permet d'expliquer la différence de comportement des deux matériaux dans le broyeur à boulets. Néanmoins, il faut insister sur le fait que le broyage permet de produire les particules microniques de catalyseur supporté souhaité.

#### 4.2. Caractérisation après broyage

Le broyage permet de réduire la taille des particules, mais il peut modifier d'autres propriétés, engendrant même parfois un effet néfaste sur celles-ci. L'objectif de l'étude est de produire des particules de faible taille, sans modifier de manière significative les propriétés qui font l'intérêt de ce type de catalyseur, c'est-à-dire sans affecter les dépôts d'oxyde métallique au sein des pores ni la porosité elle-même.

C'est pourquoi nous avons observé au microscope électronique à balayage des particules soumises à un broyage de 15 minutes et de 4 heures (Figure 6).

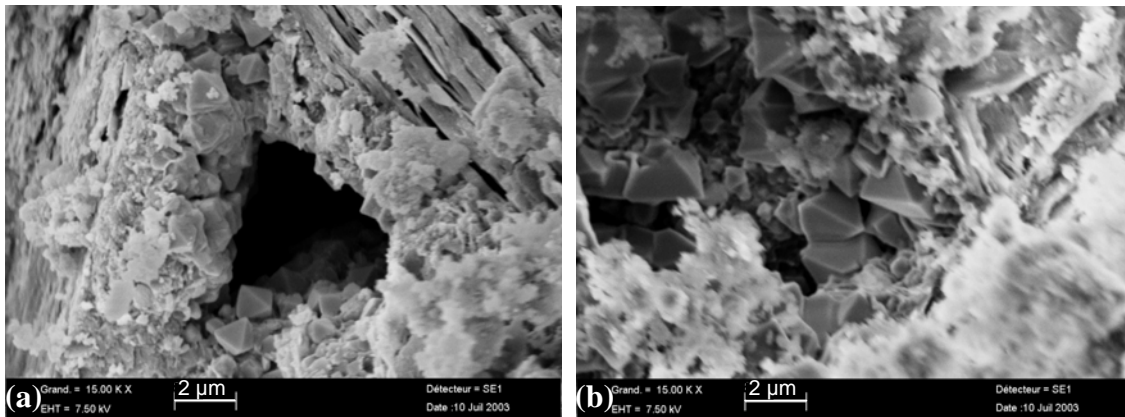


Figure 6 : images MEB du dépôt d'oxyde dans les pores après 15 min (a) et 4 heures (b) de broyage

La structure du dépôt n'est pas abîmée lors du traitement de broyage, car même après 4 heures de traitement les cristaux paraissent intacts. Il en est de même pour les pores qui, a priori ne sont pas déformés ou détruits. Pour confirmer cette observation, nous avons repris sur la figure 7 les résultats de la figure 3 relatifs au catalyseur non broyé, auxquels nous avons ajouté les données sur les propriétés physiques du catalyseur broyé pendant 4 heures.

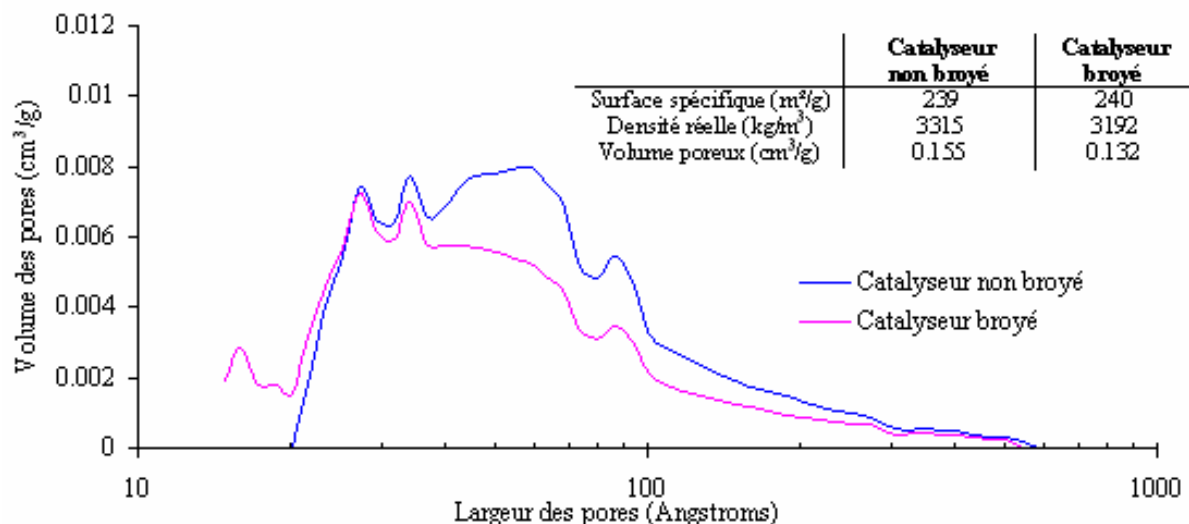


Figure 7 : Distribution de taille de pores et caractéristiques physiques du catalyseur broyé et non broyé

Les résultats obtenus avant et après broyage sont comparables. Ainsi, la surface spécifique est identique dans les deux cas, alors que la densité réelle, le volume poreux et la porosité interne ne diminuent que légèrement, les macro- et méso-pores ayant un volume légèrement réduit.

De l'ensemble de ces observations, on peut dire que le broyage du catalyseur supporté permet de réduire de manière significative la taille des particules, rendant ainsi le catalyseur déposé au sein des pores plus facilement accessible, sans dégrader le réseau poreux du support ni le catalyseur lui-même.

## CONCLUSIONS

La production de catalyseurs supportés par imprégnation – calcination en lit fluidisé permet de produire le matériau en une seule étape mais impose de travailler avec des solides de taille importante pour faciliter la fluidisation. Dans l'objectif de rendre le catalyseur plus facilement accessible, il convient d'en réduire ensuite la taille par broyage. Ce travail a été mené sur un catalyseur d'oxyde de manganèse supporté par de l'alumine poreuse. Les propriétés physiques (surface spécifique, densité réelle, volume poreux, porosité interne et distribution de taille des pores) du support, ainsi que celles du catalyseur supporté non broyé et broyé ont été étudiées et ont permis de montrer que la phase d'imprégnation – calcination en lit fluidisé permet de déposer uniformément les éléments actifs en conservant l'agencement des pores mais en diminuant légèrement le volume en raison de l'épaisseur du dépôt métallique. La phase de broyage, quant à elle, permet de réduire de manière significative la taille des particules, et une comparaison des propriétés physiques du catalyseur supporté non broyé et broyé a montré que celles-ci n'étaient que peu modifiées, ce qui indique que le broyage n'est pas destructeur du réseau poreux.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient de CIRIMAT de Toulouse (et particulièrement le Professeur B. Viguier) dans lequel les tests de compression ont été réalisés.

## REFERENCES

- [1] HEMATI M, CHERIF R, SALEH K, PONT V, Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics, Powder Technology, 130, 18-34 (2003)
- [2] PONT V., Contribution à l'étude de la granulation des poudres en lit fluidisé : influence des paramètres du procédé et physico-chimiques sur la cinétique de granulation, Thèse de Doctorat de l'INP Toulouse (2000)
- [3] DESPORTES S, STEINMETZ D, HEMATI M, PHILIPPOT K et CHAUDRET B, Production of supported asymmetric catalysts in a fluidised bed, Powder Technology, 157, 12-19, (2005)
- [4] DESPORTES S, Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé, application à la synthèse de catalyseurs supportés, Thèse de Doctorat de l'INP Toulouse (2005)