

# Nouveau procédé de précipitation pour la synthèse d'alumine

Robin Lafficher

#### ► To cite this version:

Robin Lafficher. Nouveau procédé de précipitation pour la synthèse d'alumine. Génie chimique. Université de Lyon, 2016. Français. NNT: 2016LYSE1248. tel-01425446

## HAL Id: tel-01425446 https://theses.hal.science/tel-01425446

Submitted on 3 Jan 2017

**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.



N° d'ordre NNT : 2016LYSE1248

## THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

## l'Université Claude Bernard Lyon 1

## Ecole Doctorale de Chimie de l'Université de Lyon (ED 206)

## Spécialité de doctorat : Génie des Procédés

Soutenue publiquement le 01 Décembre 2016, par :

## **Robin LAFFICHER**

## Nouveau procédé de précipitation pour la synthèse d'alumine

Devant le jury composé de :

GRUY Frédéric, Professeur (EMSE)
 ROYER Sébastien, Professeur (Université Lille I)
 CANDONI Nadine, Professeur (Aix Marseille Université)
 TAYAKOUT-FAYOLLE Mélaz, Professeur (Université Lyon 1)

BOUALLEG Malika, Docteur-Ingénieur (IFPEN)
 COLSON Didier, Maître de Conférences (Université Lyon 1)
 DIGNE Mathieu, Docteur-Ingénieur (IFPEN)
 PUEL François, Professeur (Université Paris-Saclay)
 SALVATORI Fabien, Docteur-Ingénieur (IFPEN)

Rapporteur Rapporteur Examinatrice Examinatrice

Co-directrice de thèse Co-directeur de thèse Co-directeur de thèse Directeur de thèse Co-directeur de thèse

## **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1**

#### Président de l'Université

Président du Conseil Académique Vice-président du Conseil d'Administration Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire Vice-président de la Commission Recherche Directrice Générale des Services

#### M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADIDM. le Professeur Didier REVELM. le Professeur Philippe CHEVALIERM. Fabrice VALLÉEMme Dominique MARCHAND

#### **COMPOSANTES SANTE**

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur G.RODE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. X. PERROT
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

#### COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

## Résumé

Le contrôle de la porosité des supports de catalyseurs est un enjeu important dans l'industrie du raffinage. L'objectif de cette thèse est de développer un nouveau procédé de précipitation afin d'obtenir des alumines  $\gamma$  présentant des propriétés texturales originales vis-à-vis de celles préparées de façon conventionnelle par précipitation de boehmite en réacteur agité. 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.

Ce travail de thèse propose donc une comparaison de trois technologies de mélange : un réacteur agité conventionnel, un réacteur à disque tournant et un disperseur rotor-stator. Les gammes de temps de micromélange accessibles avec chacun de ces réacteurs sont déterminées par la méthode iodure-iodate. L'étude porte sur la précipitation de deux précurseurs de l'alumine : la boehmite, classiquement utilisée, ainsi que la NH<sub>4</sub>-dawsonite, dont l'intérêt pour la préparation de supports de catalyseurs est plus récent. Leur solubilité est estimée dans la mesure du possible à l'aide des données thermodynamiques de la littérature. Dans le cadre de cette étude préliminaire, un modèle de suivi de la sursaturation en fonction du temps de micromélange est mis en place à l'aide des équations cinétiques de la précipitation de la boehmite.

La caractérisation de la NH<sub>4</sub>-dawsonite précipitée en réacteur agité met en évidence l'intérêt de ce précurseur pour obtenir des alumines à forte porosité présentant des diamètres poreux moyens entre 10 et 30 nm. Une nuance est toutefois apportée aux fortes surfaces spécifiques généralement revendiquées sur ce matériau dans la littérature. Malgré tout, les propriétés texturales de l'alumine ex-dawsonite présentent une évolution thermique atypique lui permettant de se démarquer de l'alumine ex-boehmite. L'étude de la précipitation en mélangeur rapide met en évidence une grande différence de comportement entre les deux précurseurs. Contrairement à la boehmite, la forte sensibilité de la NH<sub>4</sub>-dawsonite au temps de micromélange permet d'obtenir une large gamme de propriétés texturales.

Ce travail de thèse confirme donc l'intérêt de la NH<sub>4</sub>-dawsonite comme précurseur alternatif de l'alumine pour obtenir des propriétés texturales originales. L'utilisation de plusieurs systèmes *précurseur / technologie de mélange* s'avère également prometteuse pour couvrir une large gamme de propriétés texturales.

Mots-clés : Alumine, boehmite, dawsonite, précipitation, sursaturation, micromélange, mélangeur rapide

## Abstract

#### New precipitation process for alumina synthesis

Control of catalyst supports porosity is an important challenge for the refining industry. The aim of this thesis is to develop a new precipitation process in order to obtain  $\gamma$ -alumina supports exhibiting new textural properties compared with those prepared by the conventional boehmite precipitation route in stirred tank reactor. For that purpose, combined influences of precursor, mixing technology and micromixing time on the final product physical properties were studied.

In this thesis work, three mixing technologies were compared: a classic stirred tank reactor, a sliding surface mixing device and a rotor-stator mixer. Micromixing time ranges achievable with each of these reactors were determined using the iodide-iodate method. The study focused on the precipitation of two alumina precursors: boehmite, usually used, and NH<sub>4</sub>-dawsonite, which interest for catalyst supports preparation is quite recent. Their solubility was estimated as far as possible using thermodynamic data from literature. In this preliminary study, a model was developed to simulate the supersaturation evolution as a function of the micromixing time, based on boehmite precipitation kinetic equations.

Characterization of NH<sub>4</sub>-dawsonite precipitated in a stirred tank reactor confirmed this precursor interest in order to prepare high porosity aluminas with mean pore diameters ranging between 10 and 30 nm. A nuance was made concerning the high specific surface area generally observed on this material in the literature. However, textural properties of dawsonite-derived aluminas exhibited an atypical thermal evolution, allowing it to stand out from boehmite-derived aluminas. Study of the precipitation conducted in fast contacting mixers highlighted a significant difference in the behaviour of both precursors. Contrary to boehmite, NH<sub>4</sub>-dawsonite high sensitivity to micromixing time led to a wide range of textural properties.

This thesis work therefore confirms the NH<sub>4</sub>-dawsonite potential as an alternative alumina precursor in order to reach new textural properties. The use of several *precursor / mixing technology* systems has also proven promising to cover a wide range of textural properties.

**Keywords:** Alumina, boehmite, dawsonite, precipitation, supersaturation, micromixing, fast contacting mixers

### Intitulé et adresse du laboratoire

Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés UMR5007 (LAGEP)

Université Lyon 1, LAGEP, 43 bd du 11 Novembre 1918 Bâtiment CPE, 69622 Villeurbanne Cedex, France

## Remerciements

Ma thèse a été réalisée à IFP Energies Nouvelles (IFPEN), dans la Direction Catalyse et Séparation, et en collaboration avec le Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP). Je souhaite par conséquent remercier, pour leur accueil et leur confiance, Denis Guillaume, directeur de la Direction Catalyse et Séparation d'IFPEN lors de mon arrivée et pendant la quasi-totalité de ma thèse, Stéphane Morin, chef du département GMD jusqu'en janvier 2015, ainsi que Alain Méthivier, qui lui a succédé, et également Hatem Fessi, directeur du LAGEP lors de mon arrivée.

A mes encadrants, je souhaite leur exprimer toute ma gratitude pour m'avoir guidé et amené là où j'en suis aujourd'hui. Vous avez su, chacun à votre façon, me pousser à donner le meilleur de moi-même :

Mathieu, merci de m'avoir fait confiance pour cette thèse et de m'avoir initié au monde des matériaux. Tes conseils et remarques m'ont été précieux, d'un point de vue scientifique tout d'abord, mais également sur la façon de gérer un projet de recherche et de communiquer dessus. Il aura fallu du temps, mais je pense avoir réussi à les mettre en pratique !

Fabien, merci pour ces longues discussions sur le micromélange, pour tes appels téléphoniques du matin (toujours présent !) et pour toutes tes propositions de manip supplémentaires, qui auraient bien pu m'occuper une quatrième année. Merci aussi pour ces moments de détente, autour d'une bière, à debriefer un congrès, discuter de tout et de rien, et esquiver des parasols !

Malika, merci de m'avoir suivi pendant ces trois ans et pour tes conseils aussi divers que variés sur la mise en forme de la dawsonite, la rédaction du brevet, du manuscrit, ou lors des répétitions pour la soutenance (même si je persiste à penser que « le graphe de Panias », ça en jette !).

Didier, alias « MacGyver » (oui, celle-là je la prépare depuis un petit moment !), ça a été un plaisir de travailler avec toi. Merci pour ton investissement dans cette thèse et pour ton aide et tes propositions, que ce soit sur une manip, au cours d'une réunion, ou pour réaliser un modèle. Un regret toutefois : ne pas avoir pu tester ta proposition de « réacteur à rayon tournant ». Un jour peut-être !

François, j'ai beaucoup apprécié de t'avoir en directeur de thèse. Merci pour ta disponibilité, quoique tu puisses en dire. Tu as toujours su trouver les mots pour me redonner confiance lorsque c'était nécessaire. Par contre, je tiens à corriger une petite erreur d'interprétation : malgré ce qu'ont pu croire les autres chercheurs dans ce bus, au Japon, il me semble que c'est moi qui t'avais demandé à discuter de mon manuscrit pendant le trajet. Tu n'as donc rien à te reprocher !

Je tiens également à remercier les membres de mon jury de thèse pour s'être intéressés à cette étude. En particulier, merci à Frédéric Gruy et Sébastien Royer pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Merci également à Nadine Candoni ainsi qu'à Mélaz Tayakout-Fayole, qui a présidé le jury, pour avoir accepté de faire partie de la commission d'examen. Je souhaite à présent remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler et de collaborer, de près ou de loin, au cours de ces trois années, et grâce à qui j'ai pu mener à bien ce travail de thèse.

En premier lieu, un grand merci au personnel de la Direction Catalyse et Séparation, et en particulier au Département GMD.

Merci notamment à l'équipe Laurite, qui m'a accueilli, formé et accompagné, que ce soit pendant mes longues journées de labo ou bien dans le « calme » de l'open-space (partagé pour le meilleur et pour le bruit avec quelques Sulfures et CATMAB environnants, que je remercie également) : Laetitia (en première, sinon elle va râler), Sandrine (« c'est pas faux »), Laurie, Monique (BZH powa !), Olivier, Guillaume (Guigui, le serial-signeur), Coralie, Carine, Emmanuel, Cécile... Je n'oublie pas non plus Delphine, Sébastien, Souad, Thierry, Elodie, Adeline, Mathias, Tarek, Bilel, Tinhinane, Quentin (x2), Thomas, Ronald, Philippe, Eric, Thibaud, Raquel (et sûrement quelques autres) avec qui j'ai passé de très bons moments (même s'il fallait toujours attendre quelqu'un à midi !).

Une pensée particulière pour mes deux co-bureaux de deuxième moitié de thèse : Sandrine, dont le regard dur et intimidant destiné à effrayer le stagiaire disparaît dès qu'on lui parle de Kaamelott (encore merci pour les dédicaces !), et Etienne, expert en K-way et grand sportif à ses heures perdues (on se tente un troisième titre au badminton l'année prochaine ?). Merci à vous deux pour votre bonne humeur (si, si, même Sandrine) ! Nos longues discussions philosophiques vont me manquer !

La recherche ne limite pas à la lecture de publications, il faut aussi savoir discuter avec les bonnes personnes. Je remercie donc tous ceux qui m'ont accordé un peu de leur temps pour me faire profiter de leur expérience dans des domaines aussi variés que la synthèse, la mise en forme, les procédés et la simulation numérique, ou pour réfléchir avec moi à cet étrange matériau qu'est la dawsonite : Alexandra Chaumonnot, Nicolas Bats, Bogdan Harbuzaru, Aurélie Dandeu, Delphine Bazer-Bachi, Arnold Lambert, Manuel Corral Valero, Mathieu Michau et Willi Nastoll.

Une thèse expérimentale ne serait pas grand-chose sans les nombreuses analyses qui se cachent derrière. Pour cela, j'aimerai remercier la Direction Physique et Analyse, et notamment :

- Nicolas, Michael, Frédérique, Denis, Estelle, Jean, Carole et les autres membres du LCS, dont je pense avoir justifié le salaire pour les années à venir. Merci pour votre implication, vos réponses à mes nombreuses questions, pour ces échantillons passés en dernière minute... Quand à mon titre de client de l'année du LCS, il restera l'une de mes plus grandes réussites personnelles au cours de cette thèse !
- Isabelle, Nathalie, Frédéric, Philippe : l'équipe DRX, que j'ai également beaucoup sollicité au cours de ces trois années. Merci pour toutes ces DA, ces DB, et aussi d'avoir pris le temps de m'expliquer certaines facettes de cette technique.
- Yannick, Véronique, Anne-Lise et toute l'équipe microscopie. Merci pour vos beaux clichés de boehmite, de dawsonite et d'alumine, malgré mes demandes parfois à rallonge !
- Olivier Delpoux et David Goncalves, pour avoir accepté de me prêter et de me former sur l'un de vos spectroscopes UV/Vis.
- Nathalie Palazzo (R07) et Julien Labaume, pour les ultimes analyses de solubilité en toute fin de thèse.

Un grand merci également à André Courbière, Bernard Langlois, Noël Passot, Lyonnel Nove-Josserand et Daniel Bobillier, du bureau d'étude d'IFPEN, pour la conception et la réalisation du réacteur à disque tournant ainsi que la double-entrée du disperseur rotor-stator.

Si l'essentiel de ma thèse s'est déroulé à IFPEN, j'ai toutefois eu l'occasion de rencontrer certaines personnes du LAGEP, que ce soit en congrès, lors de journées doctorants ou pour des analyses complémentaires. Je souhaite ainsi remercier Nadia Chapel, Géraldine Agusti, Denis Mangin, Elodie Chabanon, Emilie Gagnière, Nida Othman, Christian Jallut, Roman Peczalski, Yousra Tahri, Thouaïba, Htira et Emeline Lefèbvre pour leur aide, leurs conseils ou tout simplement leur amitié.

Enfin, merci à Fanny Potin, stagiaire IUT super-efficace, pour son aide précieuse lors de la caractérisation du micromélange dans les réacteurs. Je te souhaite bonne continuation dans tes études !

Cependant, résumer ces trois années de thèse uniquement par des heures de labo, de réunion et de rédaction ne serait pas honnête. Je souhaite donc à présent remercier les nombreuses personnes qui m'ont permis de ranger la dawsonite et le micromélange dans un coin de ma tête le temps d'une soirée, d'un week-end, ou plus encore.

Merci à mes camarades de galère, thésards IFPEN passés et présents, mais aussi post-docs, stagiaires et assimilés, pour tous ces bons moments passés avec vous, à l'occasion d'une pause-café, d'une sortie au Ninka, d'un week-end ski et surtout d'un (ou deux) VE ! Je n'aurais pas la prétention (ni la place) de tous vous nommer, mais pour faire « court » : Alban, Déborah, Agnès, Camille M., Régis, Camille G., Christian, Floups, Dina, Claire, Marie M., Leonel, Bruno, Clément E. et Clément F., Matthieu L., Zlatko, Nicolas, Benoît, Amir, Daniel, Benjamin, Zoé, Anna, Marie, Matthieu O., Charles, Mafalda, Pedro, Kévin, Wei, Fabien, Sonia, Leonor, Anouk, Etienne, Charlotte L.-C., Caroline, Rick, Coralie, Clément L., Angélique... et tous les autres ! Mention spéciale pour la Dream Team ADIFP 2014-2015, avec qui j'ai eu le plaisir de participer à la vie de l'Association des Doctorants : Svetan, Nadia, Julia, Aurélie et Charlotte.

Si une thèse nécessite parfois quelques fulgurances ou sprints rédactionnels de dernière minute, c'est avant tout un travail de fond et d'endurance. Aussi, je remercie la section Trail pour m'avoir si bien préparé pendant ces trois ans, à base de fractionné, de fartlek et de SSSL. Merci à Nicolas (mon sparring partner de première année), Gerhard, Thierry, Manu, Christophe, Sébastien, Guillaume, Vincent B., Javier, Bertrand, Michael, Fabien, Sylvain, Damien, Fred, Edouard, Julien, Nathanaël, Florian, Vincent S., Jean-Louis... et tout le reste de l'équipe des amoureux des single-track, KV ou autres UTMB. Une pensée particulière toutefois, pour « Coach » Renaud. Tu as pris un départ trop rapide pour ta dernière course.

Tout bon trailer le sait : pour aller haut, il faut parfois savoir marcher (vite !). Et pour aller encore plus haut, il faut un bon sac-à-dos. Merci donc à la section rando pour m'avoir emmené si haut et fait découvrir de si beaux paysages (toujours accompagnés d'un petit génépi). Merci tout particulièrement à Sophie et Dominique pour l'organisation, mais également à Véronique, Emmanuelle B., Frédérique, Gérard, Gil, Delphine, Christophe, Emmanuelle G., Amalric, Julien, Frédéric, ainsi que tous les trailers précédemment cités qui ont décidément bien du mal à différencier une « sortie rando » d'une « randocourse » (d'accord, je plaide aussi coupable). Et lorsque vient le soir et que la fatigue se fait sentir, rien de tel qu'un petit air de guitare pour s'envoler ailleurs. Je souhaite donc remercier la section guitare, pour toutes ces rencontres musicales, ces soirées et ces stages guitare inoubliables. Merci à Sophie, Denis, Thierry, Fred, Rim, Bruno, Hervé, Matthieu, Pauline, Ester, Laetitia, Yoldes, ainsi qu'à Ludivine, Nadine, Elsa, Sylvie, Arnaud, Sébastien et Sonia. Last but not least, un énorme merci à Dom, alias Venka, guitariste de talent et poète : tu m'as permis de réaliser un rêve de gosse. Et mention spéciale pour Frangiiiiine !, avec qui j'ai partagé mes premières scènes, nous transformant le temps de quelques arpèges en Angus et Julia Stone.

Pour finir, je souhaiterais remercier mes amis de plus longue date, pour ces debriefs de thèses respectives autour d'une bière ou d'une pizza pour certains, ou pour avoir au moins fait semblant de comprendre mes élucubrations pour les autres. Je remercie également du fond du cœur mes parents, mon frère et ma famille, pour leur soutien depuis toujours. Et enfin, un merci très spécial à celle qui, depuis plus d'un an maintenant, m'a tant apporté et me supporte, même lorsque je lui parle rhéologie après 23 h. Merci Charlotte.

#### **TABLE DES MATIERES**

INTRODUCTION GENERALE1		
		-
CHAPIIRE	T: BIBLIOGRAPHIE	<u></u>
		ſ
	SUPPORTS CATALY HQUES POREUX	0
	SALUMINES	
I.I.I.I	Structure cristallographique	
I.I.I.2	Synthese de boenmite.	
I.I.I.3	Calcination en alumine	
I.I.I.4	Proprietes texturales	
I.I.2 LA	DAWSONITE COMME PRECURSEUR ALTERNATIF DE L'ALUMINE	
I.I.2.I	Suructure cristanographique	
I.1.2.2	Coleination on obmine	
1.1.2.3		
1.2.1 NO	TIONS GENERALES	
I.2.1.1	A stivitás shimiswas et sasffisiants d'astivitá	
I.2.1.2	Surgeturation	
I.2.1.3	CLEATION	
I.2.2 NO	Nucléation primaire homogène	
I.2.2.1 I 2 2 2	Nucléation primaire hétérogène	
1.2.2.2	Nucléation secondaire	30
I.2.2.3	Comparaison des mécanismes de nucléation	31
1.2.2.4	Temps d'induction	32
123 CR	OISSANCE	33
1.2.5 CK	Généralités	33
1.2.3.1	Faciès et morphologie	34
1.2.3.2	Mécanismes d'intégration	35
I 2 3 4	Transfert de matière	37
I.2.3.5	Description globale de la croissance	
I.2.3.6	Comparaison des mécanismes de la croissance	
I.2.3.7	Facteurs influencant la croissance cristalline	
I.2.4 AG	, REGATION ET AGGLOMERATION	
I.2.5 Mu	JRISSEMENT	
І.2.6 Тн	EORIES ALTERNATIVES	
I.2.6.1	Modèle de LaMer	
I.2.6.2	Modèle de Reiss	

I.2.6.3	Stabilité colloïdale	48
I.2.6.4	Agrégation orientée	48
I.3 LE N	MELANGE	49
I.3.1 Gr.	ANDEURS CARACTERISTIQUES DU MELANGE	49
I.3.1.1	Principe de base	49
I.3.1.2	Régime d'écoulement	50
I.3.1.3	Niveaux de mélange	51
I.3.1.4	Caractérisation du mélange turbulent	51
I.3.1.5	Mécanismes du mélange turbulent	53
I.3.1.6	Temps caractéristiques du mélange turbulent	54
I.3.2 INT	ERACTIONS PRECIPITATION-MELANGE	57
I.3.3 TEC	CHNOLOGIES DE MELANGE	58
I.3.3.1	Les critères de choix d'un réacteur	59
I.3.3.2	Le cas particulier des réacteurs agités	60
I.3.3.3	Réacteurs de précipitation et applications	61
I.4 CON	NCLUSIONS	70

## 

II.1 TECHNOLOGIES DE MELANGE ETUDIEES74
II.1.1 LE REACTEUR AGITE
II.1.2 LE REACTEUR A DISQUE TOURNANT
II.1.3 LE DISPERSEUR ROTOR-STATOR
II.2 PROTOCOLES ET MONTAGES EXPERIMENTAUX
II.2.1 REACTIONS DE PRECIPITATION ETUDIEES
II.2.2 MONTAGE EXPERIMENTAL ET CONDITIONS OPERATOIRES
II.2.3 POST-TRAITEMENTS
II.2.3.1 Filtration et lavages
II.2.3.2 Séchage et broyage
II.2.3.3 Mise en forme
II.2.3.4 Calcination
II.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION
II.3.1 Physisorption d'Azote
II.3.2 POROSIMETRIE AU MERCURE
II.3.3 DIFFRACTION DES RAYONS X
II.3.4 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE
II.3.5 GRANULOMÉTRIE
II.3.6 ANALYSE THERMIQUE
II.3.7 ANALYSE ELEMENTAIRE
II.3.8 RÉSISTANCE MECANIQUE

CHAPITRE III : ETUDE ET CARACTERISATION PRELIMINAIRE	<u>S DES</u>
Y STEMES ET UDIES	9
III.1 CARACTERISATION DU MICROMELANGE DANS LES REACTEURS ETUDIES	9
III.1.1 LA METHODE IODURE-IODATE	
III.1.1.1 Principe	9
III.1.1.2 Influence des paramètres opératoires	9
III.1.1.3 Procédure de détermination du rapport de micromélange α	
III.1.1.4 Modèle d'incorporation – Détermination du temps de micromélange	9
III.1.2 PROTOCOLES OPERATOIRES ET EXPLOITATION DU MODELE	
III.1.2.1 Réacteur semi-continu	
III.1.2.2 Réacteurs continus	
III.1.2.3 Mesures d'absorbance	10
III.1.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	
III.1.3.1 Etude du micromélange dans le réacteur agité	
III.1.3.2 Etude du micromélange dans le réacteur à disque tournant Erreur ! Signet	t non défin
III.1.3.3 Etude du micromélange dans le disperseur rotor-stator	
III.1.4 LIMITES DE LA CARACTERISATION DU MICROMELANGE	
III.1.5 BILAN	
III.2 SOLUBILITES	11
III.2.1 SOLUBILITE DE LA BOEHMITE	
III.2.2 SOLUBILITE DE LA DAWSONITE	
III.2.3 BILAN	12
III.3 SURSATURATION	12
III.3.1 SURSATURATION MAXIMALE EN REACTEUR CONTINU	
III.3.2 SURSATURATION MAXIMALE EN REACTEUR SEMI-CONTINU	12
III.3.3 BILAN	12
III.4 CINETIQUES DE PRECIPITATION	12
III.4.1 NUCLEATION	
III.4.1.1 Détermination du mécanisme de nucléation	
III.4.1.2 Cinétique de nucléation	
III.4.1.3 Débit molaire de nucléation	
III.4.2 CROISSANCE	
III.4.2.1 Détermination du régime de croissance	
III.4.2.2 Cinétique de croissance	
III.4.2.3 Facteurs de forme	
III.4.2.4 Débit molaire de croissance	
III.4.3 BILAN	
III.5 MODELE DE SUIVI DE LA SURSATURATION – APPLICATION A LA PRECIPITAT	FION DE L
EHMITE EN RDT	
III.5.1 MODELE IEM	
III.5.1.1 Bilan de matière dans les agrégats acides	

III.5.1.2 Bilan de matière dans les agrégats basiques	141
III.5.2 RESULTATS ET DISCUSSION	143
III.5.2.1 Influence de la solubilité sur la fréquence de nucléation	143
III.5.2.2 Modélisation de l'évolution de la sursaturation avec le temps de micromélange	144
III.5.2.3 Modélisation de l'influence de la viscosité	147
III.5.3 LIMITES DU MODELE	148
III.5.4 BILAN	149
III.6 CONCLUSIONS	149

## 

IV.1 PRECIPITATION DE BOEHMITE EN REACTEUR AGITE	
IV.1.1 CONDITIONS OPERATOIRES	
IV.1.2 CARACTERISATION DE LA BOEHMITE DE REFERENCE	
IV.2 PRECIPITATION DE DAWSONITE EN REACTEUR AGITE	157
IV.2.1 ADAPTATION ET OPTIMISATION DU PROTOCOLE DE SYNTHESE	
IV.2.1.1 Conditions opératoires	158
IV.2.1.2 Influence du ratio molaire R <sub>b/a</sub> sur le pH	159
IV.2.1.3 Optimisation de l'étape de filtration/lavage	
IV.2.2 DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	
IV.2.2.1 Répétabilité des synthèses	163
IV.2.2.2 Influence des paramètres de précipitation	
IV.2.3 BILAN	
<b>IV.3</b> CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE Γ	
IV.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE	
IV.3.2 DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	169
IV.3.2.1 Influence de la transition précurseur - alumine	
IV.3.2.2 Evolution thermique des alumines	
IV.3.3 BILAN	179
IV.4 EVOLUTION TEMPORELLE DES PROPRIETES TEXTURALES DES ALUMINES	
IV.4.1 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION	
IV.4.2 INFLUENCE DES CONDITIONS DE STOCKAGE	
IV.4.3 BILAN	185
IV.5 PREPARATION DE SUPPORTS CATALYTIQUES : MISE EN FORME DE LA DAWSONI	те 1 <b>86</b>
IV.5.1 CHOIX DES PRECURSEURS	
IV.5.2 INFLUENCE DE LA MISE EN FORME SUR LES PROPRIETES TEXTURALES	
IV.5.3 BILAN	190
IV.6 CONCLUSIONS	191

CHAPITRE V : ETUDE DE LA PRECIPITATION EN MELA	NGEUR RAPIDE
CONTINU	
V.1 PRECIPITATION DE BOEHMITE EN MELANGEUR RAPIDE	
V.1.1 CONDITIONS OPERATOIRES	
V.1.2 REPETABILITE DES SYNTHESES	
V 1 3 PURETES CHIMIOUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE	196

V.1.4 PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES197V.1.4.1 Taille et morphologie des cristallites197V.1.4.2 Propriétés texturales198V.1.4.3 Filtrabilité200V.1.5.1 Influence du temps de micromélange200V.1.5.2 Influence du cisaillement203V.1.5.3 Influence de la concentration204V.1.6.5.3 Influence de la concentration206V.1.5.4 PRECIPITATION DE DAWSONITE EN MELANGEUR RAPIDE206V.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES206V.2.2 REPETABILITE DES SYNTHESES208V.2.3 PURETES CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE209V.2.4 PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES210V.2.4.1 Taille et morphologie des cristallites211V.2.4.2 Fropriétés texturales212V.2.4.3 Filtrabilité214V.2.5.2 Influence du temps de micromélange215V.2.5.3 Influence du temps de micromélange215V.2.5.4 BILAN219V.3.5.3 Influence du temps de micromélange215V.2.5.3 Influence du temps de micromélange216V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE221V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR ALUMINE $\Gamma$ 221V.3.2 Alumine ex-boehmite222V.3.2 Alumine ex-dawsonite224V.3.2 Alumine es-de dasonite224V.3.2 Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.3 Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.4 BILAN232	V.1.3 PURETES CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE	
V.1.4.1 Taille et morphologie des cristallites197V.1.4.2 Propriétés texturales198V.1.4.3 Filtrabilité200V.1.5.1 Influence du temps de micromélange200V.1.5.2 Influence du cisaillement203V.1.5.3 Influence du aconcentration204V.1.5.4 BILAN205V.2 PRECIPITATION DE DAWSONITE EN MELANGEUR RAPIDE206V.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES206V.2.2 REPETABILITE DES SYNTHESES208V.2.3 PURETES CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE209V.2.4 PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES210V.2.4.1 Taille et morphologie des cristallites211V.2.4.2 Propriétés texturales212V.2.4.3 Filtrabilité214V.2.5.1 Influence du temps de micromélange215V.2.5.2 Influence du temps de micromélange215V.2.5.3 Influence du temps de micromélange215V.2.5.3 Influence du cisaillement217V.2.5.3 Influence du cisaillement217V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE221V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE Γ222V.3.2.1 Alumine ex-boehmite222V.3.2.2 Alumine ex-dawsonite222V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes224V.3.4 BILAN223V.4 CONCLUSIONS232	V.1.4 PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES	197
V.1.4.2 Propriétés texturales     198       V.1.4.3 Filtrabilité     200       V.1.5 DISCUSSION     200       V.1.5 DISCUSSION     200       V.1.5.1 Influence du temps de micromélange     200       V.1.5.2 Influence du cisaillement     203       V.1.5.3 Influence de la concentration     204       V.1.6 BILAN     205       V.2 PRECIPITATION DE DAWSONITE EN MELANGEUR RAPIDE     206       V.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES     206       V.2.2 REPETABILITE DES SYNTHESES     206       V.2.4 PROPRIETES CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE     209       V.2.4.1 Taille et morphologie des cristallites     211       V.2.4.2 Propriétés texturales     212       V.2.4.3 Filtrabilité     214       V.2.5 DISCUSSION     215       V.2.5.2 Influence du temps de micromélange     215       V.2.5.3 Influence du cisaillement     217       V.3.6 BILAN     219       V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE     221       V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR EN ALUMINE Γ     221       V.3.2.1 Alumine ex-bochmite     222       V.3.2.2 Alumine ex-dawsonite     224       V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes     226   <	V.1.4.1 Taille et morphologie des cristallites	197
V.1.4.3 Filtrabilité     200       V.1.5 DISCUSSION     200       V.1.5.1 Influence du temps de micromélange     200       V.1.5.2 Influence du cisaillement     203       V.1.5.3 Influence de la concentration     204       V.1.6 BILAN     205       V.2 PRECIPITATION DE DAWSONITE EN MELANGEUR RAPIDE     206       V.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES     206       V.2.2 REPETABILITE DES SYNTHESES     206       V.2.4 PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES     210       V.2.4.1 Taille et morphologie des cristallites     211       V.2.4.2 Propriétés texturales     212       V.2.4.3 Filtrabilité     214       V.2.5 DISCUSSION     215       V.2.5.2 Influence du temps de micromélange     215       V.2.5.3 Influence du cisaillement     217       V.2.5.3 Influence du cisaillement     217       V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE     221       V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR EN ALUMINE Γ     221       V.3.2.1 Alumine ex-boehmite     222       V.3.2.2 Alumine ex-dawsonite     224       V.3.2.3 Alumine ex-downite     224       V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes     226       V.3.4 BILAN     232	V.1.4.2 Propriétés texturales	198
V.1.5 DISCUSSION	V.1.4.3 Filtrabilité	
V.1.5.1     Influence du temps de micromélange.     200       V.1.5.2     Influence du cisaillement     203       V.1.5.3     Influence de la concentration     204       V.1.6     BILAN.     205       V.2     PRECIPITATION DE DAWSONITE EN MELANGEUR RAPIDE     206       V.2.1     CONDITIONS OPERATOIRES     206       V.2.2     REPETABILITE DES SYNTHESES     208       V.2.3     PURETES CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE     209       V.2.4     PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES     210       V.2.4.1     Taille et morphologie des cristallites     211       V.2.4.2     Propriétés texturales     212       V.2.4.3     Filtrabilité     214       V.2.5     DISCUSSION     215       V.2.5.1     Influence du temps de micromélange     215       V.2.5.2     Influence du cisaillement     217       V.2.5.3     Influence de la concentration     218       V.2.6     BILAN     219       V.3     CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE F     221       V.3.2     INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE     222       V.3.2.1     Alumine ex-boehmite	V.1.5 DISCUSSION	
V.1.5.2     Influence du cisaillement     203       V.1.5.3     Influence de la concentration     204       V.1.6     BILAN.     205       V.2     PRECIPITATION DE DAWSONITE EN MELANGEUR RAPIDE     206       V.2.1     CONDITIONS OPERATOIRES     206       V.2.2     REPETABILITE DES SYNTHESES     208       V.2.3     PURETES CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE     209       V.2.4     PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES     210       V.2.4.1     Taille et morphologie des cristallites     211       V.2.4.2     Propriétés texturales     212       V.2.4.3     Filtrabilité     214       V.2.5     DISCUSSION     215       V.2.5.1     Influence du temps de micromélange     215       V.2.5.2     Influence du cisaillement     217       V.2.5.3     Influence de la concentration     218       V.2.6     BILAN     219       V.3     CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE Γ     221       V.3.2.1     Alumine ex-boehmite     222       V.3.2.2     Alumine ex-doehmite     222       V.3.2.3     Alumine issue de précurseurs amorphes     226 </td <td>V.1.5.1 Influence du temps de micromélange</td> <td></td>	V.1.5.1 Influence du temps de micromélange	
V.1.5.3 Influence de la concentration     204       V.1.6 BILAN     205       V.2 PRECIPITATION DE DAWSONITE EN MELANGEUR RAPIDE     206       V.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES     206       V.2.2 REPETABILITE DES SYNTHESES     208       V.2.3 PURETES CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE     209       V.2.4 PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES     210       V.2.4.1 Taille et morphologie des cristallites     211       V.2.4.2 Propriétés texturales     212       V.2.4.3 Filtrabilité     214       V.2.5 DISCUSSION     215       V.2.5.1 Influence du temps de micromélange     215       V.2.5.2 Influence du cisaillement     217       V.2.5.3 Influence du cisaillement     218       V.2.6 BILAN     219       V.3 CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE F     221       V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE     221       V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE     222       V.3.2.1 Alumine ex-boehmite     222       V.3.2.2 Alumine issue de précurseurs amorphes     226       V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes     226       V.3.4 BILAN     232       V.4 CONCLUSIONS     232	V.1.5.2 Influence du cisaillement	
V.1.6     BILAN	V.1.5.3 Influence de la concentration	
V.2PRECIPITATION DE DAWSONITE EN MELANGEUR RAPIDE206V.2.1CONDITIONS OPERATOIRES206V.2.2REPETABILITE DES SYNTHESES208V.2.3PURETES CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE209V.2.4PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES210V.2.4.1Taille et morphologie des cristallites211V.2.4.2Propriétés texturales212V.2.4.3Filtrabilité214V.2.5DISCUSSION215V.2.5.1Influence du temps de micromélange215V.2.5.2Influence du cisaillement217V.2.5.3Influence de la concentration218V.2.6BILAN219V.3.1COMPORTEMENT THERMIQUE221V.3.2.1Alumine ex-boehmite222V.3.2.2Alumine ex-dawsonite224V.3.2.3Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.4BILAN232V.3.4BILAN232	V.1.6 BILAN	
V.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES     206       V.2.2 REPETABILITE DES SYNTHESES     208       V.2.3 PURETES CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE     209       V.2.4 PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES     210       V.2.4.1 Taille et morphologie des cristallites     211       V.2.4.2 Propriétés texturales     212       V.2.4.3 Filtrabilité     214       V.2.5 DISCUSSION     215       V.2.5.1 Influence du temps de micromélange     215       V.2.5.2 Influence du cisaillement     217       V.2.5.3 Influence de la concentration     218       V.2.6 BILAN     219       V.3 CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE Г     221       V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE     221       V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE     222       V.3.2.1 Alumine ex-boehmite     222       V.3.2.2 Alumine ex-dowsonite     224       V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes     226       V.3.4 BILAN     232       V.4 CONCLUSIONS     232	V.2 PRECIPITATION DE DAWSONITE EN MELANGEUR RAPIDE	
V.2.2 REPETABILITE DES SYNTHESES208V.2.3 PURETES CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE209V.2.4 PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES210V.2.4.1 Taille et morphologie des cristallites211V.2.4.2 Propriétés texturales212V.2.4.3 Filtrabilité214V.2.5 DISCUSSION215V.2.5.1 Influence du temps de micromélange215V.2.6 BILAN219V.3 CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE Г221V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE221V.3.2 Alumine ex-boehmite222V.3.2.3 Alumine ex-dawsonite224V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.4 BILAN232V.3.4 BILAN232V.3.4 BILAN232V.3.4 BILAN232V.3.4 BILAN232	V.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES	
V.2.3 PURETES CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE209V.2.4 PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES210V.2.4.1 Taille et morphologie des cristallites211V.2.4.2 Propriétés texturales212V.2.4.3 Filtrabilité214V.2.5 DISCUSSION215V.2.5.1 Influence du temps de micromélange215V.2.5.2 Influence du cisaillement217V.2.5.3 Influence de la concentration218V.2.6 BILAN219V.3 CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE Г221V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE221V.3.2.1 Alumine ex-boehmite222V.3.2.3 Alumine ex-dawsonite224V.3.2.4 Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.3 EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES228V.3.4 BILAN232V.4 CONCLUSIONS232	V.2.2 REPETABILITE DES SYNTHESES	
V.2.4 PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES210V.2.4.1 Taille et morphologie des cristallites211V.2.4.2 Propriétés texturales212V.2.4.3 Filtrabilité214V.2.5 DISCUSSION215V.2.5.1 Influence du temps de micromélange215V.2.5.2 Influence du cisaillement217V.2.5.3 Influence de la concentration218V.2.6 BILAN219V.3 CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE F221V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE221V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE222V.3.2.3 Alumine ex-boehmite224V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.4 BILAN228V.3.4 BILAN222V.3.4 BILAN223V.4 CONCLUSIONS232	V.2.3 PURETES CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE	
V.2.4.1 Taille et morphologie des cristallites.211V.2.4.2 Propriétés texturales.212V.2.4.3 Filtrabilité214V.2.5 DISCUSSION.215V.2.5.1 Influence du temps de micromélange.215V.2.5.2 Influence du cisaillement.217V.2.5.3 Influence de la concentration218V.2.6 BILAN.219V.3 CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE F221V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE221V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE.222V.3.2.2 Alumine ex-boehmite.222V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.4 BILAN.232V.4 CONCLUSIONS232	V.2.4 PROPRIETES DES PRECURSEURS SYNTHETISES	
V.2.4.2 Propriétés texturales     212       V.2.4.3 Filtrabilité     214       V.2.5 DISCUSSION     215       V.2.5.1 Influence du temps de micromélange     215       V.2.5.2 Influence du cisaillement     217       V.2.5.3 Influence de la concentration     218       V.2.6 BILAN     219       V.3 CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE Γ     221       V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE     221       V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE     222       V.3.2.1 Alumine ex-boehmite     222       V.3.2.2 Alumine ex-dowsonite     224       V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes     226       V.3.3 EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES     228       V.3.4 BILAN     232       V.4 CONCLUSIONS     232	V.2.4.1 Taille et morphologie des cristallites	
V.2.4.3 Filtrabilité214V.2.5 DISCUSSION215V.2.5.1 Influence du temps de micromélange215V.2.5.2 Influence du cisaillement217V.2.5.3 Influence de la concentration218V.2.6 BILAN219V.3 CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE Γ221V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE221V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE222V.3.2.1 Alumine ex-boehmite222V.3.2.2 Alumine ex-dawsonite224V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.4 BILAN232V.4 CONCLUSIONS232	V.2.4.2 Propriétés texturales	
V.2.5 DISCUSSION	V.2.4.3 Filtrabilité	
V.2.5.1 Influence du temps de micromélange.215V.2.5.2 Influence du cisaillement217V.2.5.3 Influence de la concentration218V.2.6 BILAN.219V.3 CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE Γ221V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE221V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE.222V.3.2.1 Alumine ex-boehmite.222V.3.2.2 Alumine ex-dawsonite224V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.4 BILAN.232V.4 CONCLUSIONS232	V.2.5 DISCUSSION	
V.2.5.2 Influence du cisaillement     217       V.2.5.3 Influence de la concentration     218       V.2.6 BILAN.     219       V.3 CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE Г     221       V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE     221       V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE     222       V.3.2.1 Alumine ex-boehmite.     222       V.3.2.2 Alumine ex-dawsonite     224       V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes     226       V.3.4 BILAN.     232       V.4 CONCLUSIONS     232	V.2.5.1 Influence du temps de micromélange	
V.2.5.3 Influence de la concentration     218       V.2.6 BILAN     219       V.3 CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE Г     221       V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE     221       V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE     222       V.3.2.1 Alumine ex-boehmite     222       V.3.2.2 Alumine ex-dawsonite     224       V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes     226       V.3.3 EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES     228       V.3.4 BILAN     232       V.4 CONCLUSIONS     232	V.2.5.2 Influence du cisaillement	
V.2.6 BILAN.219V.3 CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE F221V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE221V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE222V.3.2.1 Alumine ex-boehmite222V.3.2.2 Alumine ex-dawsonite224V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.3 EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES228V.3.4 BILAN232V.4 CONCLUSIONS232	V.2.5.3 Influence de la concentration	
V.3CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE Γ221V.3.1COMPORTEMENT THERMIQUE221V.3.2INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE.222V.3.2.1Alumine ex-boehmite.222V.3.2.2Alumine ex-dawsonite224V.3.2.3Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.3EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES228V.3.4BILAN.232V.4CONCLUSIONS232	V.2.6 BILAN	
V.3.1COMPORTEMENT THERMIQUE221V.3.2INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE222V.3.2.1Alumine ex-boehmite222V.3.2.2Alumine ex-dawsonite224V.3.2.3Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.3EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES228V.3.4BILAN232V.4CONCLUSIONS232	V.3 CALCINATION DES PRECURSEURS EN ALUMINE $\Gamma$	221
V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE.222V.3.2.1 Alumine ex-boehmite.222V.3.2.2 Alumine ex-dawsonite224V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.3 EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES228V.3.4 BILAN.232V.4 CONCLUSIONS232	V.3.1 COMPORTEMENT THERMIQUE	
V.3.2.1 Alumine ex-boehmite.222V.3.2.2 Alumine ex-dawsonite224V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.3 EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES228V.3.4 BILAN.232V.4 CONCLUSIONS232	V.3.2 INFLUENCE DE LA TRANSITION PRECURSEUR – ALUMINE	
V.3.2.2 Alumine ex-dawsonite224V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.3 EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES228V.3.4 BILAN232V.4 CONCLUSIONS232	V.3.2.1 Alumine ex-boehmite	
V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes226V.3.3 EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES228V.3.4 BILAN232V.4 CONCLUSIONS232	V.3.2.2 Alumine ex-dawsonite	
V.3.3 EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES     228       V.3.4 BILAN     232       V.4 CONCLUSIONS     232	V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes	
V.3.4 BILAN	V.3.3 EVOLUTION THERMIQUE DES ALUMINES	
V.4 CONCLUSIONS	V.3.4 BILAN	
	V.4 CONCLUSIONS	

......

\_\_\_\_\_

## 

Annexe A : Agrégation et agglomération – Etude bibliographique	
Annexe B : Description technique du réacteur à disque tournant	
Annexe C : Classification des isothermes d'adsorption-désorption	
Annexe D : Méthodes de caractérisation hydrodynamique	••••••••••••••••
Annexe E : Mise en équation du modèle d'incorporation	•••••••••••••••••
Annexe F : Détermination du coefficient d'extinction	•••••••••••••••••
Annexe G : Caractérisation du micromélange – Données expérimentales	•••••••••••
Annexe H : Equations cinétiques de la précipitation	
Annexe I : Vérification de la solubilité des solutions réactives	
Annexe J : Estimation de la microporosité par la méthode t-plot	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
Annexe K : Evolution temporelle des propriétés texturales des alumines	•••••••
Annexe L : Ratio molaire R <sub>D/B</sub> des précurseurs mixtes dawsonite / boehmite.	•••••
MENCLATURE	

# Introduction générale

Les catalyseurs hétérogènes sont très utilisés dans le raffinage et l'industrie pétrochimique. Ils se présentent sous la forme d'une phase métallique active déposée sur un support. La phase active est un métal (Co, Ni, Mo, Pt...) à l'état divisé afin de présenter la plus grande surface possible par unité de masse. Le support, généralement sous forme d'extrudés ou de billes millimétriques, doit également présenter une surface spécifique importante afin d'optimiser la dispersion de la phase active. Un volume poreux important, et notamment une mésoporosité élevée, permet une bonne diffusion intra-granulaire. La résistance mécanique doit également être contrôlée car le support est soumis à des contraintes mécaniques très importantes au cours de son utilisation. L'alumine  $\gamma$  est le matériau le plus communément utilisé comme support catalytique du fait de sa porosité et de sa surface spécifique relativement élevées, ainsi que de sa stabilité à haute température.

Un des leviers pour avoir des catalyseurs plus performants est l'amélioration des propriétés texturales du support. Plusieurs procédés existent pour la préparation de supports de catalyseurs à base d'alumine  $\gamma$ , chacun permettant d'accéder à une certaine gamme de propriétés et de pureté, à des coûts de production plus ou moins élevés. Le choix du procédé de préparation employé dépendra donc de l'application envisagée pour le catalyseur (FCC, hydrotraitement, hydrocraquage, reformage catalytique...).

L'une de ces voies, relativement simple à mettre en œuvre, est la synthèse par précipitation de sels d'aluminium. L'alumine  $\gamma$  est ainsi obtenue par déshydratation d'un précurseur, généralement la boehmite, elle-même synthétisée par précipitation des sels d'aluminium. Le schéma global de préparation d'un support de catalyseur se décline en plusieurs étapes (Figure 1). Or, si la mise en forme et le traitement thermique permettent d'ajuster les propriétés texturales du support, celles-ci sont, dans une large mesure, conditionnées et limitées par les propriétés de la poudre de boehmite obtenue en fin de synthèse. La précipitation est un phénomène complexe dont les mécanismes (nucléation, croissance, agrégation...) dépendent de nombreux facteurs. La qualité du produit précipité dépendra ainsi de paramètres physico-chimiques (pH, température, nature et concentration des réactifs...) mais également d'autres paramètres opératoires tels que la qualité du mélange.



Figure 1 – Les différentes étapes de la préparation d'un support de catalyseur

L'amélioration des supports passe donc notamment par le développement de voies de synthèse originales et par le choix de technologies de précipitation innovantes. Cette combinaison permettrait d'obtenir des supports de catalyseurs présentant des propriétés en rupture.

L'objectif de cette thèse est de développer une nouvelle voie de synthèse permettant un meilleur contrôle des mécanismes de la précipitation, afin d'accéder à des alumines présentant de nouvelles gammes de propriétés texturales, en comparaison de celles obtenues actuellement par précipitation en réacteur agité. La mise en forme des précurseurs les plus prometteurs avant l'étape de calcination pourra permettre de vérifier la conservation des propriétés texturales du produit sous forme d'extrudés. L'étude de l'étape de synthèse reste toutefois l'aspect principal de ce travail. Dans cette optique, deux axes de recherche ont été définis, basés sur une approche combinant les aspects *matériau* et génie des procédés :

- L'étude de la synthèse de la NH<sub>4</sub>-dawsonite, un précurseur original de l'alumine pouvant permettre l'accès à de nouvelles textures,
- L'étude de l'influence du mélange lors de la précipitation sur les propriétés texturales de divers précurseurs (boehmite et NH<sub>4</sub>-dawsonite) et de leurs alumines γ respectives.

La démarche adoptée est représentée de façon schématique sur la Figure 2. Plusieurs voies de synthèse sont comparées sur la base des propriétés physiques des précurseurs et de leurs alumines respectives obtenus. Dans un premier temps, l'influence du précurseur est étudiée en réalisant la précipitation dans un réacteur agité conventionnel. Une démarche similaire est ensuite appliquée avec différentes technologies de mélangeur rapide. La comparaison des résultats obtenus pour un même précurseur avec différentes technologies de mélange permet finalement d'évaluer l'influence des paramètres opératoires tels que le temps de micromélange et le temps de séjour. Ce manuscrit s'articule ainsi en cinq chapitres qui permettent de développer cette démarche.



Figure 2 – Représentation schématique de la démarche

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique permettant de définir le cadre de cette étude et d'introduire les différentes notions utilisées par la suite. Dans un premier temps, les propriétés de la boehmite et de l'alumine sont présentées de façon générale, suivi par un état de l'art des connaissances actuelles portant sur la NH<sub>4</sub>-dawsonite. Les principes de la précipitation sont ensuite rappelés, accompagnés des équations cinétiques permettant de décrire ses différents mécanismes. Pour finir, l'influence du mélange sur les mécanismes de la précipitation est présentée, afin d'introduire un état de l'art de l'art sur les diverses technologies de mélange existantes.

Le second chapitre présente les dispositifs expérimentaux de précipitation mis en place dans le cadre de cette thèse, ainsi que les protocoles opératoires employés. Les différentes méthodes d'analyses physiques et chimiques permettant de caractériser les produits obtenus y sont également introduites.

Le troisième chapitre est dédié à la caractérisation des différents systèmes étudiés. Dans un premier temps, les gammes de temps de micromélange accessibles avec les technologies de mélange sélectionnées sont déterminées de façon expérimentale. L'étude porte ensuite sur le calcul de la solubilité des précurseurs en fonction du pH, ce qui permet d'estimer l'ordre de grandeur des sursaturations accessibles, et donc les mécanismes régissant la précipitation dans les conditions étudiées. A partir de ces informations, un modèle de suivi de la sursaturation à l'échelle des tourbillons de mélange aux premiers instants est établi.

Le quatrième chapitre a pour objectif d'évaluer expérimentalement l'intérêt de la dawsonite comme précurseur alternatif de l'alumine, dans le but d'obtenir de nouvelles gammes de propriétés texturales tout en optimisant le procédé de préparation du support. Cette étude est réalisée en réacteur agité afin de permettre une comparaison directe avec le procédé conventionnel de préparation de la boehmite. L'influence de certains paramètres opératoires sur les propriétés de la dawsonite est étudiée lors de la précipitation. Un intérêt particulier est également donné à la caractérisation de l'évolution thermique des propriétés texturales de la dawsonite.

Le cinquième et dernier chapitre porte quant à lui sur l'influence du mélange sur les propriétés des précurseurs boehmite et dawsonite. Cette étude est réalisée avec différentes technologies de mélangeurs rapides permettant d'accéder à des temps de micromélange particulièrement faibles.

A l'issue de ce chapitre, les gammes de propriétés texturales obtenues avec les différents systèmes *précurseur / technologie de mélange* étudiés sont comparées afin d'évaluer leur intérêt relatif pour la préparation d'alumines en rupture.

## **Chapitre I : Bibliographie**

Ce travail bibliographique a pour but de poser les bases nécessaires à la compréhension de l'étude réalisée dans le cadre de cette thèse, portant sur l'amélioration des propriétés des supports catalytiques. La première partie de ce rapport exposera des généralités sur les matériaux étudiés et la façon dont ils sont synthétisés. Outre l'alumine  $\gamma$  et la boehmite, nous nous attarderons plus particulièrement sur la NH<sub>4</sub>-dawsonite, un précurseur alternatif de l'alumine. La seconde partie de ce rapport sera dédiée à la compréhension des mécanismes qui régissent le phénomène de précipitation, afin de déterminer les leviers qui peuvent être employés pour améliorer les propriétés texturales de nos matériaux. Enfin, la partie traitera de l'influence du mélange sur les mécanismes de la précipitation, afin de déterminer les technologies de mélangeurs les plus adaptées à notre cas.

#### I.1 Les supports catalytiques poreux

#### I.1.1 Les alumines

Le terme « alumine » fait référence à quatre classes de composés <sup>[1]</sup> :

- Les trihydroxydes d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub> : bayerite et gibbsite
- Les (oxyhydr)oxydes d'aluminium AlOOH.xH<sub>2</sub>O : boehmite et diaspore
- Les alumines de transition issus de Al(OH)<sub>3</sub> et AlOOH : les alumines de formule Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (γ, δ, θ...) apparaissant avant l'alumine α
- L'alumine  $\alpha$  (ou corindon) : la phase la plus stable thermodynamiquement

Chacune de ces phases est stable sur une plage de température bien précise (Figure I.1).



Figure I.1 – Relation et plage de stabilité des alumines en fonction de la température

Les supports de catalyseurs utilisés dans le raffinage sont majoritairement constitués d'alumine  $\gamma$ . Nous nous concentrerons donc par la suite sur l'alumine  $\gamma$ , ainsi que son précurseur habituel, la boehmite.

#### I.1.1.1 Structure cristallographique

La boehmite est un oxy-hydroxyde d'aluminium, dont la structure est constituée d'atomes d'aluminium en coordination octaédrique <sup>[1]</sup>. Les coordinants formant les sommets de l'octaèdre sont soit des groupements hydroxyles (ions OH<sup>-</sup>), soit des atomes d'oxygène communs à deux atomes d'aluminium (ions O<sup>2-</sup>). Cette différence de polarité provoque une déformation de l'octaèdre.

Les octaèdres sont disposés en double chaînes droites et bidimensionnelles, appelées feuillets. Les feuillets sont reliés entre eux par des ponts hydrogène (Figure I.2a). L'empilement de ces feuillets, suivant l'axe b <sup>[2]</sup>, constitue la maille de la boehmite. Cette maille est orthorhombique <sup>[3],[4]</sup> et ses paramètres sont : a = 2,87 Å, b = 12,23 Å, et c = 3,69 Å <sup>[1]</sup>.

En chauffant la boehmite dans une gamme de température appropriée, on obtient l'alumine  $\gamma$ , qui est une alumine de transition de basse température <sup>[5]</sup>. L'alumine  $\gamma$  présente une structure assimilable à une spinelle avec des défauts pouvant présenter une certaine déformation tétragonale <sup>[6]</sup> (Figure I.2b). Les cations Al<sup>3+</sup> sont répartis entre les sites octaédriques et tétraédriques <sup>[5]</sup>. Les paramètres de maille sont a = b = 7,94 Å et c = 7,86 Å <sup>[7]</sup>.



Figure I.2 – Structures cristallographiques (a) de la boehmite (Euzen et al.,2002)<sup>[1]</sup> et (b) de l'alumine γ (Trueba & Trasatti, 2005)<sup>[6]</sup>

#### I.1.1.2 Synthèse de boehmite

Il existe plusieurs voies de synthèse de la boehmite. Les méthodes les plus couramment utilisées pour produire de la boehmite sont les synthèses par voies sol-gel et par précipitation.<sup>[6],[8]</sup>

La synthèse par voie sol-gel <sup>[9]</sup> consiste en l'hydrolyse puis la condensation d'un alcoxyde d'aluminium Al(OR)<sub>3</sub> avec un groupement alkyl (isopropoxyde d'aluminium, aluminium-secbutoxyde...):

$$Al(OR)_3 + 2 H_2 O \rightarrow AlOOH \downarrow + 3 ROH$$
(I.1)

Ce procédé, connu sous le nom de procédé Ziegler, est utilisé pour la production d'alcools gras linéaires ROH. La boehmite est en fait un sous-produit de la réaction. L'avantage de cette méthode de synthèse est que la boehmite produite contient très peu d'impuretés (Na<sub>2</sub>O < 40 ppm).<sup>[1]</sup>

Cependant, la voie de synthèse qui nous intéresse ici est la précipitation de la boehmite à partir de sels d'aluminium par une base ou un acide :

$$6 \operatorname{NaAl}(OH)_4 + \operatorname{Al}_2(SO_4)_3 \rightarrow 8 \operatorname{AlOOH} \downarrow + 3 \operatorname{Na}_2SO_4 + 8 \operatorname{H}_2O$$
(I.2)

Bien que facile à mettre en œuvre, cette méthode de synthèse engendre la production de boehmite contenant des impuretés issus des précurseurs (ions sodium, sulfates...). Un lavage du gâteau obtenu est donc nécessaire, ce qui alourdit le procédé de préparation (temps, coût...). Malgré tout, le produit lavé peut présenter des taux d'impuretés plus important qu'en voie sol-gel (Na<sub>2</sub>O = 200-3000 ppm). <sup>[1]</sup>

De nombreux paramètres interviennent au cours de la synthèse ou des étapes de post-traitement (nature des contre-ions des sels d'aluminium, pH, température, mûrissement, traitement hydrothermal...). Ils influent directement sur le facies <sup>[10]</sup> (fibre, plaquette, cube...), la taille de cristallites <sup>[11]</sup> (généralement entre 2 et 10 nm) et la texture du produit <sup>[12]</sup> (surface spécifique, volume poreux, diamètres poreux).

#### I.1.1.3 Calcination en alumine

La transformation de la boehmite en alumine  $\gamma$  se fait par un traitement thermique entre 450 et 600 °C sous air.

$$2 \operatorname{AlOOH} \to \operatorname{Al}_2 \operatorname{O}_3 + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \tag{I.3}$$

La déshydratation de deux hydroxyles voisins dans l'espace inter-feuillets provoque la formation d'un pont oxygène irréversible entre deux atomes d'aluminium et l'élimination d'une molécule d'eau.

$$Al - OH + Al - OH \rightarrow Al - 0 - Al + H_2O$$
(I.4)

Les analyses thermodifférentielles montrent deux départs d'eau : le premier à environ 100 °C, correspondant à l'élimination de l'eau adsorbée, et l'autre à 400-500°C, dû à l'élimination des groupements hydroxyles <sup>[13]</sup>. La perte de masse théorique est de l'ordre de 15 % si l'on considère uniquement la déshydratation des groupements hydroxyles, mais elle se situe en pratique entre 20 et 30 %.

Cette transformation est topotactique, c'est-à-dire que les caractéristiques morphologiques des particules sont globalement conservées lors du changement de phase <sup>[14],[15]</sup> (Figure I.3). L'évolution la plus notable des paramètres de maille est selon l'axe b en raison de la perte des hydrogènes inter-feuillets (Tableau I.1). Cette notion de topotacticité implique que les propriétés texturales de l'alumine sont étroitement liées à celles de la boehmite, et donc fixées dès la synthèse.



Figure I.3 – Transformation d'un cristallite de boehmite en alumine  $\gamma$  (Digne et al., 2004) <sup>[15]</sup>

Direction		Contraction
Boehmite	Alumine	Contraction
(010)	(110)	-31 %
(100)	(110)	-1,2 %
(001)	(100)	+6,0 %
(101)	(111)	+1,6 %

Tableau I.1 – Evolution des paramètres de maille lors de la transformation de la boehmite en  $\gamma$ -alumine (Digne et al., 2004) [15]

#### I.1.1.4 Propriétés texturales

La porosité d'un matériau peut avoir diverses origines. On distingue trois échelles de porosité <sup>[1]</sup> :

- Les micropores (de diamètre inférieur à 2 nm), formés temporairement pendant la transition de la boehmite en alumine γ par élimination de l'eau.
- Les mésopores (de diamètre compris entre 2 et 50 nm), résultant des espaces inter-cristallites.
- Les macropores (de diamètre supérieur à 50 nm), résultant des espaces entre agglomérats ; ils peuvent être formés à l'aide d'agents porogènes ou par peptisation minutieusement contrôlée de la poudre de boehmite.

Il est à noter que dans le domaine des nanomatériaux, on appelle :

- Agrégat : un assemblage de particules élémentaires, de 100 à 500 nm, liés par interactions fortes
- Agglomérat : un assemblage d'agrégats, de l'ordre du micron, lié par des interactions faibles de type hydrogène ou Van der Walls

Ces définitions diffèrent d'avec celles des phénomènes d'agrégation et d'agglomération telles qu'utilisées dans le domaine de la précipitation (définies dans le paragraphe *I.2.4*).

Le contrôle de la porosité passe donc par le contrôle de la taille des cristallites, de leur morphologie, de leur agrégation, de leur arrangement et de leur empilement. La modification d'un de ces paramètres aura un impact non négligeable sur les propriétés texturales <sup>[16]</sup>. Johnson et Mooi <sup>[17]</sup> ont montré qu'il existe une corrélation entre la taille des cristallites et les propriétés texturales de la boehmite. Ainsi, des cristallites de grandes dimensions permettent d'atteindre des diamètres poreux plus importants, mais la surface spécifique diminue en conséquence.

La taille et la morphologie des cristallites sont essentiellement contrôlées par la synthèse. Leur arrangement (agglomération) est déterminé par les différentes étapes de préparation et va définir les propriétés texturales et mécaniques.

La nature et la concentration des contre-ions présents dans le milieu réactionnel peuvent jouer un rôle important dans le contrôle de la morphologie des particules de boehmite. Cet aspect a notamment été mis en évidence par Zhang *et al.* <sup>[18]</sup>, qui ont montré qu'en fonction de la nature de l'anion adsorbé à la surface de la boehmite (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup>), le matériau obtenu présentait une morphologie ainsi que des propriétés texturales différentes. En présence d'une forte concentration en contre-ions ou en présence d'anions possédant une forte affinité avec l'ion aluminium, on observe de plus la formation d'hydroxyde d'aluminium amorphe <sup>[19]</sup>. C'est notamment le cas avec l'ion sulfate, dont l'effet sur la texture d'une boehmite a été mis en évidence par Papée *et al.* <sup>[9]</sup> : un fort accroissement de la surface spécifique est observé lorsque la teneur en ions sulfates est diminuée, par exemple après un lavage poussé. Une tendance similaire a été mise en évidence par Hellgardt et Chadwick <sup>[20]</sup> avec l'ion nitrate.

De même, le pH et la température ont un effet direct sur la taille et la morphologie des particules primaires <sup>[11]</sup> ainsi que sur leurs charges de surface <sup>[21]</sup>. Ces paramètres ont donc une forte influence sur la texture du matériau, comme illustré par les travaux de Hochepied et Nortier <sup>[22]</sup> : une boehmite synthétisée à 60 °C et pH = 9 présente une surface spécifique cinq fois supérieure et un diamètre poreux moyen deux fois inférieur à ceux d'une boehmite synthétisée à 20 °C et pH = 5. Hellgardt et Chadwick <sup>[20]</sup> observent également une évolution de la surface spécifique et du diamètre poreux moyen, respectivement entre 180 et 410 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et entre 2 et 7 nm, en faisant varier le pH de synthèse entre 6 et 9.

Certaines propriétés texturales peuvent également être influencées par les étapes post-synthèse (lavages, séchage, mise en forme). L'agencement des particules élémentaires, donc le volume mésoporeux, peut être modifié en jouant sur leur état d'agrégation lors de ces étapes. Par exemple, une étape de peptisation permet, par l'ajout d'un dispersant, de charger la surface des particules. Les cristallites se repoussent alors et s'individualisent. Cependant, l'effet sur la texture va dépendre de la capacité du matériau à peptiser. Karouia *et al.* <sup>[23]</sup> ont en effet observé qu'une étape de peptisation permettait de diminuer la taille moyenne des pores et de resserrer la distribution de tailles de pores d'une boehmite moyennement peptisable, mais qu'elle n'avait que peu d'effet sur des boehmites non peptisables ou très peptisables.

Dans le même ordre d'idée, induire une agrégation particulière, une organisation différente des particules par l'introduction d'un co-solvant ou d'un agent structurant, peut donner lieu à une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux <sup>[24],[25]</sup>.

De nombreux travaux se sont ainsi intéressés à l'influence des paramètres physico-chimiques sur les propriétés texturales de la boehmite. En revanche, beaucoup moins se sont penchés sur l'influence des paramètres opératoires du procédé de précipitation, en particulier la qualité du mélange. Parmi ceux-ci, on peut citer les travaux de Rousseaux <sup>[26]</sup> et de Kirchner <sup>[27]</sup>, portant sur l'influence de différents types de mélangeurs (cuve agitée par un turbine de Rushton ou une hélice, réacteur vortex, réacteur à disque tournant, prémélangeur en Y, prémélangeur Hartridge-Roughton) pour la précipitation de boehmite à partir de sulfate d'aluminium et d'aluminate de sodium.

Le Tableau I.2 présente les propriétés texturales obtenues sur la boehmite ou l'alumine ex-boehmite pour différentes voies de synthèses décrites dans la littérature. De façon générale, les alumines préparées par précipitation de boehmite en solution aqueuse présentent des surfaces spécifiques et des diamètres poreux moyens inférieurs à 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 7 nm, respectivement <sup>[6],[25]</sup>.

Auteurs	<b>Réactifs</b> (A <sup>a</sup> ; B <sup>b</sup> )	Mode de synthèse	pH / T (-) / (°C)	T <sub>calci</sub> / t <sub>calci</sub> (°C) / (h) <sup>c</sup>	S <sub>BET</sub> (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)
Papée <i>et al.</i> , 1958 <sup>[9]</sup>	Al2(SO4)3 <i>(A)</i> NH4OH <i>(B)</i>	Réacteur agité	9 / -	Préc.	275	-	-
Ono <i>et al.</i> , 1983 <sup>[28]</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O <i>(A)</i> NaAl(OH) <sub>4</sub> <i>(B)</i>	Réacteur agité	8 / 100	500 / 3	318 <sup>d</sup>	0,54 <sup>d</sup>	5,9 <sup>d</sup>
Vogel <i>et al.</i> , 1984 <sup>[29]</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O <i>(A)</i> NH <sub>4</sub> OH <i>(B)</i>	Réacteur agité (A et B introduits en parallèle)	7 / - 8 / - 9 / -	500 / 10	276 302 288	0,25 0,32 0,32	2,0 2,3 2,5
Hellgardt et Chadwick, 1998 <sup>[20]</sup>	Al(NO3)3.9H2O <i>(A)</i> NH4OH <i>(B)</i>	Réacteur agité (A et B introduits en parallèle)	6 / 25 7 / 25 8 / 25 9 / 25	Préc.	180 310 340 410	- - -	2,0 3,8 7,2 7
Rousseaux <i>et</i> <i>al.</i> , 2000 <sup>[26]</sup>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <i>(A)</i> NaAl(OH) <sub>4</sub> <i>(B)</i>	Réacteur à disque tournant (A et B introduits en parallèle)	9 / 70	Préc.	320 265	0,65 0,64	4,1 4,8
		Réacteur agité (turbine Rushton) (A et B introduits en parallèle)			320 255	0,58 0,56	3,6 4,4
		Réacteur vortex (A et B introduits en parallèle)			318 248	0,63 0,49	4,0 3,9
Hochepied et Nortier, 2002 <sup>[22]</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O <i>(A)</i> NaOH <i>(B)</i>	Réacteur agité (A et B introduits en parallèle)	5 / 20	Préc.	72	0,41	14,4
			$5 \rightarrow 9 / 20 \rightarrow 60$		245	0,22	3,6
			9 / 60		352	0,80	8,1
Okada <i>et al.</i> , 2002 <sup>[30]</sup>	Al(NO3)3.9H2O <i>(A)</i> NaAl(OH) 4 <i>(B)</i>	Réacteur agité	5 / 22 5 / 60 7 / 60 7 / 80 9 / 80	Préc.	61 3 120 234 302	0,15 0,00 0,11 0,19 0,28	
Kirchner <i>et al.</i> , 2015 <sup>[27]</sup>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <i>(A)</i> NaAl(OH) 4 <i>(B)</i>	Réacteur agité (hélice) (A et B introduits en parallèle)	9 / 60	540 / 4	291	1,1	12
		Mélangeur Hartridge- Roughton (A et B introduits en parallèle)			255 228	0,3 0,3	6,1 6,7
		Mélangeur en Y (A et B introduits en parallèle)			245	0,3	6,4

<sup>a</sup> A = sel d'aluminium ou agent précipitant acide. <sup>b</sup> B = sel d'aluminium ou agent précipitant basique. <sup>c</sup> Préc. = les résultats présentés correspondent au précurseur non calciné. <sup>d</sup> Résultats sur extrudés.

#### I.1.2 La dawsonite comme précurseur alternatif de l'alumine

#### I.1.2.1 Structure cristallographique

La dawsonite est un minéral cristallin généralement présent dans la nature sous forme d'hydroxycarbonate de sodium aluminium, NaAl(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Ce minéral présente une structure bipyramidale orthorhombique centrée consistant en un assemblage d'octaèdres déformés, alternativement composés de AlO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> et NaO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, et de groupements CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Figure I.4). L'un des atomes d'oxygène de ces groupements carbonates forme des liaisons hydrogènes avec deux groupements hydroxyles, ce qui renforce la structure tridimensionnelle du cristal <sup>[31]</sup>. Les paramètres de maille de cette structure <sup>[32]</sup> sont a = 6,73 Å, b = 10,36 Å, et c = 5,58 Å, bien que ces valeurs puissent parfois varier de  $\pm$  0,10 Å dans la littérature <sup>[33]</sup>.



Figure I.4 – Structure de la dawsonite  $NaAl(OH)_2CO_3$  (webmineral.com)<sup>[32]</sup>

La dawsonite n'existe pas que sous sa forme NaAl(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Des analogues de ce minéral, présentant une structure cristalline similaire, ont pu être synthétisés en modifiant la nature des cations sodium ou aluminium. Ils peuvent être décrits par la formule générale XM(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, avec X un cation monovalent et M un métal (de transition ou non) divalent ou trivalent.

Parmi ces analogues, on peut notamment citer la NH<sub>4</sub>-dawsonite (NH<sub>4</sub>Al(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), particulièrement étudiée depuis une vingtaine d'années, comme nous le verrons par la suite. Sa composition en fait en effet un précurseur particulièrement intéressant pour la préparation d'alumine à forte pureté et présentant des propriétés améliorées par rapport à des alumines plus conventionnelles <sup>[34]</sup>. D'un point de vue cristallographique, elle présente comme prévue une structure similaire à la Na-

dawsonite (orthorhombique), mais avec une symétrie différente. Ses paramètres de maille sont donc différents <sup>[35]</sup> (a = 6,62 Å, b = 11,94 Å, et c = 5,72 Å).

Par la suite, le terme "dawsonite" sans autre précision fera référence à la forme  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  de ce minéral, qui constitue l'un des principaux axes de l'étude présentée dans ce document.

#### I.1.2.2 Synthèse et propriétés de la dawsonite

Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à la dawsonite comme précurseur de l'alumine, avec un intérêt croissant au cours de ces cinq dernières années. De ce fait, plusieurs voies de synthèse de ce matériau ont été développées, que ce soit en termes de réactifs, de solvant, de paramètres physicochimiques ou encore d'hydrodynamique.

Les réactifs les plus couramment employés sont le nitrate d'aluminium <sup>[36]–[38]</sup>, en tant que sel d'aluminium, ainsi que le bicarbonate d'ammonium <sup>[29],[39]</sup> ou le carbonate d'ammonium <sup>[37],[40]</sup> en tant qu'agents précipitants. Les équations bilans des réactions mises en jeu sont, respectivement pour le bicarbonate d'ammonium <sup>[41]</sup> et le carbonate d'ammonium <sup>[42]</sup> :

$$AI(NO_3)_3 + 4 NH_4HCO_3 \rightarrow NH_4AI(OH)_2CO_3 \downarrow + 3 CO_2 + H_2O + 3 NH_4NO_3$$
(I.5)

$$Al(NO_3)_3 + 2 (NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow NH_4Al(OH)_2CO_3\downarrow + CO_2 + 3 NH_4NO_3$$
(I.6)

D'autres réactifs, moins courants dans la littérature, sont parfois employés : le sulfate d'aluminiumammonium <sup>[43]</sup> (I.7), comme sel d'aluminium, ou bien l'urée <sup>[44]</sup>, comme agent précipitant.

$$NH_4Al(SO_4)_2 + 4 NH_4HCO_3 \rightarrow NH_4Al(OH)_2CO_3 \downarrow + 3 CO_2 + H_2O + 2 (NH_4)_2SO_4$$
(I.7)

On note que, de par les réactifs employés, la formation de nitrate d'ammonium peut être observée lors de la synthèse de la dawsonite <sup>[37]</sup>.

Si des doutes subsistent quant au mécanisme réel menant à la dawsonite, et un éventuel passage par la boehmite, la majorité des auteurs s'accordent sur l'importance du ratio molaire de l'agent précipitant par rapport au sel d'aluminium ( $R_{b/a}$ ). En effet, la formation de la dawsonite aux dépens de la boehmite résulterait d'une compétition entre les ions OH<sup>-</sup>, dont la quantité est fixée par le pH, et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, dont la quantité est fixée par la concentration de l'agent précipitant <sup>[45]</sup>. Une forte concentration en agent précipitant favoriserait donc la formation de la dawsonite. Dans le cas contraire, la réaction (I.5) donnerait <sup>[45]</sup> :

$$Al(NO_3)_3 + 3 NH_4HCO_3 \rightarrow AlOOH \downarrow + 3 CO_2 + H_2O + 3 NH_4NO_3$$
(I.8)

Liu *et al.* <sup>[40]</sup> proposent un mécanisme similaire menant à la formation de boehmite (I.9), mais considèrent qu'un ajout ultérieur de carbonate d'ammonium en excès peut permettre de transformer cette boehmite en dawsonite selon les réactions (I.10) et (I.11) :

$$2 \operatorname{Al}(\operatorname{NO}_3)_3 + 3 (\operatorname{NH}_4)_2 \operatorname{CO}_3 + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \rightarrow 2 \operatorname{AlOOH} \downarrow + 3 \operatorname{CO}_2 + 6 \operatorname{NH}_4 \operatorname{NO}_3$$
(I.9)

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2 NH_4^+ + HCO_3^- + OH^-$$
 (I.10)

$$AlOOH + HCO_3^- + NH_4^+ \rightarrow NH_4Al(OH)_2CO_3\downarrow$$
(I.11)

L'ammoniaque NH<sub>4</sub>OH est parfois employé pour ajuster le pH d'une synthèse. Il doit cependant être utilisé avec précaution car, comme nous venons de le voir, il peut modifier le rapport entre les hydroxydes et les carbonate et favoriser la boehmite aux dépends de la dawsonite <sup>[29]</sup>.

Récemment, Shin *et al.* <sup>[36]</sup> ont comparé différents agents précipitants, dont le carbonate d'ammonium et le bicarbonate d'ammonium. Ils ont démontré que, dans des conditions d'ajout relativement lent de l'agent précipitant dans une solution de nitrate d'aluminium, le carbonate d'ammonium est beaucoup plus efficace pour former de la dawsonite.

La dawsonite est généralement précipitée en milieu aqueux, dans un réacteur agité, à des températures entre 25 et 80 °C et des pH entre 7 et 11. L'introduction des réactifs peut se faire en parallèle, de façon à maintenir le pH dans une certaine gamme <sup>[29],[46]</sup>, ou bien par ajout plus ou moins rapide de l'un dans l'autre, jusqu'à atteindre une certaine valeur de pH <sup>[47]</sup>. Les suspensions obtenues peuvent ensuite faire l'objet d'un mûrissement ou d'un traitement hydrothermal (autoclavage), sur des plages de température et de pH plus larges que lors de l'étape de précipitation <sup>[39],[48],[49]</sup>.

Certaines études proposent des modes de synthèses parfois plus originales. Liu *et al.* <sup>[40]</sup> et Duan *et al.* <sup>[50]</sup> étudient la précipitation de la dawsonite en solvant éthanol et liquides ioniques, respectivement. Stoica *et al.* <sup>[35]</sup> travaillent dans des conditions de mélange intenses avec un disperseur de type rotor-stator afin d'éviter les gradients de concentration inévitables en réacteurs agités classiques. Hu *et al.* <sup>[41]</sup> proposent une synthèse solide-solide par broyage des deux réactifs sous forme de poudres, qui sont ensuite autoclavées sans ajout de solvant. Ces différentes voies de synthèse sont résumées dans le Tableau I.3.

La dawsonite peut présenter différents faciès selon les conditions de synthèse <sup>[51]</sup>. Elle apparaît le plus souvent sous forme de nano aiguilles <sup>[51],[52]</sup>. L'ajout de AlF<sub>3</sub> pendant la synthèse permet au contraire d'obtenir des plaquettes hexagonales très uniformes <sup>[43]</sup>. Les propriétés texturales peuvent aussi varier fortement en fonction de ces conditions : Ali *et al.* <sup>[39]</sup> présentent un matériau constitué de cristallites plutôt larges (48 nm) et possédant une faible surface BET (38 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) ; Hu *et al.* <sup>[41]</sup> présentent un matériau dont les cristallites sont plus petits (de 5 à 15 nm) et possédant une surface BET pouvant aller de 240 à 330 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> selon les conditions de synthèses ; enfin, Stoica *et al.* <sup>[35]</sup> présentent un matériau formé de cristallites de petite taille (6 nm) et possédant une très grande surface BET (773 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

Stoica *et al.* <sup>[49]</sup> ont aussi étudié le comportement de la dawsonite dans différentes solutions aqueuses. En présence d'acides forts (pH < 2) ou de bases fortes (pH > 13), on observe une dissolution complète de la dawsonite. Elle n'est pas non plus stable dans l'eau déionisée (pH = 7), où l'on peut observer une transformation en boehmite selon un mécanisme de dissolution-précipitation <sup>[53]</sup>.

#### I.1.2.3 Calcination en alumine

La transformation de la dawsonite en alumine induit une libération de  $H_2O$ ,  $NH_3$  et  $CO_2$  gazeux, ce qui conduit à une perte de masse théorique de 63 %.

$$2 \text{ NH}_4 \text{Al}(\text{OH})_2 \text{CO}_3 \rightarrow \text{Al}_2 \text{O}_3 + 2 \text{ NH}_3 + 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2 \text{O}$$
 (I.12)

Selon Yalfani *et al.* <sup>[54]</sup> cette décomposition thermique a lieu entre 150 et 250 °C et les trois composés gazeux se dégagent simultanément. Une transition par la boehmite, qui serait la seule phase stable aux alentours de 300 °C, est suspectée. Ali et al. <sup>[39]</sup> proposent au contraire un mécanisme en deux étapes : une première entre 190 et 250 °C (réaction (I.13)), très rapide, menant à la formation d'un oxycarbonate (avec une première perte de masse d'environ 54 %), suivi d'une seconde entre 250 et 1000 °C (réaction (I.14)), beaucoup plus lente, menant à la formation d'alumine  $\gamma$  (avec une prete de masse totale d'environ 63 %).

$$6 \text{ NH}_4 \text{Al}(\text{OH})_2 \text{CO}_3 \rightarrow \text{Al}_6 \text{O}_7(\text{CO}_3)_2 + 6 \text{ NH}_3 + 4 \text{ CO}_2 + 9 \text{ H}_2 \text{O}$$
(I.13)

$$Al_6O_7(CO_3)_2 \rightarrow 3 Al_2O_3 + 2 CO_2 \tag{I.14}$$

Une perte de masse inférieure à 63 % (en général autour de 50 %) est parfois observée, notamment dans le cas de dawsonites précipitée à des pH compris entre 7 et 9. Elle est interprétée comme étant due à la présence d'une phase amorphe d'hydroxycarbonate d'aluminium <sup>[35]</sup>. Vogel *et al.* <sup>[29]</sup> interprètent au contraire cet écart de perte de masse par une composition chimique de la dawsonite différente de la stœchiométrie attendue. En se basant sur des analyses élémentaires de leur matériau, ils proposent la formule (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>(OH)<sub>14</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. La décomposition thermique de ce composé en alumine correspond effectivement à une perte de masse de 50 %. Aucune structure n'est cependant proposée.

La calcination de la dawsonite mène généralement à la formation d'un matériau très peu cristallin, voire totalement amorphe. D'après Yalfani *et al.* <sup>[54]</sup>, l'obtention d'une alumine cristalline nécessite de réaliser la calcination à des températures supérieures à 1000 °C <sup>[54]</sup> (identification d'une alumine  $\theta$  à partir de 1100 °C) (Figure I.5a). Ce comportement diffère de celui de la boehmite, qui permet d'obtenir une alumine cristalline beaucoup plus rapidement <sup>[7]</sup> (on peut observer la transition de phases  $\gamma$ - $\delta$ - $\theta$  entre 600 et 900 °C) (Figure I.5b). Cela met en valeur une résistance particulière de l'alumine issue de la dawsonite aux phénomènes de cristallisation et de frittage. Certaines études <sup>[40],[41]</sup> discernent cependant la formation d'une phase d'alumine  $\gamma$  à des températures inférieures à 900 °C, même si celle-ci présente une faible cristallinité (raies caractéristiques larges et de faible intensité).



Figure I.5 – (a) Spectres DRX réalisés in-situ au cours de la décomposition thermique de la dawsonite. Phases cristallines : ( $\blacksquare$ ) dawsonite ; ( $\diamondsuit$ ) alumine  $\theta$  ;( $\blacktriangledown$ ) alumine  $\alpha$  ; (|) Support Pt (Yalfani et al., 2007) <sup>[54]</sup> ; (b) Spectres DRX réalisés pour plusieurs températures au cours de la transformation de la boehmite en alumine (Krokidis et al., 2001) <sup>[7]</sup>

La libération de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub> lors de la décomposition de la dawsonite entraîne une déformation de la structure cristalline du matériau et la formation d'une porosité intra-cristalline <sup>[41]</sup>, à l'origine de la forte surface et de la faible cristallinité observées après la calcination. Selon Ma *et al.* <sup>[51]</sup>, les chaînes de Al-O organisées en octaèdres liés par des liaisons covalentes ne sont pas impactées lors de la décomposition de la dawsonite. La porosité est formée par le départ des groupements carbonate et ammonium, localisés entre ces chaînes et liés par des liaisons faibles de type hydrogènes. Zhang *et al.* <sup>[55]</sup> ainsi que Liu *et al.* <sup>[40]</sup> observent une distribution de pores bimodale sur leurs alumines ex-dawsonite. Cette distribution de tailles de pores est attribuée à un historique de formation différent entre les deux populations de pores : l'une est propre au matériau et a été formée lors de sa synthèse (inter-particules de dawsonite, d<sub>p</sub> = 10 – 60 nm), l'autre apparait lors de la calcination sous l'effet de la libération de NH<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub> (intra-particules de dawsonite, d<sub>p</sub> = 2 – 8 nm). Cependant, il n'est fait aucune mention dans ces travaux d'une éventuelle observation de microporosité, malgré la forte proximité avec ce domaine de la population de pores intra-particules. Certaines études cependant revendiquent clairement l'absence de microporosité sur le matériau après calcination [<sup>35],[56]</sup>.

Un des intérêts de la dawsonite réside donc dans sa capacité à former une alumine présentant une grande porosité, souvent inaccessible par la voie classique de précipitation de la boehmite. De nombreuses valeurs de surface BET, de volume poreux et de diamètres moyens de pores sont présentés dans la littérature. Des valeurs de surface BET et de volume poreux dépassant respectivement 750 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 1,5 mL.g<sup>-1</sup> sont notamment revendiquées par Santiago *et al.* <sup>[38]</sup>. Un résumé des différentes textures que l'on peut trouver dans la littérature en fonction des conditions de synthèse et de calcination est présenté dans le Tableau I.3.

Malgré une bonne résistance thermique, l'alumine ex-dawsonite semble aussi montrer une certaine tendance au frittage. Ainsi, Ma *et al.* <sup>[51]</sup> observent une diminution de la surface spécifique non seulement lorsque l'on augmente la température de calcination, mais aussi lorsque l'on augmente le temps de calcination à une température donnée (Figure I.6). L'interprétation avancée pour expliquer ces observations est que, lors de la calcination, les chaînes Al-O se rapprochent les unes des autres sans se rompre à mesure que les composés H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub> sont évacués. Elles finissent par combler l'espace laissé vacant entre elles, pour former de plus en plus de cristaux parfaits de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à mesure que le temps passe. Toutefois, selon Hu *et al.* <sup>[41]</sup> la stabilité thermique d'une alumine ex-dawsonite dépendrait aussi de sa morphologie et de sa cristallinité. Ils observent en effet qu'une morphologie de type « rods », dont la surface de contact entre les particules empilées de façon aléatoire est minimisée, permet de réduire dans une certaine mesure l'impact du frittage, comparé à un produit plus amorphe et présentant un agencement des cristallites plus compact. Cela se traduit par une diminution moindre des propriétés texturales avec l'augmentation de la température de calcination.



Figure I.6 – Influence sur la surface BET d'une alumine ex-dawsonite (a) du temps de calcination (T = 700 °C); (b) de la température de calcination (t = 2 h) (Ma et al., 2001)<sup>[51]</sup>
Auteurs	<b>Réactifs</b> (Al <sup>a</sup> ; B <sup>b</sup> )	Mode de synthèse	pH / T (-) / (°C)	T <sub>calci</sub> / t <sub>calci</sub> (°C) / (h) <sup>c</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (mL.g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)
Vogel <i>et al.</i> , 1984	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O (A)	Réacteur agité (A et B introduits	8/- 9/-	500 / 10	336 470	0,95 0,85	13,5 5,1
[29]	$NH_4HCO_3$ , $NH_4OH$ (B)	en parallèle)	9 / -		517	0,72	3,3
Giannos <i>et al.</i> , 1998 <sup>[57]</sup>	-	-	-	700 / - 1000 / 2	450 145	-	-
1770				Préc.	94	-	-
				500 / 2	350	-	-
Ma at al 2001	(NH4)Al(SO4)2.12H2O	Réacteur agité		600 / 5-6	190	-	-
[51]	(A)	(A versé dans B)	9/37	700 / 1	285	-	-
	$NH_4HCO_3$ (B)	+ Autoclavage		700 / 2	270	-	-
				1100/2	195	-	-
	$(NH_4) \wedge I(SO_4)_2 + 12H_2O_1$			600/4	23	-	- 2.7
Pitsch et al., 2001	(NH4)AI(304)2.12H20 (A)	Réacteur agité	- / 60	800 / 4	147	-	5,7
[58]	$NH_4HCO_3$ (B)	(A versé dans B)	/ 00	900 / 4	106	-	-
	$\Delta 1(NO_2)_2  9H_2O_2(4)$	Réacteur agité		Préc	38	_	_
Ali et al., 2005 [39]	$NH_4HCO_2(B)$	(A versé dans B)	11 / 175	900 / 5	146	-	_
	111411003 (D)	+ Autoclavage		20073	110		
Santiago <i>et al.</i> ,		Determination		Préc.	773	1,6	11
2006 [50]	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O (A)	Kolor-slator (A at B introduits	8 / 60	250 / 2	586	1,7	11
Stoica et Pérez-	(NH4)2CO3 (B)	en narallèle)	8700	450 / 2	500	1,5	11
Ramírez, 2007 <sup>[35]</sup>		en paramete)		800 / 2	210	0,8	16
		Microréacteur sous					
Dubert et al.,	Al(NO3)3.9H2O (A)	pression	7_9 / 60	Préc	516	_	12
2011 [37]	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (B)	(A et B introduits	7-97 00	Tiee.	510	-	12
		en parallèle)	0.5/00	(00/5	077	2 00	7 10
Lin C at al	$\Lambda^{1}(NO_{2})_{2}$ $\Theta H_{2}O_{2}(A)$	Reacteur agite	8,5/80	600/5	2//	2,08	/ - 40
2012 [40]	$AI(INO3)3.9\Pi 2O(A)$ $(NH_4)_2C\Omega_2(B)$	(D verse aans mélange 1 /	8,3 / 80 9 5 / 80	600 / 5	200	2 41	59 7 50
2012	(1114)2003 (D)	éthanol)	9.5 / 80	1000/2	139	1.76	14 - 64
		Réacteur agité	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,			-,, -	
Lin H at al	$\Lambda^{1}(NO_{2})$ , $\Theta H_{2}O_{2}(A)$	(B versé dans	25/140		176		3.5
2012 [47]	$CO(NH_2)_2(R)$	mélange A / eau /	2,37140 5 0 / 140	900 / 2	230	-	2.6
2012	CO(1012)2(D)	PEG)	5,07 140		250	_	2,0
		+ Autoclavage		Drác	068	0.20 e	11 Q e
				350/2	90° 441°	0,50° 0,67°	6.8°
		Réacteur agité		500/2	246 °	0,07 0,70°	10.7 °
Li et al., 2012 <sup>[56]</sup>	$AHx^{a}(Al)$	(A versé dans B)	10,5 / 105	600 / 2	262 °	0,85 °	12,5 °
,	$NH_4HCO_3$ (B)	+ Autoclavage		700 / 2	265 <sup>e</sup>	0,70 e	10,5 °
				800 / 2	263 <sup>e</sup>	0,64 <sup>e</sup>	9,5 °
				900 / 2	193 e	0,62 °	10,4 °
		Mélange à sec dans		Préc.	331	1,04	11,9
Hu et al., 2012 [41]	$\Lambda_1(NO_2)$ , $\Omega_{11}O_2(41)$	mortier		300/4	511	1,39	13,2
	$AI(NO3)3.9\Pi 2O(Al)$ $NH_4HCO_2(B)$	(en présence de	- / 80	300 / 4 700 / 4	218	1,40	9,2 13.0
		PEG)		900/4	170	0.75	13.4
		+ Autoclavage		1100 / 4	15	0,04	10,6
		Réacteur agité					
Duan et al 2013	$A C _3 6H_2O(4)$	(B versé dans	- / 75		222		30
[50]	$(NH_4)_2CO_3(B)$	mélange A /	- / 120	600 / 2	230	-	20 - 40
		[Bdmim]Cl / eau)	- / 150		216		32
		+ Autoclavage					
		mortier					
Zhang <i>et al.</i> , 2013	$Al(NO_3)_3.9H_2O(Al)$	(en présence de	- / 100	500/4	335	1.3	12.6
[22]	NH4HCO3 <i>(B)</i>	PEG)				<u>,-</u>	-,~
		+ Autoclavage					

Tableau I.3 – Exemp	oles de voie	s de svnthèse ei	<i>propriétés</i>	texturales de	e la a	lawsonite d	lans la	littérature
			r rr rr					

<sup>a</sup> A = sel d'aluminium ou agent précipitant acide. <sup>b</sup> B = sel d'aluminium ou agent précipitant basique. <sup>c</sup> Préc. = les résultats présentés correspondent au précurseur non calciné. <sup>d</sup> AHx : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 70 % m/m. <sup>e</sup> Résultats sur extrudés.

# I.2 Le phénomène de précipitation

### I.2.1 Notions générales

La cristallisation est un processus au cours duquel un solide est généré à partir d'une ou de plusieurs phases liquides ou gazeuses. Elle intervient uniquement dans des phases sursaturées, c'est-à-dire hors équilibre. Cette sursaturation peut être obtenue de différentes façons : évaporation du solvant, refroidissement, relargage... Dans le cas de la précipitation, c'est une réaction chimique, en général très rapide, qui est à l'origine de l'établissement de cette sursaturation, d'où le nom parfois donné de « cristallisation réactive ».

### I.2.1.1 Solubilité

La solubilité C<sup>\*</sup> est la quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans une quantité donnée de solvant à une température et une pression données <sup>[59]</sup>. La courbe de solubilité et la limite de métastabilité divisent le diagramme de solubilité en trois zones (Figure I.7) :

- La zone en-dessous de la courbe de solubilité (zone de stabilité) : la solution est sous-saturée.
- La zone entre la limite de métastabilité et la courbe de solubilité (zone de métastabilité) : la solution est sursaturée mais la germination primaire est empêchée par une barrière énergétique assez élevée. La probabilité d'apparition de la phase solide est donc négligeable.
- La zone au-dessus de la limite de métastabilité (zone d'instabilité) : une fois la limite de métastabilité atteinte ou dépassée, la germination a lieu, produisant des noyaux solides en importante quantité. La position de la limite de métastabilité dépend de plusieurs paramètres (intensité de l'agitation, ajout de germes cristallins, vitesse de refroidissement...).



Figure I.7 – Domaine de précipitation

Considérons le cas d'un électrolyte  $A_mB_n$  fort, c'est-à-dire dont la fraction dissoute dans la solution est totalement dissociée sous forme d'ions solvatés. On définit le nombre de dissociation  $v_d = m + n$ , qui représente le nombre total de moles d'ions obtenus lors de la dissociation d'une mole de soluté. La réaction de dissolution du sel  $A_mB_n$  dans une solution dans laquelle il est très peu soluble est caractérisée par son produit de solubilité  $K_s$ :

$$A_m B_n \to m A^{n+} + n B^{m-} \tag{I.15}$$

$$K_{s} = \frac{a_{A^{n+}}^{*^{m}} \cdot a_{B^{m-}}^{*^{n}}}{a_{A_{m}B_{n}}^{*}} = a_{A^{n+}}^{*^{m}} \cdot a_{B^{m-}}^{*^{n}}$$
(I.16)

avec  $a_j^*$  l'activité chimique de l'espèce j dans la solution saturée.

On peut exprimer la solubilité C\* du sel AmBn de la façon suivante :

$$C^* = \frac{C_A^{*n+}}{m} = \frac{C_B^{*m-}}{n} = \left(\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}\right)^{1/(m+n)}$$
(I.17)

La solubilité d'un corps dépend de nombreux paramètres physico-chimiques. Par exemple, la présence d'impuretés ou l'augmentation de la température de la solution peuvent modifier considérablement la solubilité du soluté. Cependant, certains de ces paramètres sont intrinsèques au corps considéré, comme le montre la loi de Gibbs-Thomson dans le cas d'une particule sphérique de rayon r :

$$\ln \frac{C^*(r)}{C^*(\infty)} = \frac{2\gamma_{s,l}M_s}{\nu_d \rho_s RT} \cdot \frac{1}{r}$$
(I.18)

avec  $C^*(r)$  la solubilité d'une particule de rayon r,  $C^*(\infty)$  la solubilité d'une particule de taille infinie (aussi appelée solubilité apparente, donc  $C^*(\infty)$  équivaut à la solubilité mesurable d'un sel A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>, que l'on note  $C^*$ ),  $\gamma_{s,l}$  l'énergie interfaciale entre la particule et le liquide, M<sub>s</sub> la masse molaire du sel et  $\rho_s$  la masse volumique de la particule.

La loi de Gibbs-Thomson montre donc que la solubilité d'une particule dépend principalement de deux paramètres : sa taille et son énergie interfaciale. En effet, la solubilité d'une particule sera d'autant plus élevée que :

- la particule est de petite taille. Les conséquences de ce phénomène, connu sous le nom de mûrissement d'Ostwald, sont présentées dans le paragraphe *I.2.5*.
- l'énergie interfaciale de la particule est faible. Celle-ci dépend de l'affinité du cristal avec la solution. D'une façon rigoureuse, un cristal est limité par un ensemble de faces, qui présentent chacune une tension interfaciale qui lui est propre avec la solution environnante. Cela s'explique par une orientation différente des molécules présentes sur chaque face du cristal. Néanmoins, on considère d'un point de vue macroscopique une valeur moyenne de cette énergie de surface. La relation (I.19) établie par Mersmann <sup>[60]</sup> à partir de 58 systèmes de solides anhydres dans leur

solution aqueuse permet d'estimer la valeur de cette énergie interfaciale. La valeur réelle peut néanmoins dévier quelque peu de la valeur donnée par l'équation. Cela peut être dû à des effets stériques ou à des forces d'interactions différents entre le soluté et le solvant. La solvatation du soluté par des molécules d'eau ou la dissociation des molécules de soluté peuvent également jouer un rôle.

$$\gamma_{s,l} = K' \frac{RT}{N_A} (C_c N_A)^{2/3} \ln\left(\frac{C_c}{C^*}\right) \tag{I.19}$$

avec  $C_c = \rho_s/M_s$  la concentration molaire cristalline et K' un facteur géométrique. La valeur de K' n'est pas établie clairement, plusieurs approches, théoriques ou expérimentales, étant possibles. En l'absence de données expérimentales, il est conseillé d'utiliser la valeur K' = 0,414, qui permet d'estimer une énergie interfaciale de façon relativement indépendante du solide considéré et de sa gamme de solubilité <sup>[61]</sup>.

De façon plus générale, la solubilité d'un corps peut aussi être modifiée par la présence d'impuretés en solution, comme cela est souvent le cas en milieu industriel. L'effet de la température peut s'avérer plus complexe. Dans la majorité des cas, la solubilité d'un corps augmente avec la température. Il existe cependant des espèces chimiques présentant une courbe de solubilité non monotone, qui croît dans un premier temps avec la température, avant d'atteindre un maximum et décroître ensuite <sup>[61]</sup>.

#### I.2.1.2 Activités chimiques et coefficients d'activité

L'activité chimique a<sub>j</sub> d'une espèce j correspond à sa concentration active, c'est-à-dire à la quantité de molécules par unité de volume disponible, par exemple pour une réaction chimique. Elle tient compte des interactions d'ordre électrostatique entre les molécules.

$$a_j = \gamma_j \frac{C_j}{C^\circ} \tag{I.20}$$

avec C<sub>j</sub> la concentration de l'espèce j, C° la concentration de référence (C° = 1 mol.L<sup>-1</sup>) et  $\gamma_j$  le coefficient d'activité de l'espèce j.

Lorsque le milieu est suffisamment dilué, il est possible d'assimiler l'activité chimique d'une espèce à sa concentration. Ce n'est plus le cas lorsque la force ionique I, définie à partir de la concentration et de la charge  $z_j$  de chaque ion j présent en solution, devient supérieure à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>.

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{j} z_j^2 \cdot C_j \tag{I.21}$$

Les coefficients d'activité des ions individuels ne pouvant être calculés simplement de façon indépendante, il est alors nécessaire d'introduire le coefficient d'activité moyen  $\gamma_+$ :

$$a_j = \gamma_{\pm} \frac{C_j}{C^\circ} \tag{I.22}$$

On suppose que  $\gamma_{\pm} = 1$  pour des espèces non ionisées. Plusieurs corrélations ont été développées pour calculer ce coefficient, pour différentes gammes de force ionique <sup>[62]–[66]</sup>.

#### \* Modèle de Debye-Hückel

Dans le cas d'un mélange binaire, comme un sel  $A_m B_n$  entièrement dissocié (tel que  $\gamma_{\pm A_m B_n}^{(m+n)} = \gamma_A^m \gamma_B^n$ ), et pour I < 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, on peut appliquer le modèle de Debye-Hückel <sup>[66]</sup>:

$$log(\gamma_{\pm}) = -A_{\gamma} |z_{+}z_{-}| \frac{\sqrt{I}}{(1 + a_{0}B_{\gamma}\sqrt{I})}$$
(I.23)

avec  $|z_{+}z_{-}| = \sum v_{j} \cdot z_{j}^{2} / \sum v_{j}$ ,  $a_{0}$  le rayon ionique effectif, et  $A_{\gamma}$  et  $B_{\gamma}$  des constantes fonction de la température, telles que  $A_{\gamma} = 0,4884 + 1,118 \cdot 10^{-3} \cdot T$  <sup>[62]</sup> (avec T en °C) et le produit  $a_{0}B_{\gamma} \approx 1$  dans l'eau <sup>[67]</sup> à 25 °C.

#### Modèle de Davies

Dans le cas d'un mélange binaire, et pour I  $\leq$  0,5 mol.L<sup>-1</sup>, on peut appliquer le modèle de Davies <sup>[66]</sup> :

$$log(\gamma_{\pm}) = -A_{\gamma} |z_{+}z_{-}| \left( \frac{\sqrt{I}}{\left(1 + a_{0}B_{\gamma}\sqrt{I}\right)} - 0,3I \right)$$
(I.24)

#### \* Modèle de Bromley

Dans le cas d'un mélange comportant plus de deux ions, et pour I < 6 mol.L<sup>-1</sup>, on peut appliquer le modèle de Bromley <sup>[66]</sup> :

$$\log(\gamma_{\pm}) = -0.511 |z_{+}z_{-}| \frac{\sqrt{I}}{\left(1 + \sqrt{I}\right)} + \frac{\left(0.06 + 0.6B_{i}\right) |z_{+}z_{-}| \sqrt{I}}{\left(1 + 1.5\frac{I}{|z_{+}z_{-}|}\right)^{2}} + B_{i}I$$
(I.25)

avec  $B_i = B_+ + B_- + \delta_+ \delta_-$  le coefficient d'interaction, exprimé en fonction des contributions ioniques (que l'on peut trouver dans des tables).

Ce modèle, adapté à partir de celui de Debye-Hückel, présente cependant l'inconvénient de n'être applicable qu'à 25 °C (en effet,  $A_{\gamma}(25 \text{ °C}) = 0,511 \text{ dm}^{3/2}.\text{mol}^{-1/2}$ ).

### I.2.1.3 Sursaturation

La sursaturation est la force motrice de la cristallisation. Elle est définie par la différence de potentiel chimique du soluté en solution et dans le cristal.

$$\Delta \mu = \mu_j - \mu_j^* \tag{I.26}$$

avec  $\mu_j$  le potentiel chimique du soluté j dans la solution sursaturée et  $\mu_j^*$  le potentiel chimique du soluté j à l'équilibre (solution saturée).

Le potentiel chimique de l'électrolyte AmBn, totalement dissocié, s'écrit :

$$\mu_{A_m B_n} = m\mu_{A^{n+}} + n\mu_{B^{m-}} \tag{I.27}$$

Soit :

$$\mu_{A_{m}B_{n}} = m(\mu_{A^{n+}}^{0} + RT \ln a_{A^{n+}}) + n(\mu_{B^{m-}}^{0} + RT \ln a_{B^{m-}})$$
  

$$\mu_{A_{m}B_{n}} = (m\mu_{A^{n+}}^{0} + n\mu_{B^{m-}}^{0}) + RT(\ln a_{A^{n+}}^{m} + \ln a_{B^{m-}}^{n})$$
  

$$\mu_{A_{m}B_{n}} = (m\mu_{A^{n+}}^{0} + n\mu_{B^{m-}}^{0}) + (m+n)RT \ln \left( \left( a_{A^{n+}}^{m} \cdot a_{B^{m-}}^{n} \right)^{1/(m+n)} \right)$$
(I.28)

D'où :

$$\mu_{A_m B_n} = \mu^0_{A_m B_n} + \nu_d RT \ln\left(\left(a^m_{A^{n+1}} \cdot a^n_{B^{m-1}}\right)^{1/\nu_d}\right)$$
(I.29)

avec  $\mu_j^0$  le potentiel chimique du soluté j à l'état standard.

Ainsi, la force motrice de la cristallisation d'un électrolyte totalement dissocié s'écrit :

$$\Delta \mu_{A_m B_n} = \nu_d RT \ln\left( \left( \frac{a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n}{a_{A^{n+}}^{*m} \cdot a_{B^{m-}}^{*n}} \right)^{1/\nu_d} \right)$$
(I.30)

où le terme logarithmique correspond à la sursaturation.

En pratique, la sursaturation peut s'exprimer de différentes manières : le degré de sursaturation S, la sursaturation absolue s, et la sursaturation relative  $\sigma$ , respectivement donnés par les relations (I.31), (I.32) et (I.33).

$$S = \frac{a}{a^*} = \left(\frac{a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n}{K_s}\right)^{1/\nu_d}$$
(I.31)

$$s = a - a^* = \left(a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n\right)^{1/\nu_d} - K_s^{1/\nu_d}$$
(I.32)

$$\sigma = \frac{a - a^*}{a^*} = S - 1 \tag{I.33}$$

Le degré de sursaturation et la sursaturation relative sont adimensionnels et présentent l'avantage d'être normés par rapport à la solubilité. Cependant, un point souvent oublié est qu'une même valeur de degré de sursaturation peut être obtenue dans des domaines de concentration très différents si la solubilité croît rapidement avec la température (ou le pH, la composition...). À fortes concentrations, le nombre de molécules de soluté présent étant plus important, les cinétiques de nucléation et de croissance sont plus rapides. Les cinétiques seront toujours plus rapides dans les milieux plus concentrés à un même degré de sursaturation [<sup>59</sup>].

## I.2.2 Nucléation

La nucléation (ou encore germination) est le phénomène qui caractérise l'apparition des premiers cristaux dans une solution sursaturée. Elle aboutit à la création d'une phase solide organisée, dispersée dans le volume de la phase-mère et constituée de germes cristallins ou nuclei. Bien qu'elle ne consomme que très peu de matière, elle détermine le nombre et la taille des cristaux formés, et joue par conséquent un rôle très important au cours de la précipitation.

On distingue plusieurs types de nucléation :

- La nucléation primaire homogène : nucléation en l'absence de surface solide
- La nucléation primaire hétérogène : nucléation en présence d'une surface étrangère
- La nucléation secondaire : nucléation en présence d'une surface d'un cristal de même nature

Historiquement, la majorité des travaux relatifs à la nucléation se sont concentrés sur la nucléation primaire homogène. Les modèles de nucléation hétérogène sont moins nombreux, et souvent de simples adaptations des modèles homogènes. Le cas de la nucléation secondaire est plus particulier : sa dépendance à de nombreux paramètres (physicochimiques, hydrodynamiques, mécaniques...) en fait un phénomène compliqué à modéliser. Ses modèles sont donc largement empiriques et peu applicables en dehors de leur champ d'investigation.

On distingue parmi ces différents phénomènes les mécanismes dits activés, qui ne peuvent se déclencher qu'en dépassant une certaine barrière énergétique (nucléation primaire homogène et hétérogène, nucléation secondaire de surface), et les mécanismes dits non activés, qui se contentent de la présence de solides dans la suspension pour se déclencher (nucléation secondaire de contact et apparente).

#### I.2.2.1 Nucléation primaire homogène

On parle de nucléation primaire homogène lorsque l'apparition des cristaux de la phase considérée a lieu dans un milieu qui en est dépourvu, et ce sans contact avec les parois du réacteur ou toute autre particule solide. La nucléation primaire homogène intervient seule dans le cas de solutions très pures ou prédomine en présence de sursaturations très élevées.

### \* Approche thermodynamique

Le modèle de la nucléation primaire homogène le plus couramment employé repose sur la théorie classique de la nucléation (*classical nucleation theory* ou CNT) initiée par Volmer et Weber en 1926 <sup>[68]</sup>. Elle s'appuie sur la théorie de la capillarité de Gibbs pour exprimer l'enthalpie libre des germes, qui est comparable à une énergie d'activation. La nucléation primaire homogène peut être considérée comme le résultat d'une série de collisions bimoléculaires conduisant spontanément à la formation d'amas moléculaires, aussi appelés « embryons » ou « clusters ». Ces embryons n'étant pas stables, ils se forment et se désagrègent rapidement, à moins d'atteindre une taille critique à partir de laquelle ils forment des nuclei qui vont pouvoir croître <sup>[69]</sup>.

$$A + A \leftrightarrow A_2$$

$$A_2 + A \leftrightarrow A_3$$
...
$$A_{n-1} + A \leftrightarrow A_n$$
(I.34)

Créer un germe implique de créer un volume et une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes. La solution, par la sursaturation, apporte l'énergie de volume mais, dans le même temps, le germe offre une certaine résistance, tendant à diminuer son énergie de surface. Dans le cas d'un germe de forme sphérique et de rayon r, l'enthalpie libre d'activation s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta G_{hom} = -\frac{4\pi r^3}{3V_m} k_b T \nu_d \ln S + 4\pi r^2 \gamma_{s,l} \tag{I.35}$$

Avec  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $v_d$  le nombre de dissociation,  $\gamma_{s,l}$  l'énergie interfaciale entre le cristal et le liquide et  $V_m$  le volume d'une molécule dans le germe défini tel que :

$$V_m = \frac{M_s}{\rho_s N_A} = \frac{1}{C_c N_A} \tag{I.36}$$

Le premier terme de cette expression est un terme volumique négatif qui décroit en r<sup>3</sup>, tandis que le second représente un terme surfacique positif qui croit en r<sup>2</sup>. Il existe donc une valeur critique,  $\Delta G_{hom}^{crit}$ , considérée comme la barrière énergétique à franchir pour créer un germe de taille critique r<sub>crit</sub> (Figure I.8). Cette barrière énergétique correspond au tiers de l'énergie à fournir pour créer la surface du germe. Les relations (I.37) et (I.38) mettent en évidence que la nucléation primaire homogène est favorisée par une température et une sursaturation élevées, ainsi qu'une énergie interfaciale faible.

$$\Delta G_{hom}^{crit} = \frac{16 \pi V_m^2 \gamma_{s,l}^3}{3(k_b T v_d \ln S)^2} = \frac{4}{3} \pi r_{crit}^2 \gamma_{s,l}$$
(I.37)

$$r_{crit} = \frac{2 V_m \gamma_{s,l}}{k_b T v_d \ln S} \tag{I.38}$$

Il faut toutefois noter que, d'une façon rigoureuse, un germe de taille critique  $r_{crit}$  a une probabilité non nulle de se dissoudre, plutôt que de se stabiliser pour ensuite nucléer <sup>[70]</sup>. Il doit pour cela continuer à croître jusqu'à une taille  $r_{nucl}$ , afin d'abaisser son énergie de telle sorte que  $\Delta G_{hom}^{crit} - \Delta G_{hom} = k_b T$ . La variation de taille  $r_{nucl} - r_{crit}$  est alors corrélée à la variation du nombre de molécules composant un germe critique et un germe stable, telle que  $n_{nucl} - n_{crit} = 1/(\sqrt{\pi} Z)$ , avec Z le facteur de Zeldovich (Figure I.8). D'une certaine façon, ce facteur caractérise l'allure plus ou moins plate du profil d'énergie autour de la taille critique <sup>[71]</sup>.



*Figure I.8 – Diagramme d'enthalpie libre d'activation en fonction de rayon du germe. Encart : Représentation schématique du facteur de Zeldovich (d'après Perez* et al., 2008)<sup>[70]</sup>

Plusieurs travaux, cependant, se sont révélés critiques à l'égard de la CNT <sup>[67]</sup>, démontrant son insuffisance dans l'expression de l'enthalpie libre des germes. Compte tenu de la faible taille de ces embryons, une procédure plus adaptée consisterait à les modéliser en termes de physique statistique <sup>[72]</sup> : la théorie classique ne prend en effet pas en compte des termes entropiques ayant une forte influence sur la distribution d'équilibre des germes. Cette approche physique statistique a été reprise et particulièrement développée par Reiss *et al.* <sup>[73]</sup> et Oxtoby <sup>[74]</sup>. Certains de ces travaux ont d'ailleurs mené à une remise en question de la notion même de tension de surface. En effet, dans la CNT, les propriétés des embryons sont supposées constantes et égales aux valeurs macroscopiques, quel que soit le nombre d'unités qui les constituent. Cette hypothèse serait inadmissible pour la tension superficielle  $\gamma_{s,l}$  des embryons constitués des quelques monomères, notamment à cause de la divergence de la loi de Kelvin aux faibles rayons de

courbure <sup>[67]</sup>. Il est alors nécessaire d'utiliser un modèle de variation de  $\gamma_{s,l}$  en fonction du rayon de courbure  $R_c$  de la surface, tel que le modèle de Tolman :

$$\gamma_{s,l}(R_c) = \frac{\gamma_{s,l}^{\infty}}{\left(1 + \frac{2\delta_T}{R_c}\right)} \tag{I.39}$$

avec  $\gamma_{s,l}^{\infty}$  la tension superficielle à courbure nulle et  $\delta_T$  le coefficient de Tolman. Cette dépendance de la tension superficielle à la taille de l'embryon est cependant nuancée par certaines prédictions théoriques et observations expérimentales : il semblerait que l'énergie interfaciale d'un petit embryon ou même d'une simple molécule soit généralement équivalente à celle d'une surface plane macroscopique dans la mesure où les forces de Van der Waals prédominent sur les autres forces intermoléculaires <sup>[75]</sup>.

Malgré ses limites, la théorie classique de la nucléation reste une approche relativement simple à mettre en œuvre et adaptée pour estimer les cinétiques de nucléation.

#### ✤ Approche cinétique

La vitesse à laquelle apparaissent les germes est appelée fréquence de nucléation et représente le nombre de germes formés par unité de temps et de volume de solution. Volmer et Weber <sup>[68]</sup> ont montré que cette fréquence en régime stationnaire est analogue a une loi d'Arrhenius et peut s'exprimer, dans le cas d'une nucléation primaire homogène, sous la forme :

$$J_{1,hom} = J_{1,hom}^{max} \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}^{crit}}{k_b T}\right) = A_{1,hom} \exp\left(-\frac{B_{1,hom}}{(\ln S)^2}\right)$$
(I.40)

avec  $J_{1,hom}^{max}$  la fréquence maximale de nucléation primaire homogène et  $\Delta G_{hom}^{crit}$  l'enthalpie libre critique de nucléation homogène. Les ordres de grandeur des paramètres cinétiques de nucléation  $A_{1,hom}$  et  $B_{1,hom}$  que l'on trouve généralement dans la littérature sont  $A_{1,hom} = 10^{33\pm3} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  [<sup>76</sup>] et  $5 \leq B_{1,hom} \leq 200$  [<sup>77</sup>].

En incorporant l'équation (I.37) dans l'équation (I.40), il apparait que la fréquence de nucléation est une fonction fortement non linéaire du degré de sursaturation. Par conséquent, il existe une valeur limite de S au-dessous de laquelle la nucléation est quasiment nulle.

Dans le cas d'une solution très visqueuse, la fréquence de nucléation est abaissée. La relation doit alors être corrigée par un terme dépendant de la viscosité <sup>[59]</sup>. Turnbull et Fisher <sup>[78]</sup> ont quantifié ce comportement avec une forme modifiée de la relation (I.40) incluant un terme de « viscosité » :

$$J_{1,hom} = A'_{1,hom} \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}^{crit}}{k_b T} + \frac{\Delta G'}{k_b T}\right)$$
(I.41)

avec  $\Delta G'$  l'énergie d'activation du mouvement moléculaire au sein de la matrice. Quand celui-ci est élevé (par exemple dans le cas de milieux fortement visqueux), l'autre terme de l'exponentielle est d'autant

plus petit que, dans ces circonstances, le degré de sursaturation S est généralement élevé.  $\Delta G'$  est alors le facteur prédominant dans l'équation, une diminution de la vitesse de nucléation est donc attendue.

Les travaux de Becker et Döring <sup>[79]</sup> et Zeldovich <sup>[80]</sup> ont permis une grande avancée dans la compréhension et l'expression du facteur pré-exponentiel de la fréquence de nucléation, qui est exprimée sous la forme :

$$J_{1,hom} = n_0 Z \beta^* \cdot exp\left(\frac{-\Delta G}{k_b T}\right)$$
(I.42)

Dans cette expression, no correspond au nombre de monomères par unité de volume :

$$n_0 = C \cdot N_A = C^* \cdot N_A \cdot S \tag{I.43}$$

Z est le facteur de Zeldovich, qui représente la probabilité d'un nucleus de taille critique de ne pas se stabiliser en raison du mouvement Brownien :

$$Z = \frac{V_m}{2\pi (r^{crit})^2} \sqrt{\frac{\gamma_{s,l}}{k_b T}}$$
(I.44)

Enfin,  $\beta^*$  correspond à la vitesse à laquelle le nucleus grandit au-delà de sa valeur critique ; elle est comparable au coefficient de collision des monomères à la surface du nucleus, en considérant une efficacité optimale des impacts. De nombreuses expressions sont données dans la littérature (Tableau I.4), mais toutes ne sont pas supportées par une justification claire [70].

Tableau I.4 – Expressions du coefficient de collision des monomères à la surface du nucleus

Expression de $\beta^*$		Référence
$\beta^* = \frac{2k_b T}{3\mu} \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i \cdot r_j}$	(I.45)	Smoluchowski [81]
$\beta^* = \frac{4\pi r_{crit}^2 D x_s}{a^4}$	(I.46)	Russel <sup>[82]</sup>
$\beta^* = \frac{3}{4}n_0^{4/3} \cdot D \cdot A_s$	(I.47)	Kind et Mersmann <sup>[83]</sup>

avec  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide, r<sub>i</sub> et r<sub>j</sub> respectivement les rayons d'un nucleus i et d'un monomère j, D le coefficient de diffusion des monomères dans le milieu, x<sub>s</sub> la fraction molaire du soluté, a le paramètre de maille du matériau considéré et A<sub>s</sub> la surface d'un nucleus.

En utilisant l'équation (I.47), Kind et Mersmann <sup>[83]</sup> ont proposé une expression de la fréquence de nucléation facilement calculable, à partir des propriétés physico-chimiques des substances mises en jeu :

$$J_{1,hom} = A_{1,hom}^{\prime\prime} S^{7/3} \exp\left(-\frac{B_{1,hom}}{(\ln S)^2}\right)$$
(I.48)

avec :

$$A_{1,hom}^{\prime\prime} = 1,5D(C^*N_A)^{7/3} \sqrt{\frac{\gamma_{s,l}}{k_b T}} V_m$$
(I.49)

$$B_{1,hom} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\gamma_{s,l}}{k_b T}\right)^3 \left(\frac{V_m}{\nu_d}\right)^2 \tag{I.50}$$

#### I.2.2.2 Nucléation primaire hétérogène

Si les cristaux se forment sur un support, ou substrat (paroi du réacteur, poussière, impureté solide ou cristal d'une autre phase), on parle de nucléation primaire hétérogène (Figure I.9). Les germes apparaissent alors d'autant plus facilement que leur affinité avec le substrat est grande. Cette nucléation est généralement observée dans les réacteurs industriels, en raison de la présence inévitable de poussières ou autres particules nanométriques.

La taille critique d'un germe est identique en nucléation homogène et hétérogène. En revanche, l'enthalpie libre de nucléation critique est plus faible en nucléation hétérogène qu'en nucléation homogène. En effet, moins de molécules sont nécessaires pour former la calotte sphérique en nucléation hétérogène <sup>[59]</sup>.



Figure I.9 – Nucléation hétérogène d'un germe sur un substrat

L'énergie d'activation nécessaire pour créer un germe de taille critique,  $r_{crit}$ , est exprimée en fonction de l'angle de contact  $\theta$  que fait le germe avec le support <sup>[59]</sup>.

$$\Delta G_{het}^{crit} = \Delta G_{hom}^{crit} \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{4}\cos\theta + \frac{1}{4}\cos^3\theta\right) \tag{I.51}$$

On distingue plusieurs cas selon la valeur de l'angle de contact  $\theta$  :

- $\theta = 180^\circ$ : le germe ne fait que se poser sur le support, il n'a aucune affinité avec ce dernier. Dans ce cas :  $\Delta G_{het}^{crit} = \Delta G_{hom}^{crit}$ . Pour former un germe, le système doit fournir autant d'énergie qu'en absence de tout support.
- $\theta = 90^\circ$ : le germe est comme coupé en son centre. Dans ce cas :  $\Delta G_{het}^{crit} = \frac{1}{2} \Delta G_{hom}^{crit}$ .
- θ tend vers 0 : l'énergie nécessaire pour former un germe tend également vers 0. Le support dans ce cas joue un rôle de catalyseur de la nucléation en abaissant la barrière énergétique nécessaire à la formation des germes.

La fréquence de nucléation hétérogène peut s'exprimer sous une forme similaire à celle de la nucléation homogène :

$$J_{1,het} = J_{1,het}^{max} \exp\left(-\frac{\Delta G_{het}^{crit}}{k_b T}\right) = A_{1,het} \exp\left(-\frac{B_{1,het}}{(\ln S)^2}\right)$$
(I.52)

avec J<sub>het</sub><sup>max</sup> la fréquence maximale de nucléation primaire hétérogène.

Du fait de l'enthalpie libre d'activation plus faible, les germes apparaissent plus facilement à moindre sursaturation. La zone métastable est aussi moins large. Par conséquent, en cas de déclenchement de la nucléation, celle-ci sera moins intense que dans le cas de la nucléation homogène.

### I.2.2.3 Nucléation secondaire

Contrairement à la nucléation primaire, la nucléation secondaire ne requiert pas de sursaturation élevée, mais nécessite la présence de cristaux déjà formés de la substance à cristalliser. On rencontre généralement ce mécanisme dans les suspensions à forte densité de cristaux et sous agitation.

La nucléation secondaire peut intervenir à partir de l'ensemencement du réacteur, de l'existence d'interactions cristal-solution, cristal-appareillage ou encore cristal-cristal :

- la nucléation secondaire de surface <sup>[61]</sup> se produit dans une solution où la phase considérée est déjà présente. De nouveau germes se forment à proximité immédiate ou sur les surfaces des cristaux déjà existants. Ces nouveaux germes, présents sous formes de dendrites ou d'amas moléculaires, sont très fragiles et se détachent facilement de la surface du cristal sous l'effet de l'agitation. Si ces éléments ont un rayon suffisamment important vis-à-vis du rayon critique (I.38), leur croissance démarre : de nouveaux cristaux sont ainsi formés en solution. Inversement, s'ils sont trop petit, ils se redissolvent. Il s'agit donc d'un mécanisme activé, pour lequel une sursaturation minimale est nécessaire.
- La nucléation secondaire de contact <sup>[61]</sup> (attrition) se produit lorsque de nouveaux centres de croissance se forment de manière purement mécanique. Elle a lieu si le temps de résidence des cristaux dans le réacteur est suffisamment long pour qu'ils croissent au-delà de 100 μm <sup>[84]</sup>. Ce

processus résulte essentiellement des chocs cristaux / cristaux, cristaux / mobile d'agitation et cristaux / parois. Il dépend donc essentiellement du nombre de cristaux présents, mais aussi de l'agitation et du type d'agitateur <sup>[59]</sup>. Il s'agit d'un phénomène non activé.

De ces deux mécanismes, c'est plutôt celui de la nucléation secondaire de surface qui prédomine en précipitation car, en raison des fortes sursaturations mises en jeu, la taille des cristaux n'est généralement pas assez élevée pour subir le phénomène d'attrition.

#### I.2.2.4 Comparaison des mécanismes de nucléation

Le comparatif des mécanismes <sup>[59]</sup> présentés précédemment est basé sur le diagramme de concentration du soluté en fonction de la température, où sont représentées la courbe de solubilité et les limites de zone métastable des différents types de nucléation (Figure I.10). La zone sursaturée peut être divisée en quatre parties.



Figure I.10 – Limites des zones métastables des mécanismes de nucléation (Puel et al., 2004)<sup>[59]</sup>

- Zone 1 : les nuclei ne peuvent se former que par la nucléation secondaire de contact, dès qu'il y a des cristaux présents en suspension. La cinétique de nucléation est peu intense et maîtrisée. C'est aussi la zone de prédilection de l'ensemencement et du fonctionnement des cristallisoirs industriels maîtrisé par l'opérateur. Dès lors, les trois autres mécanismes de nucléation sont inactifs.
- Zone 2 : toujours en présence préalable de cristaux, la sursaturation est suffisante pour que la nucléation secondaire surfacique se produise. Cette dernière est alors dominante devant la nucléation secondaire de contact toujours en cours. Les nucléations primaires sont absentes.
- Zone 3 : la nucléation primaire hétérogène se développe et complète la production de germes. Les nucléations primaire hétérogène et secondaire surfacique dominent par leur cinétique la production de germes. Il faut atteindre cette zone pour créer les premiers germes en solution si aucun ensemencement n'est réalisé en début de cristallisation.

 Zone 4 : les germes se forment très majoritairement par nucléation primaire homogène. Ce mécanisme est tellement intense qu'il masque en général tous les autres mécanismes qui existent toujours. Ce domaine de sursaturation se rencontre en général lors de la précipitation de produits inorganiques, de bases ou d'acides organiques.

La nucléation dépendant de la sursaturation, elle peut être considérée comme une fonction de la solubilité du système <sup>[85]</sup>. Il est ainsi possible de prévoir le mécanisme dominant à partir des modèles classiques des différents mécanismes de la nucléation, pour une solubilité et une sursaturation de travail données (Figure I.11).



Figure I.11 – Répartition des différents mécanismes de nucléation en fonction de la solubilité et de la sursaturation du système (Kind, 2002)<sup>[85]</sup>

#### I.2.2.5 Temps d'induction

Le temps qui sépare le moment où la sursaturation a été établie et celui où apparait les premiers germes est appelé temps de latence ou temps d'induction (*induction time*, *induction period* ou *time lag in nucleation* dans la littérature anglo-saxonne) <sup>[86]</sup>. Sa mesure est délicate et dépend fortement de la sensibilité de l'appareil de détection utilisé. Il représente en effet le temps d'apparition des germes puis le temps de croissance nécessaire pour que les cristaux atteignent une taille détectable par l'appareil de mesure. Il est donc la somme de trois termes <sup>[87]</sup> : le temps d'établissement du régime stationnaire de nucléation, ou temps de transition t<sub>r</sub> ; le temps de nucléation t<sub>n</sub> ; le temps de croissance t<sub>g</sub>.

$$t_{ind} = t_{tr} + t_n + t_g \tag{I.53}$$

Le temps de transition  $t_r$  ne représente qu'une très faible contribution au temps d'induction. Il s'agit d'un petit multiple de  $\tau_{tr}$ , la constante de temps du régime de nucléation transitoire, dont la valeur est de l'ordre de quelques microsecondes <sup>[67]</sup>.

Le temps d'induction peut être estimé de façon théorique à partir de la corrélation suivante [88] :

$$t_{ind} = \frac{6n_{crit}d_m^2}{D\ln S} \tag{I.54}$$

avec  $n_{crit}$  le nombre de molécules présentent dans un germe critique,  $d_m$  le diamètre moléculaire, D le coefficient de diffusion du soluté et S le degré de sursaturation.

# I.2.3 Croissance

Dès lors que des germes stables, de taille supérieure au rayon de nucléation  $r_{nuc}$ , se forment dans un milieu sursaturé, ils vont consommer l'excès de soluté en intégrant les molécules dans leur réseau cristallin, diminuant ainsi leur énergie libre et augmentant ainsi leur stabilité. Les cristaux vont alors croître et ramener le système vers l'état d'équilibre. L'effet de la croissance est une augmentation de la masse des germes, donc de leur taille.

#### I.2.3.1 Généralités

La vitesse de croissance linéaire d'une face est définie comme l'avancement de cette face selon la direction perpendiculaire à cette face (elle est généralement différente pour chaque face). Dans le cas de petits cristaux, par exemple formés lors d'une précipitation, la vitesse de croissance linéaire ne pourra pas être déterminée expérimentalement de façon précise. Il est ainsi plus facile de représenter la croissance de tout le cristal au moyen d'une vitesse de croissance linéaire globale G, définie comme l'accroissement de la taille caractéristique du cristal L au cours du temps <sup>[59]</sup> :

$$G = \frac{dL}{dt} \tag{I.55}$$

L'ordre de grandeur des vitesses linéaires de croissance est compris entre 10<sup>-12</sup> et 10<sup>-7</sup> m.s<sup>-1</sup> [67].

La croissance peut être décrite macroscopiquement à partir d'un schéma général comportant deux phases (cristal et solution) séparées par une interface. Les processus qui se passent à l'interface vont transformer la phase mère liquide (soluté) en phase cristalline par déplacement de la position de l'interface. De façon générale, la croissance peut être divisée en deux étapes majeures <sup>[66]</sup> :

- le transfert de matière de la solution vers la surface du cristal (diffusion, convection ou une combinaison des deux);
- l'incorporation des unités de croissance au réseau cristallin (intégration).

### I.2.3.2 Faciès et morphologie

Le phénomène de croissance mène à l'obtention de cristaux pouvant présenter des aspects très différents en fonction des conditions et des produits étudiés. La description et la comparaison de ces cristaux fait intervenir plusieurs notions qu'il est important de définir <sup>[59]</sup>:

- la forme d'un cristal est l'ensemble des faces qui se déduisent les unes des autres par les éléments du système.
- la morphologie d'un cristal est représentée par l'ensemble des formes que peut exhiber le cristal.
- le faciès représente le développement relatif des faces entre elles. Par exemple, un cristal peut être limité par le même type de faces mais avoir un faciès en aiguille ou plaquette.

La forme du cristal dépend de facteurs cinétiques. Les faces les plus visibles sont celles dont la cinétique de croissance est la plus lente. Les caractéristiques de chaque face sont reliées à la structure interne du solide cristallisé. Les faces possèdent en effet des orientations différentes par rapport au réseau cristallin et les structures superficielles ainsi que les liaisons qu'elles contiennent sont différentes. Le modèle des chaînes de liaison périodiques (*Periodic Bond Chains*, ou PBC), développé par Hartman et Perdock <sup>[89]</sup>, relie la structure interne à la forme externe du solide. Ces chaînes représentent des liaisons fortes ininterrompues et infinies entre éléments de la structure cristallographique (ions, molécules, atomes ou même complexes). Les faces d'un cristal peuvent être classées en fonction de l'orientation de ces PBC <sup>[67]</sup> (Figure I.12) :

- les faces lisses F (*Flat*), qui possèdent plus de deux PBC orientées selon la surface et fortement liées entre elles ;
- les faces rugueuses en escalier S (*Step*), qui possèdent des PBC non-orientées selon la surface et dont les liaisons sont moins fortes ;
- les faces rugueuses en cran K (Kink), qui ne contiennent aucune PBC selon la direction de la face.

Les faces S et K croissent très vite car elles sont moins coûteuses en énergie. Au contraire, les faces F ont une vitesse de croissance lente. Ainsi, ce sont les faces F qui seront visibles dans le cristal final et qui seront à l'origine des différents faciès observés.



Figure I.12 – Représentation schématique des différentes faces d'un cristal (a) (d'après Puel et al., 2004) <sup>[59]</sup> et de l'orientation de leurs PBC (b) (d'après nte.mines-albi.fr) <sup>[67]</sup>

Plusieurs mécanismes permettent de décrire la croissance de faces F par intégration des molécules de soluté au réseau cristallin :

- les mécanismes de germination bidimensionnelle (Fa)
- le mécanisme de croissance par dislocation (Fb)

## I.2.3.3 Mécanismes d'intégration

L'intégration est le processus par lequel les unités de croissance sont incorporées dans le réseaux cristallin après avoir été transportées de la solution vers la surface du cristal <sup>[66]</sup>. Ce processus peut être divisé en plusieurs étapes : adsorption de l'unité de croissance à la surface, disparition de la couche de solvatation de l'entité, diffusion de l'unité de croissance dans la couche d'adsorption jusqu'à son intégration dans le cristal ou son retour à la solution. Plusieurs mécanismes permettent de décrire ce processus, en fonction notamment de la sursaturation.

### Croissance par germination bidimensionelle

Lorsqu'une face est parfaitement plane, les molécules de soluté adsorbées ne trouvent aucun site préférentiel où elles peuvent se fixer. Elles migrent alors par diffusion superficielle et coalescent entre elles en un complexe appelé germe bidimensionnel ou germe 2D <sup>[59]</sup>. Comme dans le cas de la nucléation, ce germe bidimensionnel doit atteindre une taille critique afin de se stabiliser. La vitesse d'apparition des nuclei est donc basée sur le même principe que la nucléation primaire hétérogène bidimensionnelle, et la vitesse de croissance d'une face qui croît par ce type de mécanisme dépend de la fréquence à laquelle les germes bidimensionnels apparaissent. Plusieurs modèles ont été développés <sup>[90]</sup> pour expliquer la façon dont un germe, une fois stable, recouvre la surface du cristal pour le faire croître :

- La croissance mononucléaire (Figure I.13a) : la vitesse d'étalement des germes est grande (supposée infinie), on considère donc que chaque germe recouvre entièrement la surface avant que n'apparaisse le suivant. La vitesse de croissance est alors proportionnelle à la fréquence de nucléation bidimensionnelle et à la surface de la face cristalline <sup>[91]</sup>. Cependant, une conséquence de ce modèle serait que la vitesse de croissance est plus élevée pour les faces les plus larges. Au contraire, l'observation montre que ce sont les faces dont la surface est la plus petite qui croissent le plus vite. La portée de ce modèle est donc relativement limitée.
- La croissance polynucléaire (Figure I.13b) : la vitesse d'étalement des germes est pratiquement nulle, plusieurs germes se développent donc simultanément sur la face pour la recouvrir. La vitesse de croissance est de nouveau proportionnelle à la fréquence de nucléation bidimensionnelle mais dépend également de la taille critique des germes bidimensionnels<sup>[91]</sup>.
- la croissance *Birth & Spread* (Figure I.13c) : ce modèle combine les deux mécanismes précédents et représente un cas intermédiaire entre ces deux extrêmes. La vitesse d'étalement des germes est considérée comme étant finie et constante. Ceux-ci peuvent se former n'importe où, y compris sur des couches encore en croissance.



*Figure I.13 – Représentation schématique des modèles de croissance par germination bidimensionnelle* (*Abier, 2006*)<sup>[92]</sup>

Ces modèles de croissance par intégration sont particulièrement utiles pour la compréhension des mécanismes qui régissent le phénomène de croissance, mais ils ne sont pas particulièrement adaptés pour des prévisions de cinétique. Ils sont de plus valables pour des sursaturation suffisament élevées : endessous d'une certaine valeur S<sub>crit</sub>, ils ont tendance à sous-estimer la vitesse de croissance. Il est alors préférable de considérer le modèle de croissance par dislocation.

#### Croissance par dislocation

Les faces F ne sont pas toujours parfaitement planes : elles peuvent présenter des imperfections, appelées dislocations vis, qui sont générées par un cisaillement dans une partie limitée du cristal <sup>[59]</sup>. La croissance est alors possible à très faible sursaturation, en l'absence de nucléation de surface.

Le mécanisme de croissance par dislocation est relativement complexe car il met en jeu un grand nombre de processus élémentaires à l'échelle microscopique (diffusions volumique et superficielle, désolvatation, adsorption, échanges moléculaires entre gradins et surface ou solution...). La théorie BCF, élaborée par Burton, Cabrera et Franck <sup>[93]</sup>, fut la première à rendre compte de ce type de mécanisme. Elle suppose que la croissance se fait en spirales à partir des dislocations (Figure I.14) :

- formation de dislocations vis sur les faces
- formation de marches
- croissance des faces en spirale

Le gradin (aussi appelé *arête exposée*) va ainsi avancer en tournant autour du point d'émergence de la dislocation. Après une rotation complète, on retrouve la situation initiale mais le cristal a crû d'une couche atomique ou moléculaire. Le soluté se déposerait sur les faces cristallines, puis migrerait à la surface jusque vers les dislocations.



Figure I.14 – Développement de la croissance en spirale à partir d'une dislocation-vis (Mullin, 1972)<sup>[94]</sup>

La sursaturation étant peu élevée, on définit généralement la vitesse de croissance à partir de la sursaturation relative  $\sigma$  (en faisant l'approximation  $\sigma = S - 1 \approx \ln S$ ). On obtient alors une vitesse de croissance de la forme :

$$G_{BCF} = A_{BCF} \cdot \sigma^2 \cdot \tanh\left(\frac{B_{BCF}}{\sigma}\right) \tag{I.56}$$

avec A<sub>BCF</sub> et B<sub>BCF</sub> des paramètres dépendants de la température.

Deux cas peuvent être distingués, selon la valeur de la sursaturation. Pour de très faibles sursaturations, la vitesse de croissance est une fonction parabolique de la sursaturation (relation (I.57)). Au-delà d'une certaine valeur limite de  $\sigma$  (toujours situé dans le domaine des faibles sursaturations), la vitesse devient une fonction linéaire de la sursaturation (relation (I.58)).

$$G_{BCF} = A_{BCF} \cdot \sigma^2 \tag{I.57}$$

$$G_{BCF} = A_{BCF} \cdot B_{BCF} \cdot \sigma \tag{I.58}$$

On considère de façon générale que la croissance par germination bidimensionnelle nécessite une sursaturation critique S<sub>crit</sub>, ce qui n'est pas le cas de la croissance par dislocation où une loi linéaire peut relayer une loi parabolique (Figure I.15).



Figure I.15 – Courbes vitesses de croissance – sursaturation pour différents mécanismes de croissance par intégration (Puel et al., 2004)<sup>[59]</sup>

### I.2.3.4 Transfert de matière

Les théories de diffusion / transfert en phase liquide supposent que la matière est déposée de façon continue sur les surfaces du cristal avec une vitesse proportionnelle à la différence de concentration entre le point de dépôt et la solution. Le modèle le plus utilisé pour rendre compte de ce phénomène est le modèle du film (Figure I.16). Il repose sur l'existence d'un film de solution et d'une couche d'adsorption (ou d'intégration) entourant le cristal. Le soluté traverse le film d'épaisseur δ par diffusion volumique,

puis migre dans une couche d'adsorption d'épaisseur  $\delta_a$  par diffusion surfacique à la recherche d'un site d'intégration. Au-delà du film, la concentration C est égale à celle du soluté en solution. La concentration varie dans le film de diffusion volumique jusqu'à la concentration C<sub>i</sub> dans la couche d'adsorption. Au niveau du cristal, la concentration correspond à l'équilibre C<sup>\*</sup>. Le gradient de concentration global  $\Delta C = C - C^*$  est divisé en deux gradients intermédiaires de part et d'autre d'une interface de concentration C<sub>i</sub>, représentant les forces motrices des mécanismes de diffusion (C – C<sub>i</sub>) et d'intégration (C<sub>i</sub> – C<sup>\*</sup>).



Figure I.16 – Profil de concentration autour d'un cristal dans le modèle du film (Puel et al., 2004)<sup>[59]</sup>

La vitesse de croissance est conditionnée par l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que la diffusion qui a lieu à travers celle-ci. Le transport de matière vers un cristal obéit à la loi de Fick <sup>[66]</sup>. On obtient ainsi, pour une couche de diffusion d'épaisseur  $\delta$  et un cristal sphérique de rayon r, la vitesse de croissance par diffusion G<sub>D</sub> :

$$G_D = 2DV_m \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\delta}\right) (C - C_i) \tag{I.59}$$

avec  $V_m$  le volume moléculaire et D le coefficient de diffusion. Ce dernier est lié au rayon du soluté par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_b \cdot T}{6\pi \cdot \mu \cdot r} \tag{I.60}$$

Dans un réacteur agité, le transport des molécules est favorisé par un mécanisme de convection qui influence leur diffusion vers les cristaux : l'arrivée des molécules à l'interface augmente, ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion.

La taille du cristal est importante pour le mécanisme de convection. Quand l'épaisseur de la couche de diffusion est très grande devant la taille du cristal ( $\delta \gg r$ ) la vitesse de croissance devient indépendante de  $\delta$  : l'épaisseur de la couche de diffusion est considérée comme étant infinie et la croissance n'est pas influencée par le mécanisme de convection (cas comparable à une suspension dans un milieu non agité).

$$G_D = \frac{2DV_m}{r}(C - C_i) \tag{I.61}$$

Cette relation est particulièrement appropriée pour décrire la croissance de très petites particules, comme celles produites en précipitation. Cependant, elle n'est applicable que si les couches de diffusion des cristaux ne s'influencent pas mutuellement. Cette influence est considérée comme négligeable si la distance entre les cristaux est supérieure à vingt fois le diamètre d'une particule <sup>[91]</sup>.

Au contraire, lorsque l'épaisseur de la couche de diffusion est petite comparée à la taille du cristal  $(\delta \ll r)$  la vitesse de croissance ne dépend que de  $\delta$ :

$$G_D = \frac{2DV_m}{\delta}(C - C_i) \tag{I.62}$$

Dans ce cas, la valeur de  $\delta$  dépend de la nature convective du champ. Il existe plusieurs corrélations dans la littérature <sup>[95],[96]</sup>, permettant d'estimer grossièrement cette valeur à partir de nombres adimensionnels (plus de précisions seront données dans le paragraphe *I.2.3.5*). Toutefois, si le modèle du film est particulièrement utile pour représenter de façon imagée le processus de transfert de masse, il ne semble pas toujours pertinent de chercher à estimer la valeur de l'épaisseur du film de diffusion  $\delta$ , compte tenu des nombreuses incertitudes sur les paramètres utilisés pour estimer cette grandeur (notamment le coefficient de diffusion D) <sup>[96]</sup>.

#### I.2.3.5 Description globale de la croissance

En cristallisation industrielle, la croissance cristalline est généralement considérée d'un point de vue cinétique, au contraire des modèles « historiques » d'intégration qui reposent sur une approche plus thermodynamique <sup>[91]</sup>. La pratique industrielle peut donc se contenter de modèles et d'équations phénoménologiques, tels que le modèle du film décrit précédemment.

Dans le cadre du modèle du film, on peut exprimer la vitesse de croissance linéaire G en fonction de la densité de flux massique m :

$$G = \frac{\Phi_S}{3\Phi_V \rho_S} \dot{m} \tag{I.63}$$

$$\dot{m} = \frac{1}{A_s} \frac{dm}{dt} = M_s \cdot K_G (C - C^*)^g$$
(I.64)

avec  $\rho_s$  et  $M_s$  respectivement la masse volumique et la masse molaire du cristal,  $\Phi_s$  et  $\Phi_V$  respectivement les facteurs de forme surfacique et volumique, et  $K_G$  et g respectivement les coefficient et ordre cinétiques globaux de la croissance. Les facteurs de forme surfacique et volumique sont définis à partir de la taille caractéristique L d'un cristal tels que :

$$\Phi_S \cdot L^2 = surface \ du \ cristal \tag{I.65}$$

$$\Phi_V \cdot L^3 = volume \ du \ cristal \tag{1.66}$$

La densité de flux massique de soluté dans la couche de diffusion s'écrit :

$$\dot{m}_D = M_s \cdot k_d (C - C_i) \tag{I.67}$$

avec  $k_d$  un coefficient de transfert de masse tenant compte de la diffusion moléculaire et de la convection forcée. Le coefficient  $k_d$  se calcule à partir de corrélations faisant appel à trois nombres adimensionnels [59] :

• Le nombre de Sherwood, qui représente le rapport de la taille de la particule à l'épaisseur du film, compare la masse transférée globalement à celle transférée par diffusion moléculaire seule, avec D diffusivité moléculaire et L la taille du cristal :

$$Sh = \frac{L}{\delta} = \frac{k_d \cdot L}{D} \tag{I.68}$$

• Le nombre de Reynolds des particules, qui caractérise l'écoulement de la solution autour d'une particule, avec v la viscosité cinématique de la solution <sup>[91]</sup> :

$$Re_p = \frac{\mathbf{L} \cdot u_r}{\nu} \tag{I.69}$$

• Le nombre de Schmidt, qui mesure l'aptitude de la solution à transférer le soluté :

$$Sc = \frac{\nu}{D} \tag{I.70}$$

On trouve dans la littérature de nombreuses corrélations <sup>[67]</sup> permettant de lier ces trois nombres adimensionnels. Ces corrélations sont basées sur le modèle initialement développé par Frössling <sup>[97]</sup> :

$$Sh = 2,0 + 0,6 \cdot Re_n^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$
 (I.71)

Une des corrélations les plus utilisées a été développée par Armenante et Kirwan <sup>[98]</sup>, dans le cas particulier des micro-particules de moins de 30 µm :

$$Sh = 2,0 + 0,52 \cdot \left(\frac{L^{4/3}\varepsilon^{1/3}}{\nu}\right)^{0,52} \cdot \left(\frac{\nu}{D}\right)^{0,33}$$
(I.72)

avec  $\varepsilon$  la puissance spécifique dissipée (ou taux de dissipation turbulente).

Le premier terme de l'équation (I.71) représente la contribution de la diffusion moléculaire, tandis que le second est lié à la contribution du transport convectif <sup>[91]</sup>. Dans le cas de très petites particules (généralement 0,1 à 10  $\mu$ m) d'un produit peu soluble, on peut considérer qu'elles suivent les lignes de courant et donc que leur vitesse u<sub>r</sub> par rapport au fluide environnant tend vers 0 (déplacement dans un environnement laminaire). Dans ce cas, l'effet du transport convectif est négligeable et Sh  $\approx$  2. En résolvant l'équation (I.63) avec les équations (I.67) et (I.68) dans le cas d'une particule sphérique ( $\Phi_S / 3\Phi_V = 2$ ), on retrouve l'équation (I.61), applicable aux petites particules non influencées par la convection.

La cinétique du processus d'intégration du soluté dans les faces dépend du mécanisme mis en jeu, dont les expressions ont déjà été présentées. Sur le plan du génie des procédés, il est plus aisé de choisir une équation phénoménologique qui prend en compte la totalité des mécanismes intervenant sur les faces et pouvant survenir successivement au cours d'une cristallisation. La densité de flux massique de soluté dans la couche d'intégration s'écrit ainsi :

$$\dot{m}_{I} = M_{s} \cdot k_{I} (C_{i} - C^{*})^{j} \tag{I.73}$$

avec k<sub>1</sub> et j respectivement la constante cinétique et l'ordre de la cinétique d'intégration.

On distingue souvent deux régimes limites : lorsque la croissance globale est limitée par l'intégration physique du soluté dans le cristal, le soluté s'accumule à l'interface. Dans ce cas,  $C_i \approx C$ . On parle alors de régime d'intégration (ou régime « chimique »). Inversement lorsque le transfert de matière devient limitant pour le processus global de croissance, il y a un appauvrissement de la quantité de soluté à l'interface. Cela se traduit par  $C_i \approx C^*$ . Le régime devient alors diffusionnel <sup>[59]</sup>. La croissance peut être contrôlée par un de ces deux régimes ou par la combinaison des deux (Tableau I.5).

Régime diffusionnel	Régime d'intégration	Pas de régime limitant		
$K_G = k_d$	$K_G = k_I$	$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_I}$		
g = 1	g = j	j = 1		

Tableau I.5 – Coefficient et ordre cinétiques globaux de croissance dans certains cas limites

En régime permanent, il n'y a pas accumulation d'unités de croissance au niveau de l'interface, les densités de flux massique de diffusion et d'intégration sont donc égales :

$$k_d(C - C_i) = k_I (C_i - C^*)^j \tag{I.74}$$

La concentration à l'interface C<sub>i</sub> n'étant pas directement accessible, on définit un facteur d'efficacité  $\eta^{[99]}$  comme le rapport de la densité de flux massique réellement transférée à celle qui le serait en l'absence de limitation diffusionnelle (C<sub>i</sub> = C) :

$$\eta = \frac{\dot{m}}{M_s \cdot k_I (C_i - C^*)^j} = \frac{k_d (C - C_i)}{k_I (C_i - C^*)^j}$$
(I.75)

A partir des équations (I.74) et (I.75), on peut écrire :

$$Da \cdot \eta + \eta^{1/j} - 1 = 0 \tag{I.76}$$

avec le nombre de Damkhöler :

$$Da = \frac{k_I}{k_d} (C - C^*)^{j-1}$$
(I.77)

Le nombre de Damkhöler permet de nous renseigner sur la nature du régime :

- si  $Da \to \infty$ , alors  $\eta \to Da^{-1}$  et  $C_i \to C^*$ : la croissance se fait en régime diffusionnel
- si  $Da \rightarrow 0$ , alors  $\eta \rightarrow 1$  et  $C_i \rightarrow C$ : la croissance se fait en régime d'intégration

La résolution de l'équation (I.76) permet de calculer la concentration  $C_i$  à l'interface de la couche de diffusion et de la couche d'adsorption. La vitesse de croissance globale G s'exprime alors sous la forme :

$$G = \frac{\Phi_S}{3\Phi_V} V_m \cdot \eta \cdot k_I (C - C^*)^j \tag{I.78}$$

#### I.2.3.6 Comparaison des mécanismes de la croissance

Dans un milieu faiblement sursaturé, la croissance est gouvernée par le régime d'intégration. Les unités de croissance s'accumulent à l'interface du cristal mais leur intégration nécessite la présence de sites énergétiquement favorables. Ces sites sont en fait des défauts du cristal générés par cisaillement. Ces défauts émergent sur les faces du cristal et les gradins d'émergence, ou "marches", vont constituer des sites préférentiels d'adsorption des molécules de soluté. La croissance du cristal va ensuite se développer en spirale à partir de ces marches (mécanisme de dislocation vis, ou théorie BCF).

Si la sursaturation augmente au-delà d'une certaine valeur critique, le mécanisme de germination bidimensionnelle prend le pas. La croissance se poursuit alors par agrégation de molécules de soluté diffusant à la surface du cristal. Pour une sursaturation encore proche de la valeur critique, on suppose qu'un germe a le temps de recouvrir tout ou partie de la surface avant que le suivant n'apparaissent (mécanisme mononucléaire ou mécanisme *birth and spread* (B+S)). Pour une sursaturation plus élevée, de nombreux germes se développent en même temps sur une même face et la recouvre (mécanisme polynucléaire (PN)).

Finalement, lorsque la sursaturation est suffisamment forte, le nombre de sites énergétiquement favorables formés est tel que le soluté à l'interface est facilement intégré au cristal. La croissance devient limitée par la diffusion (régime diffusionnel).

Le régime de croissance est fonction de la sursaturation. Comme dans le cas de la nucléation, il est possible d'estimer le régime de croissance dans lequel on travaille à partir des modèles des différents régimes (Figure I.17).



Supersaturation o

Figure I.17 – Compétition entre les différents régimes de croissance en fonction de la sursaturation (Eble, 2000) <sup>[100]</sup>

Outre la sursaturation, l'effet des paramètres opératoires sur la nature du régime de croissance sont les suivants :

- le régime se rapproche d'un régime diffusionnel avec l'accroissement de la solubilité, de la taille du cristal ou de la température.
- le régime se rapproche d'un régime d'intégration avec l'accroissement de la puissance spécifique dissipée par l'agitateur ou de la concentration en inhibiteur de croissance.

### I.2.3.7 Facteurs influençant la croissance cristalline

De nombreux facteurs influencent la vitesse de croissance. On observe par exemple que des cristaux d'un même composé qui cristallisent dans une solution sursaturée peuvent avoir des cinétiques de croissance différentes. On observe alors un élargissement de la distribution de taille des particules durant la cristallisation (phénomène de dispersion de la vitesse de croissance). Ces fluctuations de vitesses de croissance sont plus prononcées à température et sursaturation élevées.

#### ✤ Température

La température joue un rôle important sur le mécanisme de croissance. Les constantes cinétiques  $k_d$  et  $k_I$  dépendent en effet de la température, selon une loi de type Arrhenius. Leur énergie d'activation est

de l'ordre de 8 à 20 kJ.mol<sup>-1</sup> et 40 à 100 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivement <sup>[61]</sup>. Par conséquent, la vitesse d'intégration augmente plus rapidement avec la température que la vitesse de diffusion, donc les vitesses de croissance cristalline ont tendance à être contrôlées à haute température par la diffusion et à basse température par l'intégration.

### \* Impuretés et additifs

Les impuretés adsorbées sur un cristal peuvent ralentir ou augmenter sa croissance, voire même la stopper complètement <sup>[96]</sup>. Elles peuvent aussi agir sélectivement sur certaines faces cristallographiques et ainsi changer complètement l'habitus final du cristal. On parle alors de modificateur de faciès et leur action est possible dès quelques dizaines de ppm d'impuretés ou d'additifs en solution.

Leur impact sur la croissance peut se faire de différentes façons :

- modification des propriétés de la solution ou de la sursaturation
- modification des caractéristiques de la couche d'adsorption à l'interface cristal-solution
- intégration dans le réseau cristallin à la place des unités de croissance

#### Solvant

Le solvant est souvent considéré comme la première impureté d'un procédé de cristallisation <sup>[59]</sup>. La croissance cristalline peut être fortement influencée par les propriétés du solvant utilisé : type de liquide, structure, degré de dissociation, affinité avec les cristaux... Par exemple, une viscosité élevée réduit considérablement l'étape de transfert de matière et ralentit la croissance. Les effets du solvant sont en général difficiles à considérer en termes théoriques, mais il ne faut pas pour autant les négliger.

#### ✤ Taille des cristaux

La vitesse de croissance des cristaux peut dépendre de la taille et du domaine de taille auquel appartiennent les cristaux <sup>[67]</sup>. On remarque notamment que la croissance de macro-cristaux, qui ont en général une grande limitation diffusionnelle, dépend moins de la taille que celle des cristaux microscopiques ou de taille inférieure au micromètre. En raison de l'effet de Gibbs-Thomson, qui implique que la solubilité d'un cristal augmente quand sa taille diminue, la sursaturation diminue quand la taille des cristaux diminue, ce qui conduit à une vitesse de croissance plus lente.

L'intégration de surface peut aussi dépendre de la taille des cristaux. Considérant la croissance par dislocations, celles-ci sont plus nombreuses dans les cristaux de grande taille en raison d'une plus grande contrainte de surface et à un plus grand nombre d'impuretés dans la surface. De plus, dans une suspension agitée, plus un cristal est grand, plus son énergie potentielle est élevée et plus important sont les dommages que le cristal subit au moment des collisions (autres cristaux, parois du réacteur, pales de l'agitateur). Les deux effets induisent une plus grande intégration en surface et donc une vitesse de croissance qui augmente avec la taille des cristaux.

# I.2.4 Agrégation et agglomération

L'agglomération est un phénomène de collision et de collage entre particules dans la suspension de cristaux. Elle peut influencer la distribution de taille des particules, ainsi que la qualité physique du produit.

Mersmann distingue trois types de processus d'agglomération [61] :

- la coagulation, qui intervient quand la force de cohésion est faible (cas des particules colloïdales).
   Elle est favorisée en présence de floculant (on parle alors de floculation) qui assure le pontage entre les particules primaires.
- l'agrégation, qui intervient avec des forces intermédiaires (de type Van der Waals) et ne nécessite aucune force motrice chimique.
- l'agglomération propre, qui est fonction de la sursaturation. Le lien entre les particules primaires est renforcé par la formation d'un pont cristallin, qui se forme lorsque les faces cristallines se rejoignent par croissance

La coagulation et l'agrégation sont des processus indépendants de la sursaturation et relativement réversibles par les processus de rupture et de redispersion. Ils précèdent l'agglomération, qui est fonction de la sursaturation car dépendant de la croissance. Un agglomérat étant très solide, les seuls processus pouvant le détruire sont la brisure, l'attrition, l'abrasion ou l'érosion. Il est dû à la succession de trois étapes élémentaires <sup>[59]</sup> (Figure I.18) :

- la collision : rencontre de deux particules (seul ce cas est considéré, la probabilité de rencontre de plus de deux particules étant extrêmement faible)
- l'association : maintien du contact entre ces deux particules
- la consolidation : formation d'un pont cristallin entre les deux particules en présence de sursaturation

Les deux premières étapes du processus d'agglomération constituent l'étape d'agrégation.



Figure I.18 – Mécanisme d'agglomération de deux particules (d'après Puel et al., 2004)<sup>[59]</sup>

Le phénomène d'agrégation-agglomération est un phénomène important en précipitation. Il n'a toutefois pas été étudié de façon quantitative dans ce travail de recherche, et son influence sur les propriétés des solides précipités ne sera évoquée que de façon qualitative. Par conséquent, l'aspect cinétique de ce phénomène est détaillé dans l'Annexe A afin de ne pas alourdir ce chapitre.

### I.2.5 Mûrissement

En cristallisation ou en précipitation, le mûrissement d'Ostwald est un processus isotherme rapide par lequel de gros cristaux croissent aux dépens de petits cristaux. Lorsque la croissance est presque terminée (concentration voisine de la solubilité C<sup>\*</sup>), de nombreux cristaux de tailles très différentes sont présents en suspension <sup>[59]</sup>. Comme présenté précédemment, un cristal est d'autant plus soluble que sa taille est faible (relation (I.18)). Les plus petits cristaux (généralement inférieurs à une taille critique estimée à 10  $\mu$ m) vont donc se dissoudre, permettant ainsi la croissance des cristaux plus gros, sans apport net venant de la solution : il y a un transfert de matière des petits cristaux vers les gros, par dissolution-croissance.

En théorie, ce processus ne s'arrête que si tous les cristaux ont la même taille. Dans la pratique, pour des raisons cinétiques, le mûrissement concerne essentiellement les très petits cristaux (inférieurs à 1  $\mu$ m). Une faible solubilité de la variété cristalline entraîne de faibles vitesses de dissolution puis de croissance, ce qui ralentit cinétiquement le processus.

Le mûrissement est différent du vieillissement, qui est un processus lent conduisant à des changements microscopiques ou macroscopiques de la phase solide (changement de cristallinité, variation de la surface spécifique...).

### I.2.6 Théories alternatives

### I.2.6.1 Modèle de LaMer

La théorie classique de la nucléation a été adaptée à la synthèse de nanoparticules par LaMer et Dinegar, avec l'introduction du concept de nucléation explosive (*burst nucleation*), aussi connu sous le nom de modèle de LaMer <sup>[101]</sup>. Ce modèle est basé sur la séparation des étapes de nucléation et de croissance, ce qui permet d'obtenir des nanoparticules présentant une faible dispersion en tailles. Il distingue trois phases (Figure I.19) :

- Augmentation rapide de la concentration en monomère dans le milieu réactionnel ; à un certain moment, le milieu devient sursaturé (C > C<sup>\*</sup>) mais la germination est bloquée par une barrière énergétique trop élevée (métastabilité)
- Augmentation de la sursaturation jusqu'à atteindre la concentration C<sub>Nu,min</sub> à partir de laquelle la nucléation primaire homogène devient possible ; la concentration en monomères chute alors de façon significative (phase de nucléation très brève)

• Diminution de la sursaturation en dessous de  $C_{Nu,min}$ ; la nucléation n'est plus possible, les monomères sont alors consommés au cours d'un phénomène de croissance par diffusion jusqu'à ce que leur concentration se stabilise à C<sup>\*</sup>.

Le modèle de LaMer est le seul modèle communément accepté pour décrire le processus général de formation des nanoparticules <sup>[102]</sup>. Cependant, il ne permet pas de prévoir l'évolution de leur distribution de taille. Il décrit seulement un processus de nucléation suivit par un processus de croissance des nuclei stables, mais les caractéristiques de cette dernière étape restent peu détaillées.



Figure I.19 – Représentation schématique du modèle de LaMer

### I.2.6.2 Modèle de Reiss

En accord avec le modèle de LaMer, le modèle de Reiss <sup>[103]</sup> décrit un phénomène de « croissance par diffusion » dans lequel la vitesse de croissance de particules sphériques est uniquement dépendante du flux de monomères vers ces particules. Dans ce cas, et pour des concentrations en monomères suffisamment élevées, la croissance des petites particules sera plus rapide que celle des plus grandes, menant ainsi à une distribution de tailles de particules particulièrement resserrée. Cependant, le modèle de Reiss ne tient pas compte des mécanismes d'agrégation, de coalescence ou de dissolution des nanocristaux <sup>[104]</sup>. Une extension de ce modèle a été proposée par Sugimoto <sup>[105]</sup>, qui a considéré les effets de la dissolution via l'équation de Gibbs-Thomson pour obtenir une vitesse de croissance dépendante de la taille des particules. On observe dans ce cas que l'élargissement de la distribution de tailles de particules est également possible.

#### I.2.6.3 Stabilité colloïdale

Le modèle de stabilité colloïdale considère que les clusters formés de quelques molécules sont thermodynamiquement stables, mais instables d'un point de vue colloïdal. Par conséquent, le phénomène de croissance est gouverné par les mécanismes d'agrégation et de coalescence jusqu'à la stabilisation colloïdale des nanoparticules <sup>[102]</sup>. On obtient alors une distribution de tailles de particules monodisperse. Ce modèle s'oppose à la théorie classique de la nucléation et au modèle de LaMer de par sa conception de la barrière énergétique contrôlant la précipitation. En effet, l'idée initiale derrière les différents modèles décrivant la nucléation est que les clusters doivent dépasser une barrière énergétique (énergie d'activation) afin de former des particules thermodynamiquement stables, avant que celles-ci puissent croître. Au contraire, le concept de stabilité colloïdale repose sur le principe d'une barrière énergétique au-delà de laquelle la croissance gouvernée par l'agrégation spontanée des clusters prend fin (énergie désactivation).

#### I.2.6.4 Agrégation orientée

L'agrégation orientée (ou attachement orienté) est un mécanisme alternatif de la croissance, découvert par Penn et Banfield <sup>[106]</sup>. Ce processus résulte de l'alignement et de la coalescence de particules nanométriques voisines selon un plan cristallographique commun, menant à l'obtention d'un cristal plus grand (Figure I.20). La force motrice de ce mécanisme repose sur la diminution de l'énergie de surface des particules. En raison de sa nature très localisée, il entraîne généralement la formation de nanoparticules présentant des morphologies irrégulières. Les dislocations et les défauts plans sont souvent les conséquences d'un attachement orienté, traces de la zone de jonction de deux unités <sup>[107]</sup>.



Figure I.20 – Représentation schématique de la croissance par agrégation orientée

L'effet de l'agrégation orientée peut s'avérer particulièrement important au cours des premières étapes de la croissance <sup>[108]</sup>. Il est donc courant d'obtenir des nanostructures anisotropes, telles que des nanotiges, formées à partir des particules primaires.

# I.3 Le mélange

# I.3.1 Grandeurs caractéristiques du mélange

### I.3.1.1 Principe de base

Le mélange peut être défini comme le processus permettant de réduire l'inhomogénéité d'un système. Cette inhomogénéité peut être de différentes natures : phase, concentration, température, pression, etc. Mélanger permet de réduire l'échelle de ces diverses inhomogénéités jusqu'à la l'échelle moléculaire. Une réaction chimique étant elle aussi un processus à l'échelle moléculaire, elle peut donc être plus ou moins affectée par le mélange, selon le degré de celui-ci [109].[110].

On mesure le mélange moléculaire en termes de degré de ségrégation. Les deux extrêmes de ce concept sont connus sous le nom de microfluide et de macrofluide (Figure I.21). Dans le microfluide, les différentes espèces sont parfaitement mélangées à l'échelle moléculaire ; au contraire, dans le macrofluide, il n'y a pas de mélange à l'échelle moléculaire, bien que les agrégats de fluide soient macroscopiquement bien mélangés. Lorsque des réactifs miscibles sont mis en contact dans un réacteur, le degré du mélange obtenu peut influer sur la performance globale du réacteur <sup>[111]</sup>.



Figure I.21 – Microfluide et macrofluide (d'après Levenspiel, 1972)<sup>[112]</sup>

Si l'on considère deux réactifs A et B, introduits séparément dans un réacteur, les deux cas extrêmes sont les suivants :

- Microfluide : A et B sont mélangés à l'échelle moléculaire à une vitesse supérieure à celle de la réaction. La réaction a alors lieu, et sa vitesse dépend des diverses cinétiques réactionnelles.
- Macrofluide : A et B sont mélangés uniquement à l'échelle macroscopique. La réaction est alors pratiquement impossible.

Dans la réalité, un fluide présente un comportement intermédiaire, avec des zones de ségrégation partielle, plus ou moins riches en A ou en B : on le considère alors comme un mélange de macro et de microfluide. L'état de ségrégation d'un tel fluide se caractérise par deux grandeurs <sup>[113]</sup> : l'échelle et l'intensité de ségrégation (Figure I.22).

- L'échelle de ségrégation L<sub>s</sub> est une mesure de la taille des agglomérats qui constituent le fluide au cours du mélange.
- L'intensité de ségrégation I<sub>S</sub> permet de quantifier l'écart de concentration entre deux agrégats voisins. En présence d'une forte ségrégation, il n'y a pas de mélange à l'échelle moléculaire : on a un macrofluide qui se caractérise par une intensité de ségrégation I<sub>S</sub> = 1. Inversement, si I<sub>S</sub> = 0, on est en présence d'un microfluide. Ce sont les phénomènes de diffusion qui réduisent l'intensité de ségrégation.



Echelle de ségrégation

Figure I.22 – Echelle et intensité de ségrégation (d'après Villermaux, 1993)<sup>[113]</sup>

Dans le cas de réactions rapides ou de systèmes fortement visqueux, le processus de mélange peut influencer de façon significative la qualité du produit obtenu.

#### I.3.1.2 Régime d'écoulement

L'écoulement d'un fluide est généralement caractérisé par l'un des régimes suivants : laminaire ou turbulent. Le nombre de Reynolds est le rapport entre la force d'inertie et la force visqueuse et détermine le régime du fluide. Pour de faibles valeurs de ce nombre, la force visqueuse prédomine sur la force d'inertie et le fluide est en régime laminaire, stable et stationnaire. Les filets de fluide glissent les uns sur les autres sans création de structures tourbillonnaires. Le mélange transversal n'est possible que par diffusion des espèces chimiques à partir de filets, que l'étirement rend de plus en plus minces. Ce principe est utilisé dans le cas des micromélangeurs, par exemple les dispositifs de partage / recombinaison des flux (split and recombine) <sup>[114]</sup>. Lorsque la valeur du nombre de Reynolds est très élevée, la force d'inertie prédomine sur la force visqueuse et le fluide est en régime turbulent, instable et chaotique. Le champ de vitesse turbulent entraîne le déplacement de tourbillons de fluide, dont la taille va progressivement se réduire <sup>[115]</sup>. Ce sont ces phénomènes de tourbillons qui vont entraîner le mélange. Par la suite, cette partie théorique sera uniquement consacrée au mélange réactif turbulent.

#### I.3.1.3 Niveaux de mélange

Le processus de mélange turbulent s'avère complexe. La littérature est riche en définitions permettant de caractériser les phénomènes responsables de l'atténuation des fluctuations de la concentration. L'approche la plus couramment utilisée consiste à considérer trois niveaux de mélange, présentant des échelles de taille et de temps différentes : le macromélange, le mésomélange et le micromélange [109],[111],[116],[117].

Le macromélange représente le mélange à l'échelle du réacteur, soit une échelle très supérieure à la taille minimale des tourbillons. C'est ce processus qui fixe l'environnement (en termes de concentration) dans lequel auront lieu le mésomélange et le micromélange, mais aussi qui transporte les paquets de fluide à travers le réacteur au sein duquel les propriétés de turbulence peuvent varier. Il est régi par les phénomènes de convection et de dispersion turbulente due aux tourbillons les plus gros, mais ne permet pas un mélange à petite échelle.

Le mésomélange représente le mélange à une échelle intermédiaire, équivalente à la taille des tubes d'alimentation des réactifs. Il caractérise la dispersion d'un panache de réactif tout juste injecté dans le réacteur. Il est lié à la désintégration des plus gros tourbillons, qui forment alors des tourbillons plus petits. Cela permet de réduire l'échelle de ségrégation, mais n'affecte pas son intensité. Le mésomélange n'a donc pas d'impact sur le mélange moléculaire, mais il fixe l'environnement dans lequel aura lieu le micromélange.

Le micromélange représente le mélange à l'échelle moléculaire, soit une échelle inférieure à la taille minimale des tourbillons. A ce stade, l'étirement et la déformation de ces microtourbillons résulte en une structure lamellaire présentant un enroulement de couches successives du fluide non mélangé et du milieu réactionnel (phénomène d'incorporation). La diffusion moléculaire permet alors, de façon laminaire, l'élimination des régions de ségrégation.

Afin de minimiser la sensibilité du procédé par rapport au mélange, il est nécessaire d'abaisser les temps caractéristiques du mélange (macro-, méso-, et surtout micro-) en dessous du temps caractéristique du procédé (temps d'induction, de réaction...) <sup>[118]</sup>.

#### I.3.1.4 Caractérisation du mélange turbulent

Comme défini précédemment, le mélange turbulent donne lieu à des mouvements de fluide chaotiques à différentes échelles. Ces mouvements sont d'abord conditionnés par l'écoulement moyen au sein du réacteur, puis sont propagés à plus petite échelle par la formation de tourbillons. Ce processus de transfert d'énergie est appelé *cascade d'énergie* <sup>[119]</sup> (Figure I.23). L'énergie est initialement introduite dans les grands tourbillons de l'écoulement turbulent. Ceux-ci, devenant instables, transfèrent leur énergie aux tourbillons de plus petite taille, et le processus se répète. Tant que les tourbillons sont de grande taille (Re  $\rightarrow \infty$ ), l'énergie cinétique est conservée. Lorsque l'énergie arrive au sein des plus petites structures de

la turbulence (Re  $\rightarrow$  0), elle se dissipe alors sous forme de chaleur, sous l'effet de la viscosité. On distingue deux échelles caractéristiques de l'écoulement turbulent :

- L'échelle intégrale de la turbulence L<sub>ε</sub>, qui représente la taille des plus gros tourbillons. Elle est liée aux dimensions du système d'agitation. Ces macro-tourbillons sont les structures les plus énergétiques de l'écoulement turbulent.
- La micro-échelle de Kolmogorov  $\lambda_{K}$ , qui représente la taille des plus petits tourbillons. Il s'agit de la plus petite échelle à partir de laquelle l'écoulement devient visqueux. C'est au sein de ces micro-tourbillons que l'énergie cinétique turbulente se dissipe sous forme de chaleur sous l'action des forces visqueuses. Leur nombre de Reynolds caractéristique est égal à 1.

$$\lambda_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{1/4} \tag{I.79}$$

Au sein d'un écoulement turbulent, la concentration instantanée en un point de la cuve se décompose en deux contributions : la fluctuation de la concentration et la concentration moyenne du fluide. L'homogénéisation du fluide se traduit alors par l'atténuation des fluctuations de la concentration, jusqu'à leur disparition totale, et par l'égalisation de la concentration moyenne du fluide en tout point. On distingue donc à nouveau deux échelles caractéristiques <sup>[120]</sup>:

- La macro-échelle de la concentration Λ<sub>C</sub>, qui représente les plus grandes échelles du mélange turbulent. C'est à cette échelle que s'effectue l'homogénéisation de la concentration moyenne au sein du volume occupé par le fluide. Elle est du même ordre de grandeur que l'échelle intégrale de la turbulence <sup>[121]</sup>.
- La micro-échelle de Batchelor  $\lambda_B$ , qui représente les plus petites échelles du mélange turbulent, où il est encore possible de trouver des fluctuations de concentration.

$$\lambda_B = \left(\frac{D^2 \nu}{\varepsilon}\right)^{1/4} \tag{I.80}$$

En-dessous de cette échelle, le phénomène de diffusion moléculaire tend à gommer ces fluctuations.

Le nombre de Schmidt Sc, qui représente le rapport entre la viscosité cinématique v et la diffusivité massique D d'un fluide, permet de caractériser l'aptitude de ce fluide à transférer des espèces chimiques dissoutes. Pour Sc > 1, l'échelle de Batchelor est inférieure à l'échelle de Kolmogorov : alors que l'énergie cinétique turbulente se dissipe à la micro-échelle de Kolmogorov, les fluctuations de la concentration persistent jusqu'à la micro-échelle de Batchelor, où elles se dissipent à leur tour [109].

$$\lambda_B = \frac{\lambda_K}{\sqrt{Sc}} \quad , \quad Sc > 1 \tag{I.81}$$

Dans le cas de la dissipation d'une puissance de 1 W.kg<sup>-1</sup> dans de l'eau à 20 °C ( $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ , D = 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), on obtient effectivement  $\lambda_K = 32 \text{ }\mu\text{m}$  et  $\lambda_B = 1 \text{ }\mu\text{m}$ .



Figure I.23 – Présentation schématique du processus de cascade d'énergie, relié aux échelles caractéristiques du mélange turbulent (d'après Christelle Herman, 2010)<sup>[119]</sup>

#### I.3.1.5 Mécanismes du mélange turbulent

Ces échelles caractéristiques permettent de définir les différents mécanismes intervenant au cours du mésomélange et du micromélange, à l'aide des fonctions de densité spectrale E(k) de l'énergie cinétique et G(k) des fluctuations de concentration (avec k le nombre d'onde) <sup>[109]</sup>.



Figure I.24 – Spectres d'énergie cinétique E(k) et de concentration G(k) pour des mélanges liquides tels que Sc  $\gg$ 1 (échelle log-log) (d'après Baldyga et Pohorecki, 1995) <sup>[109]</sup>
Pour des liquides, le spectre de densité des fluctuations de concentration G(k) peut être divisé en trois domaines (Figure I.24)<sup>[122]</sup>:

- Le domaine inertiel-convectif ( λ<sub>K</sub> < l < L<sub>ε</sub> et k<sub>OC</sub> < k < k<sub>K</sub>, avec l la taille d'un agrégat fluide et k<sub>OC</sub> le nombre d'onde caractéristique des plus gros tourbillons), dans lequel les éléments grossiers de fluide sont déformés et fragmentés sous l'effet de l'écoulement. Cette réduction d'échelle est toutefois sans effet notable au niveau moléculaire (Figure I.25a et Figure I.25b).
- Le domaine visqueux-convectif (λ<sub>B</sub> < 1 < λ<sub>k</sub> et k<sub>K</sub> < k < k<sub>B</sub>), dans lequel les tourbillons, stables lorsque leur taille est de l'ordre de 12 λ<sub>k</sub>, sont soumis à des étirements laminaires dépendant de la viscosité. Ils sont donc progressivement réduits par déformation visqueuse (Figure I.25c). Ils se présentent alors sous forme de lamelles, capables d'incorporer des paquets de fluides alentours (Figure I.25d). Ce mécanisme permet de réduire la taille des tourbillons incorporant de 12 λ<sub>K</sub> à la micro-échelle de Batchelor.
- Le domaine visqueux-diffusif (l < λ<sub>B</sub> et k > k<sub>B</sub>), dans lequel l'énergie cinétique des tourbillons fluides a pratiquement disparu. La diffusion moléculaire devient alors le phénomène prépondérant conduisant à une disparition des gradients de concentrations (Figure I.25d).

Le premier domaine peut être identifié au mésomélange et les deux derniers au micromélange.



Figure I.25 – Représentation schématique du processus de mélange (Baldyga et Bourne, 1984)<sup>[117]</sup>

#### I.3.1.6 Temps caractéristiques du mélange turbulent

En plus de l'échelle spatiale, les différents niveaux de mélange peuvent être caractérisés à l'aide d'une échelle temporelle. Les corrélations qui permettent d'estimer ces temps de mélange à différents niveaux dépendent des mécanismes en jeu, et il est possible de trouver plusieurs corrélations différentes, mais qui coexistent, pour un même niveau de mélange. La comparaison des échelles temporelles du mélange avec celle de la réaction chimique est utile pour la détermination du phénomène limitant.

#### ✤ Le macromélange

A l'échelle du réacteur, le temps de macromélange  $t_{macro}$  est défini à partir du temps de circulation  $t_c$ , qui représente le temps nécessaire à un agrégat fluide pour faire le tour du réacteur (dans le cas d'un réacteur agité classique) <sup>[123]</sup>:

$$t_c = \frac{V}{1.8 \cdot N_Q N D_a{}^3} \tag{I.82}$$

avec V le volume du réacteur,  $1,8 \cdot N_Q$  le nombre de circulation ( $N_Q$  le nombre de pompage caractérisant le débit pompé par le mobile d'agitation, et la constante tenant compte du débit entraîné), N la vitesse de rotation du mobile d'agitation et  $D_a$  le diamètre du mobile d'agitation. Généralement, le temps de macromélange est un multiple du temps de circulation [124] ( $t_{macro} \approx A.t_c$ , avec A = 4 ou 5 selon la géométrie du réacteur, la nature des fluides...).

#### ✤ Le mésomélange

Dans le cas du mésomélange, deux phénomènes sont suggérés dans la littérature : la dispersion turbulente et la désintégration inertielle-convective. Ils caractérisent le mélange d'un panache de réactif fraîchement injecté dans le réacteur, dans le domaine de concentration inertiel-convectif.

Le temps de mésomélange  $t_{méso\ (DT)}$  dû au mécanisme de dispersion turbulente s'exprime sous la forme <sup>[125]</sup>:

$$t_{m\acute{e}so\ (DT)} = \frac{Q}{u\ D_t} \tag{I.83}$$

avec Q le débit volumique d'injection du réactif, u la vitesse linéaire de circulation du mélange réactionnel au niveau du point d'injection et  $D_t$  le coefficient de diffusion turbulente. Le panache est considéré comme étant dispersé de façon radiale. Il s'agit toutefois d'un mécanisme turbulent, et non moléculaire.

Le temps de mésomélange  $t_{méso\ (IC)}$  dû au mécanisme de désintégration inertielle-convective s'exprime sous la forme <sup>[125]</sup>:

$$t_{m\acute{e}so\ (IC)} = A \left(\frac{\Lambda_c^2}{\varepsilon}\right)^{1/3} \tag{I.84}$$

avec A une constante (située généralement entre 1 et 2). Le panache est alors étiré et fragmenté, jusqu'à former des micro-tourbillons. Si la vitesse du fluide injecté est inférieure à la vitesse u de circulation dans le réacteur,  $\Lambda_c$  est obtenu par la relation [110] :

$$\Lambda_C = \left(\frac{Q}{\pi u}\right)^{0.5} \tag{I.85}$$

avec  $Q_{inj}$  le débit volumique d'injection du réactif ; si elle est supérieure,  $\Lambda_c$  est équivalent au rayon de la buse d'injection.

#### ✤ Le micromélange

Deux phénomènes coexistent aussi dans le cas du micromélange, selon que l'on se trouve dans le domaine visqueux-convectif (micromélange par incorporation) ou visqueux-diffusif (micromélange par diffusion moléculaire et cisaillement).

Le micromélange par incorporation (« engulfment ») t<sub>m (E)</sub> est dû aux micro-tourbillons proches de l'échelle de Kolmogorov, qui entraînent l'incorporation du fluide environnant au sein de structures lamellaires du fluide à mélanger. Son temps caractéristique est défini par :

$$t_{m(E)} = A_{\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}}} \tag{I.86}$$

avec A une constante pouvant varier entre 3,5 et 17,5 dans la littérature [109],[120],[125],[126].

Le micromélange par diffusion moléculaire et cisaillement  $t_m$  (DC) caractérise un phénomène ayant principalement lieu au sein des enroulements lamellaires cités précédemment. Son temps caractéristique peut être défini comme le temps nécessaire pour réduire l'épaisseur d'une lamelle de fluide de l'échelle de Kolmogorov à l'échelle de Batchelor. Plusieurs corrélations peuvent être trouvées dans la littérature, notamment celles proposées par Baldyga et Bourne <sup>[109]</sup> ou encore par Geisler, Mersmann et Voit <sup>[126]</sup> (respectivement les relations (I.87) et (I.88)). Dans le cas de la relation (I.88), le facteur 50 tiens compte du fait qu'un fluide est supposé mélangé de façon homogène lorsque l'indice de ségrégation est inférieur à 1 %.

$$t_{m(DC)} = 2\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \ arcsinh(0.05 \cdot Sc) \tag{I.87}$$

$$t_{m(DC)} = 50\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} (0.88 + \ln Sc)$$
(I.88)

Ces corrélations sont particulièrement importantes lorsque l'on cherche à caractériser un réacteur possédant de fortes propriétés de cisaillement. On note que dans le cas de solutions peu visqueuses, le mécanisme d'incorporation est généralement plus lent que celui de diffusion. Il est donc limitant et contrôle le temps de micromélange lorsque Sc < 4000.

De façon générale, les temps de micromélange se situent dans une gamme de temps située entre 0,1 et 100 ms.

## I.3.2 Interactions précipitation-mélange

L'établissement de la sursaturation est crucial pour le contrôle des procédés de précipitation car elle détermine les vitesses de nucléation et de croissance <sup>[84]</sup>. La précipitation de phases faiblement solubles étant généralement associée à des cinétiques de réactions rapides, la qualité des produits de réaction peut donc être fortement influencée par l'efficacité du mélange <sup>[127]</sup>. L'importance de contrôler le mélange au cours de la précipitation découle de la différence entre les échelles de temps du mélange et des différents mécanismes de précipitation <sup>[128]</sup>. Les mécanismes élémentaires de la précipitation étant souvent très rapides en comparaison des processus de mélange, seul le micromélange peut, en théorie, fortement affecter la qualité du précipité obtenu (Figure I.26).



Figure I.26 – Illustration de la différence entre les temps de mélange et les vitesses de précipitation (Claassen et al., 2007)<sup>[128]</sup>

La maitrise de la sursaturation dans le réacteur permet aussi parfois de s'affranchir d'étapes supplémentaires parfois coûteuses mais indispensables pour rendre le produit commercialisable <sup>[129]</sup> (séparation, purification...). En effet, un produit cristallin peut être précipité à faible sursaturation, lorsque les réactifs sont bien mélangés et dilués, alors que les fortes sursaturations conduisent à une forme gel parfois définitive <sup>[130]</sup> (Figure I.27). Cela est dû au fait que les nombreuses particules primaires générées lors de la nucléation sont de dimension submicronique et sont de fait soumises à des interactions colloïdales attractives ou répulsives <sup>[131]</sup>. Ces interactions sont à l'origine d'une augmentation significative de la viscosité dès les faibles taux solides et de l'apparition d'une rhéologie complexe non Newtonienne <sup>[132]</sup>.



Figure I.27 – Diagramme simplifié de précipitations de certains sels inorganiques (○ : produit cristallin ;
• : produit définitivement sous forme gel ; Δ : produit temporairement sous forme de gel) (Gösele et al. 1990) <sup>[130]</sup>

Le comportement des fines particules submicroniques formées lors de la nucléation et fortement sensibles aux interactions colloïdales influe non seulement sur la rhéologie de la suspension formée mais aussi sur les mécanismes d'agglomération, d'agrégation, de floculation ou encore de stabilité colloïdale qui gouvernent la structure finale des particules formées. D'après Kind <sup>[85]</sup>, des zones de viscosité élevée au sein d'une suspension de viscosité plus faible se comportent comme si elles présentent une tension interfaciale pouvant être assimilées à des gouttelettes. Elles peuvent ainsi se déformer sous l'effet du cisaillement et coalescer. A l'intérieur de ces gouttelettes fluides, les nuclei se comportent comme une suspension colloïdale indépendante de l'agitation. La taille des gouttelettes est fonction à la fois de la puissance d'agitation mais aussi de leur viscosité. Cette approche, qui explique la formation de certaines structures <sup>[133],[134]</sup>, diffère radicalement de la théorie de Smoluchowski <sup>[81]</sup> selon laquelle les agglomérats se rompent lorsque leur taille dépasse la taille des micro-tourbillons fluide (échelle de Kolmogorov) pour arriver finalement à un équilibre agglomération-brisure.

## I.3.3 Technologies de mélange

La sélection du réacteur et de son système d'agitation est une tâche difficile dans laquelle de nombreux aspects doivent être pris en compte. Le système d'agitation permet d'augmenter les vitesses de transfert de masse et de chaleur. On optimise alors la conversion et la sélectivité, tout en évitant la présence de trop fortes hétérogénéités au sein du milieu <sup>[135]</sup>. Cependant, en pratique, les réacteurs sont souvent développés pour une application spécifique comme la synthèse de nanoparticules <sup>[136]–[138]</sup>, les réactions exothermiques, les réactions électrochimiques, la caractérisation du micromélange, les séparations réactives et autres. Il est donc nécessaire de déterminer le réacteur et la technologie d'agitation les plus adaptés.

Les spécificités à considérer lorsque l'on souhaite comparer des technologies de réacteur sont le débit volumétrique, le volume du réacteur, la distribution des temps de séjour, le chargement du catalyseur, les taux de transfert de matière et de chaleur, les limites de pression et de température <sup>[139]</sup>...

Pour générer du mélange, deux grands principes peuvent être utilisés selon que l'énergie est apportée par un moyen extérieur ou par les fluides eux-mêmes :

- Lorsque l'apport d'énergie vient de l'extérieur, le mélange est dit actif. La nature de la source d'énergie peut être très variable <sup>[135],[140]</sup> (agitateurs rotatifs, ultrasons, acoustique, vibrations, instabilités électrocinétiques, variation périodique de la vitesse d'écoulement, électro mouillage induit par la fusion de gouttelettes, membranes piézoélectriques vibrantes, action magnétohydrodynamique, pompes et vannes intégrées...).
- Le second moyen consiste à utiliser l'énergie de l'écoulement pour générer le mélange, c'est ce qui est appelé mélange passif. Ils reposent essentiellement sur la technologie des microréacteurs <sup>[114],[140]</sup> (dispositifs d'écoulements multi-lamellaires, de partage / recombinaison des flux, chaotiques, de collision de jets...).

## I.3.3.1 Les critères de choix d'un réacteur

L'efficacité du mélange est directement reliée à la puissance dissipée et peut être caractérisée par le temps de mélange. Les temps de mélange correspondent aux délais nécessaires pour obtenir une composition uniforme à une échelle donnée. Ils peuvent être déduits de la puissance dissipée par le système d'agitation et dépendent directement des caractéristiques physico-chimiques des fluides à mélanger, des conditions d'agitation ainsi que des caractéristiques du mobile et du réacteur choisi. On peut rencontrer dans la littérature autant de corrélations que de mélangeurs permettant d'évaluer les puissances dissipées. Il est donc possible de trouver les gammes de puissance correspondant aux principaux types de mélangeurs <sup>[141]</sup> (Tableau I.6).

Appareil de mélange	Puissance locale dissipée ε	Temps de micromélange t <sub>m</sub>
Ecoulement en conduite / pompe centrifuge	1 W.kg <sup>-1</sup>	17,2 ms
Cuve agitée (suivant la position du tube d'alimentation)	0,1-10 W.kg <sup>-1</sup>	5,4 à 54,3 ms
Mélangeur statique	10 <sup>3</sup> W.kg <sup>-1</sup>	0,5 ms
Mélangeur rotor-stator	$10^3 - 10^6 \ W.kg^{-1}$	0,1 à 0,5 ms

Tableau I.6 – Exemples de temps de micromélange pour  $v = 10^{-6} m^2 . s^{-1}$  (d'après Renouf, 2000) [141]

Cependant, des mélangeurs présentant des gammes de puissance similaires ne conviendront pas forcément pour les mêmes applications, car la rhéologie du fluide à mélanger est aussi à prendre en compte. La littérature offre bon nombre de « règles du pouce » susceptibles d'orienter lors de la présélection d'un mélangeur <sup>[142]</sup>. Dans le cas de fluides miscibles, la viscosité des fluides à mettre en contact ainsi que des produits formés par réactions de ces fluides, le volume du réacteur et le ratio des flux d'alimentation sont les critères les plus significatifs à prendre en considération <sup>[143]</sup> (Figure I.28). Ces règles empiriques permettent de discriminer en première approche les mélangeurs à privilégier ou à éviter pour des fluides dont le comportement peut varier de celui d'un fluide Newtonien à celui d'une pâte. Dans le cas des précipitations, ces critères de choix sont rendus aléatoires par le fait que la rhéologie varie fortement non seulement au cours de la réaction avec apparition d'une la phase solide mais aussi spatialement puisque le comportement dans les micro-agrégats fluides peut être très éloigné de celui de la suspension globale.



Figure I.28 – Choix du mélangeur en fonction de la rhéologie et du volume réactionnel (Penny, 1970)<sup>[143]</sup>

### I.3.3.2 Le cas particulier des réacteurs agités

Les réacteurs les plus communément employés sont les réacteurs agités. Dans le cas des réactions de précipitation, plusieurs paramètres hydrodynamiques <sup>[144]</sup> (énergie dissipée, débits, temps de séjour, géométrie du réacteur, position des points d'alimentation...) sont connus pour influer sur les caractéristiques du précipité formé. De nombreuses recherches ont donc été menées à ce sujet, sur un grand nombre de mélangeurs, et notamment sur les réacteurs agités <sup>[145]–[148]</sup>.

En pratique, le type de mobile d'agitation est sélectionné selon la rhéologie des fluides employés, la géométrie du réacteur et le type de réaction <sup>[149]</sup>. En fonction du choix, l'hydrodynamique dans le réacteur peut varier considérablement. Par exemple, une turbine dissipe localement beaucoup d'énergie et crée un courant radial. En comparaison, une hélice génèrera plutôt une dissipation plus uniforme et une hydrodynamique axiale. Un mobile à pales inclinées sera, quant à lui, un intermédiaire entre la turbine et

l'hélice. Souvent les cuves sont aussi équipées de chicanes qui évitent la formation de vortex, ou encore de tubes de tirage pour générer une circulation du fluide.

L'hydrodynamique au sein d'un réacteur agité est difficile à caractériser. Un moyen peut être d'estimer la puissance moyenne dissipée par unité de masse  $\overline{\epsilon}$ , transmise au fluide par l'agitateur en régime turbulent <sup>[125]</sup>:

$$\overline{\varepsilon} = \frac{N_P N^3 D_a{}^5}{V} \tag{I.89}$$

avec  $N_P$  le nombre de puissance, N la vitesse de rotation du mobile d'agitation,  $D_a$  le diamètre du mobile d'agitation et V le volume de solution.

Il est alors possible d'estimer, à partir de cette valeur moyenne, la puissance dissipée en tout point de la cuve <sup>[144]</sup> :

$$\varepsilon = \phi \cdot \overline{\varepsilon} \tag{I.90}$$

avec  $\Phi$  un coefficient de proportionnalité. Sa valeur peut varier d'un facteur 10 (voire plus) en fonction du point où l'on se situe (au voisinage direct de l'agitateur, ou en dehors de la zone de courant créée par ce dernier)<sup>[141]</sup>.

On constate ainsi la présence de fortes hétérogénéités en différents points de la cuve agitée. Il s'agit là d'un des principaux défauts du réacteur agité : les variations de concentration des espèces réactives et du temps de résidence des particules précipitées dans le réacteur, d'un point de vue spatial et temporel. Cela entraîne inévitablement des différences de propriétés sur le produit final <sup>[150]</sup>.

De façon générale, les études de nombreux auteurs montrent qu'il est pratiquement impossible de prédire intuitivement l'influence du mélange sur la qualité du précipité obtenu <sup>[125],[146]</sup>. En effet, le mélange influe sur la redistribution de la sursaturation dans le système en incorporant les zones fortement sursaturées avec des plus diluées, ce qui contribue à faire baisser localement la sursaturation des particules. Mais, en parallèle, l'augmentation de la vitesse de mélange diminue le temps pendant lequel les cristallites sont en contact avec de fortes sursaturations. En définitive, comme les mécanismes de nucléation et de croissance ont des sensibilités très différentes vis-à-vis de la sursaturation, les effets du mélange peuvent parfois jouer en sens inverse, soit en augmentant, soit en diminuant la taille des particules et des agglomérats formés <sup>[125]</sup>.

### I.3.3.3 Réacteurs de précipitation et applications

Le choix du réacteur de précipitation est souvent intimement lié à l'application ciblée et peut dès lors être décorrélé des critères classiques de micromélange et qualité produits. Il faut donc d'une part, distinguer les procédés de précipitation qui visent à valoriser le produit précipité avec ses spécifications associées de ceux où la précipitation n'est qu'une simple opération unitaire mécanique. D'autre part, il convient de considérer les contraintes liées aux produits et aux réactifs et / ou aux étapes critiques (nucléation, agglomération...) afin de sélectionner le réacteur et le mélangeur les mieux adaptés.

La détermination des cinétiques correspondants aux différents mécanismes de la précipitation (nucléation, croissance, agglomération..) nécessite de pouvoir séparer réaction et mélange. Il s'agit alors d'utiliser des mélangeurs suffisamment rapides afin de garantir des temps de micromélange inférieurs aux temps d'induction pour une sursaturation donnée. La littérature est riche en exemples montrant l'utilisation de tels mélangeurs (T, Y, Hartridge...) pour la détermination des cinétiques de précipitation <sup>[151],[152]</sup>.

Dans le cas de la récupération d'une impureté qui par nature peut être très diluée, la précipitation est alors gouvernée par le terme de croissance puisque la nucléation est faible. Il s'agit alors d'offrir un maximum de surface solide (pour que la matière se dépose) associé à un temps de séjour le plus long possible dans le réacteur. Dans ce type de situations, les lits fluidisés sont particulièrement recommandés [153].

Dans le cas des produits et réactifs problématiques, notamment radioactifs, il peut exister une volonté de minimiser les parties en contact avec le fluide. Les réacteurs vortex (où l'entrainement du mobile s'effectue de façon électromagnétique) sont alors une bonne alternative, même s'il est avéré que la précipitation au sein de la zone confinée sous le vortex se comporte différemment du reste du réacteur [26],[148].

Pour tenter de jouer sur l'état de mélange initial lors de l'apparition des particules primaires ainsi que sur leur comportement colloïdal à l'intérieur des agrégats fluides, les mélangeurs rapides sont une bonne alternative. D'une part, ils confinent la zone de mélange et, d'autre part, ils apportent suffisamment d'énergie et de cisaillement pour influencer la structure des particules produites. De nombreuses technologies de mélangeurs rapides ont été développées et étudiées, mais certaines ne sont pas forcément adaptées à la précipitation. Les micromélangeurs, par exemple, présentent des risques de bouchage trop importants <sup>[154]</sup>. La plupart des mélangeurs rapides permettent d'accéder à des temps de micromélange de l'ordre de 50 à 0,1 ms. Une comparaison directe reste cependant difficile car les calculs de temps de micromélange sont parfois basés sur des modèles différents <sup>[155]</sup>. Parmi les technologies les plus classiques, on trouve les dispositifs de jets d'impact <sup>[156]</sup>, les disperseurs rotors-stators <sup>[38],[157]</sup> ou les disques tournants <sup>[158],[159]</sup>. Ces technologies sont présentées plus en détails dans la suite de ce chapitre.

#### ✤ Le dispositif de jets d'impact

La technologie des mélangeurs à jets d'impact repose sur le principe de la collision de deux jets de fluides projetés l'un contre l'autre, de façon linéaire et à très forte vitesse. Cela permet de réduire rapidement l'échelle de ségrégation entre ces deux fluides <sup>[118]</sup>. Plusieurs variantes de cette technologie peuvent être trouvées dans la littérature. Il existe notamment le cas des jets d'impact confinés, dans lequel deux jets de fluides, de diamètre égaux, se rencontrent au sein d'une chambre dont le diamètre (de l'ordre du centimètre) est un multiple peu élevé de celui des jets (de l'ordre du millimètre) <sup>[160],[161]</sup>. Le mélange est ensuite évacué de la chambre au moyen d'un canal de sortie. Toutefois, nous nous concentrerons ici

uniquement sur le dispositif de jets d'impact non confinés immergé dans le milieu réactionnel, tel qu'il est présenté par Bénet <sup>[162]</sup> et Schaer <sup>[156]</sup> (Figure I.29).



Figure I.29 – Représentation schématique d'un dispositif de jets d'impact (Bénet et al., 2002) [148]

Dans le cas de ce système de jets d'impact, deux buses placées face à face à une distance de quelques centimètres sont immergées au sein d'un réacteur agité, de préférence dans la zone de décharge de l'agitateur mécanique. La zone d'impact et de mélange des deux fluides injectés n'est donc pas confinée dans une chambre, mais dans le milieu réactionnel lui-même. Cela nécessite que la vitesse des jets en sortie de buse soit suffisamment élevée (entre 5 et 20 m.s<sup>-1</sup>) afin de promouvoir un mélange efficace et qui ne soit pas perturbé par l'action de l'agitateur mécanique. L'impact des deux jets permet de créer une zone de mélange où le niveau de sursaturation est très élevé et facilement contrôlable. En plus de cette zone de mélange, située juste autour du point d'impact, on distingue deux autres zones caractéristiques de cette technologie : les deux jets de fluide frais, entre les buses et le point d'impact, ainsi que la zone de projection, de forme radiale, qui permet l'évacuation du fluide tout juste mélangé dans le milieu réactionnel.

Cette technologie est particulièrement intéressante en précipitation car, contrairement aux mélangeurs en T ou en Y, il n'y a pas de risque d'obstruction. De plus, elle permet de dissiper une forte quantité d'énergie dans un petit volume de fluide, menant à des temps de micromélange de l'ordre de quelques millisecondes. Bénet *et al.* <sup>[162]</sup> ont établi l'équation suivante afin d'estimer les temps de micromélange accessibles :

$$t_m = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{r_m^2}{\sqrt{u \cdot Q}} \tag{I.91}$$

avec  $r_m$  le rayon de la zone de mélange, u la vitesse du jet en sortie de buse et Q le débit volumique en sortie de buse.

Le bon contrôle de la sursaturation obtenue grâce au mélange intense permet alors la production d'un précipité aux propriétés ajustables. Pour de fortes sursaturations, le processus de nucléation est uniquement contrôlé par le dispositif de jets d'impact. De très petites particules sont alors obtenues, avec une distribution de taille relativement étroite. Le fluide environnant, sous l'influence de l'agitateur mécanique, va ensuite venir s'intégrer à la zone de projection, permettant une dilution rapide à la sortie de la zone de mélange et mettant fin à la nucléation. Pour des temps d'induction suffisamment faibles, la croissance peut aussi mettre un terme à la nucléation, avant l'effet de la dilution.

Toutefois, pour des vitesses d'injection très élevées, l'intensité du mélange augmente en conséquence et l'agitateur mécanique n'est plus en mesure de diluer suffisamment la zone de mélange au sein du fluide environnant pour éviter la formation d'un gel. On obtient alors un produit amorphe <sup>[163]</sup>. Mais le principal défaut de cette méthode est dû à sa configuration géométrique : les buses doivent être parfaitement ajustées l'une en face de l'autre pour que l'impact soit efficace, et cela demande une précision d'ajustement inférieure au millimètre <sup>[148]</sup>. En contrepartie, le scale-up de cette technologie est présenté comme étant relativement simple : en gardant constante la vitesse d'injection, il est possible de conserver le ratio des énergies dissipées par le dispositif de jets d'impact et l'agitateur mécanique au niveau du point d'impact.

#### ✤ Le disperseur rotor-stator

Le disperseur de type rotor-stator (R-S) est une technologie de mélange constituée d'un élément tournant à très haute vitesse (le rotor) situé à l'intérieur d'une enceinte stationnaire (le stator) [<sup>164]</sup>. Ces deux éléments sont généralement équipés de lames situées à intervalles régulier sur leur circonférence (Figure I.30). Le disperseur R-S est souvent comparé à une pompe centrifuge de par son mode de fonctionnement, et il possède lui-même une certaine capacité de pompage. Cependant, la différence majeure entre ces deux technologies est l'existence d'un entrefer entre le rotor et le stator dans le cas du disperseur. Cet entrefer, généralement très fin [<sup>165]</sup> (de 100 à 3000  $\mu$ m), permet d'imposer un taux de cisaillement très élevé [<sup>166]</sup>, pouvant aller jusqu'à 10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>.



Figure I.30 – Schéma de principe d'un disperseur rotor-stator (Renouf, 2000)<sup>[141]</sup>

Le disperseur R-S permet donc de dissiper une très grande quantité d'énergie au sein d'un fluide. Il est particulièrement utilisé en émulsification ou pour mélanger des fluides visqueux <sup>[157]</sup>. Pour certaines applications, cette technologie peut être appliquée à une configuration batch <sup>[141]</sup>, mais des problèmes d'homogénéité du mélange peuvent alors se poser, notamment lorsque la taille du réacteur ou la viscosité du fluide augmentent <sup>[167]</sup> (effet *caverne* : formation d'une zone fortement mélangée au sein d'un fluide

stagnant <sup>[168]</sup>). L'utilisation de mélangeurs additionnels (turbine, ancre, ruban hélicoïdal) est alors nécessaire pour assurer le macromélange. Au contraire, des disperseurs en ligne, confinés à l'intérieur d'une enceinte, permettent d'imposer un taux de cisaillement plus uniforme et donc un mélange turbulent plus intense <sup>[38]</sup> et mieux maîtrisé.

Les disperseurs R-S sont très largement utilisé dans l'industrie comme des outils d'intensification de procédés, afin d'accélérer l'homogénéisation, la dispersion, l'émulsification et le mélange. Cependant, malgré cette forte présence au niveau industriel, peu de travaux ont été initialement menés pour étudier cet outil d'un point de vue fondamental <sup>[167]</sup>. Ainsi, le développement de procédés basés sur les disperseurs R-S a longtemps été mené sur une base essai / erreur, reposant plus sur l'intuition que sur la science <sup>[169]</sup>. En 2004, Atiemo-Obeng et Calabrese <sup>[166]</sup> font d'ailleurs l'observation suivante : « the current understanding of rotor-stator devices has almost no fundamental basis. There are few theories by which to predict, or systematic experimental protocols by which to assess, the performance of these mixers. In fact there are few archival publications on rotor-stator processing ».

Plusieurs corrélations permettant d'estimer la puissance dissipée par un disperseur R-S ont été proposées dans la littérature. Il est intéressant de noter que, indépendamment de la configuration employée (batch ou en ligne), elles sont généralement exprimées sous la même forme que celle utilisée pour les réacteurs agités classiques <sup>[167]</sup> (équation (I.89)). Bourne et Baldyga <sup>[117]</sup> ont déterminé de façon expérimentale l'expression de cette puissance dissipée (en W.kg<sup>-1</sup>), sous la forme :

$$\varepsilon = 4 \cdot 10^{-10} (60 \cdot N)^3 \tag{I.92}$$

avec N la vitesse de rotation (en tr.s<sup>-1</sup>). Cette corrélation semble toutefois plus adaptée dans le cas de faibles vitesses de rotation. Bourne et Studer <sup>[170]</sup> proposent une approche similaire pour l'estimation de la puissance dissipée, aussi bien pour des systèmes semi-continus que continus. Ils montrent cependant que cette puissance dépend de la forme du rotor (relations (I.93) et (I.94)) ainsi que de la taille du système rotor-stator (relations (I.93) et (I.95)), d'où l'obtention de corrélations différentes en fonction de l'outil utilisé, avec une marge d'erreur de l'ordre de 50 %.

Disperseur 1, rotor 1 : 
$$\varepsilon = 8.8 \cdot 10^{-7} (60 \cdot N)^{2.25}$$
 (I.93)

Disperseur 1, rotor 2 : 
$$\varepsilon = 5.9 \cdot 10^{-7} (60 \cdot N)^{2,25}$$
 (I.94)

Disperseur 2, rotor 1 : 
$$\varepsilon = 1.8 \cdot 10^{-9} (60 \cdot N)^{2.75}$$
 (I.95)

Il est important de noter que ces corrélations ayant été déterminées de façon expérimentale, et ne tenant compte que de la vitesse de rotation du rotor, elles sont propres à l'outil utilisé. Les transposer à d'autres disperseurs R-S présentant des configurations différentes pourrait mener à une marge d'erreur beaucoup plus importante que prévue.

D'autres modèles prennent aussi en compte l'influence du rayon du rotor et de l'entrefer. On peut notamment considérer en première approximation que le cisaillement dans l'entrefer est équivalent à celui obtenu dans un système Couette dont le cylindre intérieur serait mobile et le cylindre extérieur serait fixe <sup>[141]</sup> (équation (I.96)). L'avantage de cette corrélation est qu'elle est plus facilement transposable à différentes configurations de disperseurs R-S.

$$\varepsilon = \frac{\nu \omega^2 r_R^2}{e^2} \tag{I.96}$$

avec  $\omega$  la vitesse angulaire du rotor, r<sub>R</sub> le rayon du rotor et e l'entrefer entre le rotor et le stator.

Cependant, il a été observé que, dans le cas d'un disperseur R-S en ligne, le débit a une influence sur la puissance dissipée <sup>[157]</sup>, ce qui n'est pas pris en compte par les corrélations présentées ci-dessus. Afin de tenir compte de l'ensemble des paramètres opératoires, Kowalski <sup>[167]</sup> décompose la puissance spécifique dissipée par un disperseur R-S en plusieurs termes :

$$\varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_F + \varepsilon_L = \frac{k_T N^2 (2r_R)^4 \mu}{e} + \frac{k_F Q N^2 (2r_R)^2}{\rho} + \varepsilon_L \tag{I.97}$$

avec  $\varepsilon_T$  la puissance nécessaire pour vaincre la résistance du liquide dans l'entrefer,  $\varepsilon_F$  la puissance nécessaire pour accélérer le fluide dans l'entrefer,  $\varepsilon_L$  la puissance perdue (vibrations, bruit...) et  $k_T$  et  $k_F$ deux constantes. Là encore, il est important de noter que les constantes sont propres à l'outil utilisé, voire même au fluide étudié pour  $k_T$ , ce qui peut rendre l'utilisation de la relation (I.97) relativement complexe.

Le disperseur R-S est une technologie adaptée pour réaliser un micromélange efficace. Il peut néanmoins, dans le cas d'une réaction rapide, présenter certains défauts. En effet, la dissipation d'énergie (et donc le micromélange attendu) a principalement lieu dans l'entrefer. La maîtrise de l'injection des réactifs est donc particulièrement importante afin d'éviter qu'ils n'entrent en contact trop tôt et ne réagissent avant de passer dans l'entrefer.

Dans le cadre de la synthèse de nanoparticules, le disperseur R-S permet l'obtention d'un produit présentant des propriétés homogènes et contrôlées. Guo *et al.* <sup>[171]</sup> rapportent par exemple qu'une augmentation de la vitesse de rotation du rotor ou de la dimension de l'entrefer entraînent une diminution de la taille des particules ainsi qu'un affinement de leur distribution de taille. Abelló *et al.* <sup>[172]</sup> notent de plus des propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux) améliorées pour des matériaux précipités dans un disperseur R-S en mode continu par rapport à ces mêmes matériaux préparés en réacteur agité classique semi-continu. Le temps de séjour est présenté comme un paramètre clé de l'optimisation des propriétés des matériaux synthétisés.

#### Le réacteur à disque tournant

Le réacteur à disque tournant (RDT) est conçu pour imposer un fort taux de cisaillement à une fine couche liquide, permettant ainsi d'optimiser les transferts de matière et de température au sein de ce liquide ainsi qu'avec le milieu environnant <sup>[110]</sup>. Il présente un fort intérêt dans le cas de réactions rapides comme les polymérisations ou les précipitations. La technologie la plus rencontrée consiste à injecter les

réactifs sur le disque (Figure I.31a) ; on observe alors la formation d'un film fluide dont l'épaisseur est fonction de nombreuses variables (vitesse de rotation, débits, viscosité...), mais peut descendre à quelques dizaines de micromètres. Cependant, Rousseau *et al.* <sup>[173]</sup> ont développé un système de disque tournant original (Figure I.31b), dont le principe revient à imposer le confinement de la zone de mélange en injectant les réactifs sous le disque, situé à une hauteur de quelques millimètres du fond du réacteur.

Dans la suite de ce rapport, afin de bien distinguer les deux technologies de réacteurs à disque tournant, nous parlerons de RDT en *confinement libre* dans le cas où les réactifs sont injectés *sur le disque*, et de RDT en *confinement imposé* dans le cas où les réactifs sont injectés *sous le disque*.



Figure I.31 – (a) Représentation schématique d'un réacteur à disque tournant avec injections sur le disque (Jacobsen et Hinrichsen, 2012) <sup>[155]</sup>. (b) Représentation schématique d'un réacteur à disque tournant avec injections sous le disque (Rousseaux et al., 2000) <sup>[173]</sup>

Le disque, d'un diamètre compris entre 10 cm et 1 m, est souvent constitué d'une pièce de métal, dont la nature peut varier (cuivre, acier inoxydable... avec parfois une pellicule de chrome, de Teflon) en fonction du besoin. Sa vitesse de rotation peut aller de 100 à 6000 tr.min<sup>-1</sup>, mais la plupart des études se concentrent autour de 1000 tr.min<sup>-1 [137]</sup>.

Le principe de cette technologie consiste à faire circuler une fine couche de fluide sur ou sous une surface en rotation. Elle est ainsi projetée vers l'extérieur sous l'effet de la force centrifuge. Dans de telles conditions, le fluide est instable et toute perturbation au cours de son déplacement est amplifiée : le mélange devient ainsi chaotique.

Il est à noter que, dans le cas de la configuration *confinement imposé*, on distingue deux zones de mélange <sup>[26]</sup> :

• La zone de mélange confinée (ZMC), située sous le disque, là où sont alimentés les réactifs. Le cisaillement important qui y est généré localement permet un micromélange rapide de ces

réactifs, et donc la création d'une sursaturation reproductible. C'est dans cette zone qu'à lieu le phénomène de nucléation.

• Une zone moyennement agitée (ZMA), située au-dessus du disque, où se produiront essentiellement les phénomènes de vieillissement des particules (croissance, agglomération, mûrissement...).

Cette séparation provient du fait que le disque constitue une barrière physique entre ces deux zones, de par son diamètre important par rapport à celui du réacteur (environ 80 %). Il empêcherait ainsi la recirculation de la suspension dans la ZMC. Bien qu'aucune étude, à notre connaissance, n'ait comparé les deux configurations de RDT, il est probable que, à conditions expérimentales équivalentes, le cisaillement soit plus intense en *confinement imposé*, car le fluide se trouve alors entre deux surfaces solides.

Le mélange de deux fluides réactifs peut être réalisé de différentes façons :

- Deux injecteurs sont placés de façon symétrique par rapport au centre du disque (Figure I.32a)
- Un injecteur est placé au centre du disque et le second à une certaine distance radiale (Figure I.32b)
- Un injecteur est placé au centre du disque et plusieurs injecteurs sont placés autour du centre, à une même distance radiale (Figure I.32c et d)



Figure I.32 – Différents systèmes de distribution possibles pour les fluides A et B

L'intérêt d'utiliser plusieurs injecteurs périphériques est de diviser le flux du réactif B afin d'optimiser sa répartition à la surface du disque et d'accélérer sa vitesse de mélange. La distance radiale d'injection a également son importance. La vitesse de cisaillement étant plus élevée à mesure que l'on s'éloigne du centre du disque, le mélange est plus efficace. Dans le cas d'une utilisation en *confinement libre*, cela peut aussi s'expliquer par la diminution de l'épaisseur du film, et donc une diffusion plus rapide, à mesure que le fluide traverse le disque. Il faut toutefois veiller à conserver une surface de mélange suffisante, afin de s'assurer que le temps de passage dans la zone de mélange reste supérieur au temps de micromélange.

Dans tous les cas, la technologie du RDT possède les avantages suivants <sup>[110]</sup> :

- Fort taux de cisaillement permettant de travailler même avec des fluides à forte viscosité
- Géométrie plane limitant les phénomènes de brisure et d'attrition

- Idéale pour travailler en condition de micromélange, au sein du film liquide
- Bon contrôle du temps de résidence sur le disque (ordre de grandeur : 0,05 à 5 s)
- Faible volume de travail (sécurité en cas de réaction fortement exothermique, permet de réaliser des expériences à différentes échelles)
- Simple à opérer et à entretenir
- Facilement adaptable

Le RDT présente donc de nombreux avantages que n'ont pas les réacteurs agités plus classiques. De plus, son faible temps de résidence peut permettre d'atteindre une productivité relativement élevée, ce qui en fait un candidat tout à fait sérieux d'un point de vue industriel. Cette technologie a d'ailleurs été testée avec succès pour certaines applications industrielles <sup>[174],[175]</sup>, présentant des résultats prometteurs comparés au traditionnel réacteur agité.

De nombreuses études se sont portées sur l'influence du RDT sur la synthèse de nanoparticules inorganiques. Comme attendu, le mélange intense qui a lieu sur le disque favorise la nucléation homogène, ce qui permet d'obtenir une distribution de taille des particules relativement homogène <sup>[174]</sup>. Cette taille diminue d'autant plus que la vitesse de rotation est élevée et que le débit est faible <sup>[138]</sup>. Cela s'explique par un micromélange favorisé dans de telles conditions. Rousseaux note aussi une légère augmentation de la surface spécifique.

Eloigner les buses d'injections du centre du disque permet également de diminuer la taille des particules. Cela peut s'expliquer par une puissance dissipée localement plus élevée à mesure que l'on se rapproche du bord du disque <sup>[159]</sup>, mais aussi par un temps de séjour sur le disque plus court, ce qui contribue à minimiser l'impact de la croissance. Le choix du réactif central peut aussi avoir son importance <sup>[173]</sup>.

En *confinement imposé*, Rousseaux *et al.* <sup>[173]</sup> montre de façon générale que la ZMC du réacteur à disque tournant permet une bonne maîtrise des différents phénomènes de la précipitation. Comparé à d'autres réacteurs (dont le réacteur agité par turbine Rushton et le réacteur à effet vortex), le RDT permet l'obtention de meilleurs résultats en termes de surface spécifique et de volume poreux sur des particules de boehmite.

Les corrélations permettant d'estimer la puissance dissipée des deux configurations du RDT ont été établies indépendamment et à l'aide de modèles différents. Il n'est donc pas possible de réaliser une comparaison théorique directe de ces deux configurations. En *confinement libre* <sup>[110]</sup>, la puissance dissipée  $\varepsilon$  est estimée à partir du temps de passage t<sub>rés</sub> du fluide entre deux points radiaux du disque et de la vitesse radiale moyenne  $\overline{u}$  du fluide.

$$\varepsilon = \frac{1}{2t_{r\acute{e}s}} \left\{ \left( r^2 \omega^2 + \overline{u}^2 \right)_{ext} - \left( r^2 \omega^2 + \overline{u}^2 \right)_{int} \right\}$$
(I.98)

$$t_{r\acute{e}s} = \frac{3}{4} \left( \frac{12\pi^2 \nu}{\omega^2 Q^2} \right)^{1/3} \left( r_{ext}^{4/3} - r_{int}^{4/3} \right) \tag{I.99}$$

$$\overline{u} = \left(\frac{Q^2 \omega^2}{12\pi^2 \nu r}\right)^{1/3} \tag{I.100}$$

avec  $\omega$  la vitesse angulaire du disque, r<sub>ext</sub> et r<sub>int</sub> respectivement les rayons externe et interne de la surface considérée.

En *confinement imposé* <sup>[173]</sup>, les corrélations ont été développées en supposant des conditions de travail telles que Sc < 4000 et v =  $10^{-6}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. D'après l'équation (I.86), la puissance dissipée est corrélée au temps de micromélange ; on peut donc écrire l'équation (I.101). Elle est déterminée de façon expérimentale en considérant une contribution du cisaillement du disque et du débit des fluides injectés dans la ZMC. Le temps de micromélange peut ensuite être exprimé en régime laminaire et en régime turbulent (respectivement (I.102) et (I.103)). Le régime est déterminé à partir du nombre de Reynolds rotationnel (I.104) : laminaire pour Re <  $10^5$  et turbulent pour Re >  $3.10^5$ .

$$t_m \propto \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \tag{I.101}$$

$$t_{m_L} = \frac{1}{\sqrt{0.0090 \left(\frac{r_{inj}N}{h}\right)^2 + 0.065 \left(\frac{Q}{r_{inj}}\right)^2 \frac{1}{h^4}}}$$
(I.102)

$$t_{m_T} = \frac{1}{\sqrt{0.37 (r_{inj}N)^{11/4} \frac{1}{h^{5/4}} + 490 \left(\frac{Q}{r_{inj}}\right)^{14/5} \frac{1}{h^4}}}$$
(I.103)

$$Re = \frac{2\pi N r_{inj}^2}{\nu} \tag{I.104}$$

avec N la vitesse de rotation du disque, Q le débit total injecté,  $r_{inj}$  le rayon d'injection et h la hauteur du disque.

De façon générale, la technologie RDT permettrait d'atteindre des temps de micromélange entre 150 et 0,1 ms.

# I.4 Conclusions

La dawsonite (sous sa forme NH<sub>4</sub>-dawsonite) représente une alternative intéressante à la boehmite dans le cadre de la préparation de supports de catalyseurs en alumine  $\gamma$ . Elle permet tout d'abord l'accès à des alumines plus pures qui ne nécessitent pas de lavage aussi contraignant que dans le cas de la boehmite. Les contre-ions employés (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) font en effet partie intégrante de la structure du matériau, et sont dégradés et évacués lors de la transformation de la dawsonite en alumine. Le seul sousproduit fabriqué lors de la synthèse est généralement le nitrate d'ammonium, très soluble dans l'eau et donc a priori plus facile à éliminer. Cet aspect est donc fortement intéressant dans une optique de réduction du coût et de la durée du procédé. La dawsonite semble de plus permettre l'accès à des propriétés texturales supérieures à celles généralement obtenues par le procédé classique de précipitation de la boehmite.

Il est intéressant de noter que la plupart des travaux de recherche abordent la synthèse de la dawsonite d'un point de vue matériau, sans se préoccuper de l'aspect précipitation, ainsi que de l'isolement du solide précipité (filtration, lavage, séchage).

Cet aspect procédé de précipitation a fait l'objet d'une étude dans ce rapport bibliographique. La précipitation est un phénomène couplant la réaction et le mélange, et mettant en jeu différents mécanismes. Ces mécanismes (nucléation, croissance, agglomération / agrégation...) dépendent tous, dans une certaine mesure, de la sursaturation instaurée dans le milieu. Le contrôle de cette sursaturation pourrait permettre d'influencer la cinétique de chacun de ces mécanismes et donc de faire varier les propriétés du matériau précipité.

Dans le cas de matériaux très peu solubles, comme la boehmite et la dawsonite, les niveaux de sursaturation mis en jeu peuvent s'avérer très élevés, ce qui mène à des cinétiques de précipitation très rapides. Le contrôle de la sursaturation, et donc des mécanismes de la précipitation, nécessite alors le contrôle du mélange, afin de réduire rapidement le degré de ségrégation entre les réactifs mis en jeu. Ce contrôle n'est pas possible dans un réacteur agité en mode semi-continu, classiquement utilisé pour les précipitations à l'échelle industrielle. Suite à cette étude bibliographique, nous avons choisi de nous intéresser à deux technologies de mélangeur rapide : le disperseur rotor-stator et le réacteur à disque tournant. Ces deux technologies présentent l'avantage de fonctionner en régime continu, ce qui assure une qualité de mélange censée être répétable dans le temps, mais aussi un gain probable de productivité.

Cette thèse s'articulera donc autour de deux axes : l'étude de l'influence du précurseur (boehmite ou dawsonite) et l'étude de l'influence du procédé de précipitation (réacteur agité semi-continu ou mélangeur rapide en continu) sur les propriétés de l'alumine  $\gamma$ .

# **Chapitre II : Matériel et méthodes**

Ce chapitre a pour but de présenter les dispositifs expérimentaux et les méthodes utilisés dans le cadre de cette étude, portant sur la précipitation de précurseurs d'alumine avec différentes technologies de mélange. Dans un premier temps, les différentes technologies de mélange seront présentées, ainsi que leurs protocoles opératoires respectifs. Puis nous détaillerons le protocole global de préparation (précipitation et post-traitement) des précurseurs boehmite et dawsonite, et de leur alumine. Pour finir, nous présenterons les différentes méthodes d'analyse utilisées pour caractériser les produits obtenus.

# II.1 Technologies de mélange étudiées

## II.1.1 Le réacteur agité

Le réacteur agité (RA) (Figure II.1) utilisé dans cette étude est équipé de quatre chicanes et d'une double-enveloppe. Le mobile d'agitation employé est une hélice TTP Mixel (données constructeur :  $N_P = 0.4$ ;  $N_Q = 0.65$ ). Il est mis en œuvre en mode semi-continu.



Figure II.1 – Représentation schématique du RA

L'alimentation des réactifs se fait directement dans la zone de décharge du mobile d'agitation, de part et d'autre de l'hélice. Un pied d'eau est placé initialement dans le réacteur afin que le milieu soit agité de façon uniforme et soit à la température de travail dès le début de l'injection des réactifs. Dans le cas de la précipitation de boehmite, un débit d'eau constant est également ajouté au cours de la réaction depuis le ciel du réacteur. La vitesse de rotation de l'hélice est fixée de façon à ce qu'elle dissipe une puissance de 250 W.m<sup>-3</sup> une fois le volume final atteint.

## II.1.2 Le réacteur à disque tournant

Le réacteur à disque tournant (RDT) (Figure II.2) utilisé dans cette étude a été conçu sur mesure en nous inspirant des travaux de thèse de Rousseaux <sup>[173]</sup> et Al-Hengari <sup>[110]</sup>, qui ont travaillé respectivement sur un réacteur à disque tournant en *confinement imposé* (injection sous le disque) et en *confinement libre* (injection sur le disque). Une description technique de ce réacteur est présentée dans l'Annexe B. On peut noter que la plupart des dimensions de ce réacteur sont identiques à celles du RDT employé par Rousseaux. Il est mis en œuvre en mode continu.



*Figure II.2 – Représentation schématique du RDT en configuration* confinement imposé vu de face (a) et vu de dessous (b)

Lors d'essais préliminaires sur la précipitation de boehmite, un problème d'opérabilité a été rencontré en configuration *confinement libre* avec la formation d'une mousse empêchant la suspension de s'écouler. Ce phénomène semble être dû au fort taux de cisaillement imposé au fluide et à la présence d'une interface gaz / liquide relativement importante lorsque le mélange est réalisé sur le disque. A noter que cela n'a pas été observé avec la dawsonite, probablement en raison de tension superficielles différentes. Néanmoins, en raison de ce phénomène, l'étude de la précipitation de la boehmite et de la dawsonite dans le RDT a été réalisée uniquement en configuration *confinement imposé*. Cette configuration permet de supprimer l'interface gaz / liquide au niveau de la zone de mélange confinée et donc de minimiser fortement la formation d'une mousse.

Dans cette configuration, l'alimentation des réactifs se fait sous le disque, dont la distance h avec le fond du mélangeur peut varier entre 1 et 3 mm. Le rayon d'injection  $r_{inj}$  des alimentations radiales est fixé à 40 mm. Ce choix s'appuie sur les travaux de Rousseaux, qui observe un mélange plus efficace ainsi qu'une distribution de tailles de particules beaucoup plus étroite lorsque l'alimentation radiale est située à 40 mm plutôt que sur un rayon inférieur <sup>[173]</sup>. Les réactifs sont donc injectés dans une zone de mélange confinée dont le volume V<sub>mél</sub>, donné par la relation (II.1), peut varier entre 6 et 20 mL.

$$V_{m\acute{e}l} = \pi \cdot h \cdot \left( r_{disque}^2 - r_{inj}^2 \right) \tag{II.1}$$

La vitesse de cisaillement du disque au point de contact des deux flux réactifs est donnée par la relation (II.2) <sup>[173]</sup>.

$$\dot{\gamma}_{N(RDT)} = \frac{2\pi N r_{inj}}{h} \tag{II.2}$$

Les synthèses sont réalisées en alimentant le réactif acide par le centre, et le réactif basique par les injections radiales. Ce choix est également basé sur les travaux de Rousseaux <sup>[173]</sup>, qui observe une légère augmentation de la surface spécifique des boehmites précipitées dans cette configuration.

Le rayon d'injection étant fixé, l'influence des trois autres paramètres opératoires (vitesse de rotation du disque N ; débit total de réactifs Q ; distance h entre le disque et le fond du réacteur) sur le phénomène de précipitation de la boehmite et de la dawsonite a été étudiée sur les plages suivantes :

- N: 160 2000 tr.min<sup>-1</sup>
- Q: 200 2400 mL.min<sup>-1</sup>
- h : 1 − 3 mm

## **II.1.3** Le disperseur rotor-stator

Le disperseur rotor-stator (RS) (Figure II.3) utilisé dans cette étude est un appareil commercial DK40 de marque CAT équipé d'une double enveloppe. Ce type d'outil est classiquement utilisé dans la préparation de supports de catalyseurs pour redisperser des suspensions de boehmite, mais il permet

également d'accéder à une gamme de temps de micromélange intéressante dans le cas d'une précipitation. Il est mis en œuvre en mode continu.

Un système de double entrée a été réalisé sur mesure, permettant d'injecter les deux flux réactifs au centre du rotor sans prémélange. Plusieurs diamètres d'injection peuvent être utilisés selon le débit de chaque réactif, afin d'assurer une vitesse minimale d'injection supérieure à 1 m.s<sup>-1</sup> de sorte que les flux entrant ne soient pas dispersés avant d'arriver au centre du rotor.



Figure II.3 – Représentation schématique du RS vu de face (a) et vu de profil (b)

Après avoir été injectés au centre du rotor, les flux réactifs sont immédiatement aspirés dans l'entrefer entre le rotor et le stator, où a lieu le mélange. Le volume de cette zone de mélange très confinée, donné par la relation (II.3), est d'environ 2 mL.

$$V_{m\acute{e}l} = \pi \cdot h_R \cdot ([r_R + e]^2 - r_R^2)$$
(II.3)

avec e la largeur de l'entrefer,  $r_R$  le rayon du rotor et  $h_R$  la profondeur du rotor.

La vitesse de cisaillement du rotor est donnée par la relation (II.4)<sup>[141]</sup>.

$$\dot{\gamma}_{N(RS)} = \frac{2\pi N r_R}{e} \tag{II.4}$$

Afin de ne pas faire tourner le rotor à vide au début de la réaction, la cellule du RS, de volume utile  $V_u = 50$  mL, est préalablement remplie avec de l'eau distillée. Lors d'une réaction de précipitation, le régime permanent de fonctionnement est considéré comme étant atteint lorsqu'un volume supérieur à quatre fois le volume utile du RS a été injecté. Seule la suspension obtenue en régime permanent est récupérée.

L'influence des paramètres opératoires (vitesse de rotation du rotor N ; débit total de réactifs Q) sur le phénomène de précipitation de la boehmite et de la dawsonite a été étudiée sur les plages suivantes :

- N: 2500 7000 tr.min<sup>-1</sup>
- Q: 300 1000 mL.min<sup>-1</sup>

# **II.2** Protocoles et montages expérimentaux

## II.2.1 Réactions de précipitation étudiées

La boehmite et la dawsonite sont obtenues par précipitation en mélangeant des solutions aqueuses de sulfate d'aluminium (acide : a) et d'aluminate de sodium (base : b), ou de nitrate d'aluminium (acide : a) et de carbonate d'ammonium (base : b), respectivement. Les équations bilans globales des réactions de précipitation de la boehmite et de la dawsonite s'écrivent respectivement :

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaAl(OH)_4 \rightarrow 8AlOOH \downarrow + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$
(II.5)

$$Al(NO_3)_3 + 2(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow NH_4Al(OH)_2CO_3 \downarrow + CO_2 + 3NH_4NO_3$$
(II.6)

Certaines caractéristiques des réactifs utilisés sont présentées dans le Tableau II.1.

Réactif	Etat	Concentrations	Fournisseur
Sulfate d'aluminium Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Solution	102 g.L <sup>-1</sup> en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Univar
Aluminate de sodium NaAl(OH)4	Solution	303 g.L <sup>-1</sup> en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 243 g.L <sup>-1</sup> en Na <sub>2</sub> O Rapport molaire Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1,32	Sigma-Aldrich
Nitrate d'aluminium nonahydraté Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Poudre	-	Alfa Aesar
Carbonate d'ammonium (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Poudre	-	Alfa Aesar

Tableau II.1 – Réactifs utilisés pour la précipitation de boehmite et de dawsonite

## **II.2.2 Montage expérimental et conditions opératoires**

Les précipitations de boehmite et de dawsonite sont conduites à T = 60 °C et à des pH respectifs de 9,7 et 7,9 dans les conditions de référence (Tableau II.2 et Tableau II.3). Dans le cas de la précipitation de boehmite en réacteur agité, le pH est maintenu constant en ajustant si besoin le débit de l'aluminate de sodium. Dans les autres cas, les débits sont fixés et l'évolution du pH est laissée libre. Le choix de ce mode opératoire sera détaillé dans les Chapitre IV et Chapitre V.

En réacteur agité, les volumes V<sub>a</sub> et V<sub>b</sub> des réactifs sont introduits en 30 min dans un pied d'eau de volume V<sub>e,0</sub>. Dans le cas de la précipitation de la boehmite, un volume d'eau V<sub>e</sub> est également introduit tout au long de la réaction. En mélangeur rapide, les réactifs sont mis directement en contact dans une zone de mélange confinée. La durée de l'expérience dépend des débits étudiés.

Tableau II.2 – Protocoles de référence pour la précipitation en réacteur agité semi-continu

Précurseur	Mode d'introduction	Ca (mol.L <sup>-1</sup> )	Cb (mol.L <sup>-1</sup> )	$R_{b/a}$	Va (L)	V <sub>b</sub> (L)	V <sub>e</sub> (L)	V <sub>e,0</sub> (L)
Boehmite	Ajout simultané	1,00	3,04	4	0,412	0,542	1,379	1,167
Dawsonite	Ajout simultané	1,20	2,00	8	0,316	1,518	-	0,667

Tableau II.3 – Protocoles de référence pour la précipitation en mélangeur rapide continu

Précurseur	Mode d'introduction	$C_a$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$C_b$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$R_{b/a}$	$R_Q^{\ a}$
Boehmite	Ajout simultané	0,27	0,83	4	1,32
Dawsonite	Ajout simultané	1,20	2,00	8	4,80
<sup>a</sup> Ratio des débits volumiques $\Omega_{\rm b}/\Omega_{\rm c}$					

debits volumiques  $Q_b/Q_a$ 

Le schéma du montage expérimental de précipitation est présenté sur la Figure II.4.

Les solutions réactives sont préparées aux concentrations souhaitées et préchauffées à 60 °C par circulation en circuit fermé dans les échangeurs de chaleur avant le début de l'expérience. Les réacteurs sont également préchauffés à 60 °C à l'aide de bain thermostaté.

Les réactifs sont alimentés à l'aide de pompes péristaltiques Masterflex L/S (Cole-Parmer), étalonnées avant chaque essai. Des tuyaux de différents diamètres internes (1,6 mm (LS 14), 3,1 mm (LS 16) ou 4,8 mm (LS 25)) sont utilisés en fonction des gammes de débits volumiques visées. Dans le cas du RDT, un système de deux têtes de pompes multicanaux est utilisé afin de pouvoir contrôler l'alimentation des quatre points d'injection radiaux à l'aide d'une seule pompe. Cela permet de minimiser l'incertitude relative entre les quatre débits radiaux.

L'expérience est lancée par la mise en route simultanée des pompes péristaltiques. Dans le cas de la précipitation de boehmite en réacteur agité, le débit d'aluminate de sodium est ajusté plus finement au cours des cinq premières minutes afin de fixer le pH à 9,7.

Au cours de l'expérience, le pH et la température sont suivis en continu à l'aide d'une électrode Xerolyt HA 405-DXK-58/425 (Mettler Toledo) et d'une sonde de température reliées à un pH-mètre C532 (Consort). L'électrode et la sonde sont directement plongées à l'intérieur de l'enceinte du réacteur agité ou du réacteur à disque tournant (mais hors de la zone de mélange confinée), ou bien piquées dans le tube de sortie du disperseur rotor-stator. Les débits d'injection sont également contrôlés afin de vérifier l'absence de variation.

Dans le cas de la précipitation en mélangeur rapide, réalisée en mode continu, la suspension en sortie est récupérée au fur et mesure dans une cuve de récupération, à température ambiante et sans agitation.



Figure II.4 – Représentation schématique du montage expérimental de précipitation

## **II.2.3 Post-traitements**

#### **II.2.3.1** Filtration et lavages

Dès la synthèse réalisée, la suspension est transvasée dans un bâti de filtration pour y être filtrée et lavée. La filtration se fait sous vide, à pression constante ( $\Delta P = 0,3$  bar). Dans un premier temps, le volume réactionnel dans lequel se trouve la suspension est filtré, en veillant à garder un surnageant afin d'éviter la formation de fissures dans le gâteau (chemins préférentiels qui réduiraient l'efficacité du lavage). Le gâteau est ensuite lavé par déplacement avec de l'eau distillée chauffée à 70 °C. Le nombre et le volume de lavage est adapté afin de satisfaire aux conditions suivantes :

- Dans le cas de la boehmite, on utilise environ 140 mL d'eau pour 1 g d'équivalent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour une synthèse en réacteur agité (volume de suspension finale : 3,5 L) avec une concentration en équivalent alumine [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 36,0 g.L<sup>-1</sup>, cela correspond à cinq lavages réalisés avec un volume d'eau équivalent au volume de la suspension (V<sub>lav</sub>/V<sub>susp</sub> = 5). Ce protocole a été optimisé préalablement à la thèse.
- Dans le cas de la dawsonite, on utilise environ 60 mL d'eau pour 1 g d'équivalent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour une synthèse en réacteur agité (volume de suspension finale : 2,5 L) avec une concentration en équivalent alumine [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 7,7 g.L<sup>-1</sup>, cela correspond à un lavage réalisé avec un volume d'eau équivalent à la moitié du volume de la suspension (V<sub>lav</sub>/V<sub>susp</sub> = 0,5). L'optimisation du protocole de lavage de la dawsonite a fait l'objet d'une étude qui sera détaillée dans le Chapitre IV.

## II.2.3.2 Séchage et broyage

Le gâteau lavé est ensuite transvasé dans un cristallisoir puis séché dans une étuve à 120 °C pendant environ 14 h. Cette durée de séchage est considérée comme suffisante pour retirer l'eau libre du gâteau. Le précipité sec est ensuite réduit en poudre à l'aide d'un broyeur ultra-centrifuge Retsch ZM200 (ouverture de maille du tamis annulaire : 200 µm).

## II.2.3.3 Mise en forme

Il existe différentes méthodes permettant le passage d'un produit pulvérulent à un produit solide cohésif possédant des propriétés adaptées pour une utilisation dans différents procédés catalytiques. Selon le procédé employé, l'étape de mise en forme peut intervenir avant ou après l'étape de calcination. Dans le cadre de ce travail, la mise en forme est effectuée sur le précurseur, l'étape de calcination n'intervenant qu'après. La méthode utilisée est la mise en forme par malaxage-extrusion extrusion permettant de produire des extrudés.

La première étape, dite de malaxage, consiste à mélanger la poudre avec des additifs afin d'obtenir une pâte extrudable. Le couplage d'un travail mécanique (brassage) et d'un travail chimique (malaxage acide, ou peptisation, puis malaxage basique, ou neutralisation) permet d'optimiser la texture et les propriétés mécaniques de l'extrudé. Le malaxage est réalisée avec un outil de mélange de marque Brabender, équipé d'un cuve de 80 cm<sup>3</sup>, et dont la vitesse de rotation des bras est fixée à 50 tr.min<sup>-1</sup>. Environ 30 g de poudre de précurseur sont introduits initialement, ainsi que 2 % massiques de METHOCEL<sup>™</sup> par rapport à la masse équivalente d'alumine. L'étape de peptisation est réalisée par ajout de 20 mL d'une solution aqueuse contenant 4 % massiques d'acide nitrique par rapport à la masse équivalente d'alumine (durée du malaxage acide : 30 à 120 min, selon la vitesse de passage en pâte). L'étape de neutralisation est ensuite réalisée par ajout de 1,5 mL d'une solution aqueuse contenant 50 % massiques d'ammoniaque par rapport à la masse d'acide (durée du malaxage basique : 10 à 20 min).

La pâte ainsi obtenue est déchargée et introduite dans une extrudeuse piston de marque MTS équipée d'une filière piste de forme cylindrique et de diamètre 2 mm. L'extrusion est réalisée à une vitesse de 1 cm.min<sup>-1</sup>. Les extrudés obtenus sont séchés dans une étuve à 80 °C, pour une durée d'environ 14 h.

Nous rappelons toutefois que, sauf précision explicite, la majorité des solides étudiés dans le cadre de ce travail n'ont pas fait l'objet d'une mise en forme.

## II.2.3.4 Calcination

Le précurseur est calciné dans un four à moufle Nabertherm à la température souhaitée pendant 4 h, avec une montée en température de 2 °C.min<sup>-1</sup>. La poudre ou les extrudés sont étalés dans un creuset plat afin de maximiser la surface de contact avec l'atmosphère du four.

# **II.3** Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques analytiques ont été employées afin de caractériser les matériaux obtenus et d'évaluer l'influence des conditions de précipitation sur leurs propriétés. Ces techniques, ainsi que les appareils de mesure utilisés, sont présentées ci-après.

## **II.3.1** Physisorption d'azote

La physisorption d'azote est une technique très répandue pour la caractérisation des matériaux poreux, puisqu'elle permet d'accéder à la surface spécifique, au volume poreux, à la taille des pores ainsi qu'à leur distribution.

Cette méthode repose sur les phénomènes d'adsorption. En général, on adsorbe de l'azote à 77,3 K sur le solide. La taille de cette molécule est de 0,35 nm et va donc limiter l'exploration à des pores de diamètre supérieur. On mesure la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la pression croissante (isotherme d'adsorption) et de la pression décroissante (isotherme de désorption). Une isotherme

d'adsorption-désorption d'azote représente donc le volume de gaz (ramené aux conditions standard de température et de pression) adsorbé par gramme d'échantillon en fonction de la pression relative d'azote  $P/P_0$ . Lors de l'adsorption, les molécules d'azote s'adsorbent à la surface du matériau. Dans un premier temps, les micropores, s'ils existent, sont remplis. L'azote gazeux s'adsorbe ensuite dans les mésopores, où il s'accumule et condense. Les mésopores se remplissent alors subitement en azote liquide, par un phénomène dit de condensation capillaire.

L'exploitation des isothermes d'adsorption-désorption permet d'accéder à différentes informations permettant de décrire la texture du matériau analysé. Une description des six principaux types d'isothermes définis par la classification IUPAC est présentée dans l'Annexe C. La surface spécifique  $(S_{BET})$  est déterminée par application de la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) <sup>[176]</sup> sur l'isotherme d'adsorption dans le domaine de pression relative  $0,05 \le P/P_0 \le 0,35$ . Le volume poreux  $(V_p)$  est calculé par conversion du volume gazeux adsorbé à la pression relative maximale  $(P/P_0 \approx 0,99)$  en volume liquide. La distribution de tailles de pores est déterminée par application de la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) <sup>[177]</sup> sur la branche de désorption de l'isotherme. Le diamètre poreux moyen  $(D_p)$  correspond au maximum observé sur la courbe de distribution poreuse. Si cette distribution est multimodale, plusieurs D<sub>p</sub> peuvent être reportés, correspondant aux différents maxima locaux observés. La présence de microporosité a été évaluée par application de la méthode t-plot <sup>[178]</sup>, qui permet d'estimer le volume microporeux (V<sub>micro</sub>) et la surface microporeus (S<sub>micro</sub>) au sein du matériau.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisées à 77 K sur un analyseur ASAP 2420 (Micromeritics). Avant chaque analyse, les échantillons sont préalablement prétraités sous vide dans les conditions suivantes :

- Boehmite : 3 h à 250 °C
- Dawsonite : 6 h à 80 °C
- Alumine : 6 h a 150 °C

## II.3.2 Porosimétrie au mercure

La porosimétrie au mercure permet de balayer une porosité comprise entre 3,6 nm et une centaine de  $\mu$ m. Il s'agit donc d'une technique de caractérisation complémentaire à la physisorption d'azote, qui permet d'accéder à la majeure partie de la mésoporosité (3,6-50 nm) ainsi qu'à la macroporosité (> 50 nm). Elle repose sur le principe suivant : comme le mercure ne mouille pas la plupart des solides, il ne peut pénétrer dans les pores que sous une pression suffisante, liée au rayon du pore. La méthode consiste à mesurer la quantité de mercure qui a pénétré dans un solide poreux, en fonction de la pression appliquée. La loi de Washburn <sup>[179]</sup> donne la relation entre le diamètre des interconnections et la pression d'intrusion de mercure, avec l'hypothèse d'une porosité cylindrique. On en déduit ensuite le volume des pores. Cette technique est en général utilisée pour déterminer les propriétés texturales de supports de catalyseurs millimétriques, donc après mise en forme.

De nombreuses informations sont accessibles avec cette technique analytique. Nous nous intéresserons en particulier :

- Au volume poreux Hg (V<sub>Hg</sub>) : volume total des pores de diamètre supérieur à 3,6 nm (somme des volumes Hg mésoporeux et macroporeux).
- Au volume mésoporeux Hg (V<sub>méso</sub>) : volume des pores de diamètre compris entre 3,6 et 50 nm. La mésoporosité étant définie entre 2 et 50 nm, il ne s'agit là que d'une mésoporosité partielle.
- Au volume macroporeux Hg (V<sub>méso</sub>) : volume des pores de diamètre supérieur à 50 nm.
- A la répartition poreuse avec la loi de Washburn

Les analyses ont été réalisées sur un porosimètre Autopore IV (Micromeritics). Avant chaque analyse, les échantillons sont préalablement prétraités dans une étuve à pression atmosphérique pendant une nuit, dans les conditions de température suivantes :

- Boehmite : 250 °C
- Dawsonite : 150 °C
- Alumine : 250 °C

## **II.3.3 Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est une technique non destructive pour l'échantillon basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné. A chaque phase cristalline correspond donc un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme). Cette signature unique permet donc une caractérisation et une identification des phases cristallographiques, seule ou en mélange.

La comparaison avec une base de données permet de mettre en évidence la présence de chacun des constituants du mélange. La base de données utilisée dans le cadre de ces travaux est celle de l'*International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

La DRX permet également la détermination de la taille moyenne des cristallites  $(d_{hkl})$  dans la direction perpendiculaire au plan de diffraction (hkl), grâce à la formule de Scherrer <sup>[180]</sup>:

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{b\cos\theta} \tag{II.7}$$

avec K la constante de Scherrer (K  $\approx$  0,9),  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X, b la largeur à mi-hauteur de la raie (hkl) considérée et  $\theta$  l'angle de diffraction de la raie (hkl) considérée.

La Figure II.5 présente les diffractogrammes DRX des principaux matériaux étudiés (boehmite,  $NH_4$ dawsonite et alumine  $\gamma$ ).



Figure II.5 – Diffractogrammes DRX de la boehmite, de la NH<sub>4</sub>-dawsonite et de l'alumine  $\gamma$ 

La boehmite a été identifiée à partir de la référence ICDD 21-1307. Les dimensions des cristallites ont été caractérisées à partir des tailles moyennes des domaines cohérents selon les réflexions (020) et (120), qui représentent respectivement l'épaisseur et une diagonale à mi-hauteur du cristallite. En revanche, les réflexions (200) et (002), correspondant aux autres dimensions des cristallites, se superposent aux réflexions des raies (051) et (231) et ne sont donc pas directement accessibles.

La NH<sub>4</sub>-dawsonite a été identifiée à partir de la référence ICDD 42-0250. Contrairement à la boehmite, toutes les raies de la dawsonite se superposent au moins deux à deux. Il est par conséquent nécessaire de les déconvoluer afin de pouvoir calculer les tailles moyennes des domaines cohérents considérés (Figure II.6). Les dimensions des cristallites de dawsonite ont été caractérisées selon les réflexions (020) et (111). Bien que la déconvolution des raies dédoublées puisse entraîner une certaine incertitude sur la valeur absolue des tailles moyennes calculées, la même méthode a été utilisée pour tous les échantillons de dawsonite. Ainsi, les dimensions obtenues pour les différents échantillons de dawsonite synthétisée peuvent être comparées entre elles.

L'alumine  $\gamma$  a été identifiée à partir de la référence ICDD 10-0425. Ce matériau présente un désordre cristallographique important, ce qui peut entraîner de fortes incertitudes sur les dimensions des cristallites calculées par la formule de Scherrer. Par conséquent, nous ne chercherons pas à estimer leurs dimensions.



Figure II.6 – Exemple de déconvolution de deux raies superposées

L'identification des phases cristallines a été réalisée sur poudres avec un diffractomètre X'Pert Pro  $\theta$ –  $\theta$  (PANalytical), dans la géométrie Bragg-Brentano, muni d'un tube à rayons X en cuivre ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406$  Å) et d'un monochromateur. Les intensités diffractées ont été mesurées à température ambiante, entre 5 et 72°, avec un pas de 0,05°.

## II.3.4 Microscopie électronique

La microscopie électronique en transmission (MET) permet de caractériser la morphologie des cristallites d'un matériau et d'observer l'arrangement local de ses pores. Cette technique ne peut toutefois pas se substituer à la DRX, qui donne une vue globale de la structure du composé.

L'image obtenue par microscopie électronique en transmission provient des interactions se produisant lors du passage d'un faisceau d'électrons accélérés par une forte tension à travers l'échantillon. Selon la densité et l'épaisseur du matériau, l'intensité des électrons transmise au travers de l'échantillon varie, produisant ainsi la variation de contraste observée sur l'image. Cependant, cette méthode peut s'avérer relativement destructive dans le cas de matériaux hydratés comme la boehmite ou la dawsonite. En effet, à trop haute résolution, le faisceau d'électron peut entraîner une forte augmentation de la température locale de l'échantillon, ce qui se traduit par une déshydratation et une amorphisation des cristallites.

La préparation de l'échantillon à analyser nécessite de disperser une faible quantité de poudre dans de l'éthanol, à l'aide d'un bain à ultrasons. Une goutte de suspension est ensuite prélevée et déposée sur une grille MET (HC300-Cu), puis séchée sous lampe UV. Les observations en MET ont été réalisées sur un microscope Tecnai (FEI), sous une tension d'accélération de 200 kV. Ce microscope est équipé d'une pointe FEG (Field Emission Gun) et de détecteurs HAADF-STEM et EDX.

## II.3.5 Granulométrie

La granulométrie laser s'appuie sur la diffraction de la lumière pour mesurer la taille des particules. Cette technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière diffusée lors du passage d'un faisceau laser à travers un échantillon de particules dispersées, chacune de ces particules diffractant la lumière avec une intensité et un angle qui lui sont propres et qui dépendent de sa taille (théorie de Mie). L'analyse de l'intensité de la lumière diffusée selon différents angles par rapport au faisceau incident permet de remonter à une distribution de tailles des agglomérats. Cette distribution est exprimée en termes de fractions volumiques  $v_i$  des sphères équivalentes dans différentes classes de tailles  $[L_{i-1}; L_i]$ . En considérant  $\overline{L_i}$  la moyenne géométrique du diamètre des particules sur l'intervalle  $[L_{i-1}; L_i]$ , on peut alors estimer la taille moyenne en volume (ou en masse) L<sub>4,3</sub> des agglomérats.

$$\overline{L_i} = \sqrt{L_{i-1} \cdot L_i} \tag{II.8}$$

$$L_{4,3} = \frac{\sum_{i} v_i \cdot \overline{L_i}}{\sum_{i} v_i} \tag{II.9}$$

Les échantillons analysés sont directement prélevés dans la suspension du précipitateur (ou récupérés en sortie pour le mode continu) afin de préserver autant que possible l'état de dispersion des cristaux. Les analyses ont été réalisées sur un granulomètre Mastersizer 3000 (Malvern) équipé d'un laser He-Ne.

## **II.3.6** Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) d'un échantillon permet de mesurer sa variation de masse dans une atmosphère contrôlée en fonction du temps, pour une température ou un profil de températures donné <sup>[181]</sup>. Elle permet notamment de quantifier les teneurs en eau physisorbée, mais aussi en matière organique et inorganique d'un matériau. Cette technique de mesure globale des propriétés d'un échantillon de matière peut aussi être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément.

Dans cette étude, l'ATG sera utilisée afin de caractériser les précurseurs synthétisés et déterminer leur pureté, en complément de la DRX et de l'analyse élémentaire. Nous nous baserons pour cela sur le profil d'évolution de la perte de masse (ou de sa dérivée) en fonction de la température, ainsi que sur la valeur finale de la perte de masse à 1000 °C, aussi appelée perte au feu (PAF). La thermogravimétrie est notamment utile pour mettre en évidence la présence de phases amorphes impossible à détecter en DRX.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un analyseur STA 449 C (NETZSCH), sous air, entre 30 et 1000 °C, avec une rampe de 10 °C.min<sup>-1</sup>. L'analyseur est couplé avec un spectromètre de masse QMS 403 C.

## II.3.7 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire consiste à déterminer les proportions d'atomes de chaque élément chimique dans la composition d'une substance. Cette analyse peut être qualitative ou quantitative. Elle est notamment utilisée pour vérifier la bonne obtention d'un produit souhaité, en déterminant sa composition atomique exacte, ou bien évaluer sa pureté vis-à-vis de certaines espèces. Dans le cadre de cette étude, l'analyse élémentaire sera utilisée pour quantifier la présence de sodium et de soufre adsorbés sur la boehmite, ainsi que pour déterminer la composition chimique de la dawsonite. Les différentes méthodes utilisées sont détaillées ci-dessous en fonction de l'élément recherché.

### • <u>Al, S :</u>

L'analyse élémentaire de l'aluminium et du soufre a été réalisée par fluorescence X sur un spectromètre Perform'X (ThermoFisher).

## • <u>Na :</u>

L'analyse élémentaire du sodium a été réalisée par absorption atomique sur un spectromètre d'absorption atomique flamme Varian SpectrAA 240FS (Agilent).

### • <u>N:</u>

L'analyse élémentaire de l'azote a été réalisée par conductibilité thermique (méthode Dumas) sur un analyseur FlashEA 1112 (ThermoFisher) en configuration N/Protein.

## • <u>C, H :</u>

L'analyse élémentaire du carbone et de l'hydrogène est réalisée par conductibilité thermique sur un analyseur vario MICRO cube (Elementar).

#### • <u>O:</u>

L'analyse élémentaire de l'oxygène a été réalisée par infrarouge.

## II.3.8 Résistance mécanique

Le test d'écrasement grain à grain (EGG) permet de déterminer la résistance à la rupture d'un support sous forme d'extrudé cylindrique. Une charge de compression est appliquée en deux points de contact diamétralement opposés à l'aide de deux plateaux, produisant des contraintes de compression et de traction transverses au centre de l'extrudé. Si la résistance à la traction est inférieure à la résistance en compression, alors l'extrudé se scinde en deux demi-cylindres lorsque la contrainte en traction maximale est atteinte au cœur de l'extrudé.

Cette méthode est pratiquée sur un nombre de solides considéré suffisant à la détermination d'une force à la rupture moyenne qui soit représentative du matériau testé. L'extrudé est placé horizontalement

sur un plateau. Le deuxième point de contact est assuré par un piston, descendu à une vitesse de 0,5 mm.min<sup>-1</sup> jusqu'à la rupture de l'extrudé. Seuls les extrudés cassés en deux demi-cylindres (rupture en traction) sont retenus. Lors de l'essai, la force de compression est enregistrée en fonction du déplacement du piston. La rupture est identifiée par une chute significative de la force de compression ( $\Delta F > 5$  N).

La valeur de l'EGG (daN.mm<sup>-1</sup>) correspond ainsi au ratio :

$$EGG = \frac{F_{max}}{L} \tag{II.10}$$

avec Fmax la force à la rupture et L la longueur de l'extrudé.

Les essais ont été réalisés dans une atmosphère à humidité contrôlée (20 °C, 50 % d'humidité relative), sur un appareil équipé d'un capteur de force MTS (0-500 N).
# Chapitre III : Etude et caractérisation préliminaires des systèmes étudiés

Ce chapitre a pour but de définir et caractériser les différentes technologies de mélange (réacteur agité, réacteur à disque tournant, disperseur rotor-stator) et les différents précurseurs (boehmite, dawsonite) étudiés. En effet, l'étude de l'influence du mélange sur la précipitation de divers précurseurs de l'alumine nécessite des connaissances sur la qualité du micromélange accessible dans chaque réacteur, ainsi que sur la solubilité et les mécanismes de précipitation des précurseurs.

Dans une première partie, nous chercherons à évaluer de façon expérimentale les gammes de temps de micromélange accessibles avec nos différentes technologies de mélange. Les parties suivantes seront consacrées à l'estimation de la solubilité de chaque précurseur et des niveaux accessibles de sursaturations, nécessaires pour pouvoir déterminer les cinétiques de nucléation et de croissance. Dans une dernière partie, nous chercherons à modéliser l'évolution de la sursaturation en fonction du temps de micromélange dans le cas d'une précipitation de boehmite dans un réacteur à disque tournant.

# III.1 Caractérisation du micromélange dans les réacteurs étudiés

De nombreuses méthodes de caractérisation du mélange ont été développées à ce jour. A l'issue d'une étude bibliographique présentée dans l'Annexe D, notre choix s'est porté sur la méthode iodureiodate.

## III.1.1 La méthode iodure-iodate

#### III.1.1.1 Principe

La réaction test dite « iodure-iodate » a été mise au point par Villermaux *et al.* <sup>[182]</sup> puis largement étudiée et développée par Fournier *et al.* et Guichardon *et al.* <sup>[183]–[186]</sup> afin d'évaluer l'intensité du micromélange au sein de différents types de réacteurs. Il s'agit d'une des réactions tests les plus utilisées ces dernières années. La présente description de cette méthode est issue des travaux précédemment cités.

La méthode iodure-iodate présente plusieurs avantages :

- Des schémas de réaction simples qui évitent l'analyse de trop nombreux produits
- Une analyse facile des produits par spectrophotométrie
- Des cinétiques de réaction relativement bien connues et étudiées
- Une bonne sensibilité au mélange et une bonne reproductibilité
- Une efficacité suffisante pour la caractérisation de réacteurs agités et de mélangeurs rapides

Elle possède néanmoins les défauts suivants :

- Les réactifs utilisés sont coûteux
- Le milieu est fortement oxydant, l'équipement doit donc être adapté
- Les produits de la réaction doivent être rapidement analysés pour éviter des pertes significatives en iode

La méthode iodure-iodate repose sur l'utilisation d'un système réactionnel constitué des deux réactions compétitives parallèles :

$$H_2BO_3^- + H^+ \rightarrow H_3BO_3$$
 Quasi-instantanée,  $k_l$  (III.1)

$$\frac{5}{3}I^{-} + \frac{1}{3}IO_{3}^{-} + 2H^{+} \to I_{2} + H_{2}O \qquad Rapide, k_{2} \qquad (III.2)$$

Elle met en jeu une réaction de neutralisation acido-basique (protonation du borate, (III.1)) et une réaction d'oxydation (réaction de Dushman, (III.2)). La neutralisation peut être considérée comme étant quasi-instantanée ( $k_1 = 10^8 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) tandis que la réaction de Dushman est rapide, avec une constante cinétique dépendante de la force ionique ( $k_2 = f(I)$ , ordre 5), et comparable à la vitesse du processus de micromélange.

Le diiode formé est immédiatement complexé par les ions iodures en ions triiodures, selon un équilibre quasi-instantané (III.3). Ces derniers peuvent être mesurés par spectrophotométrie d'absorption.

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$
 Equilibre quasi-instantané,  $K_I$  (III.3)

Le test consiste donc à ajouter une quantité d'acide sulfurique en défaut stœchiométrique à un mélange contenant des ions iodure, iodate et borate. Dans les conditions de mélange parfait, l'acide injecté est instantanément disséminé au sein du mélange réactif et est entièrement consommé par la réaction de neutralisation (III.1) qui est infiniment plus rapide que la réaction (III.2). La quantité de diiode produite est alors nulle. Si, par contre, les conditions de mélange sont telles que le temps caractéristique de dissipation des agrégats d'acide, ou temps de micromélange, est du même ordre de grandeur (ou supérieur) que le (au) temps caractéristique de la réaction (III.2), ces agrégats représentent localement une surconcentration d'acide qui réagit, après consommation totale des ions  $H_2BO_3^-$  environnants, avec les ions iodure et iodate pour former du diiode. La sélectivité en diiode est donc une mesure de l'état de ségrégation du fluide.

#### L'indice de ségrégation Xs

L'indice de ségrégation  $X_S$  permet de quantifier l'état de ségrégation du fluide. Il est défini comme le rapport de la sélectivité réelle du système réactionnel en diiode (Y) sur la sélectivité maximale du système réactionnel en diiode (Y<sub>ST</sub>). Cette dernière correspond au cas où le mélange est infiniment lent, donc pour la ségrégation totale. Dans ce cas, les réactions (III.1) et (III.2) apparaissent comme instantanées au regard de la vitesse de mélange et la consommation d'acide se fait au prorata des concentrations locales de borate et iodure-iodate. Ainsi, dans le cas d'un mélange parfait, la quantité de diiode formée est nulle, et  $X_S = 0$ . Au contraire, lorsque la ségrégation est totale,  $X_S = 1$ .

$$X_S = \frac{Y}{Y_{ST}} \tag{III.4}$$

$$Y = \frac{2(n_{I_2} + n_{I_3})}{n_{H^+0}} \tag{III.5}$$

$$Y_{ST} = \frac{6 n_{H^+2}}{n_{H^+1} + 6 n_{H^+2}} = \frac{6 [IO_3^-]_0}{[H_2 B O_3^-]_0 + 6 [IO_3^-]_0}$$
(III.6)

avec  $n_{H^+0}$  la quantité d'acide totale injectée, et  $n_{H^+1}$  et  $n_{H^+2}$  les quantités d'acide consommées par les réactions (III.1) et (III.2), respectivement.

Défini de la sorte, l'indice de ségrégation présente l'avantage d'être facilement mesurable de façon expérimentale, par une unique mesure de la quantité de triiodure et de diiode formée.

#### Le rapport de micromélange α

Le rapport de micromélange  $\alpha$  est un autre indicateur permettant de caractériser l'efficacité du micromélange à partir de mesures, pour des conditions expérimentales données. Il est défini comme le rapport du volume parfaitement micromélangé sur le volume totalement ségrégé. Ainsi, en supposant qu'un milieu partiellement ségrégé se compose d'un mélange de deux fluides, l'un parfaitement micromélangé de volume V<sub>PM</sub>, l'autre totalement ségrégé de volume V<sub>ST</sub>, on peut écrire :

$$(V_{PM} + V_{ST})X_S = V_{PM}(X_S)_{PM} + V_{ST}(X_S)_{ST}$$
(III.7)

Compte tenu du fait que  $(X_S)_{PM} = 0$  et  $(X_S)_{ST} = 1$ , on peut écrire le rapport de micromélange tel que :

$$\alpha = \frac{V_{PM}}{V_{ST}} = \frac{1 - X_S}{X_S} \tag{III.8}$$

## III.1.1.2 Influence des paramètres opératoires

La bonne caractérisation du micromélange par la méthode iodure-iodate nécessite de tenir compte de l'influence de certains paramètres chimiques et opératoires, afin de s'assurer que le rapport de micromélange déterminé expérimentalement corresponde à l'efficacité réelle du micromélange et ne soit pas faussé par d'autres phénomènes.

#### ✤ Influence du pH

Le micromélange étant caractérisé par la quantité de diiode formé lors de la réaction de I<sup>-</sup> et  $IO_3^-$  en présence d'ions H<sup>+</sup>, il est nécessaire de choisir de façon judicieuse la gamme de travail de pH afin de s'assurer de la stabilité thermodynamique du diiode. Ainsi, la concentration finale en diiode représente uniquement l'état de ségrégation du fluide lors du mélange et peut être directement reliée à l'efficacité du micromélange dans le réacteur.

Le diagramme potentiel-pH du système eau / iode permet de déterminer le pH de dismutation du diiode (pH\* = 7,41 dans les conditions de l'étude), qui dépend uniquement de la concentration totale en élément iode.<sup>[184]</sup> En état de ségrégation, il existe localement au voisinage des agrégats d'acide des zones telles que le pH soit inférieur au pH\*. Dans ces zones, la formation de diiode est thermodynamiquement possible. Puis, au fur et à mesure de la dissipation turbulente des agrégats et de la consommation de H<sup>+</sup>, le pH de ces zones augmente jusqu'à sa valeur finale, égale à la valeur moyenne de l'ensemble de la solution. Si le pH final est encore inférieur à pH\*, le diiode continue à se former sans que cette formation soit inhérente à la présence des agrégats d'acide. Au contraire, si le pH final est trop élevé par rapport à pH\* (pH > 9,7), le diiode devient thermodynamiquement instable et tend à se dismuter plus ou moins rapidement. Il est donc nécessaire de toujours travailler à un pH macroscopique supérieur à pH\* tout en restant relativement proche de cette valeur.

Les ions borate jouent ainsi un double rôle : ils participent à la réaction de neutralisation acidobasique et jouent également le rôle de tampon, en fixant le pH du milieu réactionnel entre 8,5 et 9,5. Cela permet d'éviter la formation du diiode avant le début de la réaction, tout en s'assurant d'obtenir, avec une quantité d'acide adaptée, un pH final compris entre 7,41 (pH\*) et 9,7.

#### Influence du temps d'injection d'acide

En réacteur semi-continu, la bonne mesure de l'efficacité du micromélange nécessite de travailler dans des conditions où l'état de macromélange est établi. Une injection rapide de l'acide provoque localement de forts gradients de concentrations et une formation importante de diiode. Si on augmente ce temps d'injection, la sélectivité en iode diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur minimale au-delà de laquelle la phase de macromélange devient rapide devant la vitesse d'injection et par conséquent n'entraîne plus la formation notable d'iode. Le processus est alors entièrement contrôlé par le micromélange. Cette valeur limite du temps d'injection des réactifs s'appelle le temps critique d'injection t<sub>crit</sub>.

Ce temps critique d'injection doit être déterminé pour chaque jeu de conditions expérimentales, ou, de façon plus pratique, au moins pour le jeu de conditions expérimentales présentant les plus mauvaises conditions de micromélange (faible vitesse d'agitation, injection d'acide éloignée de la zone de décharge de l'agitateur...) <sup>[110]</sup>. Ce temps correspond alors au plus long temps critique d'injection que l'on puisse obtenir sur toutes les expériences. De façon générale, il correspond à une vitesse d'injection de l'ordre de 1 mL.min<sup>-1</sup> pour les réacteurs à l'échelle du litre <sup>[187]</sup>.

#### Influence du tube d'injection

Le diamètre du tube d'injection a une influence sur la taille et l'énergie cinétique des tourbillons acides à leur sortie. Plus ce diamètre augmente, plus gros seront les tourbillons acides, ce qui se traduit par une augmentation de l'indice de ségrégation à conditions de mélange équivalentes. De façon générale, la caractérisation du micromélange dans un réacteur à l'échelle du litre nécessite de travailler avec des tubes d'injections dont le diamètre est compris entre 1 et 2 mm.

Il est également nécessaire de s'assurer que la réaction ne s'effectue pas dans le tube au début de l'injection, auquel cas le diiode formé ne sera pas représentatif de la qualité du micromélange dans le réacteur (agitation inexistante, acide en excès). Une façon de s'affranchir de ce problème consiste à injecter de l'air dans le tube avant le début de l'injection d'acide afin d'empêcher l'introduction de la solution réactive <sup>[173]</sup>.

#### Influence des concentrations et débits des réactifs

Il est important que les ions  $H^+$  injectés soient en défaut stœchiométrique vis-à-vis des ions  $I^-$ ,  $IO_3^-$  et  $H_2BO_3^-$ , pour les raisons suivantes :

 Les ions borate doivent permettre de tamponner la solution afin de conserver un pH > pH\* en fin de réaction.  Une fois l'acide consommé, il doit rester suffisamment d'ions iodures pour réagir avec le diiode et permettre la formation des ions triiodure dans les conditions de l'équilibre (III.3).

Les concentrations de travail doivent également être définies de telle sorte que la quantité d'ions triiodure formée se trouve dans la gamme de détection du spectrophotomètre.

Dans le cas de réacteurs continus, l'alimentation de la solution d'acide et de la solution réactive (ions iodure, iodate et borate) se fait séparément par différentes entrées du réacteur. Dans ce cas, les concentrations mais aussi les débits de travail doivent être choisis avec attention afin de satisfaire aux différentes conditions précédemment décrites. Une règle envisageable en première approche peut être de conserver les ratios molaires des quantités d'acide et d'ions borate, iodure ou iodate mis en jeu par rapport à un réacteur semi-continu <sup>[187]</sup>:

$$\left(\frac{n_{H_2BO_3^-}}{n_{H^+_0}}\right)_{semi-continu} = \left(\frac{Q_{H_2BO_3^-} \cdot [H_2BO_3^-]_0}{Q_{H^+_0} \cdot [H^+]_0}\right)_{continu}$$
(III.9)
$$\left(\frac{n_{I_2 \text{ potentiel}}}{n_{H^+_0}}\right)_{semi-continu} = \left(\frac{Q_{I_2 \text{ potentiel}} \cdot [I_2]_{potentiel}}{Q_{H^+_0} \cdot [H^+]_0}\right)_{continu}$$
(III.10)

avec  $I_{2 \text{ potentiel}}$  le diiode sous forme  $I_2$  et  $I_3^-$  qu'il est stæchiométriquement possible de former pour une consommation totale des ions iodure ou des ions iodate. Pour un mélange stæchiométrique d'ions iodure et iodate, on peut écrire :

$$[I_2]_{potentiel} = 3[IO_3^-]_0 = \frac{3}{5}[I^-]_0$$
(III.11)

Les concentrations sont donc ajustées en fonction du ratio des débits volumiques R<sub>Q</sub>, défini tel que :

$$R_{Q} = \frac{Q_{H_{2}BO_{3}^{-}}}{Q_{H_{0}}} = \frac{Q_{I_{2 \ potentiel}}}{Q_{H_{0}}} = \frac{Q_{I}}{Q_{H}}$$
(III.12)

avec  $Q_I$  le débit de la solution I contenant les ions I<sup>-</sup>,  $IO_3^-$  et  $H_2BO_3^-$ , et  $Q_H$  le débit de la solution H contenant les ions H<sup>+</sup>.

Il faut toutefois noter que le rapport de micromélange  $\alpha$  dépend du processus physique de dispersion des agrégats, donc du temps de micromélange, mais également du processus chimique des réactions mises en jeu, donc des concentrations initiales en réactifs <sup>[187]</sup>. Par conséquent, les valeurs de  $\alpha$  obtenues sur plusieurs réacteurs avec des systèmes de concentrations différents ne peuvent être comparés directement. Il est alors nécessaire d'extraire la valeur du temps de micromélange t<sub>m</sub> à l'aide d'un modèle décrivant le couplage mélange-réaction.

## III.1.1.3 Procédure de détermination du rapport de micromélange α

La détermination du rapport de micromélange nécessite de connaître la quantité de diiode formée lors de l'injection de l'acide. Cette quantité est déterminée de façon indirecte par mesure de la concentration des ions triiodure formés au cours de l'équilibre (III.3), à l'aide d'un spectrophotomètre. La mesure se fait à la longueur d'onde  $\lambda = 353$  nm et la concentration en ions triiodure est calculée par la loi de Beer-Lambert :

$$[I_3^-] = \frac{D_\lambda}{\varepsilon_\lambda \cdot l} \tag{III.13}$$

avec  $D_{\lambda}$  l'absorbance mesurée,  $\varepsilon_{\lambda}$  le coefficient d'extinction molaire de  $I_3^-$  à 353 nm et l le trajet optique de la cuve.

On écrit ensuite le bilan de matière sur les ions iodures :

$$[I^{-}] = [I^{-}]_{0} - \frac{5}{3}([I_{2}] + [I_{3}^{-}]) - [I_{3}^{-}]$$
(III.14)

En tenant compte de la constante d'équilibre  $K_I$  (en L.mol<sup>-1</sup> et avec T en K) <sup>[188]</sup> de la réaction (III.3), on obtient alors une équation du second degré dont la concentration en diiode est la solution :

$$K_{I} = \frac{[I_{3}^{-}]}{[I_{2}] \cdot [I^{-}]} = 10^{\frac{555}{T} + 7,355} \cdot T^{-2,575}$$
(III.15)

$$-\frac{5}{3}[I_2]^2 + \left([I^-]_0 - \frac{8}{3}[I_3^-]\right)[I_2] - \frac{[I_3^-]}{K_I} = 0$$
(III.16)

Connaissant la concentration de diiode formée ainsi que les conditions initiales, il est maintenant possible de calculer les sélectivités réelle et maximale du système réactionnel en diiode, respectivement Y et Y<sub>ST</sub>, dans le cas de réacteurs semi-continus ou continus :

$$Y_{(semi-continu)} = \frac{2(n_{I_2} + n_{I_3^-})}{n_{H^+0}} = \frac{2V_{r\acute{e}acteur}([I_2] + [I_3^-])}{V_{injection}[H^+]_0}$$
(III.17)

$$Y_{(continu)} = \frac{2(n_{I_2} + n_{I_3^-})}{n_{H^+0}} = \frac{2(Q_{I_2 \, potentiel} + Q_{H^+_0})([I_2] + [I_3^-])}{Q_{H^+_0}[H^+]_0}$$
(III.18)

$$Y_{ST} = \frac{6 n_{H^+2}}{n_{H^+1} + 6 n_{H^+2}} = \frac{6 [IO_3^-]_0}{[H_2 B O_3^-]_0 + 6 [IO_3^-]_0}$$
(III.19)

On peut alors calculer l'indice de ségrégation  $X_s$  et le rapport de micromélange  $\alpha$  à partir des expressions (III.4) et (III.8), respectivement.

#### **III.1.1.4** Modèle d'incorporation – Détermination du temps de micromélange

En écoulement turbulent, le processus de mélange est caractérisé par l'existence de micro-tourbillons qui déforment les agrégats de matière. Lors de leur enroulement, ces tourbillons engendrent un processus d'incorporation du fluide environnant dans l'agrégat d'acide et font apparaître des microstructures marbrées qui disparaissent ensuite par diffusion moléculaire (Figure III.1)<sup>[173]</sup>.

Dans le cas d'un mélange de deux fluides présentant des viscosités cinématiques et des diffusivités proches de celles de l'eau ( $v = 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $D = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et donc Sc < 4000), l'étape de diffusion peut être considérée comme instantanée. Le processus limitant pour la cinétique de mélange est alors l'étape d'incorporation. Dans ces conditions, un modèle d'incorporation est suffisant pour interpréter des expériences montrant un effet de mélange [<sup>187</sup>].



Figure III.1 – Modèle d'incorporation : grossissement de la goutte d'acide par enroulement du milieu extérieur (Guichardon, 1996) <sup>[187]</sup>

Ce modèle suppose que les agrégats d'acide, dispersés dans un grand volume d'ions iodure, iodate et borate, grossissent en incorporant progressivement le milieu environnant pour devenir le siège des réactions compétitives d'acide base et d'oxydo-réduction. L'hypothèse d'un volume environnant important vis-à-vis du volume d'acide implique que les agrégats disséminés en son sein croissent indépendamment les uns des autres jusqu'à disparition complète de l'acide. A ce stade, les agrégats éclatent simultanément et se mélangent au reste de l'environnement. Il est important de noter que supposer les agrégats indépendants les uns des autres ne se justifie pas si le panache d'acide n'est pas suffisamment approvisionné en fluide environnant, ce qui peut être le cas par exemple lors d'une injection d'acide très rapide <sup>[187]</sup>.

Le calcul du temps de micromélange  $t_m$  à partir du rapport de micromélange  $\alpha$  déterminé de façon expérimentale se fait en résolvant les bilans matière sur le système réactionnel mis en jeu (réactions (III.1), (III.2) et (III.3)).

La loi de croissance d'un agrégat de volume initial V<sub>0</sub> s'écrit :

$$V(t) = exp\left(\frac{t}{t_m}\right)V_0 \tag{III.20}$$

avec t<sub>m</sub> le temps de micromélange caractéristique du processus d'incorporation.

Le débit d'incorporation de l'agrégat s'écrit :

$$q = \frac{dV(t)}{dt} = \frac{V(t)}{t_m}$$
(III.21)

Le bilan de matière sur l'agrégat qui incorpore le milieu environnant s'écrit :

$$qC_{j,E} + R_j V = 0 + \frac{d}{dt} (C_j V)$$
(III.22)

avec  $C_{j,E}$  la concentration initiale en espèce j à l'extérieur de l'agrégat (dans le milieu environnant),  $C_j$  la concentration en espèce j dans l'agrégat d'acide et  $R_j$  le débit net de production de l'espèce j par réaction chimique, dont l'expression est donnée par :

$$R_{j} = \sum_{(i)} \nu_{j,(i)} R_{j,(i)}$$
(III.23)

avec  $v_{j,(i)}$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce j dans la réaction (i) et  $R_{j,(i)}$  la vitesse de la réaction (i) mettant en jeu l'espèce j.

D'après la relation (III.21) donnant le débit d'incorporation de l'agrégat :

$$\frac{d}{dt}(C_j V) = qC_j + V \frac{dC_j}{dt}$$
(III.24)

Compte tenu de la loi de croissance de l'agrégat et du débit d'incorporation de l'agrégat, on peut finalement écrire le bilan de matière sur l'agrégat sous la forme :

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{C_{j,E} - C_j}{t_m} + R_j \tag{III.25}$$

Les équations bilans détaillées pour chacun des constituants du système iodure-iodate sont présentées dans l'Annexe E. Ce modèle permet de simuler la consommation des ions H<sup>+</sup> au fur et à mesure de l'incorporation du milieu réactionnel dans les agrégats d'acide pour un temps de micromélange fixé. Lorsque l'acide est entièrement consommé, on calcule  $\alpha$  à partir de la quantité de I<sub>2</sub> et de I<sub>3</sub><sup>-</sup> formée ainsi que des conditions initiales sur C<sub>j</sub> et C<sub>j,E</sub>. En simulant l'évolution de  $\alpha$  pour différents temps de micromélange, on peut alors tracer t<sub>m</sub> = f( $\alpha$ ) pour un système de conditions initiales donné.

## **III.1.2** Protocoles opératoires et exploitation du modèle

Deux solutions, H (acide) et I (basique), sont préparées pour chaque manipulation. Le protocole de préparation de ces solutions est identique pour les trois réacteurs, bien que les concentrations mises en jeu puissent varier. Celles-ci seront présentées par la suite.

La solution H est préparée à partir d'une solution concentrée d'acide sulfurique à 72 % massiques. La solution I est préparée à partir d'acide orthoborique, d'iodure de potassium et d'iodate de potassium en poudre et d'une solution concentrée de soude à 30 % massiques. Dans un premier temps, chacun de ces quatre réactifs est mis en solution séparément. On mélange ensuite la soude et l'acide orthoborique pour former une solution tampon telle que  $[H_2BO_3^-] = [H_3BO_3]$ ; le pH de cette solution correspond alors à la première constante d'acidité de l'acide orthoborique : pH = pKa<sub>1</sub> = 9,14. On ajoute finalement les solutions de KI et KIO<sub>3</sub>, stables dans ces conditions de pH, puis on complète avec de l'eau distillée pour obtenir le volume souhaité.

## III.1.2.1 Réacteur semi-continu

Les expériences de caractérisation du micromélange dans le réacteur agité (RA) ont été réalisées avec les concentrations proposées par Guichardon <sup>[187]</sup> dans ses travaux de thèse pour la caractérisation d'un réacteur agité en mode semi-continu (Tableau III.1).

Tableau III.1 – Concentrations initiales des réactifs dans les solutions I et H pour la caractérisation du micromélange en réacteur semi-continu

	Solu	tion I		Solution H
[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]	[NaOH]	[KI]	[KIO <sub>3</sub> ]	$[H_2SO_4]$
$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$
0,1818	0,0909	0,01167	0,00233	0,5

La caractérisation du micromélange dans le RA (Figure III.2) a été réalisée avec un volume de solution I de 2,5 L initialement présent dans le réacteur, dans lequel sont injectés 10 mL de la solution acide H (Tableau III.2). L'injection d'acide se fait au point <1>, dans la zone de décharge de l'agitateur, comme lors des synthèses. L'influence de la vitesse d'agitation sur la qualité du micromélange a été étudiée aux valeurs suivantes : N = 200 ; 313 ; 450 tr.min<sup>-1</sup>. Le temps d'injection a été fixé à 8 min (soit un débit d'injection  $Q_H = 1,25$  mL.min<sup>-1</sup>) de façon à être supérieur au temps critique d'injection déterminé pour les plus mauvaises conditions de mélange étudiées. Environ une minute après la fin de l'injection, un échantillon de la solution obtenue est prélevé en surface du réacteur puis analysé dans les cinq minutes suivant le prélèvement. Le pH et la température de l'échantillon sont également mesurés. Tous les échantillons analysés satisfont le critère de pH (pH\* < pH < 9,7) et présentent une température comprise entre 20 et 25 °C.

	Solution I		Soluti	on H	V	n <sub>H2BO2</sub>	n <sub>I2 notential</sub>
[H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	$[I_2]_{potentiel}$	$V_{\mathrm{I}}$	$[H^{+}]_{0}$	$V_{\mathrm{H}}$	$\frac{V_{\rm H}}{V_{\rm H}}$	$n_{H^+0}$	$n_{H^+}$
$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$	(L)	$(mol.L^{-1})$	(L)	11	11 0	11 0
0,0909	0,0070	2,5	1,0	0,010	250	22,725	1,751

Tableau III.2 – Système chimique utilisé pour la caractérisation du micromélange en réacteur semicontinu



Figure III.2 – Localisation spatiale du point d'alimentation d'acide dans le RA

La Figure III.3 présente l'évolution du temps de micromélange  $t_m$  en fonction du rapport de micromélange  $\alpha$ , obtenu à partir du modèle d'incorporation dans le cas du système réactionnel choisi pour les réacteurs semi-continus. On observe que  $t_m$  est proportionnel à  $\alpha^{-n}$ , bien que le coefficient de proportionnalité et la puissance n varient selon l'ordre de grandeur de  $\alpha$ . On obtient ainsi :

$t_m = 2,1255 \cdot \alpha^{-3,154}$	$2 < \alpha < 3$	(III.26)
$t_m = 0,7892 \cdot \alpha^{-2,300}$	$3 < \alpha < 7$	(III.27)
$t_m = 0,2257 \cdot \alpha^{-1,636}$	$7 < \alpha < 18$	(III.28)



*Figure III.3 – Modèle d'incorporation : corrélations entre t<sub>m</sub> et α pour le système réactionnel adapté aux réacteurs semi-continus* 

## III.1.2.2 Réacteurs continus

Les réacteurs continus présentent en général au moins deux alimentations séparées et fonctionnant avec des débits volumiques proches. Les expériences de caractérisation du micromélange dans le réacteur à disque tournant (RDT) et le disperseur rotor-stator (RS) ont donc été réalisées en s'inspirant du protocole proposé par Guichardon <sup>[187]</sup> dans ses travaux de thèse pour la caractérisation de mélangeurs continus. Par rapport au protocole en réacteur semi-continu, les concentrations dans la solution I ont été doublées, tandis que la concentration de la solution H a été divisée par 6,25 (Tableau III.3). Cela permet de travailler avec un ratio de débits volumiques  $R_Q = 20$ , alors qu'il aurait été de 250 si le protocole en réacteur semi-continu avait été conservé (Tableau III.4). En raison de l'utilisation d'un nouveau système chimique, il sera nécessaire de déterminer la nouvelle corrélation  $t_m = f(\alpha)$  correspondante.

Tableau III.3 – Concentrations initiales des réactifs dans les solutions I et H pour la caractérisation du micromélange en réacteurs continu

	Solu	tion I		Solution H
$[H_3BO_3]$	[NaOH]	[KI]	[KIO <sub>3</sub> ]	$[H_2SO_4]$
$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$
0,3636	0,1818	0,02334	0,00468	0,08

Solu	tion I	Solution H		$n_{H_2BO_2}$	n <sub>I2 meterrial</sub>
$[H_2BO_3^-]$	[I <sub>2</sub> ] <sub>potentiel</sub>	$[H^{+}]_{0}$	$R_Q$	$n_{H^+0}$	n <sub>H</sub> <sup>+</sup>
$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$		11 0	11 ()
0,1818	0,0140	0,16	20	22,725	1,751

Tableau III.4 – Système chimique utilisé pour la caractérisation du micromélange en réacteurs continus

La caractérisation du micromélange dans le RDT (Figure II.2) a été réalisée avec des débits volumiques de solution I compris entre 200 et 800 mL.min<sup>-1</sup> et des débits volumiques de solution H compris entre 10 et 40 mL.min<sup>-1</sup>. La solution I est injectée par la buse d'alimentation centrale. Les quatre buses d'alimentation radiales étant symétriques, l'injection de la solution H se fait par une seule de ces buses, les trois autres étant bouchées. L'étude de Rousseaux sur ce réacteur a montré que l'augmentation du rayon d'injection favorisait généralement l'obtention d'un plus faible temps de micromélange, toutes choses étant égales par ailleurs [173]. Le mélange dans le RDT a donc été étudié uniquement pour un rayon d'injection r = 40 mm. L'influence de la vitesse de rotation du disque, du débit total d'alimentation et de la hauteur du disque sur la qualité du micromélange ont été étudiés pour les valeurs suivantes :

- N = 150; 300; 500; 1000; 1500; 2000 tr.min<sup>-1</sup>
- Q = 210 ; 315 ; 420 ; 840 mL.min<sup>-1</sup>
- h = 1; 2; 3 mm

Une minute après le début de l'injection, plusieurs prélèvements ont été réalisés à intervalles réguliers. Ces prélèvements ont été réalisés en sortie de réacteur (par débordement) et en sortie de disque (à l'aide d'un piquage situé sous le disque, à un rayon de 55 mm) puis analysés dans les cinq minutes suivant le prélèvement. Aucune différence n'a été observée entre les différents points de prélèvement. Tous les échantillons analysés satisfont le critère de pH (pH\* < pH < 9,7) et présentent une température comprise entre 20 et 25 °C.

La caractérisation du micromélange dans le RS (Figure II.3) a été réalisée avec des débits volumiques de solution I compris entre 300 et 1875 mL.min<sup>-1</sup> et des débits volumiques de solution H compris entre 15 et 95 mL.min<sup>-1</sup>. Les deux alimentations permettent l'injection des solutions réactives au centre du rotor. L'influence de la vitesse de rotation du rotor et du débit total d'alimentation sur la qualité du micromélange a été étudiée pour les valeurs suivantes :

- N = 2500 ; 5500 ; 7000 ; 9000 ; 11000 ; 19000 tr.min<sup>-1</sup>
- Q = 315 ; 630 ; 840 ; 1970 mL.min<sup>-1</sup>

La cellule du RS, de volume utile  $V_u = 50$  mL, est préalablement remplie avec de l'eau distillée afin de ne pas faire tourner le rotor à vide au début de l'injection. Plusieurs prélèvements ont été réalisés à intervalles réguliers après qu'un volume minimum de 500 mL ait été injecté dans le réacteur, de façon à ce que le volume d'eau initial n'impacte pas les mesures d'absorbance. Ces prélèvements ont été réalisés en sortie de réacteur puis analysés dans les cinq minutes suivant le prélèvement. Tous les échantillons analysés satisfont le critère de pH (pH\* < pH < 9,7) et présentent une température comprise entre 20 et 25 °C, excepté pour des vitesses de rotation de 19000 tr.min<sup>-1</sup>, où une température de 30-35 °C a été relevée. Cette variation de température est prise en compte dans le calcul de la constante d'équilibre K<sub>1</sub>. Guichardon <sup>[187]</sup> a également montré qu'une variation de température entre 10 et 35 °C n'a pas d'influence sur la cinétique de la réaction (III.2). Les résultats obtenus à 19000 tr.min<sup>-1</sup> peuvent donc être comparés à ceux obtenus pour des vitesses de rotation inférieures.

La Figure III.4 présente l'évolution du temps de micromélange  $t_m$  en fonction du rapport de micromélange  $\alpha$ , obtenu à partir du modèle d'incorporation dans le cas du système réactionnel choisi pour les réacteurs continus. On observe là encore que  $t_m$  est proportionnel à  $\alpha^{-n}$ , bien que le coefficient de proportionnalité et la puissance n varient selon l'ordre de grandeur de  $\alpha$ . On obtient ainsi :

 $t_m = 0,6412 \cdot \alpha^{-1,021}$ 

$$t_m = 2,1024 \cdot \alpha^{-1,459} \qquad \qquad 4 < \alpha < 10 \qquad (\text{III.29})$$

$$t_m = 0.9436 \cdot \alpha^{-1.117} \qquad 10 < \alpha < 60 \qquad (\text{III.30})$$

$$60 < \alpha < 290$$
 (III.31)



*Figure III.4 – Modèle d'incorporation : corrélations entre t<sub>m</sub> et α pour le système réactionnel adapté aux réacteurs continus* 

## III.1.2.3 Mesures d'absorbance

La concentration des ions triiodure est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis Cary 4G à double faisceaux. La mesure de l'absorbance  $D_{\lambda}$  se fait à la longueur d'onde  $\lambda = 353$  nm. Le trajet optique de la cellule de mesure est égal à 1 cm. Dans ces conditions, le coefficient d'extinction molaire des ions I<sub>3</sub><sup>-</sup> à 353 nm a été mesuré à  $\varepsilon_{\lambda} = 2620 \text{ m}^2 \text{.mol}^{-1}$ , ce qui correspond aux valeurs généralement présentées dans la littérature <sup>[173]</sup>. Le mode de détermination du coefficient d'extinction molaire est détaillé dans l'Annexe F.

## **III.1.3** Résultats expérimentaux et discussion

Le rapport de micromélange  $\alpha$  est déterminé expérimentalement à partir de la concentration en ions triiodure mesurée dans le réacteur considéré, comme détaillé dans le paragraphe *III.1.1.3*. Certaines des données expérimentales obtenues sont présentées dans l'Annexe G. On accède ensuite au temps de micromélange par l'utilisation des corrélations issues du modèle d'incorporation (pour le RA : (III.26), (III.27) et (III.28) ; pour le RDT et le RS : (III.29), (III.30) et (III.31)). Ce temps de micromélange issue de mesures expérimentales sera noté par la suite t<sub>m (exp)</sub>.

#### III.1.3.1 Etude du micromélange dans le réacteur agité

La Figure III.5a présente l'évolution du temps de micromélange dans le réacteur agité (RA) en fonction de la vitesse d'agitation de l'hélice. On observe que pour des vitesses d'agitation comprises entre 200 et 450 tr.min<sup>-1</sup>, le temps de micromélange dans la zone de décharge de l'agitateur est de l'ordre de 10 à 25 ms. L'augmentation de la vitesse d'agitation entraîne une diminution du temps de micromélange. Cela s'explique facilement d'un point de vue théorique par une augmentation de la puissance spécifique dissipée dans le fluide avec l'augmentation de la vitesse de rotation, ce qui, d'après la relation (III.32), favorise le mécanisme de micromélange et permet de réduire son temps caractéristique.

$$t_m = 17, 2\sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \tag{III.32}$$

La puissance dissipée par une hélice dans un réacteur agité s'exprime par :

$$\varepsilon = \phi \cdot \overline{\varepsilon} = \phi \cdot \frac{N_P N^3 D_a^5}{V}$$
(III.33)

avec  $\Phi$  un coefficient de proportionnalité, N<sub>P</sub> le nombre de puissance de l'hélice, N la vitesse de rotation du mobile d'agitation, D<sub>a</sub> le diamètre du mobile d'agitation et V le volume de solution.

Le coefficient de proportionnalité  $\Phi$  caractérise la non-uniformité spatiale de la puissance spécifique dissipée dans le réacteur : au voisinage de l'agitateur, celle-ci peut atteindre des valeurs très élevées, mais décroit à mesure que l'on s'en éloigne. Cela implique que la qualité du micromélange peut dépendre fortement de la localisation de l'alimentation par rapport à l'agitateur. La connaissance de  $\Phi$  permet donc une estimation locale de la puissance spécifique dissipée  $\varepsilon$ , à partir de la partir de la puissance spécifique dissipée moyenne  $\overline{\varepsilon}$ . La mesure de temps de micromélange en différents points d'un réacteur permet alors d'obtenir une carte des lignes isoénergétiques au sein du réacteur (Figure III.6).

A partir des relations (III.32) et (III.33), on exprime le temps de micromélange local en fonction du coefficient de proportionnalité  $\Phi$  et d'un temps de micromélange moyen  $\overline{t_m}$ :

$$t_m = 17,2 \sqrt{\frac{\nu}{\left(\frac{N_P N^3 D_a^{5}}{V}\right)}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Phi}} = \frac{1}{\sqrt{\Phi}} \cdot \overline{t_m}$$
(III.34)

Il existe donc un coefficient de proportionnalité de valeur  $1/\sqrt{\Phi}$  entre le temps de micromélange déterminé expérimentalement et le temps de micromélange moyen théorique. On peut alors estimer la valeur de  $\Phi$  correspondant à notre point d'injection en traçant  $t_{m (exp)} = f(\overline{t_m})$  et en mesurant la pente de droite (Figure III.5b). On obtient finalement  $\Phi = (0,3152)^{-2} = 10$ .



Figure III.5 – (a) Influence de la vitesse d'agitation sur le temps de micromélange en RA. (b) Corrélation entre le temps de micromélange expérimental et le temps de micromélange moyen théorique

On peut noter que, dans la littérature, des valeurs de  $\Phi$  inférieures ( $\Phi = 1$  à 3 dans la zone de décharge de l'agitateur) peuvent être proposées pour un réacteur agité équipé d'une hélice <sup>[144]</sup>. Cet écart peut s'expliquer par une géométrie du réacteur probablement différente mais également par une incertitude relativement élevée dans la zone de décharge de l'hélice en raison des forts gradients de  $\Phi$ . Toutefois, toutes choses égales par ailleurs, un écart de  $\Phi$  entre 3 et 10 à N = 313 tr.min<sup>-1</sup> entraîne une variation de t<sub>m</sub> de 11 à 21 ms. L'ordre de grandeur du temps de micromélange est donc globalement conservé, malgré une forte incertitude sur  $\Phi$ .



Figure III.6 – Lignes isoénergétiques (i.e. à  $\Phi$  constant, à la valeur indiquée) dans un réacteur agité équipé d'une hélice (Franke et Mersmann, 1995) <sup>[144]</sup>

## III.1.3.2 Etude du micromélange dans le à disque tournant

Dans le réacteur à disque tournant (RDT), pour un rayon d'injection fixé ( $r_{inj} = 40$  mm), le temps de micromélange varie en fonction de la vitesse de rotation du disque N, le débit total d'alimentation Q et la hauteur du disque h <sup>[189]</sup>. Nous avons cherché dans un premier temps à évaluer l'influence de ces paramètres. La Figure III.7 présente l'évolution du temps de micromélange déterminé expérimentalement pour différents systèmes (N, Q, h), où l'on fait varier un seul de ces trois paramètres tandis que les deux autres restent fixés.

On observe que l'augmentation de la vitesse de rotation du disque (entre 500 et 2000 tr.min<sup>-1</sup>) ou du débit total d'alimentation (entre 210 et 840 mL.min<sup>-1</sup>) permet de réduire le temps de micromélange. Cet effet s'explique par la contribution de ces deux paramètres à la dissipation de la puissance spécifique dans le fluide. En revanche, l'augmentation de la hauteur du disque de 1 à 2 mm semble entraîner une diminution de la qualité du micromélange. Cela s'explique par l'augmentation du volume de la zone de micromélange, et donc la diminution du confinement des fluides à mélanger. On remarque toutefois que l'impact de ce paramètre entre 1 et 2 mm diminue fortement lorsque la vitesse de rotation du disque et le débit total d'alimentation sont suffisamment élevés (N > 1000 tr.min<sup>-1</sup> et Q > 420 mL.min<sup>-1</sup>).



Figure III.7 – Influence de la vitesse de rotation du disque (a), du débit total d'alimentation (b) et de la hauteur de disque (c) sur le temps de micromélange pour différents systèmes de paramètres N (tr.min<sup>-1</sup>), Q (mL.min<sup>-1</sup>) et h (mm)

Dans les conditions présentées ci-dessus, les temps de micromélange obtenus avec le RDT sont de l'ordre de 10 à 35 ms. Des expériences supplémentaires ont également été réalisées dans des conditions de mélange moins poussées (faibles vitesses de rotation et débit total d'alimentation, hauteur de disque maximale) afin d'évaluer l'amplitude de la gamme de temps de micromélange accessible avec ce réacteur. Des valeurs supérieures à 100 ms ont été obtenues.

Dans un second temps, nous avons cherché à comparer nos valeurs expérimentales de temps de micromélange avec les expressions théoriques développées par Rousseaux <sup>[173]</sup> dans ses travaux de thèse. Celui-ci distingue deux cas, selon que l'écoulement est laminaire ( $\text{Re} < 1.10^5$ ) ou turbulent ( $\text{Re} > 3.10^5$ ), le régime d'écoulement étant déterminé à partir du Reynolds rotationnel :

$$Re = \frac{\omega r_{inj}^2}{\nu} = \frac{2\pi N r_{inj}^2}{\nu}$$
(III.35)

Rousseaux propose ainsi les expressions théoriques (III.36) et (III.37), établies pour Sc < 4000, respectivement dans le cas d'un écoulement laminaire et d'un écoulement turbulent :

$$t_{m (th\acute{e}o)} = \frac{1}{\sqrt{0.0090 \left(\frac{r_{inj}N}{h}\right)^2 + 0.065 \left(\frac{Q}{r_{inj}}\right)^2 \frac{1}{h^4}}}$$
(III.36)

$$t_{m(th\acute{e}o)} = \frac{1}{\sqrt{0.37(r_{inj}N)^{11/4}\frac{1}{h^{5/4}} + 490\left(\frac{Q}{r_{inj}}\right)^{14/5}\frac{1}{h^4}}}$$
(III.37)

Dans la gamme de Reynolds intermédiaire, nous avons choisi de considérer la moyenne de ces deux équations.

La Figure III.8 présente l'adéquation entre les temps de micromélange déterminés expérimentalement et ceux issus des corrélations théoriques. On observe que les valeurs expérimentales concordent plutôt bien avec les valeurs théoriques sur la plage 10-150 ms. Toutefois, nous n'avons pas réussi à atteindre expérimentalement des temps de micromélange inférieurs à 10 ms, malgré le choix de paramètres opératoires théoriquement adaptés. De même, sur la plage de valeurs théoriques 100-250 ms, un palier semble apparaître au-delà duquel le temps de micromélange ne semble plus s'accroître. L'incertitude sur les mesures augmente également de façon importante dans cette zone. Ainsi, la plus haute valeur expérimentale de temps de micromélange atteinte avec le réacteur à disque tournant est d'environ 180 ms. Il faut toutefois noter que les équations théoriques développées par Rousseaux sont basées sur des mesures expérimentales réalisées entre 10 et 100 ms. Cela pourrait expliquer en partie les écarts observés en-dehors de ce domaine.



Figure III.8 – Comparaison des temps de micromélange expérimentaux et théoriques

Le RDT ne permet donc pas d'accéder à des temps de micromélange sensiblement inférieurs à ceux obtenus précédemment sur le RA. Toutefois, grâce à sa zone de mélange confinée, les conditions de micromélange varient peu spatialement, ce qui n'est pas le cas du RA dans lequel la puissance spécifique dissipée peut présenter de forts gradients. Le RDT s'avère également particulièrement modulable, et permet par conséquent de balayer une gamme de temps de micromélange relativement large (10-180 ms).

Le temps de passage t<sub>p</sub> du fluide dans la zone de mélange confinée est estimé à partir de la relation (III.38), correspondant au rapport du volume de la zone de mélange confinée au débit total d'alimentation. Selon la hauteur sous disque, ce volume peut varier entre 6 et 20 mL. Le temps de passage du fluide est donc de l'ordre de 0,40 s à quelques secondes. On vérifie ainsi, pour chaque jeu de paramètres opératoires, que le temps de passage est nettement supérieur au temps de micromélange mesuré (d'un facteur 20 au minimum, pour les conditions mises en œuvre).

$$t_p = \frac{V_{m\acute{e}l}}{Q} \tag{III.38}$$

## III.1.3.3 Etude du micromélange dans le disperseur rotor-stator

Dans le cas d'un disperseur rotor-stator (RS) fonctionnant en ligne, la puissance spécifique dissipée dépend en théorie de la vitesse de rotation du rotor, mais également du débit d'alimentation <sup>[167]</sup>. Nous avons donc cherché dans un premier temps à évaluer l'influence de ces paramètres sur le temps de micromélange. On observe sur la Figure III.9a que, pour un débit total d'alimentation, l'augmentation de la vitesse de rotation du rotor sur la plage 2500-9000 tr.min<sup>-1</sup> mène à une diminution progressive du temps de micromélange de 6 à 1 ms. Cependant, au-delà de 9000 tr.min<sup>-1</sup>, une rupture de la qualité du micromélange semble se produire, et les temps obtenus sont supérieurs à 15 ms. Il est intéressant de noter que, sur la plage 2500-9000 tr.min<sup>-1</sup>, une variation du débit total d'alimentation de 315 à 840 mL.min<sup>-1</sup> n'a pas d'influence sur le temps de micromélange (Figure III.9b). En revanche, pour des vitesses de rotation du rotor supérieures, l'augmentation du débit total d'alimentation entraîne une réduction importante du temps de micromélange, qui semble tendre vers 10 ms. Le RS présente donc des tendances différentes selon la vitesse de rotation de son rotor.



Figure III.9 – (a) Influence de la vitesse de rotation du rotor sur le temps de micromélange à débit d'injection fixé. (b) Influence du débit total d'alimentation sur le temps de micromélange pour différentes vitesses de rotation du rotor

A ce stade, il est nécessaire de rappeler que cette technologie de mélange fonctionne en partie comme une pompe. Des mesures expérimentales du débit d'aspiration libre du RS a été effectuée, soit en l'absence des pompes péristaltiques d'alimentation (qui bloquent cette aspiration) et du système de double entrée utilisé pour le mélange de fluides réactifs. Nous observons ainsi qu'en l'absence de contrainte, le débit d'aspiration augmente très rapidement (Figure III.10). Il est donc probable que, pour une vitesse d'agitation supérieure à 9000 tr.min<sup>-1</sup>, le débit d'alimentation imposé par les pompes péristaltiques ne soit plus suffisant, ce qui engendrerait un phénomène de cavitation. Cela pourrait expliquer la dégradation du micromélange aux fortes vitesses d'agitation, lorsque le débit d'alimentation est trop faible par rapport au débit de pompage. Par conséquent, l'étude du RS sera par la suite limitée à la gamme de vitesse de rotation du rotor 2500-9000 tr.min<sup>-1</sup>.



Figure III.10 – Mesures expérimentales du débit d'aspiration libre du disperseur rotor-stator en fonction de la vitesse de rotation du rotor

Dans un second temps, nous avons cherché à comparer nos valeurs expérimentales de temps de micromélange avec l'expression théorique (III.32). Pour cela, nous avons exprimé la puissance spécifique dissipée par le rotor à partir de la relation (III.39) proposée par Renouf <sup>[141]</sup>.

$$\varepsilon = \frac{\nu \omega^2 r_R^2}{e^2} \tag{III.39}$$

Cette expression ne tient pas compte de l'influence du débit sur la puissance spécifique dissipée, comme cela devrait normalement être le cas pour un disperseur rotor-stator fonctionnant en continu <sup>[167]</sup>. Néanmoins, dans les conditions étudiées, le temps de micromélange ne semble pas impacté par une augmentation du débit tant que celui-ci est suffisant pour permettre au réacteur de fonctionner sans caviter. L'expression (III.39) permet de plus de tenir compte des dimensions du rotor et de l'entrefer, elle peut donc être théoriquement utilisée pour n'importe quel disperseur rotor-stator. Cela n'est pas le cas de nombreuses corrélations empiriques que l'on peut trouver dans la littérature, qui dépendent uniquement de la vitesse de rotation du rotor et donc sont propres à l'outil étudié.

La Figure III.11 présente l'adéquation entre les temps de micromélange déterminés expérimentalement et ceux issus de l'expression théorique (III.32). On observe que les valeurs expérimentales concordent plutôt bien avec les valeurs théoriques, pour des vitesses de rotation du rotor inférieures ou égales à 9000 tr.min<sup>-1</sup>.



Figure III.11 – Comparaison des temps de micromélange expérimentaux et théoriques

Le RS permet donc d'accéder à des temps de micromélange de l'ordre de la milliseconde, ce qui ne semble pas possible avec le réacteur agité et le RDT. On peut également noter que, compte tenu des temps de micromélange observés sur le RS, l'impossibilité d'obtenir des valeurs expérimentales inférieures à 10 ms sur le RDT n'est pas liée au système chimique choisi pour la caractérisation des mélangeurs rapides.

Le temps de passage t<sub>p</sub> du fluide dans la zone de mélange confinée est estimé à partir de la relation (III.38), correspondant au rapport du volume de l'entrefer avec le débit total d'alimentation. Ce volume étant de 2 mL, les temps de passage dans cette zone confinée sont de l'ordre de 0,15 à 0,40 s. On vérifie ainsi pour chaque jeu de paramètres opératoires que le temps de passage est nettement supérieur au temps de micromélange estimé (d'un facteur 20 au minimum, pour les conditions mises en œuvre).

## **III.1.4** Limites de la caractérisation du micromélange

La caractérisation du micromélange permet de comparer différentes technologies de mélange et de définir des tendances relativement fiables. Il faut toutefois garder à l'esprit que les conditions de micromélange au cours d'une précipitation peuvent différer dans une certaine mesure de celles caractérisées ici à l'aide d'une réaction test.

C'est notamment le cas en réacteur agité, dans lequel la caractérisation du micromélange nécessite d'ajuster le débit d'injection de la solution d'acide sulfurique de façon à éviter la formation d'un panache en sortie de tube d'injection. On s'assure ainsi que la consommation des réactifs au cours de la réaction chimique n'est pas impactée par une éventuelle mauvaise dispersion du panache (macromélange), et dépend donc uniquement du micromélange. Cela se traduit par la nécessité de travailler avec un débit d'injection particulièrement faible ( $Q_H = 1,25 \text{ mL.min}^{-1}$ ) et non représentatif des débits couramment mis en jeu lors d'une précipitation en réacteur agité semi-continu ( $Q = 10-50 \text{ mL.min}^{-1}$  dans cette étude). Bien que les diamètres internes des tubes d'injections utilisés lors de la caractérisation du réacteur ( $d_{inj,H} = 1,6 \text{ mm}$ ) et lors d'une précipitation ( $d_{inj} = 3,1 \text{ mm}$ ) ne soient pas les mêmes, la vitesse d'injection du flux réactif est généralement plus élevée dans le cas d'une précipitation ( $v_{inj} = 0,02-0,11 \text{ m.s}^{-1}$  contre  $v_{inj,H} = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$ ). Ainsi, à partir d'un certain débit, la phase de macromélange au cours d'une précipitation peut ne plus être considérée comme rapide devant la vitesse d'injection, et le processus de mélange n'est alors plus contrôlé uniquement par le micromélange.

On peut noter également que la caractérisation du temps de micromélange en réacteur agité est réalisée en mélangeant directement les deux fluides réactifs. Ce n'est pas toujours le cas en précipitation, où les fluides réactifs peuvent être tout d'abord dispersés dans un pied d'eau ou une suspension diluée avant de se rencontrer. Les phénomènes de mélange ainsi que la réaction étant plus rapides que le temps de circulation, les panaches fraîchement injectés ne sont pas dispersés dans l'ensemble du volume réactionnel, donc le volume de dilution reste inférieur au volume total de la suspension. Néanmoins, cela implique que le temps de micromélange défini à partir de la réaction test corresponde au temps de micromélange d'un agrégat fluide réactif fraîchement injecté avec le milieu environnant, et non pas directement au temps de micromélange des deux réactifs.

Dans le cas de mélangeurs rapides, il est parfois difficile de caractériser le micromélange dans les mêmes conditions de débit, voire de distribution des débits sur les différents injecteurs, que lors d'une précipitation. Des écarts de temps de micromélange sont donc là aussi possibles.

De façon générale, il est important de noter que la caractérisation du micromélange a été réalisée entre 20 et 25 °C (contre 60 °C lors de l'étude de la précipitation dans les chapitres suivants) avec des fluides faiblement visqueux (Sc < 4000). Dans ce cas, le processus limitant pour la cinétique de mélange est l'étape d'incorporation. Lors de la précipitation d'une phase très peu soluble, la viscosité de la suspension peut augmenter de façon conséquente. Dans ses travaux de thèse, Guichardon <sup>[187]</sup> met en évidence que le modèle d'incorporation, utilisé pour calculer le temps de micromélange à partir du rapport de micromélange  $\alpha$ , n'est valable que pour des milieux faiblement visqueux. Pour des viscosités supérieures à 5 mPa.s, l'étape de diffusion ne peut plus être considérée comme rapide devant l'étape d'incorporation, et une compétition a lieu entre les deux processus. Un modèle d'incorporation ne suffit alors plus à décrire le micromélange, et un modèle en deux étapes devient nécessaire (incorporation-diffusion).

## III.1.5 Bilan

L'étude du micromélange obtenu grâce à des technologies de réacteurs différentes (réacteur agité, réacteur à disque tournant, disperseur rotor-stator) a permis de définir les gammes de temps de micromélange accessibles avec ces appareils, ainsi que de vérifier l'adéquation entre les valeurs expérimentales obtenues et les corrélations théoriques de la littérature.

Dans le cas du réacteur agité, la gamme de temps de micromélange couverte a été mesurée entre 10 et 20 ms, avec des paramètres opératoires au plus proches possible de ceux opérés en précipitation (vitesse d'agitation, localisation de l'injection). Par la suite, le temps de micromélange dans le cadre d'une réaction de précipitation sera estimé à partir des relations (III.32) et (III.33) en considérant un coefficient de proportionnalité  $\Phi = 10$ , ainsi qu'une viscosité dynamique moyenne  $\mu = 2$  mPa.s. Il s'agira toutefois d'une valeur minimale limite vers laquelle devrait tendre, sans l'atteindre, la valeur réelle du temps de micromélange des deux réactifs, comme cela a été défini dans le paragraphe *III.1.4*.

Dans le cas du réacteur à disque tournant, la gamme de temps de micromélange couverte a été mesurée entre 10 et 180 ms. Des temps de micromélange inférieurs ou supérieurs à cette gamme se sont révélés difficilement accessibles, malgré des conditions opératoires théoriquement adaptées. Par conséquent, nous ne considèrerons pas par la suite les corrélations de temps de micromélange (III.36) et (III.37) en dehors du domaine 10-180 ms. Dans le cas du disperseur rotor-stator, la gamme de temps de micromélange couverte a été mesurée entre 1 et 6 ms. Par la suite, le temps de micromélange dans le cadre d'une réaction de précipitation sera estimé à partir des relations (III.32) et (III.39), pour une vitesse de rotation du rotor inférieure à 9000 tr.min<sup>-1</sup>.

Les relations employées pour estimer le temps de micromélange dans les différents réacteurs sont applicables pour des conditions telles que Sc < 4000 (modèle d'incorporation). Nous considèrerons en première approximation que cette condition est valable tout au long du processus de micromélange, malgré l'augmentation probable de la viscosité au cours d'une précipitation.

# **III.2** Solubilités

La solubilité  $C^*$  d'un sel  $A_mB_n$  très peu soluble dans l'eau est souvent exprimée à partir de son produit de solubilité  $K_s$ .

$$A_m B_n \to m A^{n+} + n B^{m-} \tag{III.40}$$

$$C^* = \left(\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}\right)^{1/(m+n)} \tag{III.41}$$

Le produit de solubilité  $K_s$  à la température de travail peut être obtenu grâce à la constante de réaction  $K_r$  menant à la formation de  $A_mB_n$ . Cette constante de réaction est calculée à partir des enthalpies libres et des enthalpies de la réaction de précipitation (respectivement (III.42) et (III.43)), elles-mêmes obtenues respectivement à partir des enthalpies libres de formation standards et des enthalpies de formation standards des espèces mises en jeu (Tableau III.5).

$$\Delta G_r^0 = \sum \nu_j \, \Delta G_{f,j}^0 \tag{III.42}$$

$$\Delta H_r^0 = \sum v_j \, \Delta H_{f,j}^0 \tag{III.43}$$

La constante de réaction à la température standard est donnée par la relation (III.44). On obtient la constante de réaction à la température de travail en intégrant la relation de Van't Hoff (III.45).

$$K_r(\mathbf{T}) = \exp\left(-\frac{\Delta \mathbf{G}_r^0}{RT}\right)$$
 (III.44)

$$\ln\left(\frac{K_{r}(T_{2})}{K_{r}(T_{1})}\right) = -\frac{\Delta H_{r}^{0}}{R}\left(\frac{1}{T_{2}} - \frac{1}{T_{1}}\right)$$
(III.45)

On en déduit ainsi le produit de solubilité  $K_S = 1/K_r$ .

Substance	Etat	$\Delta H_{f}^{0}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{f}^{0}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Référence
OH-	aq	-230,0	-157,2	Wagman et al., 1982 [190]
$\mathrm{H}^+$	aq	0,0	0,0	Wagman et al., 1982 [190]
$H_2O$	1	-285,8	-237,1	Wagman <i>et al.</i> , 1982 <sup>[190]</sup>
Na <sup>+</sup>	aq	-240,1	-261,9	Wagman <i>et al.</i> , 1982 <sup>[190]</sup>
$\mathrm{NH_{4}^{+}}$	aq	-132,5	-79,3	Wagman et al., 1982 [190]
NH <sub>3</sub>	aq	-80,3	-26,5	Wagman et al., 1982 [190]
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	aq	-699,7	-623,1	Wagman <i>et al.</i> , 1982 <sup>[190]</sup>
HCO <sub>3</sub> -	aq	-692,0	-586,8	Wagman <i>et al.</i> , 1982 <sup>[190]</sup>
CO3 <sup>2-</sup>	aq	-677,1	-527,8	Wagman <i>et al.</i> , 1982 <sup>[190]</sup>
Al <sup>3+</sup>	aq	-531,4	-489,4	Robie et al., 1979 <sup>[191]</sup>
Al(OH)4 <sup>-</sup>	aq	-1502,8	-1305,0	Chen et al., 1991 [192]
AlOOH (boehmite)	S	-996,1	-915,1	Chen et al., 1996 <sup>[193]</sup>
NaAl(OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ç	-1960,0	-1782,0	Bénezet et al., 2007 [194]
(Na-dawsonite)	3	-1699,0	-	Lodziana <i>et al.</i> , 2011 [33]
NH <sub>4</sub> Al(OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	G	-	-1483,0	Stoica et al., 2010 [53]
(NH4-dawsonite)	3	-1655,0	-	Lodziana <i>et al.</i> , 2011 [33]

Tableau III.5 – Propriétés thermodynamiques à 298 K

Cependant, la relation (III.41) liant C<sup>\*</sup> au produit de solubilité K<sub>s</sub> n'est valable que pour les espèces dont la solubilité est indépendante du pH. Ce n'est pas le cas de l'aluminium, dont la spéciation comprend de nombreuses espèces selon le pH (Figure III.12). Il est alors nécessaire de tenir compte de ces différentes espèces, ou au moins des principales, pour pouvoir estimer la solubilité en fonction du pH de l'élément aluminium en équilibre avec la boehmite ou la dawsonite. D'après la Figure III.12, et en tenant compte du fait que les solutions réactives acides et basiques employées dans cette étude présentent respectivement des pH inférieurs à 2 et supérieurs à 9, nous considérerons les espèces Al<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup>, Al<sup>3+</sup> et Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. Etant donné que le pH moyen des synthèses dans les Chapitre IV et Chapitre V est toujours supérieurs à 7,5, nous faisons le choix de négliger en première approximation l'espèce soluble Al(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup>, prédominante sur la plage de pH 5,5-7,5 à 25 °C, afin de simplifier les calculs. Ce choix nous permet d'estimer ainsi une solubilité sur la gamme de pH 0-14.



Figure III.12 – Spéciation de l'aluminium en solution aqueuse à 25 °C (Panias et al., 2007)<sup>[11]</sup>

## III.2.1 Solubilité de la boehmite

Dans le cadre de ce travail, la synthèse de boehmite est réalisée par précipitation d'aluminate de sodium NaAl(OH)<sub>4</sub> et de sulfate d'aluminium Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, selon la réaction de précipitation (III.46).

$$6NaAl(OH)_4 + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 8AlOOH \downarrow + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$
(III.46)

Bien que le pH macroscopique de la synthèse soit proche de 9,7, la précipitation de la boehmite au cours du mélange peut avoir lieu dans des agrégats basiques ou acides. Nous considérerons que l'aluminium qui participe à la réaction de précipitation de la boehmite se trouve sous la forme de l'espèce prédominante, compte tenu des conditions de pH dans l'agrégat où il se trouve. On distingue alors les cas suivants :

• Dans les agrégats basiques, l'équilibre liquide-solide s'écrit :

$$AlOOH \downarrow + 2H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^- + H^+$$
(i)

• Dans les agrégats acides, l'équilibre liquide-solide s'écrit :

$$AIOOH \downarrow + H_2 0 \leftrightarrow Al^{3+} + 30H^-$$
(ii)

$$3AIOOH\downarrow + 3H_2O \leftrightarrow Al_3(OH)_4^{5+} + 5OH^-$$
(iii)

Dans le cas de la boehmite, la solubilité en aluminium sur la plage de pH 0-14 s'exprime alors :

$$C_{Al}^* = 3[Al_3(OH)_4^{5+}] + [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^{-}]$$
(III.47)

avec :

$$[Al(OH)_{4}^{-}] = \frac{K_{S,i}}{[H^{+}]}$$
(III.48)

$$[Al^{3+}] = \frac{K_{S,ii}}{K_E^3} \cdot [H^+]^3 \tag{III.49}$$

$$\left[Al_3(OH)_4^{5+}\right] = \frac{K_{S,iii}}{K_E^{5}} \cdot [H^+]^5 \tag{III.50}$$

$$[H_20] = [H^+] \cdot [OH^-]$$
(III.51)

Les produits de solubilité à 60 °C des réactions (i) et (ii) sont facilement calculés à partir des relations (III.42) à (III.45) et (III.51) avec les données thermodynamiques du Tableau III.5. En revanche, en l'absence de donnée thermodynamique concernant l'espèce  $Al_3(OH)_4^{5+}$ , son produit de solubilité  $K_{S,iii}$  a été déterminé à l'aide de mesures expérimentales.

Dans un premier temps, nous avons cherché à estimer la concentration relative de  $Al_3(OH)_4^{5+}$  par rapport à  $Al^{3+}$  dans une solution acide, soit à l'équilibre (iv) de constante  $K_{iv}$ :

$$Al_3(OH)_4^{5+} \leftrightarrow 3Al^{3+} + 4OH^-$$
 (iv)

$$K_{iv} = \frac{[Al^{3+}]^3 \cdot [OH^{-}]^4}{[Al_3(OH)_4^{5+}]}$$
(III.52)

Une solution de sulfate d'aluminium à la concentration  $[Al_2(SO_4)_3] = 0,273 \text{ mol.L}^{-1}$  a été préparée et chauffée à 60 °C. Dans ces conditions, identiques aux conditions expérimentales en mélangeur rapide, le pH a été mesuré à 2,0. On peut donc écrire les concentrations en aluminium et en sulfate, respectivement  $[Al_{tot}] = [Al^{3+}] + 3[Al_3(OH)_4^{5+}] = 0,546 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[SO_4^{2-}] = 0,819 \text{ mol.L}^{-1}$ . La concentration en  $Al_3(OH)_4^{5+}$  est obtenue à partir de l'équation de l'électroneutralité de la solution :

$$3[Al^{3+}] + 5[Al_3(OH)_4^{5+}] + [H^+] = 2[SO_4^{2-}] + [OH^-]$$
(III.53)

En tenant compte du fait que  $[Al^{3+}] = [Al_{tot}] - 3[Al_3(OH)_4^{5+}]$  et que  $2[SO_4^{2-}] = 3[Al^{3+}]$ , on obtient :

$$\left[Al_3(OH)_4^{5+}\right] = \frac{\left[H^+\right] - \left[OH^-\right]}{4} = \frac{\left[H^+\right] - \frac{K_E}{\left[H^+\right]}}{4} \tag{III.54}$$

A 60 °C, pH = 2,0 et pK<sub>E</sub> = 12,97. Dans ces conditions, on obtient  $[Al_3(OH)_4^{5+}] = 2,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , soit seulement 1,4 % de Al<sub>tot</sub>. La constante de l'équilibre (iv) vaut alors K<sub>iv</sub> =  $10^{42,08} \text{ mol}^6$ .L<sup>-6</sup>.

La réaction (iii) peut s'écrire comme la combinaison de (ii) et (iv), telle que (iii) = 3(ii) - (iv), d'où :

$$K_{s,iii} = \frac{K_{s,ii}^3}{K_{i\nu}} \tag{III.55}$$

Les produits de solubilité des réactions (i), (ii) et (iii) sont présentés dans le Tableau III.6.

Dépation	$\Delta \mathrm{H}_r^0$	$\Delta G_r^0$	K <sub>s</sub> (60	O°C)
Reaction	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(mol <sup>n</sup> .	L-n)
(i)	-64,99	-84,36	10-13,58	(n = 2)
(ii)	-60,55	-191,10	10-32,37	(n = 4)
(iii)	-	-	10-55,02	(n = 6)

Tableau III.6 – Produits de solubilité à 60 °C pour la synthèse de boehmite

La Figure III.13 représente la solubilité de l'aluminium en équilibre avec la boehmite à 60 °C en fonction du pH, tracée à partir de l'équation (III.56). On remarque que cette solubilité est très faible dans la zone de pH 3 - 11. Il est important de noter que l'équation (III.56) n'est réellement valable que pour une gamme de pH dans laquelle les concentrations en espèces ioniques permettent de supposer un coefficient d'activité proche de l'unité. Des valeurs de solubilité supérieures à 10 mol.L<sup>-1</sup> sont en effet peu réalistes, et seront donc représentées en pointillés sur le graphe.

$$C_{Al}^* = 3 \cdot 10^{(5pK_E - pK_{S,iii} - 5pH)} + 10^{(3pK_E - pK_{S,ii} - 3pH)} + 10^{(pH - K_{S,i})}$$
(III.56)



Figure III.13 – Solubilité de la boehmite en fonction du pH à 60 °C

## III.2.2 Solubilité de la dawsonite

Dans le cadre de ce travail, la synthèse de dawsonite est réalisée par précipitation de nitrate d'aluminium Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et de carbonate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, selon la réaction de précipitation (III.57).

$$Al(NO_3)_3 + 2(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow NH_4Al(OH)_2CO_3\downarrow + CO_2 + 3NH_4NO_3$$
(III.57)

Bien que le pH macroscopique de la synthèse soit proche de 8, la précipitation de la dawsonite au cours du mélange peut avoir lieu dans des agrégats basiques ou acides. Comme précisé dans le paragraphe *III.2.1*, nous considérerons que l'aluminium qui participe à la réaction de précipitation de la dawsonite se trouve sous la forme de l'espèce prédominante, compte tenu des conditions de pH dans l'agrégat où il se trouve. On distingue à nouveau les cas suivants :

• Dans les agrégats basiques, l'équilibre liquide-solide s'écrit :

$$\mathrm{NH}_{4}\mathrm{Al}(\mathrm{OH})_{2}\mathrm{CO}_{3}\downarrow + 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \leftrightarrow \mathrm{NH}_{4}^{+} + \mathrm{Al}(\mathrm{OH})_{4}^{-} + \mathrm{HCO}_{3}^{-} + \mathrm{H}^{+} \tag{v}$$

• Dans les agrégats acides, l'équilibre liquide-solide s'écrit :

$$\mathrm{NH}_{4}\mathrm{Al}(\mathrm{OH})_{2}\mathrm{CO}_{3}\downarrow + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}\leftrightarrow\mathrm{NH}_{4}^{+} + \mathrm{Al}^{3+} + \mathrm{HCO}_{3}^{-} + 3\mathrm{OH}^{-}$$
(vi)

$$3NH_4Al(0H)_2CO_3 \downarrow + 3H_2O \leftrightarrow 3NH_4^+ + Al_3(0H)_4^{5+} + 3HCO_3^- + 50H^-$$
 (vii)

Dans le cas de la dawsonite, la solubilité en aluminium sur la plage de pH 0-14 s'exprime alors :

$$C_{Al}^* = 3[Al_3(OH)_4^{5+}] + [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^{-}]$$
(III.58)

avec :

$$[Al(OH)_{4}^{-}] = \frac{K_{S,\nu}}{[NH_{4}^{+}] \cdot [HCO_{3}^{-}] \cdot [H^{+}]}$$
(III.59)

$$[Al^{3+}] = \frac{K_{S,vi}}{[NH_4^+] \cdot [HCO_3^-] \cdot K_E^{-3}} \cdot [H^+]^3$$
(III.60)

$$\left[Al_{3}(OH)_{4}^{5+}\right] = \frac{K_{S,vii}}{[\mathrm{NH}_{4}^{+}]^{3} \cdot [\mathrm{HCO}_{3}^{-}]^{3} \cdot K_{E}^{5}} \cdot [H^{+}]^{5}$$
(III.61)

Les produits de solubilité à 60 °C des réactions (v) et (vi) sont facilement calculés à partir des relations (III.42) à (III.45) et (III.51) avec les données thermodynamiques du Tableau III.5. Le produit de solubilité de la réaction (vii) a été déterminé en suivant un raisonnement identique à celui présenté dans le paragraphe *III.2.1* : la réaction (vii) pouvant s'écrire comme la combinaison de (vi) et (iv), telle que (vii) = 3(vi) - (iv), on en déduit :

$$K_{s,vii} = \frac{K_{s,vi}^{3}}{K_{iv}}$$
(III.62)

Les produits de solubilité des réactions (v), (vi) et (vii) sont présentés dans le Tableau III.7.

Tableau III.7 – Produits de solubilité à 60 °C pour la synthèse de  $NH_4$ -dawsonite ( $\Delta G_f^0 = -1483 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )

Dépation	$\Delta H_r^0$	$\Delta G_r^0$	K <sub>s</sub> (60	°C)
Reaction	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(mol <sup>n</sup> .	L-n)
(v)	100,61	13,82	100,57	(n = 4)
(vi)	105,05	-92,92	10-18,21	(n = 6)
(vii)	-	-	10-12,56	(n = 12)

Il est important de noter que, dans le cas de la dawsonite, l'aluminium n'est pas la seule espèce dont la spéciation dépend du pH. Les ions ammonium et carbonate présentent les équilibres suivants, dont les constantes d'acidité sont données dans le Tableau III.8 :

$$\mathrm{NH}_4^+ \leftrightarrow \mathrm{NH}_3 + \mathrm{H}^+$$
 (viii)

$$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$
 (ix)

$$\mathrm{HCO}_{3}^{-} \leftrightarrow \mathrm{CO}_{3}^{2-} + \mathrm{H}^{+} \tag{X}$$

L'ammoniaque et l'acide carbonique pouvant se présenter sous différentes formes solubilisées, on note respectivement  $C_N$  et  $C_{CO}$  les concentrations totales en leurs espèces. Celles-ci seront définies par la suite comme les concentrations moyennes de ces réactifs dans le volume réactionnel total, pour les conditions de synthèse de référence définies dans le Chapitre II.

$$C_N = [NH_3] + [NH_4^+]$$
(III.63)

$$C_{CO} = [H_2 CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$
(III.64)

On exprime alors les concentrations en  $NH_4^+$  et  $HCO_3^-$  respectivement à partir des équations (III.63), (III.64) et des équilibres acido-basiques correspondants :

$$[NH_4^+] = \frac{C_N}{1 + \frac{K_{a,\text{viii}}}{[H^+]}}$$
(III.65)

$$[HCO_{3}^{-}] = \frac{C_{CO} \cdot K_{a,ix} \cdot [H^{+}]}{[H^{+}]^{2} + [H^{+}] \cdot K_{a,ix} + K_{a,ix} \cdot K_{a,x}}$$
(III.66)

Tableau III.8 – Constantes d'acidité à 60 °C et concentrations moyennes des ions ammonium et carbonate dans les conditions de référence

pK <sub>a,viii</sub>	nV	nV	$C_{\rm N}$	C <sub>CO</sub>
	p <b>ĸ</b> <sub>a,ix</sub>	p <b>ĸ</b> <sub>a,x</sub>	(mol.L <sup>-1</sup> )	$(mol.L^{-1})$
8,29	6,22	10,06	2,43	1,21

La Figure III.14 représente la solubilité de l'aluminium en équilibre avec la dawsonite à 60 °C en fonction du pH, obtenue grâce à l'équation (III.67) :

$$C_{Al}^{*} = \frac{3 \cdot 10^{(5pK_E - pK_{S,vii} - 5pH)}}{[NH_{4}^{+}]^{3} \cdot [HCO_{3}^{-}]^{3}} + \frac{10^{(3pK_E - pK_{S,vi} - 3pH)}}{[NH_{4}^{+}] \cdot [HCO_{3}^{-}]} + \frac{10^{(pH - K_{S,v})}}{[NH_{4}^{+}] \cdot [HCO_{3}^{-}]}$$
(III.67)

avec :

$$[NH_4^+] = \frac{C_N}{1 + 10^{pH - pK_{a,\text{viii}}}}$$
(III.68)

$$[HCO_{3}^{-}] = \frac{C_{CO} \cdot 10^{-pK_{a,ix} - pH}}{10^{-2pH} + 10^{-pH - pK_{a,ix}} + 10^{-pK_{a,ix} - pK_{a,x}}}$$
(III.69)



Figure III.14 – Solubilité de la NH<sub>4</sub>-dawsonite en fonction du pH à 60 °C pour différentes valeurs d'enthalpie libre de formation ( $\Delta G_f^0 = -1483,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  correspondant aux données de la littérature)

On remarque que les valeurs de solubilité trouvées sur la plage de pH 0-14 sont extrêmement élevées et par conséquent irréalistes pour un produit censé précipiter. Cette incohérence provient vraisemblablement d'une incertitude sur les propriétés thermodynamiques de la NH<sub>4</sub>-dawsonite issues de la littérature. A notre connaissance, très peu d'études disponibles dans la littérature semblent porter sur ce

sujet (et donc sur la solubilité), une lacune déjà mentionnée par d'autres auteurs <sup>[33]</sup>. Si ce constat peut s'expliquer par l'intérêt relativement récent de ce matériau, l'absence d'étude complémentaire rend particulièrement difficile le contrôle des valeurs proposées dans la littérature. L'enthalpie libre de formation standard de la NH<sub>4</sub>-dawsonite reportée dans le Tableau III.5 (-1483,0 kJ.mol<sup>-1</sup>) provient des travaux de Stoica et al. [53]. Elle est présentée comme avant été calculée à partir des tables de Wagman et al. [190], mais la méthode utilisée pour cela n'est pas détaillée. De plus, il n'existe à notre connaissance aucune étude expérimentale dans la littérature permettant de la valider ou de l'infirmer. On observe toutefois que cette valeur mène à l'obtention d'un  $K_S > 1$  dans le cas de la réaction (v), ce qui semble peu probable pour un produit censé précipiter : cela expliquer les fortes valeurs de solubilité calculées. L'enthalpie de formation standard de la NH<sub>4</sub>-dawsonite reportée dans le Tableau III.5 (-1655,0 kJ.mol<sup>-1</sup>) a elle été déterminée par Łodziana et al. [33] par la méthode de calcul DFT (Density Functional Theory). Cependant, l'étude en question a également porté sur la Na-dawsonite et l'enthalpie de formation standard trouvée pour ce produit (-1699,0 kJ.mol<sup>-1</sup>) est relativement différente des valeurs expérimentales habituellement proposées dans la littérature <sup>[194]</sup> (-1960,0 kJ.mol<sup>-1</sup>) (Tableau III.5). Il est donc probable que l'enthalpie de formation standard de la NH<sub>4</sub>-dawsonite soit également surestimée. On remarque en effet que les enthalpies de réaction de précipitation des équilibres (v) et (vi) sont positives, ce qui implique que la solubilité de ce précurseur diminue lorsque la température augmente, alors que la tendance contraire est observée avec la Na-dawsonite.

Nous pouvons par conséquent supposer qu'il existe une certaine incertitude sur la viabilité des paramètres thermodynamiques de la NH<sub>4</sub>-dawsonite trouvés dans la littérature. On remarque toutefois qu'une légère variation de la valeur de l'enthalpie libre de formation standard de la NH<sub>4</sub>-dawsonite peut mener à une évolution conséquente du produit de solubilité (Tableau III.9). Ainsi, une diminution de moins de 8 % de  $\Delta G_f^0$  suffit pour obtenir une solubilité inférieure à celle de la boehmite sur la plage de pH 0-13 (Figure III.14). Cela confirme qu'une grande précision est nécessaire lors de la détermination des données thermodynamiques de la NH<sub>4</sub>-dawsonite, une légère erreur pouvant entraîner des variations relativement importantes de la solubilité estimée.

$\Delta G_f^0$	Ecart à la valeur	K <sub>S,v</sub> (60 °C)	K <sub>S,vi</sub> (60 °C)	K <sub>S,vii</sub> (60 °C)
(kJ.mol <sup>-1</sup> )	de Stoica et al. <sup>[53]</sup>	$(mol^4.L^{-4})$	$(mol^{6}.L^{-6})$	$(mol^{12}.L^{-12})$
-1483,0	-	10 <sup>0,57</sup>	10-18,21	10-12,56
-1550,0	-4,5 %	10-11,17	10 <sup>-29,95</sup>	10-47,78
-1600,0	-7,9 %	10-19,93	10-38,71	10 <sup>-74,06</sup>

Tableau III.9 – Produits de solubilité supposés de la NH<sub>4</sub>-dawsonite pour différentes valeurs d'enthalpie libre de formation standard

A défaut de pouvoir estimer précisément la solubilité de l'aluminium en équilibre avec la NH<sub>4</sub>dawsonite, une comparaison est faite avec la Na-dawsonite. En effet, les propriétés thermodynamiques de ce matériau ont été beaucoup plus étudiées, notamment par Bénézeth *et al.* <sup>[194]</sup> qui ont confirmé par des mesures de solubilité les données proposées antérieurement dans la littérature. On remarque que dans ce cas, les enthalpies et enthalpies libres des réactions (v'), (vi') et (vii') sont négatives. Cela se traduit par des produits de solubilité particulièrement faibles, donc caractéristiques d'un matériau très peu soluble, ainsi qu'une solubilité qui augmente avec la température (Tableau III.10). Sur plage de pH 0-14 à 60 °C, cette solubilité de l'aluminium en équilibre avec la Na-dawsonite (Figure III.15) s'avère être intermédiaire entre celles calculées dans le cas de la NH<sub>4</sub>-dawsonite pour des variations de 4 à 8 % de la valeur théorique de  $\Delta G_f^0$  (Figure III.14).

$$NaAl(OH)_2CO_3 \downarrow + 2H_2O \leftrightarrow Na^+ + Al(OH)_4^- + HCO_3^- + H^+$$
(v')

$$NaAl(OH)_2CO_3 \downarrow + H_2O \leftrightarrow Na^+ + Al^{3+} + HCO_3^- + 3OH^-$$
(vi')

$$3NaAl(OH)_2CO_3 \downarrow + 3H_2O \leftrightarrow 3Na^+ + Al_3(OH)_4^{5+} + 3HCO_3^- + 5OH^-$$
 (vii')

Tableau III.10 – Produits de solubilité à 60 °C pour la synthèse de Na-dawsonite

Réaction	$\Delta H_r^0$	$\Delta G_r^0$	K <sub>s</sub> (60 °C)
Reaction	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(kJ.mol <sup>-1</sup> )	(mol <sup>n</sup> .L <sup>-n</sup> )
(v')	-96,78	-102,58	10-16,19
(vi')	-92,34	-209,32	10-34,97
(vii')	-	-	10-62,84

D'après l'étude DFT de Łodziana *et al.* <sup>[33]</sup>, la stabilité de la Na-dawsonite est légèrement supérieure à celle de la NH<sub>4</sub>-dawsonite, une tendance qui semble également corroborée par des observations expérimentales. On peut alors supposer que la solubilité de l'aluminium en équilibre avec la NH<sub>4</sub>-dawsonite est un peu plus élevée qu'avec la Na-dawsonite. D'après ce raisonnement, il est possible que l'enthalpie libre de formation standard de la NH<sub>4</sub>-dawsonite soit proche de la valeur intermédiaire présentée dans le Tableau III.9, soit une diminution d'environ 5 % par rapport à la valeur calculée par Stoica *et al.* <sup>[53]</sup>.



Figure III.15 – Solubilité de la Na-dawsonite en fonction du pH à 60 °C

## III.2.3 Bilan

L'aluminium pouvant se présenter sous différentes formes sur la plage de pH 0-14, sa solubilité lorsqu'il est en équilibre avec la boehmite ou la dawsonite est dépendante du pH. L'utilisation de données thermodynamiques ( $\Delta G_f^0$  et  $\Delta H_f^0$ ) a permis d'estimer la solubilité à 60 °C de l'aluminium en équilibre avec la boehmite, en ne tenant compte que des espèces majoritaires sur la plage de pH considérée. En revanche, en l'absence de données exploitables dans la littérature, la solubilité de l'aluminium en équilibre avec la NH<sub>4</sub>-dawsonite n'a pas pu être déterminée de façon précise. Elle a cependant pu être approchée de façon qualitative par rapport à celle de la Na-dawsonite. En raison de cette approximation, nous ne pouvons pas déterminer lequel des précurseurs boehmite ou NH<sub>4</sub>-dawsonite est le plus soluble sur une gamme de pH donnée.

# **III.3** Sursaturation

Le degré de sursaturation d'un soluté  $A_m B_n$  correspond au rapport entre son activité réelle et son activité à l'équilibre dans un solvant donné. En première approximation, cela revient à considérer le rapport entre sa concentration sous forme dissoute et sa solubilité dans le solvant considéré, exprimé par la relation (III.70), en négligeant les coefficients d'activité. Le degré de sursaturation peut également s'exprimer en fonction du K<sub>S</sub> du soluté, d'après l'équation (III.71). Cette dernière expression est souvent rencontrée dans la littérature, y compris dans le cas de la boehmite <sup>[100],[173]</sup>, mais ne sera pas utilisée dans le cadre de ce travail. En effet, si le K<sub>S</sub> est fonction de la température, il ne dépend pas du pH : il représente la solubilité d'un solide en certaines espèces ioniques spécifiques et, par conséquent, permet d'estimer la sursaturation pour une solubilité donnée. Dans le cas où ces espèces peuvent se présenter sous différentes formes selon la valeur du pH sur la plage étudiée, l'expression (III.71) ne suffit pas à
rendre compte de la dépendance du degré de sursaturation à la solubilité. On lui préférera donc l'expression (III.70).

$$S = \frac{C}{C^*} = \frac{m C_{A^{n+}}}{C_{A^{n+}}^*}$$
(III.70)

$$S = \left(\frac{C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n}{K_s}\right)^{1/\nu_d}$$
(III.71)

# **III.3.1** Sursaturation maximale en réacteur continu

Dans un réacteur continu dans lequel les deux fluides réactifs se rencontrent directement, le degré de sursaturation au point de contact peut être considéré comme étant constant tout au long de l'injection des réactifs. Il n'existe cependant pas une unique valeur de sursaturation possible dans le cas de la boehmite ou de la dawsonite. En effet, celle-ci peut varier en fonction de la concentration locale en espèces réactives et de la solubilité de l'aluminium, paramètres qui dépendent eux-mêmes respectivement de la qualité du mélange et du pH local.

Toutefois, afin de quantifier les niveaux de sursaturation accessibles en réacteurs continus, nous avons cherché à estimer la valeur du degré de sursaturation de référence  $S_{réf}$ , défini comme étant la sursaturation maximale qu'il est possible d'atteindre sur la plage de pH 0-14, pour la concentration maximale en aluminium et la solubilité minimale. En raison de la forte incertitude sur la solubilité de la dawsonite, cette sursaturation de référence ne sera estimée que dans le cas de la boehmite.

$$S_{r\acute{e}f} = \frac{C_{Al\ (max)}}{C^*_{Al\ (min)}} \tag{III.72}$$

La solubilité minimale de l'aluminium en équilibre avec la boehmite peut être déterminée à partir des données présentées dans le paragraphe *III.2.1* (Figure III.13) :  $C^*_{Al (min)} = 4,91.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$  à pH = 5,15. De plus, compte tenu du phénomène d'incorporation des agrégats acides dans les agrégats basiques (et inversement) lors de la mise en contact des réactifs, nous considérerons que la concentration en aluminium ne peut pas dépasser le maximum des concentrations initiales dans les flux entrants, dont les valeurs sont données dans le Tableau III.11 :

$$C_{Al\ (max)} = Max(C_{Al,0\ (agrégat\ acide)}; C_{Al,0\ (agrégat\ basique)})$$
(III.73)

Par conséquent, la sursaturation de référence dans le cas de la précipitation de boehmite en mélangeur rapide continu est estimée à 1,68.10<sup>8</sup>. Bien que les valeurs de sursaturation réelles puissent être inférieures à cette valeur limite de une à plusieurs décades, cela reste cohérent avec les ordres de grandeurs habituels des sursaturations observées en précipitation.

Tableau III.11 – Concentrations en aluminium dans les flux entrants acide et basique et sursaturation de référence pour la précipitation de boehmite en mélangeur rapide continu

C (me	Al,0 bl.L <sup>-1</sup> )	$C_{Al(max)}$	$C^*_{Al (min)}$	S <sub>réf</sub>
Agrégat acide	Agrégat basique	(IIIOI.L)	(IIIOI.L)	
0,546	0,827	0,827	4,91.10-9	1,68.108

# **III.3.2** Sursaturation maximale en réacteur semi-continu

Dans un réacteur agité semi-continu, il est généralement admis que la sursaturation est maximale au début de la réaction, puis décroît progressivement en raison de la dilution des flux réactifs avec l'augmentation du volume de la suspension (les débits d'injection des réactifs restant constants). Cette approche nécessite de supposer que les agrégats fluides de réactifs fraîchement injectés sont dispersés dans l'ensemble du volume de la suspension avant de réagir. Cela revient à considérer une réaction beaucoup plus lente que le mélange à petite échelle, ce qui est souvent faux quand on considère des réactions de précipitation de phases très peu solubles.

Cependant, comme discuté dans le paragraphe *III.1.4*, les temps de micromélange mesurés expérimentalement à l'aide d'une réaction test ne sont pas toujours représentatifs des temps de micromélange réels dans un réacteur en semi-continu. En effet, dans le cas d'une précipitation réalisée par ajout simultané des deux réactifs A et B, ceux-ci sont injectés séparément dans une suspension (initialement, un pied d'eau) et ne se rencontrent pas directement en sortie de leur tube d'injection. Le temps de micromélange déterminé à l'aide de la méthode iodure-iodate caractérise alors le temps nécessaire au mélange à l'échelle moléculaire des agrégats fluides de réactifs fraîchement injectés avec le milieu réactionnel environnant. Il n'est donc pas représentatif du mélange à l'échelle moléculaire des agrégats fluides des deux réactifs A et B injectés au même instant. Deux cas peuvent alors être considérés :

- Le mélange a lieu entre des agrégats fluides du réactif A injectés à l'instant t et le milieu réactionnel environnant, lequel ne contient pas de réactif B (comme ce peut être le cas dans le pied d'eau aux premiers instants d'une réaction). Ainsi, le réactif A injecté à l'instant t est d'abord dilué dans une fraction du volume réactionnel total avant de finalement entrer en contact avec des agrégats fluides du réactif B injectés à l'instant t' ≥ t. Le temps de micromélange effectif entre les deux réactifs est donc supérieur à celui déterminé expérimentalement.
- Le mélange a lieu entre des agrégats fluides du réactif A injectés à l'instant t et le milieu réactionnel environnant, dans lequel se trouve des agrégats fluides du réactif B injectés à l'instant t' < t et n'ayant pas encore réagi. Dans ce cas, le réactif B injecté à l'instant t' a déjà commencé à se mélanger avec le milieu réactionnel environnant, et donc à se diluer.</li>

On observe dans ces deux cas que la rencontre entre les deux réactifs A et B ne peut se faire que dans des conditions diluées. Cependant, cette dilution se fait dans une fraction du volume réactionnel total et est indépendante de l'évolution de ce volume au cours du temps. Elle ne dépend que du temps nécessaire à la rencontre des deux réactifs au sein du milieu réactionnel. Le temps de micromélange réel des deux réactifs est compris entre le temps de micromélange minimal déterminé avec la méthode iodure-iodate et le temps de macromélange. Toutefois, dans le cas où les tubes d'injection sont situés à proximité du mobile d'agitation, on peut considérer que ce temps de mise en contact reste plus proche du temps de micromélange minimal que du temps de macromélange.

Afin d'estimer l'impact de la dilution des réactifs sur la sursaturation de référence dans un réacteur agité semi-continu, nous supposerons en première approximation que la dilution des flux réactifs ne peut se faire que dans le flux pompé par le mobile d'agitation. Il faut toutefois noter que cette hypothèse simplificatrice n'est envisageable qu'à la condition que les tubes d'injections se situent à proximité du mobile d'agitation. Pour les mêmes raisons que dans le paragraphe *III.3.1*, nous ne traiterons que le cas de la boehmite.

Le débit de pompage  $Q_p$  représente le débit de liquide qui passe effectivement dans le mobile d'agitation <sup>[195]</sup>, et s'exprime :

$$Q_p = N_0 \cdot N \cdot D_a^{\ 3} \tag{III.74}$$

avec  $N_Q$  le nombre de pompage, N la vitesse de rotation du mobile d'agitation et  $D_a$  le diamètre du mobile d'agitation. Dans nos conditions opératoires de référence pour la précipitation de boehmite en réacteur agité (Tableau III.12), ce débit de pompage est de 2,28.10<sup>5</sup> mL.min<sup>-1</sup>.

Tableau III.12 – Paramètres opératoires pour la précipitation de boehmite en réacteur agité semi-continu

C <sub>Al,0</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )		$Q_a$	$Q_b$	N <sub>Q</sub>	N $(tr min^{-1})$	D <sub>a</sub>	$Q_p$
Agrégat acide	Agrégat basique	(1112.11111)	(1112.11111)		(u.mm)	(em)	(1112.11111)
2,00	3,04	13,7	18,0	0,65	350	10	2,28.105

La dilution des flux réactifs dans le flux pompé par le mobile d'agitation entraîne une diminution de la concentration en aluminium dans les agrégats acides et basiques, estimée respectivement à partir des relations (III.75) et (III.76). Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau III.13. La sursaturation de référence est alors calculée à partir de la relation (III.72), en appliquant la même méthode que dans le paragraphe *III.3.1*. On obtient alors une valeur de 4,90.10<sup>4</sup>, sensiblement inférieure à celle calculée pour une précipitation en mélangeur rapide continu.

$$C_{Al,dilué\,(acide)} = \frac{C_{Al,0\,(acide)} \cdot Q_a}{Q_a + Q_b + Q_p} \tag{III.75}$$

$$C_{Al,dilué\,(basique)} = \frac{C_{Al,0\,(basique)} \cdot Q_b}{Q_a + Q_b + Q_p} \tag{III.76}$$

Tableau III.13 – Concentrations en aluminium dans les flux acide et basique dilués et sursaturation de référence pour la précipitation de boehmite en réacteur agité semi-continu

C <sub>Al,dilué</sub> (mol.L <sup>-1</sup> ) Agrégat acide Agrégat basique		C <sub>A1 (max)</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sup>*</sup> <sub>Al (min)</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	S <sub>réf</sub>
1,20.10-4	2,40.10-4	2,40.10-4	4,91.10-9	4,90.104

# III.3.3 Bilan

Les différences d'établissement de la sursaturation entre un réacteur continu et un réacteur semicontinu ont été discutées dans cette partie. Il est important de tenir compte du fait que pour des temps équivalents de micromélange, des écarts de sursaturation plus ou moins importants peuvent être obtenus selon que les flux réactifs sont mis en contact directement, ou sont injectés séparément dans une phase réactionnelle plus diluée. Par conséquent, lors d'une précipitation en mélangeur rapide continu, on peut s'attendre à obtenir des niveaux de sursaturation supérieurs à ceux obtenus lors d'une précipitation en réacteur agité semi-continu, malgré des plages de temps de micromélange (déterminées expérimentalement) parfois proches.

Nous avons fait le choix de calculer le degré de sursaturation à partir d'une expression tenant compte directement de la valeur de solubilité selon le pH, et non pas d'un unique produit de solubilité, comme cela est souvent observé dans la littérature. De cette façon, une sursaturation de référence a pu être calculée dans le cas d'une précipitation de boehmite en mélangeur rapide continu et en réacteur agité semi-continu. Cette sursaturation de référence correspond au degré de sursaturation maximal accessible compte tenu de la solubilité et des concentrations mises en jeu.

# **III.4 Cinétiques de précipitation**

Le phénomène de précipitation peut être décrit par de nombreux mécanismes, tant pour le processus de nucléation que pour celui de croissance (ainsi que d'agrégation). Ces différents mécanismes dépendent des conditions dans lesquelles est réalisée la précipitation. La description cinétique de la précipitation nécessite donc de connaître le mécanisme prépondérant pour chaque processus. Le Tableau III.14 présente les principales données physico-chimiques relatives à la précipitation de boehmite, qui seront utilisées dans la suite de ce chapitre. La concentration cristalline  $C_c$  et le volume moléculaire  $V_m$  sont donnés respectivement par les relations (III.77) et (III.78).

$$C_c = \frac{\rho_s}{M_s} \tag{III.77}$$

$$V_m = \frac{M_s}{\rho_s \cdot N_A} = \frac{1}{C_c \cdot N_A} \tag{III.78}$$

Tableau III.14 – Constantes et données physico-chimiques relatives à la précipitation de la boehmite

N <sub>A</sub> (mol <sup>-1</sup> )	R (J. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	k <sub>b</sub> (J.K <sup>-1</sup> )	Т (К)	$\rho_s$ (kg.L <sup>-1</sup> )	Ms (kg.mol <sup>-1</sup> )	Cc (mol.L <sup>-1</sup> )	V <sub>m</sub> (m <sup>3</sup> )	$\nu_{d}$
6,022.10 <sup>23</sup>	8,314	1,381.10-23	333,15	3,071	0,060	51,183	3,244.10-29	1

# III.4.1 Nucléation

#### III.4.1.1 Détermination du mécanisme de nucléation

La précipitation de solides inorganiques très faiblement solubles met généralement en jeu des valeurs de sursaturation suffisamment élevées pour justifier la formation des germes par nucléation primaire homogène.

La Figure III.16, proposée par Mersmann <sup>[84]</sup>, présente la répartition des différents mécanismes de nucléation en fonction de la solubilité adimensionnelle  $C_{Al}^*/C_c$  et de la sursaturation adimensionnelle  $\Delta C/C_c$  du système. Ces valeurs ont été estimées dans le cas de la boehmite pour différentes conditions de pH (Tableau III.15) et reportées sur la Figure III.16. Comme attendu au vue des fortes valeurs de sursaturation calculées dans le paragraphe *III.3*, la formation des germes de boehmite sur la plage de pH 3-12 est due à un mécanisme de nucléation primaire homogène.

рН	C <sup>*</sup> <sub>Al</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	$\frac{\overline{C_{Al}}^{a}}{(mol.L^{-1})}$	$\Delta C = \overline{C_{Al}} - C_{Al}^*$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\frac{C_{A1}^{*}}{C_{c}}$	$\frac{\Delta C}{C_c}$	$\sigma = \frac{\Delta C}{C_{A1}^*}$
3,0	3,48.10-3		0,71	6,80.10-5	1,38.10-2	2,03.10 <sup>2</sup>
5,15	4,91.10-9	0,71	0,71	9,59.10-11	1,39.10-2	1,45.108
12,0	2,61.10-2		0,68	5,10.10-4	1,34.10-2	2,62.101

*Tableau III.15 – Solubilité et sursaturation adimensionnelles de la boehmite à différentes valeurs de pH* 

<sup>a</sup> Concentration moyenne en aluminium en supposant un mélange parfait et instantané des agrégats acides et basiques.



Figure III.16 – Répartition des différents mécanismes de nucléation en fonction de la solubilité et de la sursaturation du système (d'après Mersmann, 1999)<sup>[84]</sup>. La bande hachurée représente le domaine couvert lors de la précipitation de boehmite sur la plage de pH 3-12, dans les conditions de synthèse de cette étude.

# III.4.1.2 Cinétique de nucléation

Nous exprimerons la fréquence de nucléation primaire homogène de la boehmite à l'aide de la corrélation (III.79), établie par Kind et Mersmann<sup>[83]</sup> et utilisée par Eble dans ses travaux de thèse sur la précipitation de boehmite<sup>[100]</sup>. Les paramètres cinétiques de nucléation sont donnés par les relations (III.80) et (III.81).

$$J_{1,hom} = A_{1,hom}^{\prime\prime} S^{7/3} \exp\left(-\frac{B_{1,hom}}{(\ln S)^2}\right)$$
(III.79)

$$A_{1,hom}^{\prime\prime} = 1,5D(C^*N_A)^{7/3} \sqrt{\frac{\gamma_{s,l}}{k_b T}} V_m$$
(III.80)

$$B_{1,hom} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\gamma_{s,l}}{k_b T}\right)^3 \left(\frac{V_m}{v_d}\right)^2 \tag{III.81}$$

L'énergie interfaciale des particule  $\gamma_{s,l}$  sera calculée à partir de la version simplifiée de la corrélation établie par Mersmann <sup>[60]</sup>, en considérant K' = 0,414 :

$$\gamma_{s,l} = K' \frac{RT}{N_A} (C_c N_A)^{2/3} \ln\left(\frac{C_c}{C_{Al}^*}\right)$$
(III.82)

Le coefficient de diffusion D sera quant à lui calculé avec la loi de Stokes-Einstein, en considérant un diamètre moléculaire  $d_m$ :

$$D = \frac{k_b T}{3\pi\mu d_m} \tag{III.83}$$

$$d_m = \sqrt[3]{\frac{6V_m}{\pi}} \tag{III.84}$$

D'après les données présentées dans le Tableau III.14, le diamètre moléculaire de la boehmite est estimé à 4.10<sup>-10</sup> m. Dans ces conditions, en considérant une viscosité dynamique de l'ordre 1 mPa.s, le coefficient de diffusion vaut alors 1,2.10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.

#### III.4.1.3 Débit molaire de nucléation

La nucléation correspond au mécanisme d'apparition de germes solides stables issus d'amas moléculaires (*clusters*) instables formés par la phase sursaturée. On définit le débit molaire de nucléation par unité de volume comme le débit molaire de consommation de la phase sursaturée par le processus de nucléation (pour le détail des calculs, voir Annexe H) :

$$Nuc = \frac{8\Phi_V r_{nuc}^3}{V_m N_A} \cdot J_{1,hom}$$
(III.85)

avec  $\Phi_V$  le facteur de forme volumique.

Le rayon de nucléation  $r_{nuc}$  représente le rayon à partir duquel un germe est réellement stable et peut nucléer. Sa valeur peut être estimée à partir de la relation (III.86), exprimée en fonction de  $n_{nuc}$ , correspondant au nombre de molécules composant le germe stable de rayon  $r_{nuc}$ . Ce nombre de molécules dans un germe stable (relation (III.87)) s'exprime en fonction du facteur de Zeldovich Z et du nombre de

molécule  $n_{crit}$  composant un germe critique de rayon critique  $r_{crit}$ . Ces paramètres sont donnés respectivement par les relations (III.88), (III.89) et (III.90).

$$r_{nuc} = \left(\frac{n_{nuc}V_m}{8\Phi_V}\right)^{1/3} \tag{III.86}$$

$$n_{nuc} = n_{crit} + \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot Z} \tag{III.87}$$

$$Z = \frac{V_m}{2\pi r_{crit}^2} \sqrt{\frac{\gamma_{s,l}}{k_b T}}$$
(III.88)

$$n_{crit} = \frac{8\Phi_V r_{crit}^3}{V_m} \tag{III.89}$$

$$r_{crit} = \frac{2 V_m \gamma_{s,l}}{k_b T v_d \ln S}$$
(III.90)

# III.4.2 Croissance

# III.4.2.1 Détermination du régime de croissance

Comme indiqué au Chapitre I, les fortes valeurs de sursaturation en jeu nous permettent de supposer que l'étape de croissance des particules s'effectuera en régime diffusionnel. Cette hypothèse est confirmée, au moins dans le cas de la boehmite, en reportant les valeurs de solubilité adimensionnelle  $C_{Al}^*/C_c$  et de sursaturation adimensionnelle  $\Delta C/C_c$  déterminées précédemment (Tableau III.15) sur la Figure III.17.



Figure III.17 - Répartition des différents mécanismes de croissance en fonction de la solubilité et de la sursaturation du système (d'après Mersmann, 1999)<sup>[84]</sup>. La bande hachurée représente le domaine couvert lors de la précipitation de boehmite sur la plage de pH 3-12, dans les conditions de synthèse de cette étude.

#### III.4.2.2 Cinétique de croissance

En régime diffusionnel, la vitesse de croissance obéit à une loi du premier ordre :

$$G = \frac{\Phi_S M_s}{3\Phi_V \rho_s} \cdot k_d (C - C^*) \tag{III.91}$$

avec  $\Phi_{\rm S}$  et  $\Phi_{\rm V}$  les facteurs de forme surfacique et volumique, respectivement.

#### Détermination du coefficient de diffusion

Il est généralement admis que, dans le cas de très petites particules (inférieures à 10  $\mu$ m), celles-ci suivent les lignes de courant sans les perturber. Dans le cas d'un produit très peu soluble, la taille des nuclei avant que la croissance débute est généralement de l'ordre du nanomètre, voire inférieure. La condition sur la dimension des particules est donc vérifiée. Cependant, à cette échelle de taille, il est nécessaire de tenir compte du comportement colloïdal de ces particules. Une façon d'estimer l'importance de ce comportement est de calculer la distance moyenne entre des particules voisines (distance interparticulaire). Celle-ci peut être estimée à partir de la relation (III.92)<sup>[196]</sup> et dépend de la dimension L des particules et de la fraction volumique  $\Phi_{vol}$ :

$$\bar{\mathbf{h}} = \left[ \left( \frac{1}{3\pi\Phi_{vol}} + \frac{5}{6} \right)^{1/2} - 1 \right] \cdot L \tag{III.92}$$

$$\Phi_{vol} = \frac{\frac{m_s}{\rho_s}}{\frac{m_s}{\rho_s} + \frac{(m_{susp} - m_s)}{\rho_{eau}}} = \frac{\frac{C_s}{\rho_s}}{\frac{C_s}{\rho_s} + \frac{(\rho_{susp} - C_s)}{\rho_{eau}}}$$
(III.93)

avec  $m_s$  et  $m_{susp}$  les masses respectives du solide précipité et de la suspension,  $C_s$  la concentration massique en solide dans la suspension,  $\rho_s$  la masse volumique du solide précipité,  $\rho_{susp}$  la masse volumique de la suspension et  $\rho_{eau}$  la masse volumique de l'eau.

Les suspensions de boehmite obtenues par précipitation présentent une fraction volumique d'environ 1,3 %. En considérant une taille de particule de 1 nm, la distance interparticulaire estimée est de l'ordre de 2 nm. Dans ce cas, le milieu peut être considéré comme dense malgré sa faible fraction volumique <sup>[197]</sup>. La circulation des particules au sein de l'écoulement est alors susceptible d'être affectée par les interactions colloïdales. Toutefois, afin de pouvoir estimer de façon simple le coefficient de diffusion, nous considérerons comme vérifiée l'hypothèse selon laquelle les particules de boehmite se trouvent dans un environnement laminaire. Par conséquent :

$$Sh = \frac{k_d L_e}{D} \approx 2,0$$
 (III.94)

avec L<sub>e</sub> la taille équivalente de la sphère de même volume que la particule de taille caractéristique L, telle que :

$$L_e = L \left(\frac{6\Phi_V}{\pi}\right)^{1/3} \tag{III.95}$$

d'où :

$$k_d = \frac{2D}{L} \left(\frac{\pi}{6\Phi_V}\right)^{1/3} \tag{III.96}$$

#### \* Considération de l'effet de Gibbs-Thomson

En raison de l'effet de Gibbs-Thomson, la solubilité diminue lorsque la taille des cristaux augmente, ce qui peut influer sur la vitesse de croissance. Dans le cas d'une particule sphérique de taille équivalente L<sub>e</sub>, la loi de Gibbs-Thomson est donnée par la relation (III.97).

$$\ln \frac{C^*(L_e)}{C^*(\infty)} = \frac{4\gamma_{s,l}M_s}{\nu_d \rho_s RT} \cdot \frac{1}{L_e}$$
(III.97)

avec  $C^*(L_e)$  la solubilité d'une particule de taille caractéristique  $L_e$ ,  $C^*(\infty)$  la solubilité d'une particule de taille infinie (aussi appelée solubilité apparente, donc  $C^*(\infty)$  équivaut à la solubilité mesurable notée plus simplement  $C^*$ ).

On peut donc écrire :

$$\left(C - C^*(L_e)\right) = \left(C - C^* \cdot exp\left[\frac{4\gamma_{s,l}M_s}{\nu_d\rho_s RT} \cdot \frac{1}{L_e}\right]\right)$$
(III.98)

En considérant la relation (III.70), on obtient :

$$\left(C - C^*(L_e)\right) = C^* \cdot \left(S - exp\left[\frac{4\gamma_{s,l}M_s}{\nu_d\rho_s RT} \cdot \frac{1}{L_e}\right]\right)$$
(III.99)

Finalement, l'expression de la cinétique de croissance en régime diffusionnel est :

$$G = \frac{2}{3} \frac{\Phi_S M_s}{\Phi_V \rho_s} D \cdot \left(\frac{\pi}{6\Phi_V}\right)^{1/3} \cdot C^* \cdot \left(S - exp\left[\frac{4\gamma_{s,l}M_s}{\nu_d \rho_s RT} \cdot \left(\frac{\pi}{6\Phi_V}\right)^{1/3} \cdot \frac{1}{L}\right]\right) \cdot \frac{1}{L}$$
(III.100)

# III.4.2.3 Facteurs de forme

La détermination des facteurs de forme  $\Phi_S$  et  $\Phi_V$  nécessite d'avoir une certaine connaissance de la morphologie et des dimensions des cristallites étudiés.

Dans le cas de la boehmite, une analyse DRX nous permet d'obtenir les dimensions moyennes des cristallites dans les plans (020) et (120). En l'absence d'une troisième dimension nous permettant de représenter les cristallites dans l'espace, nous nous appuierons sur la morphologie connue des cristallites dans l'espace et nous considèrerons en première approximation qu'ils sont de forme cylindrique (Figure III.18).



Figure III.18 – Morphologie présumée (tirée du catalogue Sasol<sup>®</sup>) (a) et morphologie simplifiée (b) des cristallites de boehmite

Soit r le rayon du cylindre, on obtient alors la relation :

$$r = \frac{1}{2} \sqrt{d_{120}^2 - \frac{1}{4} d_{020}^2}$$
(III.101)

On en déduit alors les facteurs de forme  $\Phi_S$  et  $\Phi_V$ , en considérant la dimension  $d_{120}$  comme la taille caractéristique L des cristallites. Le Tableau III.16 donne les facteurs de forme obtenus pour des cristallites de boehmite précipités en réacteur agité semi-continu (RA) ou en mélangeurs rapides continus (RDT et RS).

$$\Phi_{S} = \frac{S}{L^{2}} = \frac{2\pi \cdot r^{2} + 2\pi \cdot r \cdot d_{020}}{d_{120}^{2}}$$
(III.102)

$$\Phi_V = \frac{V}{L^3} = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot d_{020}}{d_{120}^3} \tag{III.103}$$

Tableau III.16 – Dimensions et facteurs de forme des cristallites de boehmite

Réacteurs	d <sub>020</sub> (nm)	d <sub>120</sub> (nm)	r (nm)	$\Phi_{\rm S}$	$\Phi_{ m V}$
RA	3,1	4,7	2,1	3,36	0,46
RDT / RS	2,6	2,9	1,3	3,77	0,56

#### III.4.2.4 Débit molaire de croissance

Dès lors que des germes stables sont formés, ils vont consommer l'excès de soluté en intégrant les molécules de la phase sursaturée dans leur réseau cristallin, ce qui entraîne leur croissance. On définit le débit molaire de croissance par unité de volume comme le débit molaire de consommation de la phase sursaturée par le processus de croissance (pour le détail des calculs, voir Annexe H) :

$$Croiss = \frac{3\Phi_V}{V_m N_A} \cdot N_{crist} \bar{L}^2 G \tag{III.104}$$

avec N<sub>crist</sub> le nombre de cristaux par unité de volume et  $\overline{L}$  leur taille moyenne en nombre. Ces deux paramètres sont calculés de façon itérative à chaque pas de temps  $\Delta t = t_i - t_{i-1}$ , respectivement à partir des relations (III.105) et (III.106).

$$N_{crist,i} = \left(1 - \frac{\Delta t}{t_m}\right) \cdot N_{crist,i-1} + \left(1 - \frac{\Delta t}{2t_m}\right) \cdot J_{1,hom} \cdot \Delta t \tag{III.105}$$

$$\bar{L}_{i} = \frac{\left(1 - \frac{\Delta t}{t_{m}}\right) \cdot N_{crist,i-1} \cdot (\bar{L}_{i-1} + G_{i-1}\Delta t) + \left(1 - \frac{\Delta t}{2t_{m}}\right) \cdot J_{1,hom} \cdot \Delta t \cdot L_{nuc}}{N_{crist,i}}$$
(III.106)

avec  $L_{nuc} = 2r_{nuc}$ .

# III.4.3 Bilan

Les mécanismes de nucléation et de croissance de la boehmite dans les conditions de synthèse étudiées ont été déterminés à partir de données de solubilité et de sursaturation. Comme cela est généralement observé avec des produits peu solubles à suffisamment forte sursaturation, la précipitation se déroule selon un processus de nucléation primaire homogène, suivi d'une croissance en régime diffusionnel. Compte tenu de ces informations, les cinétiques de précipitation appropriées ont été établies.

En l'absence de données suffisamment fiables, ce travail n'a pas pu être réalisé dans le cas de la dawsonite. Il est toutefois probable que la précipitation de ce matériau soit gouvernée par les mêmes mécanismes que ceux identifiés pour la boehmite.

# III.5 Modèle de suivi de la sursaturation – Application à la précipitation de la boehmite en RDT

Dans le cas d'une précipitation, la réaction de formation du produit à partir des réactifs est généralement très rapide, ce qui explique les forts niveaux de sursaturation qui peuvent être atteints. Toutefois, la formation du produit nécessite au préalable la mise en contact des réactifs dans le mélangeur. Cette mise en contact passe par la diminution de la taille des agrégats fluides contenant les réactifs jusqu'à une échelle suffisamment faible pour que le phénomène de diffusion permette un mélange à l'échelle moléculaire. Dans ce cas, l'intégralité des réactifs injectés participent à la réaction et la quantité de produit augmente rapidement. Dans le cas contraire, si le milieu reste ségrégé, la réaction ne peut avoir lieu qu'à l'interface entre les différents agrégats fluides réactifs et la quantité de produit sous forme dissoute formé dans le laps de temps avant l'apparition du premier nucleus. Une mise en contact rapide des réactifs à l'échelle moléculaire permettra donc d'atteindre des valeurs de sursaturation plus élevées. L'importance de la qualité du mélange quand on considère la précipitation d'une phase très peu soluble prend alors tout son sens. L'optimisation de la mise en contact des réactifs permet ainsi :

- D'éviter la présence de gradients de sursaturation dans le réacteur, qui peuvent mener à une distribution plus large des propriétés du solide formé
- De maximiser la sursaturation

Dans un contexte de maîtrise des propriétés d'un solide précipité à l'aide des paramètres opératoires du procédé, la capacité à modéliser l'évolution du pic de sursaturation avec le temps de micromélange montre tout son intérêt. Dans cet objectif, nous nous baserons sur le modèle d'Interaction par Echange avec la Moyenne (IEM), en considérant deux flux réactifs voyageant ensemble (cas du RDT). A noter que la configuration géométrique du RS ne permet pas d'utiliser ce modèle. Compte tenu des incertitudes sur la solubilité de la dawsonite, ce modèle sera appliqué uniquement à la précipitation de la boehmite.

# III.5.1 Modèle IEM

Le principe du modèle d'Interaction par Echange avec la Moyenne (IEM), développé par Villermaux et Devillon <sup>[198]</sup>, consiste à substituer un environnement moyen à l'environnement réel d'un agrégat fluide. Il permet alors de décrire l'interaction de cet agrégat fluide avec le milieu environnant par un flux de matière équivalent dont la force motrice est le gradient de concentration entre l'agrégat et la concentration moyenne du milieu, qui évoluent au cours du temps (Figure III.19).



Figure III.19 – Modèle IEM (Guichardon, 1996)<sup>[187]</sup>

La précipitation de la boehmite est réalisée en mélangeant une solution de sulfate d'aluminium avec une solution d'aluminate de sodium. Les deux flux réactifs contenant l'espèce aluminium amenée à précipiter, nous considérerons conjointement les agrégats d'acide et les agrégats de base avec le modèle IEM.

La théorie de l'incorporation dans les agrégats a été présentée dans le paragraphe *III.1.1.4*. A partir des relations (III.20) et (III.21), représentant respectivement la loi de croissance d'un agrégat et le débit d'incorporation de cet agrégat, on obtient le bilan de matière sur l'agrégat :

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{C_{j,E} - C_j}{t_m} + R_j \tag{III.107}$$

avec  $R_j$  le débit net de production de l'espèce j par réaction chimique,  $t_m$  le temps de micromélange,  $C_j$  la concentration en espèce j dans l'agrégat d'acide et  $C_{j,E}$  la concentration en espèce j à l'extérieur de l'agrégat, dont l'expression dans le cadre du modèle IEM est donnée par la relation (III.108).

$$C_{j,E} = \frac{C_{j (agrégat \ acide)} \cdot Q_a + C_{j (agrégat \ basique)} \cdot Q_b}{Q_a + Q_b}$$
(III.108)

#### III.5.1.1 Bilan de matière dans les agrégats acides

Les concentrations initiales dans les agrégats acides sont données dans le Tableau III.17.

Tableau III.17 – Conditions initiales dans les agrégats acides

C <sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (mol.L<sup>-1</sup>)</sub>	C <sub>A1<sup>3+</sup></sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sup>5+</sup></sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sub>Al,tot</sub> <sup>a</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sub>SO4</sub> <sup>2-</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )	рН	C <sub>H<sup>+</sup></sub> (mol.L <sup>-1</sup> )
0,273	0,5385	0,0025	0,546	0,819	2,00	10-2
a C = C + a	L 3C					

<sup>a</sup>  $C_{Al,tot} = C_{Al^{3+}} + 3C_{Al_3(OH)_4^{5+}}$ 

L'incorporation dans les agrégats acides des espèces provenant des agrégats basiques mène à l'obtention des réactions et équilibres suivants :

• En milieu acide, nous considérerons que Al(OH)<sub>4</sub>- incorporé donne Al<sup>3+</sup> avant de précipiter :

$$Al(OH)_{4}^{-} + 4H^{+} \rightarrow Al^{3+} + 4H_{2}O$$
 (xi)

- Le milieu devenant de moins en moins acide en raison de l'incorporation de OH<sup>-</sup>, Al<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup> se transforme progressivement en Al<sup>3+</sup> suivant l'équilibre (iv) (paragraphe *III.2.1*).
- Al<sup>3+</sup> précipite ensuite sous la forme de boehmite suivant la réaction (ii') :

$$Al^{3+} + 30H^{-} \rightarrow AlOOH \downarrow + H_2O \tag{ii'}$$

• Na<sup>+</sup> incorporé réagit instantanément avec SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pour former du sulfate de sodium, très soluble :

$$2Na^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Na_2SO_4 \tag{xii}$$

✤ Bilan de matière sur Al<sub>tot</sub> = Al<sup>3+</sup> + 3Al<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup>

$$\frac{dC_{Al,tot}}{dt} = \frac{C_{Al,tot,E} - C_{Al,tot}}{t_m} + R_{Al^{3+},(xi)} - Nuc_{Al^{3+},(ii')} - Croiss_{Al^{3+},(ii')}$$
(III.109)

avec  $Nuc_{Al^{3^+},(ii')}$  le débit molaire de  $Al^{3^+}$  par unité de volume consommé par la nucléation (relation (III.85)),  $Croiss_{Al^{3^+},(ii')}$  le débit molaire de  $Al^{3^+}$  par unité de volume consommé par la croissance (relation (III.104)) et  $C_{Al,tot}$  la concentration molaire en espèce aluminium en milieu acide, définie telle que :

$$C_{Al,tot} = C_{Al^{3+}} + 3C_{Al_3(OH)_4^{5+}} = C_{Al^{3+}} \cdot \left(1 + 3\frac{K_E^4 \cdot C_{Al^{3+}}^2}{K_{iv} \cdot C_{H^+}^4}\right)$$
(III.110)

Considérer que Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> se transforme instantanément en Al<sup>3+</sup> lorsqu'il est incorporé signifie qu'il n'y a pas d'Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> dans les agrégats acides. Par conséquent :

$$R_{Al^{3+},(xi)} = \frac{C_{Al(OH)_{4},E} - C_{Al(OH)_{4}}}{t_m} = \frac{C_{Al(OH)_{4},E}}{t_m}$$
(III.111)

### **\*** Bilan de matière sur SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

$$\frac{dC_{SO_4^{2^-}}}{dt} = \frac{C_{SO_4^{2^-},E} - C_{SO_4^{2^-}}}{t_m} - R_{SO_4^{2^-},(xii)}$$
(III.112)

 $SO_4^{2-}$  réagissant instantanément avec  $Na^+$  pour former  $Na_2SO_4$ , il n'y a donc pas de  $Na^+$  dans les agrégats acides. Par conséquent :

$$R_{SO_4^{2-},(xii)} = \frac{1}{2} \frac{C_{Na^+,E} - C_{Na^+}}{t_m} = \frac{1}{2} \frac{C_{Na^+,E}}{t_m}$$
(III.113)

#### Détermination du pH

Après avoir établi le bilan sur chaque espèce, le pH dans les agrégats acides est déterminé en considérant la relation d'électroneutralité (III.114), à partir de laquelle on obtient l'équation du second degré (III.115). Sa résolution permet de calculer la concentration en H<sup>+</sup> et d'en déduire le pH puis la solubilité.

$$3[Al^{3+}] + 5[Al_3(OH)_4^{5+}] + [Na^+] + [H^+] = [Al(OH)_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-]$$
(III.114)

$$[H^+]^2 + \left(3[Al^{3+}] + 5[Al_3(OH)_4^{5+}] + [Na^+] - [Al(OH)_4^-] - 2[SO_4^{2-}]\right) \cdot [H^+] - K_E = 0$$
(III.115)

### III.5.1.2 Bilan de matière dans les agrégats basiques

Les concentrations initiales dans les agrégats basiques sont données dans le Tableau III.18.

C <sub>NaAl(OH)4</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sub>NaOH</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	$\begin{array}{c} C_{Al(OH)_{4}^{-}} \\ (mol.L^{-1}) \end{array}$	C <sub>Na</sub> <sup>+</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sub>OH</sub> - (mol.L <sup>-1</sup> )	рН
0,827	0,265	0,827	1,092	0,265	12,40

Tablaan III 10	Conditiona	initialaa	Janal	an nomante	haniawa
1 <i>anieau</i> 111.10 –	Conallons	initiates	aans i	es agregais	Dasiaues

L'incorporation dans les agrégats basiques des espèces provenant des agrégats acides mène à l'obtention des réactions et équilibres suivants :

• En milieu basique, nous considérerons que Al<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup> et Al<sup>3+</sup> incorporés donnent Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> avant de précipiter :

$$Al_3(OH)_4^{5+} + 8OH^- \rightarrow 3Al(OH)_4^-$$
 (iv')

$$Al^{3+} + 40H^- \rightarrow Al(0H)_4^-$$
(xi')

• Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> précipite ensuite sous la forme de boehmite suivant la réaction (i') :

$$Al(OH)_{4}^{-} + H^{+} \leftrightarrow AlOOH \downarrow + 2H_{2}O$$
 (i')

• SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> incorporé réagit instantanément avec Na<sup>+</sup> pour former du sulfate de sodium, très soluble :

$$2Na^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Na_2SO_4$$
 (xii)

#### ✤ Bilan de matière sur Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>

$$\frac{d\mathcal{L}_{Al(OH)_{4}^{-}}}{dt} = \frac{\mathcal{L}_{Al(OH)_{4}^{-},E} - \mathcal{L}_{Al(OH)_{4}^{-}}}{t_{m}} + R_{Al(OH)_{4}^{-},(i\nu') + (xi')} - Nuc_{Al(OH)_{4}^{-},(i')} - Croiss_{Al(OH)_{4}^{-},(i')}$$
(III.116)

avec  $Nuc_{Al(OH)_4,(i')}$  le débit molaire de  $Al(OH)_4^-$  par unité de volume consommé par la nucléation (relation (III.85)),  $Croiss_{Al(OH)_4,(i')}$  le débit molaire de  $Al(OH)_4^-$  par unité de volume consommé par la croissance (relation (III.104)).

Considérer que  $Al_3(OH)_4^{5+}$  et  $Al^{3+}$  se transforment instantanément en  $Al(OH)_4^{-}$  lorsqu'ils sont incorporés signifie qu'il n'y a pas d' $Al_3(OH)_4^{5+}$  et d' $Al^{3+}$  dans les agrégats basiques. Par conséquent :

$$R_{Al(OH)_{4}^{-},(iv')+(xi')} = \frac{C_{Al,tot,E} - C_{Al,tot}}{t_{m}} = \frac{C_{Al,tot,E}}{t_{m}}$$
(III.117)

#### Bilan de matière sur Na<sup>+</sup>

$$\frac{dC_{Na^{+}}}{dt} = \frac{C_{Na^{+},E} - C_{Na^{+}}}{t_{m}} - R_{Na^{+},(xii)}$$
(III.118)

 $Na^+$  réagissant instantanément avec  $SO_4^{2-}$  pour former  $Na_2SO_4$ , il n'y a donc pas de  $SO_4^{2-}$  dans les agrégats acides. Par conséquent :

$$R_{Na^+,(xii)} = 2 \frac{C_{SO_4^{2^-},E} - C_{SO_4^{2^-}}}{t_m} = 2 \frac{C_{SO_4^{2^-},E}}{t_m}$$
(III.119)

#### Détermination du pH

Après avoir établi le bilan sur chaque espèce, le pH dans les agrégats basiques est déterminé à partir des relations (III.114) et (III.115), en suivant la méthode présentée dans le paragraphe *III.5.1.1*.

# III.5.2 Résultats et discussion

#### **III.5.2.1** Influence de la solubilité sur la fréquence de nucléation

Avant de modéliser l'évolution de la sursaturation et des cinétiques de précipitation en fonction de la qualité du mélange, nous avons cherché dans un premier temps à évaluer les niveaux de fréquence de nucléation primaire homogène accessibles sur la plage de pH de travail (pH = 2-12). Il est généralement admis que la fréquence de nucléation est d'autant plus forte que la sursaturation est élevée, et donc que la solubilité est faible. On remarque cependant sur la Figure III.20 que la fréquence de nucléation simulée n'est pas maximale lorsque la solubilité est minimale (point M : pH = 5,15). Au contraire, on observe un minimum local de la fréquence de nucléation correspondant au maximum de sursaturation (S =  $S_{réf}$ ). Ainsi,  $J_{1,hom (max)}$  est obtenue en deux points A et B, respectivement à pH = 3,4-3,5 et à pH = 9,7-9,8, où la sursaturation présente une valeur intermédiaire de l'ordre 6.10<sup>3</sup> dans les deux cas. On peut également noter que l'évolution de la fréquence de nucléation de part et d'autre de la solubilité minimale est quasiment symétrique (Figure III.21).



Figure III.20 – Evolution de la sursaturation et de la fréquence de nucléation de la boehmite en fonction  $du \, pH \, (\overline{C_{Al}} = 0,71 \, mol.L^{-1})$ 



Figure III.21 – Evolution de la fréquence de nucléation de la boehmite en fonction de la solubilité  $(\overline{C_{Al}} = 0,71 \text{ mol.}L^{-1})$ 

Cette tendance, à première vue contre-intuitive, peut néanmoins s'expliquer par la variation de la solubilité avec le pH. D'un point de vue mathématique, le facteur A"<sub>1,hom</sub>.S<sup>7/3</sup> est très peu dépendant de la solubilité (amplitude de variation de l'ordre de 2,2 sur la plage de pH considérée). Au contraire, le facteur exponentiel est beaucoup plus sensible à la solubilité, via le terme d'énergie interfaciale (proportionnel à  $\ln(1/C^*_{Al})^3)$  et le terme de sursaturation (proportionnel à  $\ln(1/C^*_{Al})^2)$ . La diminution de la solubilité entraîne donc dans un premier temps une baisse du seuil d'activation critique dû à l'augmentation de la sursaturation : la fréquence de nucléation augmente. Cependant, en dessous d'une certaine valeur limite de solubilité, l'augmentation du seuil d'activation critique : la fréquence de nucléation diminue. Ainsi, de façon générale, la fréquence de nucléation maximale a lieu lorsqu'il y a suffisamment d'espèce ionique en solution (sursaturation élevée, mais pas maximale) et que l'énergie interfaciale nécessaire pour créer un germe n'est pas trop élevée. Par conséquent, contrairement à une précipitation « à solubilité fixée », il n'est pas nécessaire dans le cas présent de chercher à maximiser la sursaturation pour maximiser la fréquence de nucléation primaire homogène.

Il est également intéressant de noter que le pH correspondant au maximum de nucléation côté base (pH = 9,7) est identique au pH auquel sont réalisées les précipitations de boehmite.

# **III.5.2.2** Modélisation de l'évolution de la sursaturation avec le temps de micromélange

La modélisation du mélange par le modèle IEM et son influence sur la sursaturation et les cinétiques de précipitation a été réalisée de façon itérative, en fixant un pas de temps  $\Delta t$  suffisamment faible devant le temps de micromélange t<sub>m</sub> considéré pour n'avoir aucune incidence sur les résultats (t<sub>m</sub> /  $\Delta t \approx 10^5$ ). Les agrégats d'acide et les agrégats de base étant considérés conjointement, nous comparerons les résultats obtenus dans ces deux cas. La portée de ce modèle sera limitée uniquement aux premiers instants après la mise en contact, donc des temps inférieurs au temps de micromélange considéré.

Le temps d'induction a été estimé à partir de la relation (III.120). Les valeurs obtenues lors des pics de nucléation étant très faibles ( $t_{ind} < 10^{-9}$  s), nous considérerons que la nucléation est immédiate.

$$t_{ind} = \frac{6d_m^2 n_{crit}}{D \ln S} \tag{III.120}$$

Plusieurs simulations ont été réalisées pour des temps de micromélange compris entre 0,5 et 500 ms, afin d'encadrer le domaine de temps de micromélange accessible expérimentalement avec le RDT. La viscosité a été supposée constante et de valeur  $\mu = 1$  mPa.s.

La Figure III.22 présente l'évolution temporelle de la sursaturation dans les agrégats d'acide et de base pour un temps de micromélange de 20 ms. Elle est représentative des tendances obtenues pour les différents temps de micromélange testés. Le paramètre temps y est représenté relativement au temps de micromélange. De façon générale, on observe que le pic de sursaturation apparaît plus rapidement dans les agrégats de base (t /  $t_m \approx 0.2 - 0.3$ ) que dans les agrégats d'acide (t /  $t_m \approx 0.4 - 0.6$ ), mais il est moins étalé dans le temps et sa valeur maximale est légèrement plus faible.

On note également que le flux de base alimenté semble légèrement sursaturé (S = 13 dans les agrégats de base à t = 0). A première vue, cela pourrait s'expliquer par l'utilisation d'une solution d'aluminate de sodium diluée par rapport à la solution commerciale, ce qui entraîne un décalage du pH basique vers la neutralité, donc un domaine de solubilité plus faible. L'aluminate de sodium est justement connu pour être instable, notamment aux fortes dilutions : d'un point de vue expérimental, cela se traduit par la nécessité de préparer une telle solution diluée juste avant son utilisation <sup>[173]</sup>. La solubilité des solutions réactives initiales en fonction de leur concentration est discutée plus en détail dans l'Annexe I. Dans le cas présent, il est relativement probable que l'on se situe dans la zone de métastabilité de la boehmite, où aucune nucléation n'a lieu.



Figure III.22 – Evolution de la sursaturation dans les agrégats d'acide et de base au cours du temps pour  $t_m = 20 \text{ ms}$ 

En faisant varier les temps de micromélange sur la plage d'étude, nous avons pu tracer l'évolution de la fréquence de nucléation primaire homogène maximale (pic de nucléation) ainsi que du degré de sursaturation associé (Figure III.23). On vérifie que ce degré de sursaturation au pic de nucléation est inférieur au degré de sursaturation maximal atteint (pic de sursaturation) pour un temps de micromélange donné, comme démontré dans le paragraphe *III.5.2.1*. Il est intéressant de noter que l'amélioration de la qualité du mélange, représenté par la diminution du temps de micromélange, entraîne une augmentation progressive de la sursaturation et de la fréquence de nucléation maximale. Cependant, on observe qu'en dessous d'un certain temps de micromélange, un palier de sursaturation apparaît et la fréquence maximale de nucléation devient elle aussi constante. On définit alors ce temps de micromélange limite comme le temps de micromélange de transition t<sub>m (tr)</sub>. Celui-ci semble être approximativement le même dans les agrégats d'acide ou de base et est estimé à 15 ms dans les conditions de la simulation. On note également sur la Figure III.23b que les niveaux de sursaturation atteints sont particulièrement faibles par rapport à la sursaturation de référence : S / S<sub>réf</sub> << 1.



Figure III.23 – Evolution de la fréquence de nucléation maximale (a) et du degré de sursaturation à la fréquence de nucléation maximale (b) en fonction du temps de micromélange

D'après la Figure III.24, on observe que, sur le palier de nucléation, les pH respectifs des agrégats d'acide et de base au moment du pic de nucléation correspondent exactement aux pH des points A (pH = 3,4-3,5) et B (pH = 9,7-9,8) (Figure III.20) pour lesquels la fréquence de nucléation est maximale.



Figure III.24 – Evolution du pH à la fréquence de nucléation maximale en fonction du temps de micromélange

#### III.5.2.3 Modélisation de l'influence de la viscosité

Il est souvent observé que la précipitation d'un produit très peu soluble peut mener à une augmentation de la viscosité du milieu de plusieurs ordres de grandeur, en raison du comportement colloïdal des particules formées <sup>[85],[196]</sup>. Dans le paragraphe *III.5.2.2*, la viscosité est considérée comme étant constante tout au long de la précipitation. Afin de prendre en compte l'influence de ce paramètre, nous avons cherché à modéliser l'évolution progressive de la viscosité avec l'apparition de nouveaux cristaux. Pour cela, nous avons fait en première approximation l'hypothèse d'une évolution linéaire de la viscosité avec la fréquence de nucléation. La viscosité à un instant i est donc calculée de façon itérative en fonction de la viscosité à l'instant i-1, de la fréquence de nucléation à l'instant i et d'un coefficient de pondération  $C_{\mu}$ :

$$\mu_i = \mu_{i-1} + \frac{J_{1,hom,i}}{C_{\mu}} \tag{III.121}$$

Ce coefficient de pondération de la viscosité est fixé arbitrairement et permet, selon sa valeur, de considérer différentes « vitesses d'évolution » de la viscosité avec l'apparition de solide dans la suspension.

Plusieurs simulations ont été réalisées en faisant varier le temps de micromélange entre 0,5 et 500 ms pour un coefficient de pondération de la viscosité donné, et plusieurs  $C_{\mu}$  ont été testés afin d'étudier

l'influence d'une augmentation plus ou moins rapide de la viscosité (soit pour des valeurs de viscosité en fin de nucléation comprises entre 0,001 et 10 Pa.s, obtenues après le pic de nucléation pour des fréquences telles que  $J_{1,hom} < J_{1,hom} (max) / 20$ ).

Il ressort de cette étude que l'augmentation de la viscosité du milieu induit une augmentation progressive du temps de micromélange de transition (Figure III.25), en-dessous duquel la sursaturation et la fréquence de nucléation maximale atteignent un palier et ne sont plus influencées par la qualité du mélange. En raison de ce phénomène, nous n'avons pas pu observer les temps de micromélange de transition pour les viscosités les plus élevées sur la gamme de temps de micromélange considérée. On note toutefois qu'une augmentation de la viscosité en fin de nucléation au-dessus de 0,025 Pa.s suffit pour déplacer le temps de micromélange de transition à 200 ms, c'est-à-dire au-delà de la gamme de temps de micromélange accessibles avec le RDT.



Figure III.25 – Evolution du temps de micromélange de transition en fonction de la viscosité de la suspension en fin de nucléation

# III.5.3 Limites du modèle

Le pH calculé dans le mélange final (i.e. après consommation totale des réactifs et à l'équilibre thermodynamique) à partir de la relation d'électroneutralité s'avère particulièrement éloigné du pH mesuré expérimentalement. Une des raisons pouvant expliquer cet écart est la non prise en compte du caractère acido-basique de la boehmite précipitée. C'est pourquoi la portée de ce modèle est limitée à la simulation de la précipitation lors des premiers instants après la mise en contact des réactifs.

# III.5.4 Bilan

L'influence de la qualité du mélange sur la sursaturation et la fréquence de nucléation de la boehmite précipitée dans un réacteur à disque tournant a été modélisée en couplant le modèle IEM avec les cinétiques de précipitation.

Dans un premier temps, en nous basant uniquement sur des considérations thermodynamiques et cinétiques présentées dans les paragraphes *III.2, III.3* et *III.4*, nous avons mis en évidence que le pic de sursaturation maximale ne correspondait pas au pic de nucléation maximale de la boehmite sur la gamme de pH 2-12. Au contraire, il existe deux pics de nucléation maximale, pour une valeur de sursaturation nettement inférieure à la valeur maximale. Cela s'explique par l'évolution de la solubilité avec le pH.

Dans un second temps, la précipitation de boehmite a été simulée pour différents temps de micromélange. L'influence d'une augmentation de la viscosité a également été étudiée. Il ressort de cette étude qu'une diminution du temps de micromélange entraîne bien une augmentation progressive de la sursaturation et de la fréquence de nucléation maximale, mais qu'il existe un temps de micromélange de transition en dessous duquel ces paramètres se stabilisent. L'observation d'un tel palier sur lequel le phénomène de précipitation ne semble plus influencé par le mélange est particulièrement intéressante. En effet, si cette limite est avérée d'un point de vue expérimental, cela signifie qu'il est inutile de chercher à travailler à des temps de micromélange inférieurs au temps de micromélange de transition dans le but d'influer sur les cinétiques de précipitation pour modifier la qualité du produit précipité.

# **III.6 Conclusions**

L'objectif de ce chapitre est de définir et caractériser les systèmes étudiés, c'est-à-dire les différentes technologies de mélange et les différents précurseurs d'alumine.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la caractérisation du micromélange au sein des technologies de mélange sélectionnées, à savoir un réacteur agité conventionnel, un réacteur à disque tournant et un disperseur rotor-stator. Nous avons pour cela utilisé la méthode iodure-iodate, une des réactions test les plus employées dans la littérature. Cette méthode permet de quantifier de façon expérimentale l'efficacité du micromélange via le rapport de micromélange  $\alpha$ . Ce rapport de micromélange peut ensuite être relié à un temps de micromélange par l'intermédiaire d'un modèle basé sur la théorie de l'incorporation. La caractérisation des réacteurs a permis de déterminer les gammes de temps de micromélange accessibles avec chacun d'eux. Ces gammes de temps s'étendent de façon globale entre 1 et 180 ms, ce qui permettra d'étudier la précipitation sur une plage relativement large (Figure III.26). La bonne adéquation entre les valeurs expérimentales et les corrélations théoriques de la littérature a également été vérifiée. Il faut toutefois garder à l'esprit que la qualité du micromélange de deux fluides réactifs au cours d'une précipitation peut varier sensiblement par rapport à la qualité définie avec une réaction test, à paramètres opératoires équivalents.



Figure III.26 – Gammes de temps de micromélange accessibles avec les différentes technologies de mélange dans les conditions opératoires de précipitation étudiées

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés des précurseurs étudiés, à savoir la boehmite et la dawsonite. La spéciation de l'aluminium comprend de nombreuses espèces sur la gamme de pH 0-14, ce qui rend complexe l'estimation de la solubilité de l'aluminium en équilibre avec l'un ou l'autre précurseur. Dans un but de simplification, nous avons choisi de ne considérer que les espèces principales, en particulier sur les plages de pH couvertes par les solutions réactives initiales et les suspensions finales. La solubilité à 60 °C de l'aluminium en équilibre avec la boehmite a ainsi pu être estimée à l'aide de données thermodynamiques. En revanche, en l'absence de donnée exploitable dans la littérature, la solubilité de l'aluminium en équilibre avec la dawsonite reste très incertaine. Ce matériau n'a donc pas pu être considéré dans le reste de l'étude.

La connaissance de la solubilité de l'aluminium en équilibre avec la boehmite a permis d'estimer les niveaux de sursaturation maximale pouvant théoriquement être atteints dans les différentes technologies de mélange. Les mécanismes de nucléation et de croissance de la boehmite dans les conditions de synthèse ont également pu être déterminés (respectivement, nucléation primaire homogène et régime de croissance diffusionnel), et les cinétiques de précipitation ont été choisies en conséquence. La prise en compte de l'influence du pH sur la solubilité de l'aluminium a permis de mettre en évidence que, contrairement à ce qui est généralement admis, le pic de sursaturation maximale ne correspond pas au pic de nucléation maximale. Au contraire, la fréquence de nucléation est maximale pour une valeur de sursaturation intermédiaire, puis décroit ensuite tandis que la sursaturation continue d'augmenter.

L'ensemble de ces considérations a finalement été pris en compte pour l'élaboration d'un modèle permettant de simuler l'évolution de la sursaturation au sein des agrégats d'acide ou de base dans la zone de mélange confinée du RDT en fonction du temps de micromélange. Seules des tendances peuvent être tirées de ce modèle, en raison de la non prise en compte de certains phénomènes physico-chimiques relativement complexes à modéliser. Il est toutefois intéressant de noter qu'il prévoit l'existence d'un temps de micromélange dit « de transition », en dessous duquel la précipitation n'est plus influencée par ce paramètre. Grâce à la large gamme de temps de micromélange accessible en RDT, l'étude expérimentale de la précipitation de boehmite avec ce mélangeur pourrait permettre d'apporter des informations supplémentaires permettant de juger de la pertinence de cette prévision.

# **Chapitre IV : Etude de la dawsonite comme précurseur alternatif de l'alumine**

Ce chapitre a pour but d'évaluer les propriétés d'une alumine issue de la dawsonite et d'étudier les différentes étapes de sa préparation afin de déterminer les avantages et inconvénients de cette voie alternative par rapport à la voie de préparation classique. La précipitation de la dawsonite sera donc réalisée dans un réacteur agité en mode semi-continu, qui est notre réacteur de référence pour la précipitation de la boehmite.

Dans une première partie, une boehmite obtenue par précipitation en réacteur agité sera présentée et caractérisée, afin de servir de référence pour la suite de l'étude. Dans une seconde partie, ce protocole sera adapté afin de permettre la précipitation de la dawsonite dans des conditions proches. A cette occasion, l'influence de certains paramètres de précipitation sur les propriétés de la dawsonite sera étudiée. Les précurseurs boehmite et dawsonite seront ensuite calcinés afin d'obtenir des alumines dont les propriétés texturales seront comparées. La stabilité de ces différentes alumines sera également évaluée. Toutes ces études seront réalisées sur des matériaux sous forme de poudre. Dans une dernière partie, la dawsonite sera mise en forme afin de comparer les propriétés du matériau extrudé à son homologue sous forme de poudre. Cette dernière étape permettra également d'évaluer sur un produit finalisé l'intérêt de la dawsonite pour la préparation de supports de catalyseurs pour le raffinage.

# IV.1 Précipitation de boehmite en réacteur agité

# IV.1.1 Conditions opératoires

La boehmite est précipitée à partir d'une solution de sulfate d'aluminium (*a*) à 1,0 mol.L<sup>-1</sup> et d'une solution d'aluminate de sodium (*b*) à 3,0 mol.L<sup>-1</sup>, suivant la réaction :

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaAl(OH)_4 \rightarrow 8AlOOH \downarrow + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$
(IV.1)

La synthèse consiste en l'ajout simultané du sulfate d'aluminium et de l'aluminate de sodium avec un ratio molaire  $R_{b/a} = 4$ , de façon continue pendant 30 min à T = 60 °C. Le réacteur est initialement prérempli avec un pied d'eau de 1170 mL, et un débit d'eau  $Q_e$  est introduit tout au long de la réaction afin d'obtenir une concentration théorique finale en boehmite de 42,4 g.L<sup>-1</sup> (soit une concentration en équivalent alumine  $[Al_2O_3] = 36,0$  g.L<sup>-1</sup>). Le pH est suivi et maintenu constant à 9,7 en modifiant légèrement, au besoin, le débit de l'aluminate de sodium. Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 – Paramètres opératoires pour la précipitation de boehmite par ajout simultané

Dáf	Ca	C <sub>b</sub>	<b>D</b>	Qa	Qb	Qe	V <sub>e,0</sub>	Ν	$C_s$	tm
Kel.	$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$	<b>I\</b> <sub>b/a</sub>	(mL.min <sup>-1</sup> )	$(mL.min^{-1})$	(mL.min <sup>-1</sup> )	(mL)	(tr.min <sup>-1</sup> )	(g.L <sup>-1</sup> )	(ms)
В	1,00	3,04	4	13,7	18,0	46,1	1170	350	42,4	15

Le gâteau récupéré après filtration et lavage est mis à sécher en étuve à 120 °C pendant une nuit, puis broyé. Le rendement en équivalent [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] est compris entre 95 et 100 %. La boehmite séchée ainsi obtenue est notée B.

# IV.1.2 Caractérisation de la boehmite de référence

Les données présentées par la suite sont propres à une synthèse réalisée dans les conditions décrites précédemment. Plusieurs synthèses identiques ont été réalisées afin de vérifier la répétabilité des propriétés du solide obtenu, en calculant le coefficient de variation (représentant la dispersion des valeurs autour de la moyenne) pour chacune de ces propriétés. Ces coefficients de variation sont de l'ordre de 2 % pour les dimensions des cristallites, 4 % pour la surface spécifique et 9 % pour le volume poreux.

#### Puretés chimique et cristallographique

L'analyse par DRX de B confirme l'obtention d'une phase cristallisée unique correspondant à la boehmite (Figure IV.1).



Figure IV.1 – Diffractogramme DRX du précurseur B

La présence d'impuretés de type sodium et soufre a également été évaluée par analyse élémentaire. Les taux mesurés sont très faibles (Tableau IV.2), voire même inférieurs à la limite de détection de l'appareil dans le cas du sodium. Il est important de minimiser la présence de ces impuretés au sein du matériau car ils peuvent avoir un effet néfaste sur le support (réduction importante de la surface spécifique de la boehmite en présence de sulfates <sup>[9]</sup>) mais aussi sur le catalyseur (empoisonnement des sites actifs par S et Na <sup>[1]</sup>). Les teneurs en impuretés des boehmites industrielles obtenues par précipitation de sels sont généralement plus élevées ([Na<sub>2</sub>O] = 200-3000 ppm <sup>[8]</sup>).

Tableau IV.2 – Teneurs en impuretés du précurseur B

Ráf	[S]	[Na]
Kel.	(ppm)	(ppm)
В	$69\pm 21$	< 50

#### \* Tailles et morphologies des cristallites

La taille moyenne des cristallites de boehmite, estimée à partir de la formule de Scherrer, est caractérisée par les dimensions des cristallites dans les directions perpendiculaires aux plans réticulaires (020) et (120), soit respectivement 3,1 et 4,7 nm (Tableau IV.3).

D'un point de vue morphologique (analyses MET), la boehmite se présente sous l'aspect de très fines plaquettes (Figure IV.2a). La longueur de ces plaquettes varie entre 20 et 120 nm, tandis que leur épaisseur est du même ordre de grandeur que l'épaisseur des cristallites (d<sub>020</sub>) estimée précédemment par DRX. A plus fort grossissement, on observe que ces plaquettes sont constituées de particules élémentaires dont les dimensions varient entre 3 et 5 nm, ce qui correspond parfaitement à la taille des cristallites estimée par DRX (Figure IV.2b). La formation des plaquettes serait donc probablement due à un phénomène d'agrégation orientée des cristallites, déjà observé dans le cas de la boehmite <sup>[10]</sup>.



Figure IV.2 – Clichés MET du précurseur B

#### Propriétés texturales

Les propriétés texturales de la boehmite ont été caractérisées par physisorption d'azote. Les valeurs de surface spécifique ( $S_{BET}$ ), de volume poreux ( $V_p$ ) et de diamètre poreux ( $D_p$ ) sont présentées dans le Tableau IV.3. On note que la surface spécifique obtenue est proche de 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. D'après la classification IUPAC, l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de B (Figure IV.3a) présente une allure hybride entre les types II et IV. La distribution de tailles de pores (Figure IV.3b) est centrée vers 4 nm et s'avère particulièrement resserrée (distribution sur un intervalle de 5 nm).



Figure IV.3 – Isotherme d'adsorption d'azote (a) et distribution de tailles de pores (b) du précurseur boehmite

La surface spécifique d'un matériau poreux peut être reliée à la taille de ses cristallites. En considérant un cristallite sphérique de diamètre L, il est possible d'estimer cette taille à partir de la surface spécifique du matériau avec l'équation (IV.2) :

$$S_{BET} = \frac{S_{crist}}{m_{crist}} = \frac{S_{crist}}{\rho_{crist} \cdot V_{crist}} = \frac{6}{\rho_{crist} \cdot L}$$
(IV.2)

En considérant que la masse volumique d'un cristallite est celle de la boehmite (3,07 g.mL<sup>-1</sup> d'après la base de données ICDD), on trouve pour une valeur de surface spécifique  $S_{BET} = 286 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  une taille de cristallite L = 6,8 nm. Cette valeur est légèrement supérieure à la dimension d<sub>120</sub> mesurée à partir du diffractogramme DRX, mais reste du même ordre de grandeur.

Tableau IV.3 – Propriétés physiques du précurseur B

Réf.	Tailles de	cristallites	S <sub>BET</sub>	Vp	D <sub>p</sub>
	d <sub>020</sub> (nm)	d <sub>120</sub> (nm)	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)
В	$3,1 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,5$	286	0,70	3,9

# IV.2 Précipitation de dawsonite en réacteur agité

# **IV.2.1** Adaptation et optimisation du protocole de synthèse

L'adaptation du protocole de précipitation de référence pour la synthèse de dawsonite a été réalisée dans une optique de comparaison avec celui de la boehmite. Le mode d'introduction des réactifs (en simultané, dans la zone de décharge de l'agitateur), la durée totale de la synthèse, la température et la puissance spécifique dissipée ont été conservées. Les réactifs utilisés sont le nitrate d'aluminium nonahydraté (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) et le carbonate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Le choix des réactifs est basé sur les travaux de Shin *et al.*<sup>[36]</sup> montrant que le carbonate d'ammonium semble être l'agent précipitant le plus approprié pour obtenir de la dawsonite. Certains paramètres (dépendance du pH au ratio molaire R<sub>b/a</sub>, nombre de lavages) ont fait l'objet d'une étude préalable.

L'influence du ratio molaire des réactifs sur les propriétés texturales du support a été mis en évidence par plusieurs travaux <sup>[29],[41],[56]</sup>, pour différents sels d'aluminium précipités par du bicarbonate d'ammonium. L'influence de ce paramètre a donc été étudiée dans le cas de notre système de réactifs (nitrate d'aluminium / carbonate d'ammonium). Un protocole de précipitation par ajout successif des réactifs a également été mis en œuvre.

### IV.2.1.1 Conditions opératoires

La dawsonite est précipitée à partir d'une solution de nitrate d'aluminium (a) à 1,2 mol.L<sup>-1</sup> et d'une solution de carbonate d'ammonium (b) à 2,0 mol.L<sup>-1</sup>, suivant la réaction :

$$Al(NO_3)_3 + 2(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow NH_4Al(OH)_2CO_3\downarrow + CO_2 + 3NH_4NO_3$$
(IV.3)

Deux protocoles d'ajout des réactifs ont été testés :

- Précipitation par ajout simultané : introduction en parallèle des solutions de nitrate d'aluminium et de carbonate d'ammonium. Ce protocole se veut comparable à celui employé pour la précipitation de la boehmite. Deux ratios molaires différents (R<sub>b/a</sub> = 3 et R<sub>b/a</sub> = 8) ont été étudiés.
- Neutralisation : introduction progressive d'une solution de nitrate d'aluminium dans une solution de carbonate d'ammonium. Dans ce cas, le ratio molaire R<sub>b/a</sub> n'est pas constant dans le temps mais diminue avec l'ajout du nitrate d'aluminium.

#### Précipitation par ajout simultané :

La synthèse consiste en l'ajout simultané de nitrate d'aluminium et de carbonate d'ammonium avec un ratio molaire  $R_{b/a}$ , de façon continue pendant 30 min à T = 60 °C. Le réacteur est initialement prérempli avec un pied d'eau de 667 mL. Le pH est suivi, mais son évolution est libre. Les concentrations finales en dawsonite (et équivalent [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]) sont 43,7 g.L<sup>-1</sup> (soit [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 16,0 g.L<sup>-1</sup>) et 21,1 g.L<sup>-1</sup> (soit [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 7,7 g.L<sup>-1</sup>), respectivement pour les ratios molaires 3 et 8. Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau IV.4. Les concentrations en équivalent [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] sont inférieures à celle obtenue avec la boehmite car, en synthèse de dawsonite, l'élément aluminium ne peut être apporté que par un seul des deux réactifs mis en jeu.

Tableau IV.4 – Paramètres opératoires pour la précipitation de dawsonite par ajout simultané

Réf.	Ca (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sub>b</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	R <sub>b/a</sub>	Qa (mL.min <sup>-1</sup> )	Qb (mL.min <sup>-1</sup> )	V <sub>e,0</sub> (mL)	N (tr.min <sup>-1</sup> )	C <sub>s</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	t <sub>m</sub> (ms)
D(R3)	1,20	2,00	3	21,8	39,3	667	313	43,7	15
D(R8)	1,20	2,00	8	10,5	50,6	667	313	21,1	15

Neutralisation :

La synthèse consiste en l'ajout progressif de nitrate d'aluminium dans une solution de carbonate d'ammonium initialement présente dans le réacteur, à T = 60 °C. L'ajout de nitrate d'aluminium est stoppé lorsque le milieu réactionnel atteint un pH de 8. La concentration finale en dawsonite (et équivalent  $[Al_2O_3]$ ) est 32,8 g.L<sup>-1</sup> (soit  $[Al_2O_3] = 12,0$  g.L<sup>-1</sup>). Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau IV.5.

Réf.	Ca (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sub>b</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	R <sub>b/a</sub> <sup>a</sup>	Qa (mL.min <sup>-1</sup> )	V <sub>b</sub> (mL)	N (tr.min <sup>-1</sup> )	C <sub>s</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	t <sub>m</sub> (ms)
D(N)	1,2	2,0	7	11,0	2000	313	32,8	15
<sup>a</sup> Ratio molaire final.								

Tableau IV.5 – Paramètres opératoires pour la précipitation de dawsonite par neutralisation

Les gâteaux récupérés après filtration et lavage sont mis à sécher en étuve à 120 °C pendant une nuit, puis broyés. Le rendement en équivalent [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] est compris entre 91 et 96 %. Les précurseurs dawsonite obtenus par ajout simultané à ratio molaire 3 et 8 et par neutralisation sont notés D(R3), D(R8) et D(N), respectivement.

#### IV.2.1.2 Influence du ratio molaire R<sub>b/a</sub> sur le pH

Dans le cas de la précipitation de boehmite, la synthèse se fait sur une plage de pH stable située autour de 9,7. Une étude a donc été menée sur la dawsonite pour déterminer si une plage de stabilité du pH existe à partir d'un certain ratio  $R_{b/a}$ . Des mesures de pH ont été réalisées par ajout simultané, sur une durée de 10 min afin de laisser le temps au pH de se stabiliser. Le débit du nitrate d'aluminium  $Q_a$  a été fixé à 8 mL.min<sup>-1</sup> et le débit du carbonate d'ammonium a été ajusté entre 14 et 53 mL.min<sup>-1</sup>, afin d'étudier l'évolution du pH au cours du temps pour des ratios  $R_{b/a}$  allant de 3 à 11.

L'influence de  $R_{b/a}$  sur le pH est résumée sur la Figure IV.4. Il apparaît clairement que le pH est beaucoup moins sensible au ratio molaire des réactifs dans le cas de la dawsonite (variation d'une unité sur une plage de ratio large) que dans le cas de la boehmite.

Un essai d'ajustement du pH de façon dynamique (en jouant sur le débit de la base au cours de la synthèse) a de plus montré que le pH est difficilement contrôlable de façon instantanée. Cela pourrait s'expliquer par un effet tampon de l'agent précipitant, probablement dû aux ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Il a donc été décidé, pour les synthèses à venir, de fixer les débits de façon à travailler à  $R_{b/a}$  constant au cours du temps. Le pH sera donc mesuré pour le suivi de la synthèse, mais non ajusté autour d'une valeur cible. Compte tenu de la faible variation du pH avec  $R_{b/a}$ , nous nous somme focalisés sur deux valeurs extrêmes :  $R_{b/a} = 3$  et  $R_{b/a} = 8$ .



Figure IV.4 – Evolution du pH en fonction du ratio molaire  $R_{b/a}$  des systèmes dawsonite (données propres) et boehmite (données internes IFPEN)

# IV.2.1.3 Optimisation de l'étape de filtration/lavage

#### Filtrabilité de la suspension

Lorsque la filtration est réalisée à pression constante, la loi de Kozeny-Carman permet de lier le volume de filtrat recueilli au temps de filtration <sup>[199]</sup>:

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_s W}{2A_f^2 \Delta P} \cdot V + cste \tag{IV.4}$$

avec  $\mu$  la viscosité dynamique du filtrat, R<sub>s</sub> la résistance spécifique, W la masse de gâteau déposé par unité de volume de filtrat, A<sub>f</sub> la surface de filtration et  $\Delta P$  la pression de filtration.

La résistance spécifique  $R_s$  représente l'aptitude d'une suspension à filtrer, indépendamment des conditions opératoires (surface de filtration, pression, concentration de la suspension, viscosité du filtrat). Il est généralement admis que <sup>[173]</sup>:

•	Un produit filtre bien si :	$R_s < 10^{10} m.kg^{-1}$
•	Un produit filtre moyennement si :	$10^{10} \text{ m.kg}^{-1} < R_s < 10^{12} \text{ m.kg}^{-1}$
•	Un produit filtre mal si :	$R_s > 10^{12} \text{ m.kg}^{-1}$

Il est ainsi possible de caractériser la filtrabilité d'une suspension à l'aide de mesure simples réalisables en laboratoire. Les résistance spécifiques des suspensions de boehmite et de dawsonite ont été estimées expérimentalement en mesurant les volumes de filtrat recueillis en fonction du temps lors de l'étape de filtration, puis en calculant la valeur de  $R_s$  à partir de la pente de la droite décrivant l'évolution de t/V en fonction de V. Les ordres de grandeur suivants ont été obtenus :

- Boehmite :  $R_s \approx 10^9 \text{ m.kg}^{-1}$
- Dawsonite :  $R_s \approx 10^{12} \text{ m.kg}^{-1}$

Dans les conditions de l'étude, la dawsonite présente donc une mauvaise filtrabilité, contrairement à la boehmite dont la filtrabilité est bonne voire très bonne. Cela se traduit en pratique par des temps de filtration inférieurs à la minute dans le cas de la boehmite et supérieurs à une heure dans le cas de la dawsonite.

#### Intérêt du lavage

Le but premier du lavage est de se débarrasser des phases parasites, généralement issues des sousproduits de la réaction. Dans le cas de la boehmite, cette étape a aussi pour but d'éliminer les contre-ions Na<sup>+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> adsorbés à sa surface, car ils peuvent empoisonner les sites actifs sur le catalyseur final.

Un des intérêts de la dawsonite réside dans sa composition originale, qui permet d'obtenir des alumines à forte pureté. En effet, les ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> mis en jeu lors de la synthèse sont facilement dégradés en NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> lors de l'étape de calcination, qu'ils soient intégrés à la structure de la dawsonite ou qu'ils soient simplement adsorbés à sa surface. Il n'y a donc pas de risque de les retrouver sur le catalyseur final. Cependant, en l'absence de lavage, des traces de nitrate d'ammonium ont été observées par analyse DRX au sein de la phase dawsonite (Figure IV.5). La filtration initiale de la suspension n'est donc pas suffisante pour se débarrasser de ce sous-produit, malgré sa forte solubilité dans l'eau <sup>[200]</sup>. Une étape de lavage s'avère nécessaire, non seulement pour obtenir un produit pur, mais également en raison des problèmes de sécurité que pourrait potentiellement poser la calcination à haute température d'un matériau contenant du nitrate d'ammonium.

Trois synthèses ont été réalisées à ratio molaire  $R_{b/a} = 8$  et les gâteaux récupérés ont été soumis à des protocoles de lavages de plus en plus poussés, c'est-à-dire des ratios volume total de lavage sur volume de suspension initiale de plus en plus élevés ( $V_{lav}/V_{susp} = 0,4 / 1,2 / 3,2$ ). Chaque protocole de lavage a été réalisé par une succession de lavages unitaires tels que  $V_{0,lav}/V_{susp} = 0,4$  jusqu'à atteindre le ratio final  $V_{lav}/V_{susp}$  souhaité. Un échantillon du gâteau et du filtrat ont été prélevés après la filtration de la suspension, puis après chaque lavage unitaire. L'échantillon prélevé sur le gâteau a été séché à l'étuve à 120 °C pendant une nuit, selon le protocole habituel, puis analysé par DRX afin de déterminer la composition de la phase cristallisée. Le filtrat a été analysé par chromatographie ionique afin de mesurer l'évolution de la concentration des ions nitrates en fonction du nombre de lavages unitaires.

Les résultats de ces analyses montrent une diminution très rapide et répétable de la concentration des ions nitrates dans le filtrat dès le premier lavage ( $V_{lav}/V_{susp} = 0,4$ ) (Figure IV.6). Cette concentration devient quasi nulle à partir du deuxième lavage ( $V_{lav}/V_{susp} = 0,8$ ). Cette tendance est vérifiée par l'analyse DRX des phases présentes dans le gâteau : dès le premier lavage, une phase unique correspondant à la dawsonite est observée (Figure IV.5).

On remarque également que, dans des conditions de lavage plus poussées ( $V_{lav}/V_{susp} = 2,0$ ), une phase secondaire correspondant à la boehmite apparaît et remplace progressivement la dawsonite (Figure IV.5). Ce phénomène pourrait être lié à la forte réactivité de la dawsonite en milieu aqueux. Stoica *et al.* <sup>[53]</sup> ont en effet démontré qu'une dawsonite remise en suspension dans une solution aqueuse à pH neutre subissait un mécanisme de dissolution-précipitation, menant à sa transformation progressive en boehmite.
Une étape de lavage trop poussée mènerait donc à l'apparition de boehmite dans la phase dawsonite, en raison du temps de contact relativement élevé du gâteau avec l'eau de lavage (de l'ordre de plusieurs heures).

Suite à cette étude, le protocole de lavage de la dawsonite a été fixé à  $V_{lav}/V_{susp} = 0,5$  dans le cas d'une synthèse réalisée à  $R_{b/a} = 8$ . Cela correspond à un volume de lavage de 60 mL d'eau par gramme d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



*Figure IV.5 – Evolution des phases présentes dans le gâteau en fonction du volume de lavage. Phases : nitrate d'ammonium (★) et boehmite (■)* 



Figure IV.6 – Evolution de la teneur en ions nitrate dans le filtrat et des phases cristallisées dans le gâteau en fonction du volume total de lavage (B : boehmite ; D : dawsonite ; N : nitrate d'ammonium)

## IV.2.2 Discussion des résultats expérimentaux

### IV.2.2.1 Répétabilité des synthèses

La répétabilité des conditions de synthèse et des propriétés physiques du produit obtenu a été principalement vérifiée sur le protocole de précipitation de la dawsonite par ajout simultané.

Lors de l'étude au ratio molaire  $R_{b/a} = 8$ , nous avons remarqué que le pH au cours de la synthèse pouvait parfois évoluer de façon aléatoire malgré des conditions expérimentales identiques. Si la tendance générale reste l'obtention d'un palier vers pH = 7,9 ±0,1 (comme attendu lorsque l'on travaille à  $R_{b/a} = 8$ ), le pH peut parfois fluctuer ou même se stabiliser dans une gamme de pH entre 8 et 9. Le pH de travail est donc fixé à plus ou moins une unité dans les conditions de synthèse  $R_{b/a} = 8$ .

Dans une moindre mesure, la répétabilité des conditions de synthèse au ratio molaire  $R_{b/a} = 3$  a également été vérifiée. Aucune variation de pH en-dehors de la gamme attendue pour ce ratio  $(pH = 7, 3 \pm 0, 1)$  n'a été observée.

La répétabilité des propriétés des solides obtenus pour un même ratio  $R_{b/a}$  a été évaluée en calculant le coefficient de variation pour chacune de ces propriétés. De façon générale, ces coefficients de variation sont de l'ordre de 3 % pour les dimensions des cristallites, 6 % pour la surface spécifique et 11 % pour le volume poreux.

On constate donc que, pour les conditions de précipitation à ratio  $R_{b/a} = 8$ , les propriétés de la dawsonite sont peu impactées par le pH dans la gamme 7,8 – 9,0. Cela justifie donc de se limiter à l'étude d'un nombre de ratio molaire  $R_{b/a}$  limités et suffisamment éloignés.

### IV.2.2.2 Influence des paramètres de précipitation

### Puretés chimique et cristallographique

L'analyse par DRX des précurseurs D(R3), D(R8) et D(N) obtenus après précipitation et posttraitements a confirmé l'obtention d'une phase cristallisée unique correspondant à la NH<sub>4</sub>-dawsonite (Figure IV.7). Ce résultat est en partie dû à l'optimisation du protocole de lavage décrit précédemment (voir paragraphe *IV.2.1.3*). Cependant, l'absence de phase boehmite sur D(R3) confirme également l'intérêt du carbonate d'ammonium comme agent précipitant par rapport au bicarbonate d'ammonium. En effet, plusieurs travaux montrent que ce dernier est plus susceptible de mener à la formation d'un mélange dawsonite-boehmite <sup>[36],[201]</sup>, notamment lorsqu'il est utilisé à faible ratio molaire (R<sub>b/a</sub> < 4) <sup>[56]</sup>.



Figure IV.7 – Diffractogrammes DRX des précurseurs D(R3), D(R8) et D(N)

La pureté chimique des dawsonites synthétisées a également été vérifiée par analyse élémentaire. Les formules empiriques des trois échantillons D(R3), D(R8) et D(N), obtenues suites à ces analyses, sont présentées dans le Tableau IV.6. On constate que les trois dawsonites présentent des formules empiriques relativement proches entre elles, mais diffèrent quelque peu de la formule théorique ( $C_{1,0}H_{6,0}N_{1,0}O_{5,0}Al_{1,0}$ , soit NH<sub>4</sub>Al(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Plusieurs auteurs <sup>[29],[35]</sup> attribuent cet écart à la théorie à la coexistence de la phase dawsonite avec une phase amorphe aluminique.

Dáf	Formule empirique
KCI.	(théorique : $C_{1,0}H_{6,0}N_{1,0}O_{5,0}Al_{1,0}$ )
D(R3)	$C_{0,61}H_{5,68}N_{0,77}O_{3,39}Al_{1,00}$
D(R8)	$C_{0,60}H_{5,51}N_{0,55}O_{3,16}Al_{1,00}$
D(N)	$C_{0,66}H_{5,52}N_{0,64}O_{3,29}Al_{1,00}$

Tableau IV.6 – Formules empiriques des précurseurs synthétisés D(R3), D(R8) et D(N)

De façon générale, nous n'observons donc aucune influence des modes de synthèses étudiés sur la pureté de la dawsonite.

#### Tailles et morphologies des cristallites

La taille moyenne des cristallites de dawsonite, estimée à partir de la formule de Scherrer, est caractérisée par les dimensions des cristallites dans les directions perpendiculaires aux plans réticulaires (020) et (111) (Tableau IV.7). L'importance du rôle du ratio molaire  $R_{b/a}$  sur le contrôle des propriétés physiques de la dawsonite apparaît clairement : le produit D(R3), précipité à un ratio molaire relativement faible, présente des cristallites de plus grande taille ( $d_{111} = 16,5$  nm) que ceux des produits D(R8) et D(N) ( $d_{111} \le 13$  nm). On retrouve la même tendance que celle observée par Hu *et al.* <sup>[41]</sup> avec du bicarbonate

d'ammonium comme agent précipitant. On note également que D(R8) présente lui aussi des cristallites plus grands que ceux de D(N). Cela pourrait s'expliquer par le mode de synthèse particulier de D(N), au cours duquel le ratio molaire décroît continuellement vers sa valeur finale  $R_{b/a} = 7$ .

Des clichés MET des trois précurseurs dawsonite sont présentés sur la Figure IV.8. Là encore, le ratio molaire  $R_{b/a}$  a une influence, cette fois-ci sur la morphologie des particules : à faible ratio  $R_{b/a}$ , les particules de dawsonite se présentent sous la forme de plaquettes allongées formant des agrégats relativement aérés ; lorsque le ratio  $R_{b/a}$  augmente, on observe la formation de plaquettes arrondies, formant des agrégats plus compacts. En particulier, D(N) se présente sous la forme d'agrégats particulièrement compacts de plaquettes arrondies dont il est difficile de distinguer les contours. On observe également que, pour les trois précurseurs présentés, la taille des particules varie entre 20 et 50 nm. Cette taille est deux à cinq fois supérieure à celle des cristallites de dawsonite, estimée par DRX. Un phénomène d'agrégation des cristallites explique très probablement ces différences de tailles. Cependant, même à plus fort grossissement (Figure IV.8d, e et f), les particules observables de dawsonite s'avère encore plus sensible au faisceau d'électron du MET que les phases hydratées classiques (hydroxydes ou oxyhydroxydes d'aluminium), certainement en raison de sa composition chimique particulière. Cela pourrait expliquer que l'on ne distingue pas de cristallites primaires indépendants au sein des particules.



Figure IV.8 – Clichés MET des précurseurs D(R3) (a et d), D(R8) (b et e) et D(N) (c et f)

#### Propriétés texturales

Les propriétés texturales des précurseurs D(R3), D(R8) et D(N) ont été évaluées par physisorption d'azote. Les isothermes d'adsorption-désorption obtenues sont représentées sur la Figure IV.9a. D'après la classification IUPAC, les trois précurseurs dawsonite présentent des isothermes de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux. Leur allure n'est cependant pas totalement identique, D(N) se démarquant notamment de D(R3) et D(R8) en présentant également des points communs avec les isothermes de type II. Cela peut être interprété comme une différence au niveau de la forme des pores ou de la structuration du réseau poreux, dues à la morphologie et à l'arrangement spécifique des nanoparticules de chaque précurseur. Il est toutefois intéressant de noter que l'allure des isothermes d'adsorption-désorption des précurseurs dawsonite diffère fortement de celle de la boehmite (Figure IV.3), suggérant une structure du réseau poreux différente. Cette observation est notamment confirmée par les distributions de tailles de pores (Figure IV.9b).

Le Tableau IV.7 donne la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre de pore moyen des précurseurs dawsonite. On observe que différentes propriétés texturales sont obtenues en fonction des conditions de précipitation. D(R3) présente une forte porosité, avec un volume poreux de 0,84 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et un diamètre poreux moyen de 34 nm, ce qui va dans le sens des observations faites précédemment sur les clichés MET. L'augmentation du ratio molaire  $R_{b/a}$  de 3 à 8 mène à l'obtention d'un matériau moins poreux, avec un diamètre poreux moyen deux fois plus petit, et une surface spécifique plus élevée. D(N) présente le volume poreux le plus faible, ce qui est cohérent avec la forte compacité de ses agrégats observés sur les clichés MET. Contrairement aux échantillons préparés par la méthode d'ajout simultané, il possède une distribution poreuse multimodale entre 3 et 12 nm. La formation d'une telle distribution poreuse pourrait s'expliquer par l'évolution du ratio molaire  $R_{b/a}$  au cours de la synthèse. Il a en effet été observé avec D(R3) et D(R8) que l'augmentation de  $R_{b/a}$  semblait mener à une réduction du diamètre poreux moyen. On peut donc supposer que les plus petits pores de D(N) ont été formés au cours des premières minutes de la précipitation, lorsque le ratio molaire était encore élevé. La distribution poreuse a ensuite évolué à mesure que  $R_{b/a}$  décroissait.



Figure IV.9 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (a) et distributions de tailles de pores (b) des précurseurs D(R3), D(R8) et D(N)

Comparée à la boehmite, la dawsonite permet donc l'obtention de diamètres poreux moyens trois à huit fois plus grands, même si les distributions de tailles de pores, monomodales ou multimodales, sont plus étalées (distributions sur des intervalles allant de 20 à 40 nm, contre 5 nm pour la boehmite). En revanche, elle présente une surface spécifique de l'ordre de 150 à 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, soit inférieure à celle de la boehmite.

Ces différences s'expliquent en partie par la formation de cristallites plus gros, et dont la distribution de taille est probablement plus dispersée. Ce dernier point ne peut cependant pas être vérifié par DRX, qui ne permet d'accéder qu'à une taille moyenne des cristallites. Une estimation de la taille des cristallites à partir de la surface spécifique des dawsonites a été réalisée avec la relation (II.7), en considérant la masse volumique d'un cristallite équivalente à celle de la dawsonite (2,04 g.ml<sup>-1</sup> d'après la base de données ICDD). On retrouve pour D(R3) et D(R8) des valeurs proches, bien que légèrement supérieures, des dimensions d<sub>111</sub> calculées à partir des diffractogrammes DRX : 19,9 nm et 14,9 nm respectivement. Dans le cas de D(N), on note un écart plus important entre la taille théorique calculée (17,0 nm) et celle obtenue par DRX (11,4 nm) car l'échantillon présente une surface spécifique intermédiaire entre D(R8) et D(R3) malgré la relative petite taille de ses cristallites. Cet écart par rapport aux deux autres échantillons pourrait être dû à un arrangement plus compact de ses cristallites, comme observé par microscopie électronique. Compte tenu du mode de synthèse de D(N) et de sa distribution de tailles particulièrement hétérogène.

On remarque également dans le cas de D(R3) et D(R8) que le diamètre poreux moyen est supérieur à la taille moyenne des cristallites, l'écart observé pouvant aller du simple au double. Il est donc probable que, dans les conditions de synthèse étudiées, la dawsonite présente un mécanisme d'agrégation différent de celui de la boehmite.

Réf.	Tailles de	cristallites	S <sub>BET</sub>	$\mathbf{V}_{\mathrm{p}}$	$D_p$
	d <sub>020</sub> (nm)	d <sub>111</sub> (nm)	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)
D(R3)	$6,8 \pm 0,7$	$16,5 \pm 1,7$	148	0,84	33,7
D(R8)	$5,8 \pm 0,6$	13,0 ± 1,3	198	0,72	16,3
D(N)	$5,7 \pm 0,6$	11,4 ± 1,1	173	0,56	3,8-5,6-11,4

Tableau IV.7 – Propriétés physiques des précurseurs D(R3), D(R8) et D(N)

### IV.2.3 Bilan

Un protocole de préparation permettant l'accès à une dawsonite exempte d'impureté majeure a été développé sur les bases d'un protocole de préparation de boehmite. La comparaison de ces deux voies a permis d'observer les différences suivantes :

• Le pH d'une suspension de dawsonite est beaucoup moins sensible à l'évolution du ratio molaire des réactifs que celui d'une suspension de boehmite, bien que l'on observe parfois des variations

non contrôlées du pH de l'ordre d'une unité. Les propriétés texturales mesurées paraissant peu impactées par ces variations, le pH ne semble pas être un levier de contrôle de la texture efficace dans la gamme étudiée. En contrepartie, cela permet une bonne répétabilité des synthèses dans cette gamme.

 La filtrabilité de la dawsonite précipitée dans les conditions étudiées est moins bonne que celle de la boehmite. Cependant, les contre-ions présents dans la suspension de dawsonite sont facilement dégradés à la calcination. Une optimisation de l'étape de lavage a donc permis de réduire considérablement le volume d'eau de lavage nécessaire à l'obtention d'un produit exempt de phase parasite, relativement à la boehmite.

Précipitée dans des conditions similaires, la dawsonite permet l'obtention de propriétés texturales originales par rapport à celles observées sur la boehmite. Cela se traduit notamment par un diamètre poreux moyen très supérieur, de l'ordre de 10 à 30 nm, et présentant une distribution de taille plus large. L'importance du ratio molaire  $R_{b/a}$  et du mode d'ajout des réactifs sur le contrôle des propriétés de la dawsonite a été mis en évidence.

# **IV.3** Calcination des précurseurs en alumine γ

# IV.3.1 Comportement thermique

Le comportement thermique des précurseurs boehmite et dawsonite a été étudié sur une plage de température de 30 à 1000 °C (Figure IV.10). La transition en alumine de ces précurseurs se fait selon les mécanismes présentés par les équations (II.10) et (IV.6), respectivement.

$$2 \operatorname{AlOOH} \rightarrow \operatorname{Al}_2 \operatorname{O}_3 + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \tag{IV.5}$$

$$2 \operatorname{NH}_{4}\operatorname{Al}(\operatorname{OH})_{2}\operatorname{CO}_{3} \rightarrow \operatorname{Al}_{2}\operatorname{O}_{3} + 2 \operatorname{NH}_{3} + 2 \operatorname{CO}_{2} + 3 \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$
(IV.6)

Comme attendu, le précurseur B présente deux pics de perte de masse, caractéristiques de la boehmite. <sup>[202]</sup> Ces pics sont situés aux alentours de 100 °C et 400 °C et correspondent respectivement à la désorption de l'eau physisorbée et à la déshydroxylation du précurseur (transition en alumine  $\gamma$ ). La perte de masse totale du précurseur B s'élève à 26 %, soit plus que les 15 % attendus théoriquement. Cette différence s'explique par la présence d'eau physisorbée et chimisorbée en plus des groupements hydroxyles de bulk.

Les précurseurs dawsonite présentent un unique pic de perte de masse, particulièrement intense, centré vers 210 °C. Ce pic est caractéristique de la dawsonite et correspond au départ des groupements carbonate, ammonium et hydroxyle, libérés simultanément sous forme de gaz (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O). <sup>[54]</sup> La perte de masse totale mesurée sur les échantillons de D(R3), D(R8) et D(N) est de l'ordre de 56 à 61 %. Une légère différence est donc observée par rapport à la perte de masse théorique, qui est de 63 %.

Il est intéressant de noter qu'une perte de masse de l'ordre de 50 à 60 % est souvent observée dans la littérature dans le cas de dawsonite précipitées à pH 7–9, et est attribuée à la phase amorphe aluminique mise en évidence par l'analyse élémentaire. <sup>[29],[35],[54]</sup>

Du fait de leur composition, les précurseurs boehmite et dawsonite ne présentent pas le même comportement thermique. La perte de masse de la dawsonite n'évolue presque plus au-delà de 300 °C, alors que la déshydroxylation totale de la boehmite, qui correspond à sa transition en alumine, n'a lieu qu'aux alentours de 400 °C. Cela signifie donc qu'au-delà de 300 °C, la dawsonite est probablement remplacée par un produit amorphe, dont la stœchiométrie doit être proche de celle de l'alumine. Une température de transition en alumine inférieure à 300 °C demeure malgré tout très surprenante et n'est pas observée sur des hydroxydes ou oxyhydroxydes d'aluminium classiques. D'après une étude réalisée par Yalfani *et al.* <sup>[54]</sup>, le spectre infrarouge du produit intermédiaire obtenu après la décomposition de la dawsonite mais avant l'obtention d'une alumine cristalline (250 °C < T < 500 °C) présente les bandes d'absorption caractéristiques d'un précurseur amorphe de l'alumine, probablement AlOOH.



Figure IV.10 – Analyses thermogravimétriques des précurseurs boehmite et dawsonite

Pour la boehmite comme pour la dawsonite, la transition en alumine a lieu à des températures inférieures à 500 °C. Les propriétés texturales des alumines ex-boehmite et ex-dawsonite seront donc comparées après calcination des précurseurs à 500 °C pendant 4 h. La stabilité thermique sera également étudiée, en comparant l'évolution des propriétés des alumines calcinées à 500 °C, 700 °C et 1000 °C.

# IV.3.2 Discussion des résultats expérimentaux

Les propriétés texturales des alumines présentées dans cette partie ont été déterminées immédiatement après l'étape de calcination et représentent donc les caractéristiques de chaque matériau induites par le traitement thermique subi. Cette remarque est importante car, dans certaines conditions de stockage, une évolution des propriétés texturales des alumines ex-dawsonite peut être observée dans un laps de temps relativement court après l'étape de calcination (de l'ordre de une à quelques semaines). Ce comportement, particulièrement surprenant, sera présenté et discuté dans le paragraphe *IV.4*.

Nous nous contenterons ici de discuter de la seule influence de la calcination sur les propriétés des alumines issues des précurseurs boehmite et dawsonite. Les alumines obtenues à partir de chacun de ces précurseurs seront notées respectivement B-X, D(R3)-X, D(R8)-X et D(N)-X, avec X la température de calcination.

### IV.3.2.1 Influence de la transition précurseur - alumine

Les précurseurs boehmite et dawsonite ont été calcinés dans un four à moufle à 500 °C pendant 4h, avec une montée en température de 2 °C.min<sup>-1</sup>. L'analyse par DRX des produits obtenus révèle comme attendu l'obtention d'alumine  $\gamma$  (Figure IV.11). On note cependant que les pics caractéristiques sont relativement peu intenses par rapport au fond amorphe, en particulier pour l'échantillon D(N)-500. Cela signifie que ces alumines présentent un faible taux cristallinité ou de petits cristaux. L'alumine exboehmite semble légèrement mieux structurée que les alumines ex-dawsonite car on distingue la réflexion (222) à 2 $\theta$  = 39° sur son diffractogramme.



Figure IV.11 – Diffractogrammes DRX des alumines ex-boehmite et ex-dawsonite calcinées à 500 °C

Les propriétés texturales des alumines ont été caractérisées par physisorption d'azote. On observe que l'évolution des propriétés texturales suite à la calcination semble dépendre fortement du précurseur (Tableau IV.8).

Dans le cas de la boehmite, la transition en alumine mène à un léger élargissement du diamètre poreux moyen (Figure IV.12) et à une augmentation d'environ 20 % du volume poreux, mais ne semble pas affecter la surface spécifique, qui reste de l'ordre de 290-300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La transformation de la boehmite en alumine est topotactique <sup>[14]</sup>, c'est-à-dire que les caractéristiques morphologiques des particules sont globalement conservées lors du changement de phase. Par conséquent, les propriétés texturales de l'alumine sont fortement dépendantes de celles de la boehmite. Le traitement thermique conduit à

l'effondrement de la structure lamellaire de la boehmite et à une contraction volumique des cristaux. Cela explique la légère ouverture du volume poreux et du diamètre poreux, qui passent alors de 0,70 à 0,83 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, et de 3,9 à 5,6 nm, respectivement. La perte de masse due à la calcination entraîne une diminution de la surface, qui est toutefois compensée par la densification du matériau en l'absence de phénomène de frittage trop important. Cela explique que l'on retrouve une surface spécifique du même ordre de grandeur que celle de la boehmite.

Dans le cas de la dawsonite, la transition en alumine mène à une augmentation importante du volume poreux (de l'ordre de 40 % pour D(R3)-500 et D(R8)-500, et jusqu'à 60 % pour D(N)-500, soit une augmentation d'environ 0,3 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> dans chaque cas) ainsi que de la surface spécifique, qui dépasse les 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. De légères variations sont observées sur les diamètres poreux moyens, mais, compte tenu des distributions de tailles particulièrement étalées, aucune ne paraît réellement significative (Figure IV.12). La transition dawsonite-alumine mène donc à une évolution beaucoup plus marquée de certaines propriétés texturales que la transition boehmite-alumine, ce qui permet de supposer l'existence de différences dans le mécanisme de transformation.



Figure IV.12 – Distributions de tailles de pores des alumines ex-boehmite et ex-dawsonite calcinées à 500 °C

Tableau IV.8 – Propriétés texturales des alumines ex-boehmite et ex-dawsonite calcinées à 500 °C

Réf.	$\mathbf{S}_{\text{BET}}$	$\mathbf{S}_{m\acute{e}so}$	Smicro	$V_p$	$V_{\text{micro}}$	$D_p$
	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)
B-500	299	292	7	0,83	0,01	5,6
D(R3)-500	407	188	219	1,17	0,12	2,7-29,3
D(R8)-500	428	230	198	1,01	0,12	2,7-16,4
D(N)-500	456	254	202	0,89	0,12	2,7-7,4-12,6

Les fortes évolutions de texture lors de la transition dawsonite-alumine sont généralement associée dans la littérature au départ simultané des gaz CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O <sup>[42],[201]</sup>, mais peu de mécanismes sont réellement proposés. Hu *et al.* <sup>[41]</sup> suggère que le départ de ces gaz entraîne la formation d'une porosité intracristalline par fissuration des particules initiales de dawsonite, ce qui se traduit par un niveau de désordre supérieur dans la structure cristallographique de l'alumine ex-dawsonite. On constate en effet sur la Figure IV.11 que les pics de diffraction des alumines ex-dawsonite sont moins bien définis que ceux de l'alumine ex-boehmite.

On observe également sur la distribution de tailles de pores des alumines ex-dawsonite (Figure IV.12) une population secondaire de pores de petite taille (< 5 nm), à la limite inférieure du domaine couvert par la méthode BJH. La fiabilité des informations apportées dans cette gamme de diamètres poreux par l'application de la méthode BJH sur la courbe de désorption peut prêter à discussion. Un artefact (pic de désorption catastrophique) peut en effet apparaître vers 4 nm en raison de l'évaporation spontanée d'un certain volume d'azote liquide présent sous forme métastable à l'intérieur des pores <sup>[203]</sup>. Ce pic artificiel ne peut donc pas être attribué à une véritable population poreuse. Cependant, ce phénomène étant dû à un retard à l'évaporation, il n'est observé que lors de la désorption. La distribution de tailles de pores dérivée de la branche d'adsorption est donc exempte de cet artefact (Figure IV.13a). Dans notre cas, les distributions de tailles de pores obtenues par application de la méthode BJH sur les courbes d'adsorption et de désorption présentent toutes les deux une population poreuse secondaire dans le domaine D<sub>p</sub> < 5 nm (Figure IV.13b). Nous pouvons donc considérer qu'il ne s'agit probablement pas d'un artefact, mais d'une vraie population poreuse.



Figure IV.13 – Distributions de tailles de pores obtenues par application de la méthode BJH aux branches d'adsorption et de désorption d'une alumine désordonnée (a) (Lowell et al., 2004) <sup>[203]</sup> et de l'alumine ex-dawsonite D(R8)-500 (b)

Cette population poreuse secondaire n'est pas observée sur les précurseurs D(R3) et D(R8), et apparaît dans une moindre mesure sur D(N). Il est donc probable que sa formation soit liée au processus de décomposition thermique de la dawsonite et à la libération des gaz  $CO_2$ ,  $NH_3$  et  $H_2O$ , comme discuté

précédemment. Cette hypothèse est confortée par l'observation d'une porosité intracristalline de l'ordre de 1 à 5 nm sur des clichés MET d'alumines ex-dawsonite (Figure IV.14).

L'étape de calcination entraîne donc la formation d'une population poreuse intracristalline de faible diamètre, distribuée autour de la frontière entre les domaines microporeux et mésoporeux. Compte tenu du fait que plus le diamètre d'une population poreuse est faible, plus celle-ci contribue à la surface spécifique du matériau, les fortes augmentations de surface spécifiques observées sur les alumines exdawsonite sont cohérentes avec la formation de cette porosité intracristalline. On observe effectivement par application de la méthode t-plot (voir Annexe J pour plus de détails) qu'une part importante de cette surface spécifique (environ 50 %) est due à de la microporosité (Tableau IV.8). En tenant compte du fait qu'une partie de la surface mésoporeuse est également issue de la porosité intracristalline, nous pouvons supposer que la surface engendrée par la population poreuse principale de l'alumine ex-dawsonite ( $D_p > 10$  nm) n'a été que peu impactée par la calcination et reste du même ordre de grandeur que la surface spécifique de la dawsonite.



Figure IV.14 – Clichés MET des alumines ex-dawsonites A-R3/500 (a) et A-N/500 (b)

La formation d'une porosité intracristalline ne peut toutefois pas expliquer à elle seule la forte augmentation du volume poreux. Le départ des gaz et la forte perte de masse qui en résulte (environ 60 %) pourraient également être à l'origine d'une contraction volumique importante des cristaux. Cependant, cette augmentation du volume poreux ne se traduit pas clairement par une augmentation du diamètre moyen des pores, mais par une augmentation de la densité de population des pores déjà existants.

La comparaison des propriétés texturales des trois alumines ex-dawsonite montre que les tendances observées entre les différents précurseurs dawsonite sont relativement bien conservées après la calcination, et ce malgré la déstructuration du réseau cristallin et l'apparition d'une nouvelle porosité. Le précurseur D(R3), qui présentait des cristallites de grande taille et un agencement particulaire relativement aéré, donne une alumine avec une forte porosité mais une surface spécifique plus faible que celle des autres alumines ex-dawsonite. Au contraire, le précurseur D(N), qui présentait une structure plus compacte et hétérogène, donne une alumine avec une surface spécifique plus élevée mais un volume

poreux plus réduit. Cela indique que les cristallites, bien que fissurés par le départ des gaz  $CO_2$ ,  $NH_3$  et  $H_2O$ , gardent tout de même une certaine cohérence entre eux.

On peut noter que l'apparition d'une porosité secondaire lors de la calcination de la dawsonite n'est pas souvent reportée dans la littérature et, lorsqu'elle l'est, n'est pas toujours discutée <sup>[41]</sup>. Zhang *et al.* <sup>[55]</sup> observent une distribution bimodale de tailles de pores (diamètres poreux moyens de 3 et 13 nm) sur une alumine ex-dawsonite calcinée à 500 °C, qu'ils attribuent à la libération de CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> durant la calcination. Aucune précision n'est donnée sur l'influence plus marquée de la calcination sur la formation de l'une ou l'autre population poreuse. Xue *et al.* <sup>[204]</sup> obtiennent également des alumines ex-dawsonite présentant une distribution bimodale de tailles de pores après une calcination à 550 °C. Là encore, on distingue une population principale dont le diamètre poreux est compris entre 10 et 30 nm, et une population secondaire dont le diamètre poreux est compris entre 3 et 5 nm. Cependant, ils attribuent la formation des plus petits pores à l'utilisation de PEG comme agent structurant, et l'obtention des plus gros pores à un élargissement des premiers dû à la libération des gaz. Il est toutefois important de noter que, dans ces deux études, les distributions de tailles de pores des précurseurs ne sont pas présentées ni évoquées. En l'absence de ces informations, il est difficile de conclure quant à l'influence réelle de la calcination sur les distributions de tailles de pores des alumines ex-dawsonite de ces études.

### **IV.3.2.2** Evolution thermique des alumines

Les précurseurs boehmite et dawsonite ont été calcinés dans un four à moufle à 700 °C et à 1000 °C pendant 4h, avec une montée en température de 2 °C.min<sup>-1</sup>. L'analyse par DRX des alumines obtenues à 700 °C (Figure IV.15) confirme l'obtention de la phase  $\gamma$  et montre une évolution de l'intensité des pics par rapport au diffractogramme à 500 °C, bien que les tendances entre les alumines soient conservées. A 1000 °C, la phase  $\gamma$  disparait, remplacée sur les quatre alumines par un mélange de phases  $\theta$  et  $\alpha$ .



Figure IV.15 – Diffractogrammes DRX des alumines ex-boehmite et ex-dawsonite calcinées à 700 °C

Les propriétés texturales des alumines calcinées à 700 °C et 1000 °C ont été caractérisées par physisorption d'azote et sont présentées dans le Tableau IV.9.

A 700 °C, on observe une diminution de la surface spécifique des quatre alumines, qui présentent maintenant des valeurs proches de l'ordre de 240-250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Cette diminution est particulièrement marquée sur les alumines ex-dawsonite et peut s'expliquer par une forte réduction de la microporosité. En ce qui concerne l'évolution de la porosité, deux tendances différentes sont observées. Sur l'alumine exboehmite, la montée en température induit une augmentation du diamètre poreux moyen, mais n'influe quasiment pas sur le volume poreux. Au contraire, sur les alumines ex-dawsonite, la montée en température n'induit pas de variation du diamètre poreux moyen, mais mène à une réduction du volume poreux. On constate également que la population secondaire de pores (D<sub>p</sub> < 5 nm) est beaucoup moins marquée qu'à 500 °C (Figure IV.16a).

A 1000 °C, les surfaces spécifiques sont fortement impactées par ces conditions de calcination : les alumines présentent maintenant des surfaces spécifiques de l'ordre de 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. On note également que les matériaux ne contiennent quasiment plus de microporosité. En ce qui concerne l'évolution de la porosité, on retrouve dans une certaine mesure les tendances observées à 700 °C. Sur l'alumine exboehmite, la montée en température induit une nouvelle augmentation du diamètre poreux moyen, ainsi qu'une légère réduction du volume poreux. Au contraire, sur les alumines ex-dawsonite, la montée en température n'induit toujours pas de variation du diamètre poreux moyen, mais accentue la réduction du volume poreux. On constate également que la population secondaire de pores (D<sub>p</sub> < 5 nm) a totalement disparu (Figure IV.16b).



Figure IV.16 – Distributions de tailles de pores des alumines ex-boehmite et ex-dawsonite calcinées à 700 °C (a) et 1000 °C (b)

Dáf	$S_{\text{BET}}$	$S_{m\acute{e}so}$	Smicro	$\mathbf{V}_{\mathrm{p}}$	V <sub>micro</sub>	$D_p$
Kel.	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g-1)$	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)
B-700	246	223	23	0,82	0,01	7,9
D(R3)-700	241	196	45	0,98	0,02	3,8-28,9
D(R8)-700	253	224	29	0,77	0,02	3,4-14,3
D(N)-700	253	240	13	0,63	0,01	3,4-6,5-12,7
B-1000	118	110	8	0,74	0	14,4
D(R3)-1000	107	98	9	0,80	0	29,0
D(R8)-1000	115	108	7	0,58	0	16,7
D(N)-1000	90	88	2	0,39	0	11,4

Tableau IV.9 – Propriétés texturales des alumines ex-boehmite et ex-dawsonite calcinées à 700 °C et 1000 °C

Compte tenu des observations précédentes, il apparaît que les alumines ex-boehmite et ex-dawsonite ne présentent pas le même comportement face au frittage.

Dans le cas d'une alumine ex-boehmite, l'évolution thermique de ses propriétés texturales est relativement bien documentée dans la littérature <sup>[1]</sup>. L'augmentation de la température de calcination conduit une augmentation de la taille des cristallites par un phénomène frittage. On observe alors un élargissement conséquent du diamètre poreux moyen, qui passe d'environ 6 nm à 500 °C à plus de 14 nm à 1000 °C, ainsi que de sa distribution de taille (Figure IV.17). Cela entraîne une diminution progressive de la surface spécifique de l'alumine (Figure IV.18a). Cette chute de surface spécifique est plus marquée entre 700 et 1000°C qu'entre 500 et 700°C, en raison du changement de structure cristallographique. En contrepartie, l'élargissement du diamètre poreux permet de conserver un volume poreux constant entre 500 et 700 °C (V<sub>p</sub> = 0,83 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) et de limiter sa contraction même à 1000 °C (Figure IV.18c), malgré la densification progressive du matériau.

Le frittage d'une alumine ex-boehmite est donc un phénomène se déroulant à volume poreux globalement constant sur la plage de température 500 – 1000 °C, au cours duquel seul le couple de paramètres diamètre poreux / surface spécifique évolue.



Figure IV.17 – (a) Evolution de la distribution de tailles de pores des alumines issues de B et de D(R3) en fonction de la température de calcination ; (b) Evolution du diamètre poreux moyen des alumines exboehmite et ex-dawsonite en fonction de la température de calcination



Figure IV.18 – Evolution de la surface spécifique (a), de la surface mésoporeuse (b) et du volume poreux (c) des alumines ex-boehmite et ex-dawsonite en fonction de la température de calcination

Dans le cas d'une alumine ex-dawsonite, il semble au contraire que le phénomène de frittage se déroule à diamètre poreux constant sur la plage de température 500 - 1000 °C, en induisant une évolution du couple de paramètres volume poreux / surface spécifique. En effet, le diamètre moyen de la population principale de mésopores des trois alumines ex-dawsonite n'évolue pas sur la plage de températures étudiée, bien que la distribution de tailles de pores diminue légèrement (Figure IV.17). On observe pourtant une diminution de la surface spécifique et du volume poreux. A la différence de l'alumine ex-boehmite, l'évolution des propriétés texturales semble se faire en deux temps.

Dans un premier temps, entre 500 et 700 °C, on note une forte réduction de la microporosité et de la population poreuse secondaire ( $D_p < 5$  nm) (Figure IV.17). Il semble que les cristallites fissurés ou brisés lors de la transition dawsonite-alumine soient sujets à un phénomène de frittage entraînant l'élimination de la porosité intracristalline. Ce phénomène de frittage, favorisé sur les particules de petite taille, permet donc la « réparation » des cristallites brisés mais pas leur croissance, ce qui aurait alors mené à une augmentation du diamètre poreux moyen. La Figure IV.19 donne une représentation schématique de ce mécanisme supposé. La disparition de la porosité intracristalline est cohérente avec la chute de surface spécifique observée : celle-ci s'explique par la forte réduction de la microporosité, tandis que la surface mésoporeuse reste globalement stable (Figure IV.18b). De la même façon, la chute de volume poreux entre 500 et 700 °C (Figure IV.18c) peut être attribuée en grande partie à la disparition de la porosité intracristalline.



Figure IV.19 – Représentation schématique du phénomène de frittage de la porosité intracristalline de l'alumine ex-dawsonite entre 500 et 700 °C

Dans un second temps, entre 700 et 1000 °C, le diamètre moyen de la population mésoporeuse principale demeure stable, mais sa distribution de taille se resserre, notamment du côté des faibles diamètres poreux (Figure IV.17a). Comme envisagé dans le paragraphe *IV.2*, la large distribution de tailles de pores des précurseurs dawsonite peut s'expliquer par une distribution de tailles de cristallites

particulièrement hétérogène. Nous pouvons donc supposer que les plus petits cristallites ou agrégats font à leur tour l'objet d'un phénomène de frittage, conduisant à une diminution de la mésoporosité dans un domaine de tailles de pores allant de 2 à 15 nm. Cela se traduit alors par une chute importante de la surface mésoporeuse et par conséquent de la surface spécifique (Figure IV.18a et b). Ce phénomène est particulièrement marqué sur l'alumine D(N)-1000 (Figure IV.16b), dont la distribution de tailles de pores évolue d'autant plus qu'elle se situe presque intégralement dans la gamme de tailles sensible au frittage. De la même façon, la perte continue de volume poreux peut s'expliquer dans cette gamme de température par la réduction de la distribution de tailles de pores (Figure IV.18c).

On peut toutefois se demander si l'évolution thermique atypique des propriétés texturales des alumines ex-dawsonite est propre à la nature du précurseur, ou bien si elle est due aux diamètres poreux élevés de ces matériaux. En effet, bien que l'on observe une même tendance pour les trois alumines ex-dawsonite, donc pour une plage de diamètre poreux relativement large (de 12 à 30 nm), le diamètre poreux de l'alumine ex-boehmite évolue globalement en dehors de cette plage et présente une distribution de tailles beaucoup plus resserrée, ce qui rend difficile la comparaison directe de ces deux matériaux. Le Tableau IV.10 présente l'évolution thermique des propriétés texturales d'une alumine commerciale, dont le diamètre poreux est plus élevé (à température de calcination équivalente) que l'alumine ex-boehmite synthétisée dans le cadre de ce travail. On observe que l'augmentation du diamètre poreux avec la température de calcination se poursuit clairement dans la gamme de diamètres poreux couverte par les alumines ex-dawsonite. Nous pouvons donc en déduire que l'évolution thermique atypique des alumines ex-dawsonite n'est pas directement liée à leur diamètre poreux moyen particulièrement large. En revanche, en l'état actuel de nos connaissances, nous ne pouvons conclure quant à une éventuelle influence sur ce phénomène d'une distribution de tailles de pores étalées.

T (°C)	$S_{BET}$ (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)
540	262	0,73	9,7
800	197	0,70	12,4
1000	116	0,6	17,3
1100	56	0,45	20,6

Tableau IV.10 – Evolution thermique des propriétés texturales d'une alumine commerciale (données internes IFPEN)

### IV.3.3 Bilan

Cette étude a permis de comparer l'évolution des propriétés texturales des précurseurs boehmite et dawsonite sous forme de poudre lors de leur transition en alumine, pour différentes températures de calcination.

A 500 °C, la transformation topotactique de la boehmite se traduit par la conservation de la surface spécifique, de l'ordre de 290-300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, ainsi qu'une augmentation modérée de la porosité. Dans le cas de la dawsonite, la libération d'une quantité importante de gaz (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O) entraîne une forte évolution des propriétés texturales du matériau, en particulier de sa surface spécifique. On obtient alors une alumine beaucoup plus poreuse qu'avec la boehmite, et présentant une surface spécifique supérieure à 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Il s'avère cependant que ce gain de surface spécifique est dû à l'apparition d'une porosité intracristalline dans le domaine microporeux en raison de la fissuration des cristallites lors de la calcination. Cette porosité intracristalline disparaît d'ailleurs rapidement avec l'augmentation de la température de calcination. Le gain de surface mésoporeuse correspondant à la population de pores principale des alumines ex-dawsonite est donc en réalité très limité. Compte tenu de ces observations, un doute peut être émis quant aux hautes surfaces spécifiques observées dans la littérature sur des alumines ex-dawsonite calcinées à des températures inférieures ou égales à 500 °C.

L'alumine ex-dawsonite présente cependant un comportement atypique aux fortes températures de calcination. Contrairement à l'alumine ex-boehmite, son diamètre poreux moyen est fixé lors de la synthèse du précurseur et n'évolue quasiment pas sur une plage de température allant de 25 à 1000 °C.

L'alumine ex-dawsonite permet donc une utilisation entre 500 et 700 °C à surface mésoporeuse et diamètre poreux constants, tout en présentant un volume poreux comparable à celui d'une alumine exboehmite.

# IV.4 Evolution temporelle des propriétés texturales des alumines

### IV.4.1 Influence de la température de calcination

Comme spécifié dans le paragraphe *IV.3.2*, les propriétés texturales des alumines présentées jusqu'à présent ont été déterminées immédiatement après l'étape de calcination. De façon inattendue, nous avons observé que les surfaces spécifiques des trois alumines ex-dawsonite calcinée à 500 °C n'étaient pas stables, et décroissaient de façon significative au cours des deux semaines suivant l'étape de calcination, avant de se stabiliser autour de 270–300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (Figure IV.20a). Ce phénomène n'a cependant pas été observé sur les alumines ex-dawsonite calcinées à 700 °C, ni sur l'alumine ex-boehmite, quelle que soit la température.



Figure IV.20 – (a) Evolution temporelle de la surface spécifique des alumines B et D(R3) après calcination à 500 °C et 700 °C. (b) Evolution temporelle de la distribution de tailles de pores de D(R3)-500 après l'étape de calcination

La Figure IV.20b présente l'évolution de la distribution de tailles de pores de l'alumine D(R3)-500 suite à l'étape de calcination. On remarque que la perte de surface spécifique au cours du temps peut être corrélée avec la disparition progressive de la population poreuse secondaire. L'application de la méthode t-plot montre également une diminution progressive de la surface microporeuse, ce qui nous permet de supposer que la perte de surface spécifique est principalement due à la disparition de la microporosité. Un phénomène similaire est observé sur les alumines D(R8)-500 et D(N)-500. Il semble donc que l'évolution des propriétés texturales des alumines ex-dawsonite calcinées à 500 °C soit due à l'instabilité de la porosité intracristalline formée lors de la transition en alumine. Cela explique l'absence d'évolution des propriétés texturales des alumines ex-dawsonite calcinées à 700 °C, pour lesquelles la porosité intracristalline a quasiment disparu en raison d'un phénomène de frittage dû à la température de calcination plus élevée.

# IV.4.2 Influence des conditions de stockage

Il a été observé que, dans le cas des alumines ex-dawsonite calcinées à 500 °C, la diminution de la surface spécifique au cours du temps s'accompagne d'une augmentation de la perte de masse relevée lors du prétraitement avant l'analyse par physisorption d'azote. Ce prétraitement, réalisé à 150 °C sous vide pendant 6 h dans le cas d'une alumine, a pour but de retirer les gaz physisorbés à la surface du matériau (principalement l'eau) afin de ne pas fausser l'analyse. Il est donc probable que l'augmentation progressive de la perte de masse mesurée lors du prétraitement corresponde à une augmentation de la quantité d'eau physisorbée à la surface de l'alumine ex-dawsonite.

Jusqu'à présent, les études ont été réalisées sur des échantillons d'alumines stockés dans des flacons fermés, dans un laboratoire sans contrôle de l'humidité ambiante. Afin de quantifier l'influence de ce paramètre sur l'évolution de la texture des alumines ex-dawsonites, plusieurs échantillons de D(R3)-500 ont été stockés dans des cellules présentant différents taux d'humidité relative (HR). Seuls les résultats obtenus pour HR = 0 %, 43 % et 100 % seront présentés par la suite, afin d'illustrer les grandes tendances observées sans pour autant alourdir ce chapitre. L'étude complète est présentée dans l'Annexe K, avec une analyse plus détaillée des résultats obtenus. Le protocole opératoire de cette étude y est également présenté.

La Figure IV.21 présente l'évolution au cours du temps de la surface spécifique et de la perte de masse au prétraitement de plusieurs échantillons d'alumine ex-dawsonite D(R3)-500 stockés sous différentes conditions d'humidité relative. L'évolution de ces deux paramètres semble clairement dépendante des conditions de stockage.

En atmosphère sèche (HR = 0 %), aucune évolution des propriétés texturales de l'alumine exdawsonite n'est observée, tandis que la perte de masse au prétraitement reste stable tout au long de l'étude (autour de 6 %). La surface spécifique ainsi que la surface microporeuse restent constantes tout au long de l'étude et on ne note aucun effondrement de la population poreuse secondaire (Figure IV.22a). La porosité intracristalline formée durant la calcination est donc stable dans ces conditions de stockage.

Pour un taux d'humidité relative HR = 43 %, on observe une augmentation rapide de la perte de masse au prétraitement, corrélée avec une forte perte de surface spécifique, au cours des premiers jours de stockage. Un palier est rapidement atteint et ces deux paramètres demeurent ensuite constants pendant le reste de l'étude. Cette évolution se traduit par une forte réduction de la microporosité, ainsi que par la disparition progressive de la population poreuse secondaire (Figure IV.22b), comme observé précédemment sur l'échantillon en atmosphère non contrôlée. L'adsorption d'eau à la surface de l'alumine semble donc être la cause de la dégradation de la porosité intracristalline.



Figure IV.21 – Evolution temporelle de la surface spécifique (a) et de la perte de masse au prétraitement (b) de D(R3)-500 pour différentes conditions de stockage

Il est intéressant de noter que la surface mésoporeuse de ces deux échantillons reste stable tout au long de l'étude, entre 225 et 235 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (Figure IV.23a). Cette observation confirme que seule la porosité intracristalline est dégradée par la présence d'eau adsorbée sur l'alumine. Toutefois, on pourrait s'attendre à ce que l'évolution de la population poreuse secondaire (observée sur la distribution de tailles de pores obtenue par la méthode BJH, donc appartenant bien au domaine mésoporeux) entraîne une diminution de la surface mésoporeuse. Cela n'est pas observé, probablement en raison de l'élargissement de la distribution de tailles de pores de cette population dans le domaine mésoporeux à mesure que son intensité diminue.

Le volume poreux est également peu impacté par l'adsorption d'eau à la surface de l'alumine (Figure IV.23b). Une légère diminution de ce paramètre est observée pour l'échantillon stocké à HR = 43 %, à peine supérieure au volume microporeux mesuré juste après la calcination ( $V_{micro} \approx 0,13 \text{ cm}^3.g^{-1}$ ). Cette évolution du volume poreux correspond donc pratiquement à la perte du volume intracristallin.

Le stockage d'une alumine ex-dawsonite à un taux d'humidité relative moyen (HR = 43 %) entraîne donc la dégradation de la porosité intracristalline sans entraîner de modification de la mésoporosité, comme cela avait été observé initialement sur l'échantillon stocké sous atmosphère non contrôlée. Ce phénomène étant lié à la présence d'eau physisorbée au sein du matériau, nous pouvons supposer qu'il est probablement d'origine physico-chimique. Néanmoins, le mécanisme exact n'a pas pu être déterminé avec certitude.



Figure IV.22 – Evolution temporelle de la distribution de tailles de pores de D(R3)-500 stocké après l'étape de calcination à différents taux d'humidité relative : 0 % (a), 43 % (b) et 100 % (c)



Figure IV.23 – Evolution temporelle de la surface mésoporeuse (a) et du volume poreux (b) de D(R3)-500 stocké après l'étape de calcination à différents taux d'humidité relative

En atmosphère humide saturée (HR = 100 %), la perte de masse au prétraitement augmente rapidement, à des valeurs bien supérieures à celles observées sur les précédents échantillons (jusqu'à 45 %), et ne se stabilise pas au cours de l'étude (Figure IV.21b). Cela confirme l'influence du taux d'humidité relative sur la quantité d'eau adsorbée par l'alumine ex-dawsonite. On remarque cependant que l'évolution des propriétés texturales diffère fortement de la tendance observée sur l'échantillon en atmosphère humide non saturée (HR = 43 %). En effet, dans ces conditions de stockage, l'adsorption d'une grande quantité d'eau semble avoir un impact sur l'ensemble de la porosité du matériau. La population poreuse principale est complètement dégradée en une quarantaine de jour, au profit d'une nouvelle population de pores présentant une distribution de tailles très resserrée autour de 4 nm (Figure IV.22c). Cela se traduit alors par une chute importante du volume poreux et de la surface mésoporeuse (Figure IV.23). L'influence de l'eau sur la porosité intracristalline de l'alumine est plus complexe : contrairement à ce que l'on aurait pu prévoir, on observe une forte augmentation de la microporosité lors des premiers jours de l'étude, ce qui explique l'évolution quelque peu aléatoire de la surface spécifique au cours du temps (Figure IV.21a). Dans ces conditions, il est difficile de déterminer si la porosité intracristalline a été réellement dégradée lors des premiers jours de l'étude.

Ces fortes modifications des propriétés texturales peuvent s'expliquer par un changement de structure du matériau. Une analyse DRX d'un échantillon de D(R3)-500 stocké sous atmosphère humide saturée pendant 40 jours met en évidence la disparition quasi-totale de la phase alumine, remplacée par un mélange de phases de type hydroxydes d'aluminium (gibbsite et bayerite) (Figure IV.24). Une telle transformation n'est pas observée sur l'échantillon stocké à un taux d'humidité relative de 43 %, ce qui est cohérent avec l'absence d'évolution de sa mésoporosité. Il est donc probable que ce changement de phase nécessite une quantité d'eau physisorbée à la surface de l'alumine supérieure à un certain niveau critique.



Figure IV.24 – Diffractogrammes DRX de l'alumine D(R3)-500 juste après calcination, après 20 jours de stockage à HR = 43 % et après 42 jours de stockage à HR = 100 %

Cette observation concorde dans une certaine mesure avec les travaux de Stoica *et al.* <sup>[35]</sup>, qui mettent en évidence la forte réactivité des alumines ex-dawsonite dans différentes solutions aqueuses. La transformation de ces alumines est expliquée par un mécanisme de dissolution-précipitation. Il est intéressant de noter que, d'après cette étude, la température de calcination a une certaine influence sur ce phénomène. La transformation semble en effet particulièrement favorisée sur les alumines ex-dawsonite amorphes, présentant une faible densité structurale et une surface spécifique élevée. Cela pourrait expliquer pourquoi nous observons une plus forte influence de l'humidité sur les alumines ex-dawsonite calcinées à 500 °C, en raison de leur structure désorganisée et particulièrement poreuse, plutôt qu'à 700 °C.

### IV.4.3 Bilan

Nous avons mis en évidence dans cette étude l'influence de l'humidité sur les propriétés texturales d'alumines ex-dawsonite calcinées à des températures de 500 °C. Cette influence se traduit par une corrélation entre la quantité d'eau adsorbée par l'alumine (que l'on peut estimer grâce à la perte de masse mesurée lors d'un prétraitement avant analyse par physisorption d'azote) et l'évolution de ses propriétés texturales, voire structurales. Les résultats présentés concernent l'échantillon D(R3)-500, mais des résultats comparables ont été obtenus sur les autres alumines ex-dawsonite. Il n'y a donc pas d'influence des modes de synthèse étudiés sur ce phénomène.

Pour des taux d'humidité relative limités, l'adsorption d'eau à la surface de l'alumine ex-dawsonite entraîne l'effondrement de la porosité intracristalline créée lors de la calcination. La microporosité disparaît alors, mais la mésoporosité n'est quasiment pas impactée. Ce phénomène ne semble pas mener à une modification de la phase cristalline. En revanche, au-delà d'un certain taux d'humidité relative, la quantité d'eau adsorbée à la surface de l'alumine ex-dawsonite dépasse un seuil critique et entraîne la transformation de la phase alumine en hydroxyde d'aluminium, ce qui conduit à une réorganisation importante de la porosité du matériau.

Dans ce dernier cas, la transformation de la phase cristalline est associée à un mécanisme de dissolution-précipitation. Nous pouvons supposer qu'un mécanisme similaire, quoique moins intense en raison de la plus faible quantité d'eau adsorbée, puisse être à l'origine de la disparition de la porosité intracristalline observée dans les conditions HR = 43 %. Cependant, les éléments à notre disposition ne sont pas suffisants pour confirmer ou invalider cette hypothèse.

Cette étude a toutefois permis de mettre en évidence l'importance des conditions de stockage de l'alumine ex-dawsonite. La disparition de la porosité intracristalline n'est pas problématique car l'un des principaux intérêts de cette alumine réside dans sa population mésoporeuse de diamètre moyen supérieur à 10 nm. Nous avons montré que cette population n'est pas impactée par l'adsorption d'eau à la surface de l'alumine tant que cela n'entraîne pas un changement de phase.

# IV.5 Préparation de supports catalytiques : mise en forme de la dawsonite

## IV.5.1 Choix des précurseurs

L'étude sur la mise en forme a été réalisée sur deux précurseurs différents :

- Un précurseur dawsonite D(R8) préparé dans les conditions décrites dans le paragraphe IV.2.1.
- Un précurseur mixte dawsonite / boehmite D/B(R8), précipité dans des conditions identiques à D(R8) puis soumis à une étape de filtration / lavage suffisamment longue pour permettre la transformation d'une partie de la phase dawsonite en boehmite. L'étude de ce précurseur mixte permettra de déterminer si la présence d'une phase boehmite dans la dawsonite induit un comportement différent lors de la mise en forme et permet l'obtention de propriétés texturales différentes.

Une analyse DRX confirme l'obtention d'une unique phase dawsonite pour D(R8), et d'une phase boehmite dans une matrice dawsonite pour D/B(R8) (Figure IV.25).



Figure IV.25 - Diffractogramme DRX des précurseurs D(R8) et D/B(R8) avant mise en forme (phase boehmite :  $\blacksquare$ )

L'analyse DRX ne permettant pas de quantifier la quantité de boehmite formée lors de l'étape de filtration / lavage, nous avons comparé les valeurs de perte au feu (PAF) des deux précurseurs, qui représentent le pourcentage de perte de masse mesuré après une calcination à 1000 °C. La PAF de D(R8) est de 61,1 %, proche de la valeur théorique attendue pour une dawsonite (63 %). La PAF de D/B(R8) n'est que de 51,2 %, ce qui confirme la formation d'une phase secondaire en plus de la dawsonite. Le ratio molaire  $R_{D/B}$  correspondant au rapport des quantités de matière de dawsonite et de boehmite a été estimé à partir de la PAF<sub>D/B</sub> mesurée (pour le détail des calculs, voir Annexe L) :

$$R_{D/B} = \frac{m_D}{m_B} \cdot \frac{M_B}{M_D} = \frac{PAF_{D/B} - PAF_B}{PAF_D - PAF_{D/B}} \cdot \frac{M_B}{M_D}$$
(IV.7)

En considérant que les PAF des phases dawsonite et boehmite pures sont respectivement de 63 % et 15 %, et avec  $M_D = 139$  g.mol<sup>-1</sup> et  $M_B = 60$  g.mol<sup>-1</sup>, on trouve  $R_{D/B} = 1,3$ . Cela signifie qu'un peu plus de 40 % de la dawsonite a été transformée en boehmite.

Les deux précurseurs D(R8) et D/B(R8) présentent des propriétés texturales relativement proches. La présence d'une phase boehmite semble toutefois induire une diminution du diamètre poreux, ce qui se traduit par un décalage et un élargissement de la distribution de tailles de pores vers les petits diamètres. On note également l'apparition plus prononcée d'une population poreuse particulièrement resserrée vers 4 nm (Figure IV.26). En conséquence, la surface spécifique augmente légèrement (Tableau IV.11).



Figure IV.26 – Distribution de tailles de pores des précurseurs D(R8) et D/B(R8)

# IV.5.2 Influence de la mise en forme sur les propriétés texturales

La mise en forme des précurseurs D(R8) et D/B(R8) a été réalisée par malaxage-extrusion, comme décrit dans le Chapitre II. Les extrudés séchés sont notés D(R8)-S et D/B(R8)-S, respectivement. Ils sont ensuite calcinés à 500 °C pendant 4 h, avec une montée en température de 2 °C.min<sup>-1</sup>. Les extrudés calcinés obtenus sont notés D(R8)-S-500 et D/B(R8)-S-500, respectivement.

Des analyses de physisorption d'azote et de porosimétrie au mercure ont été réalisées sur les extrudés avant et après calcination. Un test d'écrasement grain à grain (EGG) a également été réalisé sur les extrudés calcinés. Ces résultats sont présentés dans le Tableau IV.11. Les propriétés d'une boehmite commerciale (Pural SB3) mise en forme et calcinée selon un protocole identique sont également présentées, afin de servir de référence.

La mise en forme par malaxage-extrusion conduit sur le précurseur D/B(R8)-S à un écrasement de la mésoporosité, ce qui se traduit par une réduction du diamètre poreux principal de 13 nm à 7 nm, bien que la distribution de tailles de pores reste relativement étalée (Figure IV.27b). Une tendance similaire mais beaucoup moins marquée est observée sur D(R8)-S, qui conserve un diamètre poreux moyen de l'ordre de 16 nm. La présence d'une phase boehmite dans la dawsonite semble donc augmenter la sensibilité du matériau au malaxage, ou à la peptisation. On note toutefois dans les deux cas une perte de surface spécifique et de volume poreux, de l'ordre de 30-40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 0,14 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivement.

Dáf	$S_{\rm BET}\ ^a$	$S_{Hg} \ ^{b}$	$\mathrm{V}_{\mathrm{p}}$ a	$V_{Hg} {}^b$	V <sub>méso</sub> <sup>b</sup>	V <sub>macro</sub> <sup>b</sup>	D <sub>p</sub> <sup>a</sup>	EGG
KCI.	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$(cm^3.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)	(daN.mm <sup>-1</sup> )
D(R8)	213	n.d. <sup>c</sup>	0,75	n.d.	n.d.	n.d.	16,1	n.d.
D(R8)-S	168	160	0,61	0,60	0,53	0,07	16,6	n.d.
D(R8)-S-500	411	334	1,08	1,02	0,91	0,11	3,4-16,5	0,40
D/B(R8)	252	n.d.	0,78	n.d.	n.d.	n.d.	12,8	n.d.
D/B(R8)-S	222	198	0,63	0,58	0,53	0,05	7,1	n.d.
D/B(R8)-S-500	352	347	1,04	0,97	0,89	0,08	8,5	0,35
Pural SB3-S-500	230	228	0,69	0,69	0,67	0,02	7,1	0,99

Tableau IV.11 – Propriétés texturales et mécaniques de supports avant et après mis en forme

<sup>a</sup> Déterminé par physisorption d'azote. <sup>b</sup> Déterminé par porosimétrie au mercure. <sup>c</sup> n.d. = non déterminé



Figure IV.27 – Evolution de la distribution de tailles de pores des précurseurs D(R8) et D/B(R8) après mise en forme puis calcination

Après un traitement thermique à 500 °C, on observe une forte augmentation de la surface spécifique des extrudés d'alumine, ce qui est cohérent avec l'utilisation de supports à base de dawsonite. Comme décrit dans le paragraphe *IV.3.2.1*, ce gain de surface est principalement dû à la formation d'une porosité intracristalline ( $D_p < 5$  nm) en raison du départ simultané des gaz CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O pendant la calcination. La présence de cette porosité intracristalline est toutefois beaucoup moins marquée sur D/B(R8)-S-500, très probablement en raison de la constitution de son précurseur (mélange dawsonite/boehmite). Par conséquent, l'augmentation de surface spécifique est moins importante que sur D(R8)-S-500. La porosimétrie au mercure montre cependant que ces deux supports présentent une surface équivalente, de l'ordre de 340 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, dans le domaine des pores de diamètre supérieur à 3,6 nm. Dans le cas de D/B(R8)-S-500, on note que les surfaces mesurées par physisorption d'azote et porosimétrie mercure sont identiques, ce qui implique l'absence d'une éventuelle porosité intracristalline de diamètre inférieur à 3,6 nm.

Le traitement thermique entraîne également une augmentation de la porosité : les deux alumines extrudées présentent un volume poreux comparable de l'ordre de 1 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, bien que leurs distributions de tailles de pores soient différentes. Comme observé initialement sur la poudre dans le cas de la dawsonite, cette augmentation du volume poreux se fait à diamètre poreux constant, par augmentation de la densité de population des pores déjà existant (Figure IV.27). Bien que le domaine de distribution de tailles de pores de D/B(R8)-S-500 n'évolue pas, une légère augmentation du diamètre poreux moyen est toutefois observée, de 7 à 8,5 nm, et pourrait être attribué à la présence d'une phase boehmite avant la calcination (Figure IV.27b).

En comparaison, une alumine extrudée préparée à partir d'une boehmite commerciale Pural SB3 présente après calcination à 500 °C un volume poreux, un diamètre poreux moyen et une surface spécifique bien inférieurs aux alumines préparées à partir de dawsonite ou d'une phase mixte dawsonite/boehmite. La porosimétrie au mercure montre toutefois un taux plus élevé de macroporosité dans les alumines D(R8)-S-500 et D/B(R8)-S-500 (10 % du volume poreux total) que dans l'alumine commerciale (3 % du volume poreux total) (Figure IV.28). Cela peut expliquer la moins bonne tenue mécanique des extrudés d'alumine préparés à partir de dawsonite par rapport à l'alumine commerciale.



Figure IV.28 – Volumes poreux cumulés de différentes alumines extrudées en fonction du diamètre poreux

### IV.5.3 Bilan

L'influence de la mise en forme par malaxage-extrusion a été évaluée sur un précurseur de type dawsonite et un précurseur mixte dawsonite / boehmite. Dans les conditions étudiées, il apparaît que la distribution de tailles de pores du précurseur dawsonite / boehmite est plus sensible au malaxage que celle de la dawsonite, ce qui entraîne une réduction du diamètre poreux moyen. Ainsi, si la porosité de la dawsonite s'avère peu modulable lors du malaxage, une transformation plus ou moins poussée de la phase

dawsonite en boehmite pourrait permettre d'ajuster le diamètre poreux moyen sur une plage relativement large (5-20 nm) en fonction de l'application souhaitée.

Les alumines extrudées obtenues après calcination à 500 °C présentent donc un diamètre poreux différent, mais une surface spécifique et un volume poreux comparable. De façon générale, les propriétés texturales obtenues sont supérieures à celle d'une alumine commerciale préparée à partir de boehmite. Le volume poreux supérieur pourrait notamment permettre d'augmenter la teneur en phase active du support.

Une optimisation du protocole de mise en forme reste toutefois nécessaire afin de réduire le taux de macroporosité et augmenter ainsi la résistance mécanique des supports.

# **IV.6 Conclusions**

La précipitation de boehmite et de dawsonite a été réalisée dans un réacteur agité (RA) conventionnel, mis en œuvre en semi-continu. Dans ces conditions, la boehmite obtenue sert de matériau de référence pour juger de l'intérêt de la dawsonite. Le protocole de préparation globale de cette dernière est basé sur celui de la boehmite, mais a fait l'objet d'une optimisation. Cela se traduit notamment par une réduction importante de la quantité d'eau nécessaire pour l'étape de lavage.

A travers l'optimisation d'une voie de synthèse de la dawsonite, l'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'intérêt que pourrait présenter ce précurseur pour obtenir une alumine présentant des propriétés texturales en rupture vis-à-vis de l'alumine ex-boehmite. Dans les conditions de synthèse étudiées, la dawsonite se démarque tout d'abord en permettant l'obtention de diamètres poreux moyens de l'ordre de 10 à 30 nm, soit trois à huit fois supérieurs à celui de la boehmite. L'importance du ratio molaire  $R_{b/a}$  et du mode d'ajout des réactifs sur le contrôle de la porosité a été mis en évidence.

Un autre intérêt de la dawsonite est son comportement thermique lors de l'étape de calcination, qui semble être relativement différent de celui de la boehmite. En effet, dans le cas de cette dernière, la nature topotactique de sa transformation en alumine se traduit par une faible variation des propriétés texturales, bien qu'une légère augmentation de la porosité puisse être observée. Au contraire, la calcination de la dawsonite se traduit par une augmentation importante de sa surface spécifique et de son volume poreux, comme cela est souvent décrit dans la littérature. Nous observons toutefois qu'une part importante de la surface spécifique créée est due à l'apparition d'une fraction microporeuse. Les alumines ex-dawsonite obtenues se démarquent donc de l'alumine ex-boehmite par leur porosité particulièrement élevée, mais présentent des surfaces mésoporeuses relativement classiques. La fraction microporeuse formée lors de la calcination s'est révélée être relativement instable lorsque le matériau est stocké en présence d'humidité. Les taux d'humidité relative inférieurs à 50 % n'ont toutefois aucun impact sur la mésoporosité du matériau.

Nous observons également un comportement différent face au frittage entre les deux précurseurs. Aux fortes de températures de calcination, le phénomène de frittage d'une alumine ex-boehmite se traduit par une augmentation marquée de son diamètre poreux moyen, ce qui permet une certaine conservation du volume poreux tandis que la surface spécifique chute. Au contraire, le frittage n'impacte pas le diamètre poreux moyen de l'alumine ex-dawsonite, mais entraîne une diminution progressive de son volume poreux et de sa surface spécifique. Cependant, cette chute de surface spécifique reste dans un premier temps liée à la disparition de la microporosité formée lors de la calcination : il y a donc conservation de la surface mésoporeuse.

L'alumine ex-dawsonite se démarque donc de l'alumine ex-boehmite en permettant l'accès à un support de catalyseur plus poreux, et dont le diamètre poreux moyen est définitivement fixé à la synthèse. De façon générale, ses propriétés texturales sont relativement stables entre 500 et 700 °C

La mise en forme de certaines dawsonites a également permis de constater que les propriétés texturales originales des alumines ex-dawsonite observées sur poudre étaient relativement bien conservées sous forme d'extrudés. La dawsonite s'avère donc être un précurseur prometteur pour la préparation de supports de catalyseurs originaux, bien que des efforts soient encore nécessaires pour optimiser l'étape de mise en forme.

# **Chapitre V : Etude de la précipitation en mélangeur rapide continu**

Ce chapitre a pour but d'étudier l'influence du mélange sur les propriétés des précurseurs boehmite et dawsonite, ainsi que leurs alumines respectives. A cette fin, les précipitations seront réalisées à l'aide de deux technologies de mélangeurs rapides : le réacteur à disque tournant (RDT) et le disperseur rotorstator (RS). Ces deux technologies permettent de balayer une gamme de temps de micromélange allant de 1 à 200 ms environ. Leur fonctionnement en continu devrait également permettre un meilleur contrôle des conditions de précipitation. On peut en effet considérer, pour un temps de micromélange donné, que les réactifs précipitent à chaque instant dans des conditions identiques, ce qui n'est pas le cas en réacteur agité semi-continu.

La précipitation en mélangeur rapide sera donc étudiée dans un premier temps avec la boehmite, puis avec la dawsonite. L'influence sur les propriétés de ces précurseurs du temps de micromélange ainsi que de la concentration sera discutée. Dans une dernière partie, nous nous intéresserons aux propriétés des alumines issues de ces précurseurs, afin de vérifier dans quelle mesure l'influence des divers paramètres de précipitation est conservée après l'étape de calcination. Les supports obtenus par précipitation en mélangeur rapide continu seront également comparés à ceux obtenus en réacteur agité semi-continu.

# V.1 Précipitation de boehmite en mélangeur rapide

# V.1.1 Conditions opératoires

La boehmite est précipitée à partir d'une solution de sulfate d'aluminium (*a*) et d'une solution d'aluminate de sodium (*b*). La synthèse consiste en l'ajout simultané du sulfate d'aluminium et de l'aluminate de sodium avec un ratio molaire  $R_{b/a} = 4$ , de façon continue à T = 60 °C. Afin de travailler dans les mêmes conditions de concentration en solide qu'en réacteur agité ( $C_s = 42,4$  g.L<sup>-1</sup>), les solutions réactives sont initialement diluées avec un facteur de dilution identique. Le pH est suivi, mais son évolution est laissée libre, en raison des débits élevés mis en jeu, et donc des temps de synthèse parfois trop courts pour permettre l'ajustement de ce paramètre.

Le gâteau récupéré après filtration et lavage est mis à sécher en étuve à 120 °C pendant une nuit, puis broyé. Le rendement en équivalent [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] est compris entre 93 et 97 %. Le solide séché obtenu est noté B.RDT(xx) ou B.RS(xx) selon que la précipitation a été réalisée avec le réacteur à disque tournant ou avec le disperseur rotor-stator, respectivement ; « xx » correspond à la référence de l'expérience.

### Précipitation dans le réacteur à disque tournant

Les conditions opératoires de la précipitation de boehmite en réacteur à disque tournant sont présentées dans le Tableau V.1.

Réf	Ca	C <sub>b</sub>	R <sub>b</sub> /a	Qa	$Q_b$	Ν	r	h	Cs	tm	γ
	$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$	I CD/a	(mL.min <sup>-1</sup> )	(mL.min <sup>-1</sup> )	(tr.min <sup>-1</sup> )	(mm)	(mm)	$(g.L^{-1})$	(ms)	(s <sup>-1</sup> )
B.RDT(01)	0,273	0,827	4	420,0	4 x 138,2	2000	40	1,0	42,4	10	8,4.103
B.RDT(02)	0,273	0,827	4	420,0	4 x 138,2	200	40	1,0	42,4	10	8,4.10 <sup>2</sup>
B.RDT(03)	0,273	0,827	4	84,0	4 x 27,6	200	40	1,0	42,4	41	8,4.10 <sup>2</sup>
B.RDT(04)	0,273	0,827	4	175,3	4 x 57,7	1400	40	1,5	42,4	16	3,9.10 <sup>3</sup>
B.RDT(05)	0,273	0,827	4	175,3	4 x 57,7	600	40	2,5	42,4	60	1,0.103
B.RDT(06)	0,273	0,827	4	151,1	4 x 49,7	280	40	3,0	42,4	150	3,9.10 <sup>2</sup>
B.RDT(07)	0,273	0,827	4	86,4	4 x 28,4	160	40	3,0	42,4	180	2,2.10 <sup>2</sup>
B.RDT(08)	0,091	0,276	4	420	4 x 138,2	2000	40	1,0	14,1	10	8,4.10 <sup>3</sup>
B.RDT(09)	0,027	0,083	4	420,0	4 x 138,2	2000	40	1,0	4,2	10	8,4.10 <sup>3</sup>
B.RDT(10)	0,027	0,083	4	84,0	4 x 27,6	2000	40	1,0	4,2	10	8,4.103
B.RDT(11)	0,027	0,083	4	420,0	4 x 138,2	200	40	1,0	4,2	10	8,4.10 <sup>2</sup>
B.RDT(12)	0,027	0,083	4	84,0	4 x 27,6	200	40	1,0	4,2	41	8,4.10 <sup>2</sup>

Tableau V.1 – Paramètres opératoires pour la précipitation de boehmite en RDT

L'influence du temps de micromélange sur les propriétés de la boehmite a été étudiée entre 10 et 180 ms, en faisant varier la vitesse de rotation du disque, le débit total et la hauteur du disque. Cette étude a été réalisée avec une concentration en boehmite de 42,4 g.L<sup>-1</sup> (soit une concentration en équivalent alumine  $[Al_2O_3] = 36,0$  g.L<sup>-1</sup>), similaire au réacteur agité.

L'influence de la concentration des réactifs a également été étudiée, pour des temps de micromélange relativement faibles. Pour cela, les réactifs ont été initialement dilués de façon à obtenir des concentrations en boehmite de 14,1 g.L<sup>-1</sup> et 4,2 g.L<sup>-1</sup> (soit des concentrations en équivalent alumine  $[Al_2O_3] = 12,0$  g.L<sup>-1</sup> et  $[Al_2O_3] = 3,6$  g.L<sup>-1</sup>, respectivement). Cela correspond donc à une dilution du milieu réactionnel, respectivement d'un facteur 3 et 10 par rapport à la valeur de référence (42,4 g.L<sup>-1</sup>).

### Précipitation dans le disperseur rotor-stator

Les conditions opératoires de la précipitation de boehmite en disperseur rotor-stator sont présentées dans le Tableau V.2.

Tableau V.2 – Paramètres opératoires pour la précipitation de boehmite en RS

Réf.	Ca (mol.L <sup>-1</sup> )	C <sub>b</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	$R_{b/a}$	Qa (mL.min <sup>-1</sup> )	Q <sub>b</sub> (mL.min <sup>-1</sup> )	N (tr.min <sup>-1</sup> )	C <sub>s</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	t <sub>m</sub> (ms)	Ϋ́ (s <sup>-1</sup> )
B.RS(01)	0,091	0,276	4	431,7	568,8	7000	14,1	1,4	1,21.104
B.RS(02)	0,091	0,276	4	431,7	568,8	2500	14,1	4	4,32.103
B.RS(03)	0,182	0,276	4	129,5	170,4	2500	14,1	4	4,32.103

L'influence du temps de micromélange sur les propriétés de la boehmite a été étudiée entre 1 et 4 ms, en faisant varier la vitesse de rotation du rotor. Bien que le débit des réactifs ne semble pas avoir d'influence sur le temps de micromélange (voir Chapitre III), ce paramètre a tout de même été étudié afin d'évaluer son impact sur les propriétés de la boehmite. Cette étude a été réalisée avec une concentration en boehmite de 14,1 g.L<sup>-1</sup> (soit une concentration en équivalent alumine  $[Al_2O_3] = 12$  g.L<sup>-1</sup>). En effet, à la concentration de référence (42,4 g.L<sup>-1</sup>), le produit obtenu se présente sous la forme d'un gel particulièrement visqueux, ce qui entraîne une non-opérabilité du mélangeur (Figure V.1).



Figure V.1 – Encrassement du rotor suite à la précipitation de boehmite à  $C_s = 42,4$  g.L<sup>-1</sup>

### V.1.2 Répétabilité des synthèses

La répétabilité des conditions de synthèse et des propriétés physiques des produits obtenus a été vérifiée sur certains des modes opératoires présentés précédemment. Pour rappel, les précipitations en mélangeur rapide ont été réalisées à débits fixés, le pH n'est donc pas maintenu constant à 9,7 comme c'est le cas en réacteur agité.

Dans le cas des synthèses réalisées avec le RDT à  $C_s = 42,4$  g.L<sup>-1</sup> ou 14,1 g.L<sup>-1</sup>, le pH mesuré se situe généralement aux alentours de 9,6, bien que des variations inférieures à ± 0,3 aient pu être constatées sur certaines expériences. Dans des conditions plus diluées ( $C_s = 4,2$  g.L<sup>-1</sup>), le pH mesuré est de l'ordre de 8,4 ± 0,1. Dans le cas des synthèses réalisées avec le RS à  $C_s = 14,1$  g.L<sup>-1</sup> le pH mesuré est de l'ordre de 8,8 ± 0,2.

La répétabilité des propriétés des solides obtenus a été évaluée en calculant le coefficient de variation pour chacune de ces propriétés. De façon générale, ces coefficients de variation sont de l'ordre de 5 % pour les dimensions des cristallites, 5 % pour la surface spécifique et 7 % pour le volume poreux.

# V.1.3 Puretés chimique et cristallographique

L'analyse par DRX des précurseurs obtenus par précipitation dans le RDT et le RS confirme l'obtention d'une phase cristallisée unique correspondant à la boehmite. La présence d'impuretés de type sodium et soufre a également été évaluée par analyse élémentaire. Les taux mesurés sont très faibles (Tableau V.3). On vérifie que la pureté chimique des boehmites obtenues en mélangeurs rapides sur une large plage de temps de micromélange est bien similaire à la pureté de la boehmite précipitée en réacteur agité dans le chapitre précédent.

Tableau V.3 – Teneurs en impuretés des précurseurs boehmite obtenus par précipitation en RDT et RS à différents temps de micromélange et concentrations (les teneurs en impureté du précurseur B obtenu en RA sont rappelées à titre indicatif)

Réf.	t <sub>m</sub> (ms)	Cs (g.L <sup>-1</sup> )	[S] (ppm)	[Na] (ppm)
B.RDT(01)	10	42,4	$61 \pm 15$	$120\pm12$
B.RDT(07)	180	42,4	$96 \pm 15$	< 50
B.RS(02)	4	14,1	n.d. <sup>a</sup>	< 50
В	15	42,4	69 ± 21	< 50

<sup>a</sup> n.d. = non déterminé

### V.1.4 Propriétés des précurseurs synthétisés

Le Tableau V.4 présente les résultats expérimentaux obtenus en mélangeur rapide. Ces résultats seront tout d'abord commentés de façon générale et comparés aux résultats expérimentaux en réacteur agité. Leur sensibilité aux paramètres opératoires sera discutée dans le paragraphe suivant.

Réf	Tailles de	cristallites	$\mathbf{S}_{\text{BET}}$	$V_p$	$D_p$	L <sub>4,3</sub>
	d <sub>020</sub> (nm)	d <sub>120</sub> (nm)	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)	(µm)
B.RDT(01)	$2,7 \pm 0,3$	$3,1\pm 0,3$	362	0,32	3,8	25,2
B.RDT(02)	$2,7 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,3$	272	0,35	3,7	n.d.ª
B.RDT(03)	$2,5 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,3$	285	0,31	3,7	n.d.
B.RDT(04)	$2,5 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,3$	357	0,33	3,9	15,0
B.RDT(05)	$2,5 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,3$	330	0,29	3,7	27,6
B.RDT(06)	$2,6 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,3$	318	0,29	3,7	53,3
B.RDT(07)	$3,0 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,3$	318	0,33	3,7	50,6
B.RDT(08)	$2,7 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,3$	366	0,33	3,8	7,2
B.RDT(09)	$2,5 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,3$	332	0,276	3,7	n.d.
B.RDT(10)	$2,8 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,3$	325	0,302	3,8	n.d.
B.RDT(11)	$2,5 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,2$	228	0,207	3,7	n.d.
B.RDT(12)	$2,5 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,2$	255	0,239	3,7	n.d.
B.RS(01)	$2,4 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,3$	382	0,37	3,7	10,0
B.RS(02)	$2,6 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,3$	328	0,28	3,7	20,9
B.RS(03)	$2,6 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,3$	367	0,29	3,7	12,3

<sup>a</sup> n.d. = non déterminé

### V.1.4.1 Taille et morphologie des cristallites

La taille moyenne des cristallites de boehmite, estimée à partir de la formule de Scherrer, est caractérisée par les dimensions des cristallites dans les directions perpendiculaires aux plans réticulaires (020) et (120) (Tableau V.4).

On observe que les tailles de cristallites obtenues en mélangeur rapide sont inférieures à celles obtenues en réacteur agité ( $d_{020} = 3,1$  nm et  $d_{120} = 4,7$  nm). La réduction de taille est par ailleurs plus marquée dans la direction (120) que dans la direction (020), ce qui mène à l'obtention de cristallites dont l'anisotropie est moins prononcée. Cette différence notable de tailles de cristallites peut s'expliquer par
des niveaux plus faibles de sursaturation en réacteur agité, même à temps de micromélange équivalent, en raison de son caractère discontinu et donc de la dilution des réactifs avant leur mise en contact. Des temps de séjour beaucoup plus élevés en mode semi-continu contribuent également à cette différence.

D'un point de vue morphologique (analyses MET), la boehmite se présente sous l'aspect de plaquettes (Figure V.2). Les dimensions des plaquettes (de 5 à 30 nm sur les clichés MET) sont supérieures à celles des cristallites estimées par DRX. Il est probable qu'un phénomène d'agrégation soit responsable de leur formation, comme observé en réacteur agité. On observe toutefois une réduction de la longueur de ces plaquettes d'un facteur 4 par rapport à celles obtenues en réacteur agité. Une telle diminution de la taille des plaquettes ne peut s'expliquer uniquement par la réduction des cristallites obtenus en mélangeurs rapides. Les vitesses de cisaillement auxquelles sont soumises les particules étant généralement plus élevées dans la zone de mélange des mélangeurs rapides que dans un réacteur agité, il est probable que ce paramètre intervienne également.



Figure V.2 – Clichés MET des précurseurs boehmite obtenus par précipitation en RDT et RS à différents temps de micromélange. (a) : B.RDT(01) ; (b) : B.RDT(07) ; (c) : B.RS(02)

### V.1.4.2 Propriétés texturales

La Figure V.3a présente les isothermes d'adsorption-désorption obtenues pour les précurseurs B.RDT(01), B.RDT(07), B.RDT(09) et B.RS(02), précipités à différents temps de micromélange (4 à 180 ms) et concentrations (4,2 – 42,4 g.L<sup>-1</sup>). D'après la classification IUPAC, ces boehmites précipitées en mélangeur rapide présentent des isothermes de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux. On remarque que leurs allures sont relativement similaires, bien qu'une augmentation du temps de micromélange semble lisser légèrement l'hystérèse. De fait, toutes les boehmites précipitées en mélangeur rapide dans cette étude présentent des isothermes d'adsorption-désorption semblables à celles présentées sur la Figure V.3a. En revanche, cette allure diffère fortement de celle obtenue en réacteur agité. Le passage d'un réacteur agité à un mélangeur rapide entraîne donc un arrangement différent des cristallites entre eux. On observe toutefois que les diamètres poreux moyens restent centrés entre 3,7 et 3,9 nm (Tableau V.4), indépendamment de la technologie de mélange utilisée, bien que les boehmites



précipitées en mélangeur rapide présentent une distribution de tailles de pores légèrement plus resserrée (Figure V.3b).

Figure V.3 – Isotherme d'adsorption d'azote (a) et distribution de tailles de pores (b) des précurseurs boehmite obtenus par précipitation en RDT et RS à différents temps de micromélange (respectivement 10/180/10/4 ms) et concentrations (respectivement 42,4/42,4/14,1/14,1 g.L<sup>-1</sup>) (les propriétés du précurseur B précipité en RA ( $t_m = 15$  ms;  $C_s = 42,4$  g.L<sup>-1</sup>) sont rappelées à titre indicatif)

Les surfaces spécifiques obtenues avec le RDT et le RS sont de l'ordre de 230 à 380 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, tandis que les volumes poreux sont de l'ordre de 0,2 à 0,4 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Ainsi, comparée à une boehmite précipitée en réacteur agité (S<sub>BET</sub> = 286 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>; V<sub>p</sub> = 0,70 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>), la précipitation en mélangeur rapide mène à des surfaces spécifiques le plus souvent équivalentes ou supérieures, mais des volumes poreux sensiblement inférieurs (Tableau V.4). Cela est cohérent avec la diminution globale de la taille des cristallites et leur anisotropie moins prononcée, observées lors des précipitations en mélangeur rapide. Bien que cette tendance soit respectée, nous avons également cherché à comparer de façon quantitative l'évolution de la surface spécifique avec celle de la taille des cristallites. Pour cela, nous avons utilisé la relation (IV.2), présentée dans le Chapitre IV, en supposant en première approximation des cristallites sphériques de diamètre L.

Pour les différentes valeurs de surface spécifique déterminées expérimentalement, nous avons estimé le diamètre théorique des cristallites. Les tailles ainsi calculées se sont révélées supérieures aux tailles déterminées par DRX, d'un facteur 2 à 3. En réacteur agité, le rapport de la taille calculée sur la taille déterminée par DRX était de 1,4. Il semble donc qu'il y ait une moins bonne corrélation entre les tailles de cristallite et les surfaces spécifiques obtenues en mélangeur rapide, par rapport à celles obtenues en réacteur agité. Les hypothèses et approximations émises dans le cadre de ce calcul pourraient expliquer en partie cet écart. Toutefois, il est possible que la boehmite obtenue en mélangeur rapide ne développe pas la surface spécifique attendue, compte tenue de la faible taille de ses cristallites, en raison d'une agrégation plus compacte de ceux-ci. Cela est également cohérent avec la forte perte de volume poreux observée.

### V.1.4.3 Filtrabilité

La filtrabilité des suspensions de boehmite obtenues par précipitation en mélangeur rapide a été caractérisée afin de la comparer à celle obtenue en réacteur agité. Les résistances spécifiques ont été estimées à partir de la relation (IV.4) (loi de Kozeny-Carman), en mesurant les volumes de filtrat recueillis en fonction du temps lors de l'étape de filtration. De façon globale, on obtient avec les deux mélangeurs rapides (RDT et RS) des valeurs de résistances spécifiques telles que :  $10^{10}$  m.kg<sup>-1</sup> < R<sub>s</sub> <  $10^{11}$  m.kg<sup>-1</sup>. La filtrabilité de ces suspensions de boehmite est donc moins bonne que celle obtenue en réacteur agité (R<sub>s</sub>  $\approx 10^9$  m.kg<sup>-1</sup>). La tendance générale en mélangeur rapide semble également aller dans le sens d'une meilleure filtrabilité avec l'augmentation du temps de micromélange.

# V.1.5 Discussion

Ce paragraphe est consacré à l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur les propriétés de la boehmite précipitée en mélangeur rapide. Dans chaque cas, une interprétation sera proposée afin d'expliquer les tendances observées.

Les paramètres opératoires étudiés sont le temps de micromélange, la vitesse de cisaillement et la concentration. L'influence du temps de micromélange et de la vitesse de cisaillement a été étudiée, dans la mesure du possible, à une concentration en solide identique à celle du réacteur agité ( $C_s = 42,4$  g.L<sup>-1</sup>). Toutefois, en raison de problèmes d'opérabilité, l'étude sur le RS a été réalisée à une concentration inférieure ( $C_s = 14,1$  g.L<sup>-1</sup>). L'influence de la concentration a été étudiée sur le RDT pour des temps de micromélange entre 10 et 40 ms.

#### V.1.5.1 Influence du temps de micromélange

La Figure V.4 présente l'évolution de la taille moyenne  $d_{120}$  des cristallites avec le temps de micromélange. On observe que, sur une gamme allant de 1 à 180 ms, cette taille moyenne n'évolue pas de façon significative, mais semble au contraire rester globalement constante entre 2,5 et 3,4 nm. Le temps de micromélange ne semble donc pas avoir d'influence sur la taille des cristallites.

Ce résultat s'avère surprenant car, d'un point de vue théorique, la diminution du temps de micromélange conduit à une augmentation de la sursaturation. Cet accroissement de sursaturation devrait alors mener à l'obtention de particules plus petites et nombreuses en raison d'une fréquence de nucléation primaire plus intense. Cependant, les temps de micromélange considérés ont été estimés par un procédé de mesure en l'absence de précipitation. Il est donc probable que la présence de très nombreuses petites particules localement puisse limiter la réduction du temps de micromélange, et par conséquent limiter les niveaux de sursaturation obtenus.



Figure V.4 – Evolution de la taille moyenne des cristallites de boehmite suivant la réflexion 120 en fonction du temps de micromélange (la taille moyenne du précurseur B précipité en RA est rappelée à titre indicatif)

En effet, la précipitation d'un produit très peu soluble conduit généralement à l'obtention de particules primaires, ou cristallites, dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre. Dans ce cas, le comportement colloïdal de ces particules doit être considéré. Les suspensions de boehmite étudiées présentent une fraction volumique finale d'environ 1,3 % à  $C_s = 42,4$  g.L<sup>-1</sup>. D'après la relation (III.92), la distance interparticulaire est de l'ordre de 6 nm : à cette distance, on peut considérer que les particules subissent en continu des interactions avec leurs voisines. Ces interactions, répulsives ou attractives, peuvent mener à une augmentation de la viscosité de plusieurs ordres de grandeur, même dans des milieux faiblement concentrés [<sup>85],[196]</sup>.

On observe que les suspensions de boehmite en sortie de mélangeurs rapides présentent effectivement des viscosités plus élevées que celles des flux entrants, mais cette augmentation de la viscosité reste limitée à un ordre de grandeur (3 à 10 mPa.s). Elle semble donc à première vue trop faible pour justifier une limitation de la réduction du temps de micromélange. Cependant, il est possible que des valeurs de viscosité beaucoup élevées aient été atteintes localement au cours de la nucléation. En effet, la viscosité des suspensions en sortie de réacteur est due à la présence de particules agrégées dont les dimensions sont de l'ordre de quelques microns à plusieurs dizaines de microns. Au contraire, au cours de la précipitation, on peut supposer les germes nucléent et commencent à croître très rapidement en raison d'un temps d'induction particulièrement faible ( $t_{ind} < 10^{-9}$  s, voir Chapitre III). Cela induit une augmentation rapide de la fraction volumique en solide et donc une augmentation de la viscosité. Or, à fraction volumique équivalente, la viscosité d'une suspension est d'autant plus élevée que la taille des particules en suspension est faible [<sup>205]</sup>. Il est donc probable que l'apparition brutale de très nombreuses particules entraîne une augmentation conséquente de la viscosité locale, qui décroît ensuite à mesure que ces particules s'agrègent.

Il faut toutefois noter que la dilution initiale des réactifs, donc la diminution de la fraction volumique totale en solide, ne modifie pas significativement les propriétés des solides obtenus (Tableau V.4). Cela

signifie que la limitation du temps de micromélange en raison d'une augmentation de la viscosité aurait lieu à partir d'une certaine fraction volumique limite, inférieure à la valeur finale de 1,3 %. Cela est cohérent avec le fait que cette limitation interviendrait avant que toute la matière ne soit consommée, et ralentirait alors fortement les cinétiques de précipitation.

Kind propose une interprétation légèrement différente <sup>[85]</sup>. D'après lui, l'apparition des nuclei entraîne effectivement une forte augmentation de la viscosité de la suspension, qui présente alors des propriétés viscoélastiques en raison du comportement colloïdal des particules primaires. Ainsi, sous l'effet du cisaillement du mobile d'agitation, on observerait la formation de régions visqueuses se comportant comme des gouttes présentant une tension interfaciale, et dont la taille dépendrait de la viscosité et de la puissance spécifique dissipée. Par conséquent, nous pouvons supposer que, dans ce cas, l'incorporation des réactifs pourrait s'avérer plus compliquée et donc plus lente, d'où un temps de micromélange supérieur à celui estimé. Cela entraînerait alors une forte diminution de la sursaturation et donc des cinétiques de précipitation.

Il est intéressant de noter que le modèle de suivi de la sursaturation en RDT, décrit dans le Chapitre III, présente des tendances cohérentes avec l'hypothèse d'une limitation du temps de micromélange. En effet, d'après les simulations réalisées, une augmentation de la viscosité entraîne une augmentation du temps de micromélange de transition, en-dessous duquel la sursaturation et la fréquence de nucléation maximale atteignent un palier et ne sont plus influencées par la qualité du mélange. Ainsi, une augmentation suffisante de la viscosité pourrait entraîner un décalage de ce temps de transition au-delà de la gamme de temps de micromélange étudiée. Dans ce cas, la réduction du temps de micromélange n'aurait plus d'impact sur les mécanismes de la précipitation, et donc sur le contrôle des propriétés du solide précipité.

Intéressons-nous maintenant à l'influence du temps de micromélange sur les propriétés texturales. La Figure V.5 présente l'évolution de la surface spécifique et du volume poreux en fonction du temps de micromélange des précurseurs boehmite précipités en mélangeur rapide. L'absence d'évolution significative de la taille des cristallites se traduit par l'obtention de matériaux présentant une porosité relativement similaire : la variation du volume poreux sur la plage de temps de micromélange étudiée est inférieure à 0,1 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (Figure V.5b) et les distributions de tailles de pores sont toutes particulièrement resserrées et centrées vers 3,8 nm (Figure V.3b).

Le temps de micromélange n'ayant pas d'influence significative sur la taille moyenne des cristallites et le volume poreux, on pourrait s'attendre à obtenir des surfaces spécifiques relativement proches sur les différents échantillons précipités. On observe au contraire une distribution de surfaces spécifiques relativement large, entre 270 et 380 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> sur la plage de temps de micromélange étudiée. Cela pourrait s'expliquer par une agrégation plus ou moins compacte des particules primaires en fonction des conditions d'étude <sup>[26]</sup>. Cependant, bien qu'une certaine tendance dans le sens d'une augmentation de la surface spécifique avec la réduction du temps de micromélange se dessine (Figure V.5a), ce paramètre opératoire ne semble pas être le descripteur le plus pertinent de ce phénomène.



Figure V.5 – Evolution de la surface spécifique (a) et du volume poreux (b) des précurseurs boehmite obtenus par précipitation en RDT et RS en fonction du temps de micromélange (les propriétés texturales du précurseur B précipité en RA sont rappelées à titre indicatif)

### V.1.5.2 Influence du cisaillement

Il apparaît sur la Figure V.6a que la vitesse de cisaillement créée par le mobile des mélangeurs rapides semble plus adaptée que le temps de micromélange pour décrire l'évolution de la surface spécifique des boehmites précipitées. Cela est cohérent avec la dépendance de la surface spécifique à l'agrégation des cristallites, discutée dans le paragraphe précédent. On observe que la surface spécifique augmente avec la vitesse de cisaillement, des variations de plus de  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pouvant être obtenues sur la plage  $10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Cette augmentation de la surface spécifique pourrait s'expliquer par l'effet favorable du cisaillement <sup>[206]</sup> sur le phénomène d'agrégation, qui se traduirait par une augmentation du nombre de collisions. On obtiendrait alors une agrégation plus désordonnée donc plus aérée, et par conséquent une surface spécifique plus développée.

L'influence de la vitesse de cisaillement sur la taille moyenne en volume des particules de boehmite précipitées en mélangeur rapide a également été étudié (Figure V.6b). Comme précisé précédemment, la vitesse de cisaillement et le temps de micromélange sont liés, et la diminution de l'un entraîne généralement l'augmentation de l'autre. Ainsi, l'augmentation de la taille moyenne en volume des particules aux faibles valeurs de cisaillement est cohérente avec la légère amélioration de la filtrabilité observée empiriquement lors des synthèses réalisées à temps de micromélange élevé. Il faut toutefois noter que la taille des particules ne suffit pas à elle seule à expliquer l'évolution de la filtrabilité. En effet, les particules de boehmite précipitées en réacteur agité présentent une taille moyenne en volume de particules du même ordre de grandeur ( $L_{4,3} = 44 \mu m$ ), mais sa filtrabilité est meilleure.



Figure V.6 – Evolution de la surface spécifique (a) et de la taille moyenne en volume des particules (b) des boehmites précipitées en RDT et RS en fonction de la vitesse de cisaillement du mobile d'agitation dans la zone de mélange confinée

### V.1.5.3 Influence de la concentration

L'influence de la concentration a été étudiée en diluant initialement les solutions réactives d'un facteur 3 ( $C_s = 14,1 \text{ g.L}^{-1}$ ) et d'un facteur 10 ( $C_s = 4,2 \text{ g.L}^{-1}$ ) par rapport à la concentration de référence ( $C_s = 42,4 \text{ g.L}^{-1}$ ). Bien que la taille moyenne des cristallites semble présenter une légère tendance à la décroissance avec la dilution, cette évolution est trop faible pour être considérée comme significative. Les dimensions selon le plan réticulaire (120) restent comprises entre 2,3 et 3,0 nm, soit un domaine de tailles identique à celui couvert à la concentration de référence (Tableau V.4).

D'après la relation (I.38) issue de la théorie classique de la nucléation, la taille critique des germes est inversement proportionnelle au terme ln(S). Par conséquent, on considère généralement qu'une diminution de la concentration des réactifs mène à une diminution de la sursaturation et donc une augmentation de la taille des germes, bien que cet effet soit en grande partie modéré par le logarithme à forte sursaturation. Toutefois, nous avons montré dans le Chapitre III que la solubilité de l'aluminium dépend du pH. Or, une dilution des solutions réactives initiales entraîne un décalage du pH vers le neutre, où la solubilité est moins élevée. Lors de la réaction, la sursaturation augmentera alors sensiblement malgré la diminution de la concentration en réactif. La tendance serait donc à une diminution de la taille des germes, même en tenant compte de l'augmentation de l'énergie interfaciale avec la diminution de la solubilité. Il reste toutefois difficile de déterminer dans quelle mesure une dilution d'un facteur 10 au plus peut impacter la taille des cristallites.

Concernant l'influence de la concentration sur les propriétés texturales, on observe que la boehmite précipitée à  $C_s = 14,1$  g.L<sup>-1</sup> présente une surface spécifique et un volume poreux identiques à celle précipitée à  $C_s = 42,4$  g.L<sup>-1</sup> dans les mêmes conditions de mélange (Figure V.7). La dilution des réactifs

d'un facteur 3 ne semble donc pas avoir d'impact sur les propriétés texturales de la boehmite précipitée en RDT, pour un temps de micromélange de l'ordre de 10 ms. Il est intéressant de noter que cette tendance a également été observée avec le RS, même si ces résultats ne sont pas présentés. En effet, l'étude portant sur l'influence du temps de micromélange a été réalisée à  $C_s = 14,1$  g.L<sup>-1</sup> en raison de problèmes d'opérabilité du RS à plus forte concentration. Cependant, les premiers essais réalisés à  $C_s = 42,4$  g.L<sup>-1</sup> ont également été caractérisés et ont révélé des tailles de cristallites identiques à celles obtenues à  $C_s = 14,1$  g.L<sup>-1</sup>, ainsi que des propriétés texturales proches (écarts de surface spécifique et de volume poreux inférieurs à 20 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 0,02 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivement) à conditions de mélange équivalentes. Cela confirme donc que l'étude de l'influence du micromélange sur les propriétés texturales de la boehmite n'est pas faussée par une dilution initiale des réactifs d'un facteur 3.

Au contraire, à plus forte dilution des réactifs ( $C_s = 4,2$  g.L<sup>-1</sup>), on observe avec le RDT une diminution de la surface spécifique de l'ordre de 30 à 40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ainsi qu'une diminution du volume poreux de l'ordre de 0,5 à 1,5 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> par rapport aux solides obtenus à  $C_s = 42,4$  g.L<sup>-1</sup>. On peut également noter que l'on retrouve, à ce niveau de dilution, l'influence de la vitesse de cisaillement du mobile tournant (à travers le terme de vitesse de rotation N) sur la surface spécifique (Figure V.7a).



Figure V.7 – Evolution de la surface spécifique (a) et du volume poreux (b) des précurseurs boehmite obtenus par précipitation en RDT en fonction de la concentration en solide, pour différents systèmes de paramètres opératoires N (tr.min<sup>-1</sup>) et Q (mL.min<sup>-1</sup>)

# V.1.6 Bilan

La précipitation de boehmite a été réalisée avec deux technologies de mélangeurs rapides, que sont le réacteur à disque tournant et le disperseur rotor-stator. Une plage de temps de micromélange allant de 1 à 180 ms a ainsi pu être étudiée à l'aide de ces deux outils. Comparée au protocole en réacteur agité, la précipitation de boehmite en mélangeur rapide se traduit par l'obtention de cristallites plus petits en raison

de niveaux de sursaturation beaucoup plus élevés. Par conséquent, une forte chute du volume poreux est observée, mais la distribution de tailles de pores varie peu. En revanche, l'augmentation de la surface spécifique n'est pas aussi importante qu'attendue en raison d'une agrégation probablement plus compacte des particules primaires.

Le Tableau V.5 présente la sensibilité des propriétés de la boehmite aux paramètres opératoires étudiés en mélangeur rapide. Il en ressort une certaine influence de la vitesse de cisaillement et de la concentration, mais pas du temps du micromélange. Toutefois, la marge de manœuvre offerte par ces paramètres opératoires reste relativement limitée pour ajuster les propriétés texturales de la boehmite et ne permet pas d'obtenir de solide véritablement en rupture par rapport à ceux précipités en réacteur agité.

Tableau V.5 – Sensibilité aux principaux paramètres opératoires des propriétés physiques de la boehmite précipitée en mélangeur rapide

	Taille des cristallites	Taille des agrégats	Surface spécifique	Volume poreux	Diamètre poreux
Temps de micromélange	_ <sup>a</sup>	_	(+)	_	_
Vitesse de cisaillement	—	+ p	+	_	_
Concentration des réactifs	_	+	+	+	_

<sup>a</sup> – : aucun effet. <sup>b</sup> + : effet significatif.

En comparaison, les travaux de Rousseaux <sup>[173]</sup> sur la précipitation de la boehmite en RDT, bien que réalisés avec des paramètres opératoires parfois différents, montrent également une faible influence du temps de micromélange sur la taille des cristallites. De même, les propriétés texturales obtenues restent dans les gammes habituellement observées en réacteur agité.

En conclusion, malgré un meilleur contrôle de la sursaturation via un mélange plus efficace et des temps de séjour plus courts, la précipitation de la boehmite en mélangeur rapide ne permet pas d'obtenir de nouvelles gammes intéressantes de propriétés texturales.

# V.2 Précipitation de dawsonite en mélangeur rapide

### V.2.1 Conditions opératoires

La dawsonite est précipitée à partir d'une solution de nitrate d'aluminium (a) et d'une solution de carbonate d'ammonium (b). La synthèse consiste en l'ajout simultané du nitrate d'aluminium et du carbonate d'ammonium avec un ratio molaire  $R_{b/a} = 8$ , de façon continue à T = 60 °C. Contrairement au protocole boehmite présenté dans le paragraphe *V.1.1*, nous avons choisi de conserver les concentrations initiales des réactifs utilisées en réacteur agité. Cela permet de travailler en mélangeur rapide avec des

concentrations en dawsonite plus proches de celles de la boehmite qu'en réacteur agité. Le pH est suivi, mais son évolution est laissée libre.

Le gâteau récupéré après filtration et lavage est mis à sécher en étuve à 120 °C pendant une nuit, puis broyé. Le rendement en équivalent  $[Al_2O_3]$  est compris entre 92 et 95 %. Le solide séché obtenu est noté D.RDT(xx) ou D.RS(xx) selon que la précipitation a été réalisée avec le réacteur à disque tournant ou le rotor-stator, respectivement ; « xx » correspond à la référence de l'expérience.

#### Précipitation dans le réacteur à disque tournant

Les conditions opératoires de la précipitation de dawsonite en réacteur à disque tournant sont présentées dans le Tableau V.6.

Réf	Ca	C <sub>b</sub>	R <sub>b/a</sub>	Qa	Qb	Ν	r	h	Cs	t <sub>m</sub>	γ̈́
	(mol.L <sup>-1</sup> )	(mol.L <sup>-1</sup> )	IXD/a	(mL.min <sup>-1</sup> )	(mL.min <sup>-1</sup> )	(tr.min <sup>-1</sup> )	(mm)	(mm)	$(g.L^{-1})$	(ms)	(s <sup>-1</sup> )
D.RDT(01)	1,20	2,00	8	420,0	4 x 504,0	2000	40	1,0	28,8	10	8,4.10 <sup>3</sup>
D.RDT(02)	1,20	2,00	8	84,0	4 x 101,0	2000	40	1,0	28,8	10	8,4.10 <sup>3</sup>
D.RDT(03)	1,20	2,00	8	420,0	4 x 504,0	200	40	1,0	28,8	10	8,4.10 <sup>2</sup>
D.RDT(04)	1,20	2,00	8	84,0	4 x 101,0	200	40	1,0	28,8	19	8,4.102
D.RDT(05)	1,20	2,00	8	70,0	4 x 84,0	1400	40	1,5	28,8	16	3,9.10 <sup>3</sup>
D.RDT(06)	1,20	2,00	8	70,0	4 x 84,0	600	40	2,5	28,8	60	1,0.103
D.RDT(07)	1,20	2,00	8	60,4	4 x 72,5	280	40	3,0	28,8	150	3,9.102
D.RDT(08)	1,20	2,00	8	34,5	4 x 41,4	160	40	3,0	28,8	180	2,2.102
D.RDT(09)	0,60	1,00	8	420,0	4 x 504,0	2000	40	1,0	14,4	10	8,4.10 <sup>3</sup>
D.RDT(10)	0,12	0,20	8	420,0	4 x 504,0	2000	40	1,0	2,9	10	8,4.10 <sup>3</sup>
D.RDT(11)	0,12	0,20	8	84,0	4 x 101,0	2000	40	1,0	2,9	10	8,4.10 <sup>3</sup>
D.RDT(12)	0,12	0,20	8	420,0	4 x 504,0	200	40	1,0	2,9	10	8,4.10 <sup>2</sup>
D.RDT(13)	0,12	0,20	8	84,0	4 x 101,0	200	40	1,0	2,9	19	8,4.10 <sup>2</sup>

Tableau V.6 – Paramètres opératoires pour la précipitation de dawsonite en RDT

L'influence du temps de micromélange sur les propriétés de la dawsonite a été étudiée sur la plage 10-180 ms, en faisant varier la vitesse de rotation du disque, le débit total et la hauteur du disque. Cette étude a été réalisée avec une concentration en dawsonite de 28,8 g.L<sup>-1</sup> (soit une concentration en équivalent alumine  $[Al_2O_3] = 10,6$  g.L<sup>-1</sup>).

L'influence de la concentration des réactifs a également été étudiée, pour des temps de micromélange relativement faibles. Pour cela, les réactifs ont été initialement dilués, de façon à obtenir des concentrations en dawsonite de 14,4 g.L<sup>-1</sup> et 2,9 g.L<sup>-1</sup> (soit des concentrations en équivalent alumine

 $[Al_2O_3] = 5,3 \text{ g.L}^{-1}$  et  $[Al_2O_3] = 1,1 \text{ g.L}^{-1}$ , respectivement). Cela correspond donc à une dilution du milieu réactionnel, respectivement d'un facteur 2 et 10 par rapport à la valeur de référence (28,8 g.L<sup>-1</sup>).

### \* Précipitation dans le disperseur rotor-stator

Les conditions opératoires de la précipitation de dawsonite en disperseur rotor-stator sont présentées dans le Tableau V.7.

Ráf	Ca	C <sub>b</sub>	<b>D</b> . /	Qa	Qb	Ν	Cs	t <sub>m</sub>	γ̈́
iter.	$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$	<b>1 C</b> 0/a	(mL.min <sup>-1</sup> )	(mL.min <sup>-1</sup> )	(tr.min <sup>-1</sup> )	(g.L <sup>-1</sup> )	(ms)	(s <sup>-1</sup> )
D.RS(01)	1,20	2,00	8	172,4	827,5	7000	28,8	1,4	1,21.104
D.RS(02)	1,20	2,00	8	172,4	827,5	2500	28,8	4	4,32.10 <sup>3</sup>
D.RS(03)	1,20	2,00	8	51,7	248,2	2500	28,8	4	4,32.103
D.RS(04)	0,12	0,20	8	172,4	827,5	2500	2,9	4	4,32.10 <sup>3</sup>

Tableau V.7 – Paramètres opératoires pour la précipitation de dawsonite en RS

L'influence du temps de micromélange sur les propriétés de la dawsonite a été étudiée entre 1 et 4 ms, en faisant varier la vitesse de rotation du disque. De même que pour la boehmite, l'influence du débit des réactifs a également été étudiée afin d'évaluer son impact sur les propriétés de la dawsonite. Cette étude a été réalisée avec une concentration en dawsonite de 28,8 g.L<sup>-1</sup> (soit une concentration en équivalent alumine [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 10,6 g.L<sup>-1</sup>).

L'influence de la concentration des réactifs a également été étudiée, dans le cas d'une dilution par un facteur 10.

### V.2.2 Répétabilité des synthèses

La répétabilité des conditions de synthèse et des propriétés physiques des produits obtenus a été vérifiée sur certains des modes opératoires présentés précédemment.

Dans le cas des synthèses réalisées avec le RDT à  $C_s = 28,8 \text{ g.L}^{-1}$ , 14,4 g.L<sup>-1</sup> ou 2,9 g.L<sup>-1</sup>, le pH mesuré est de l'ordre de 7,9 ± 0,2. Dans le cas des synthèses réalisées avec le RS à  $C_s = 28,8 \text{ g.L}^{-1}$  ou 2,9 g.L<sup>-1</sup>, le pH mesuré est de l'ordre de 7,8 ± 0,2.

On retrouve donc de façon précise les valeurs attendues pour un ratio molaire  $R_{b/a} = 8$ , déjà observées avec le réacteur agité (voir paragraphe *IV.2.1.2*). Il faut toutefois noter que, contrairement à ce dernier, le pH en sortie des mélangeurs rapides est toujours resté stable dans les gammes indiquées, et aucune fluctuation de pH entre 8 et 9 n'a été relevée. On observe également que, contrairement à la

boehmite, la dilution des réactifs ou le passage du RDT au RS ne semble pas induire de variation de pH conséquente. Ainsi, en raison de la faible sensibilité de son pH au ratio molaire des réactifs, la dawsonite permet de réaliser des précipitations en mélangeurs rapides à débits fixés avec un meilleur contrôle du pH que la boehmite

La répétabilité des propriétés des solides obtenus a été évaluée en calculant le coefficient de variation pour chacune de ces propriétés. De façon générale, ces coefficients de variation sont de l'ordre de 8 % pour les dimensions des cristallites, 16 % pour la surface spécifique et 11 % pour le volume poreux. On constate donc que, malgré la bonne répétabilité du pH, la répétabilité des propriétés des dawsonites synthétisées est moins bonne que dans le cas de la boehmite.

# V.2.3 Puretés chimique et cristallographique

L'analyse par DRX des précurseurs obtenus par précipitation dans le RDT et le RS pour différents temps de micromélange à  $C_s = 28,8 \text{ g.L}^{-1}$  et 14,4 g.L<sup>-1</sup> confirme l'obtention d'une phase cristallisée unique correspondant à la NH<sub>4</sub>-dawsonite. La pureté chimique des dawsonites synthétisées a également été vérifiée par analyse élémentaire. Les formules empiriques de certains échantillons précipités dans différentes conditions sont présentées dans le Tableau V.8. On constate que les dawsonites précipitées en mélangeur rapide présentent des formules empiriques relativement proches les unes des autres, et également peu différentes de celle obtenue en réacteur agité. La précipitation en mélangeur rapide ne permet donc pas d'éviter la formation supposée d'une phase amorphe aluminique, qui expliquerait la différence de composition par rapport à la formule théorique <sup>[29]</sup>. Il est possible que ce phénomène ne soit influencé que par des paramètres chimiques, comme le pH <sup>[35]</sup>.

Dáf	t <sub>m</sub>	$C_s$	Formule empirique
Kel.	(ms)	(g.L <sup>-1</sup> )	(théorique : $C_{1,0}H_{6,0}N_{1,0}O_{5,0}Al_{1,0}$ )
D.RDT(01)	10	28,8	$C_{0,66}H_{5,91}N_{0,57}O_{3,39}Al_{1,00}$
D.RDT(08)	180	28,8	$C_{0,70}H_{6,00}N_{0,62}O_{3,29}Al_{1,00}$
D.RDT(09)	10	14,4	$C_{0,68}H_{6,12}N_{0,75}O_{3,51}Al_{1,00}$
D.RS(02)	4	28,8	$C_{0,65}H_{5,81}N_{0,66}O_{3,24}Al_{1,00}$
D.RS(03)	4	28,8	$C_{0,72}H_{5,91}N_{0,68}O_{3,23}Al_{1,00}$
$D(R8)^a$	15	21,1	$C_{0,60}H_{5,51}N_{0,55}O_{3,16}Al_{1,00}$

Tableau V.8 – Formules empiriques de précurseurs dawsonite obtenus par précipitation en RDT et RS à différents temps de micromélange et concentrations (la formule empirique du précurseur D(R8) obtenu en RA est rappelée à titre indicatif)

<sup>a</sup> Précipité en réacteur agité

Curieusement, la dilution des réactifs d'un facteur 10 mène à la disparition complète des raies caractéristiques de la dawsonite (Figure V.8). Ce phénomène est observé aussi bien avec le RDT qu'avec le RS. Il est intéressant de noter que les produits obtenus ne sont pas toujours identiques, malgré des conditions de micromélange relativement proches. Bien qu'ils présentent tous un fond majoritairement amorphe, une phase cristalline correspondant à la boehmite peut être clairement identifiée sur deux d'entre eux (D.RDT(10) et D.RDT(11)). Toutefois, pour des raisons de clarté, nous désignerons par la suite tous ces matériaux par le terme « précurseurs amorphes ».



Figure V.8 – Diffractogrammes DRX de précurseurs obtenus par précipitation en RDT et RS avec le protocole dawsonite en conditions diluées (le diffractogramme DRX de B.RDT(01) est donné à titre indicatif) ; D.RDT(10) et D.RDT(12) ne sont pas représentés car ils présentent un diffractogramme similaire à D.RDT(11) et D.RDT(13), respectivement

Nous considérerons donc par la suite les précurseurs dawsonite et les précurseurs amorphes de façon différenciées.

# V.2.4 Propriétés des précurseurs synthétisés

Le Tableau V.9 présente les résultats expérimentaux obtenus en mélangeur rapide. Ces résultats seront tout d'abord commentés de façon générale et comparés aux résultats expérimentaux en réacteur agité. Leur sensibilité aux paramètres opératoires sera discutée dans le paragraphe suivant.

		Taill	es de cristal	llites	SBET	Va	Dn	L.4.2
Réf.	Phase <sup>a</sup>	d <sub>020</sub> (nm)	d <sub>111</sub> (nm)	d <sub>120</sub> (nm)	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^{3}.g^{-1})$	(nm)	(μm)
D.RDT(01)	D	$4,8 \pm 0,5$	$7,5 \pm 0,8$	-	184	0,36	5,6	14,2
D.RDT(02)	D	$5,4 \pm 0,5$	$8,1 \pm 0,8$	-	136	0,20	4,3	n.d. <sup>b</sup>
D.RDT(03)	D	$5,8 \pm 0,6$	$8,5 \pm 0,9$	-	117	0,20	4,3	30,5
D.RDT(04)	D	$5,6 \pm 0,6$	$8,9\pm0,9$	-	197	0,60	5,8	31,0
D.RDT(05)	D	$4,7 \pm 0,5$	$8,4 \pm 0,8$	-	185	0,52	6,4	17,1
D.RDT(06)	D	$5,8 \pm 0,6$	$9,6 \pm 1,0$	-	212	0,71	6,3	26,2
D.RDT(07)	D	$5,6 \pm 0,6$	$9,1 \pm 0,9$	-	254	0,83	6,9-9,1	25,3
D.RDT(08)	D	$6,1 \pm 0,6$	$9,9 \pm 1,0$	-	237	0,76	9,2	31,6
D.RDT(09)	D	$6,0 \pm 0,6$	$9,9 \pm 1,0$	-	162	0,35	4,9	4,9
D.RDT(10)	a (+ B)	$2,8 \pm 0,3$	-	$2,6 \pm 0,3$	242	0,75	3,8-19,0	n.d.
D.RDT(11)	a (+ B)	$2,5 \pm 0,3$	-	$2,6 \pm 0,3$	238	0,71	3,7 – 19,3	5,8
D.RDT(12)	а	n.d.	-	n.d.	149	1,04	24,1	5,9
D.RDT(13)	а	n.d.	-	n.d.	153	1,02	24,1	11,1
D.RS(01)	D	$5,1 \pm 0,5$	$8,1 \pm 0,8$	-	233	0,43	5,1	17,7
D.RS(02)	D	$4,9 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,8$	-	170	0,34	5,5	26,7
D.RS(03)	D	$5,1 \pm 0,5$	$8,3\pm0,8$	-	173	0,34	5,5	23,3
D.RS(04)	а	n.d.	-	n.d.	185	0,88	18,9	n.d.

Tableau V.9 – Propriétés physiques des précurseurs obtenus par précipitation en RDT et RS selon le protocole de précipitation de la dawsonite

<sup>a</sup> Phases : a = amorphe ; B = boehmite ; D = dawsonite. <sup>b</sup> n.d. = non déterminé

# V.2.4.1 Taille et morphologie des cristallites

### Précurseurs dawsonite

La taille moyenne des cristallites de dawsonite, estimée à partir de la formule de Scherrer, est caractérisée par les dimensions des cristallites dans les directions perpendiculaires aux plans réticulaires (020) et (111) (Tableau V.9).

On observe que la précipitation en mélangeur rapide entraîne une diminution de la taille moyenne des cristallites par rapport à une précipitation en réacteur agité ( $d_{020} = 5,8$  nm et  $d_{111} = 13,0$  nm). Cette réduction de taille est par ailleurs plus marquée dans la direction (111) que dans la direction (020). La cause de ce phénomène a déjà été exposée dans le paragraphe *V.1.4.1*.

D'un point de vue morphologique (analyses MET), la dawsonite se présente sous l'aspect de plaquettes arrondies, de dimensions comprises entre 10 et 40 nm (Figure V.9). On retrouve la forme et les dimensions déjà observées sur la dawsonite précipitée en réacteur agité à  $R_{b/a} = 8$ . Compte tenu de la taille supérieure de ces plaquettes par rapport à celle des cristallites estimée par DRX, il est là aussi probable que les particules observées en MET soient en réalité des agrégats de cristallites, bien que cela n'apparaisse pas clairement à la microscopie.



Figure V.9 – Clichés MET des précurseurs dawsonite obtenus par précipitation en RDT et RS à différents temps de micromélange. (a) : D.RDT(01) ; (b) : D.RDT(08) ; (c) : D.RS(02)

#### Précurseurs amorphes

Certains des précurseurs majoritairement amorphes présentent une fraction cristalline correspondant à de la boehmite. Les tailles moyennes estimées lorsque cela était possible (Tableau V.9) sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur les boehmite précipitées en mélangeur rapide à partir de sulfate d'aluminium et d'aluminate de sodium.

### V.2.4.2 Propriétés texturales

#### Précurseurs dawsonite

La Figure V.10a présente les isothermes d'adsorption-désorption obtenues pour les précurseurs D.RDT(01), D.RDT(08) , D.RDT(09) et D.RS(02), précipités à différents temps de micromélange (4 à 180 ms) et concentrations  $(14,4 - 28,8 \text{ g.L}^{-1})$ . On remarque que l'isotherme du précurseur D.RDT(08), précipité à un temps de micromélange de 180 ms, diffère fortement des trois autres, obtenues pour des temps de micromélange inférieurs à 11 ms. La première présente une allure probablement hybride entre les types II et IV, tandis que les trois autres sont plus proches du type IV. De façon générale, il s'avère que tous les précurseurs dawsonite précipités à des temps de micromélange inférieurs à 11 ms présentent une isotherme d'adsorption-désorption semblable à celle de D.RDT(08), tandis que ceux précipités à des temps de micromélange inférieurs à 11 ms présentent une isotherme d'adsorption-désorption semblable à celle de D.RDT(08), tandis que ceux précipités à des temps de micromélange inférieurs à 11 ms présentent une isotherme d'adsorption-désorption semblable à celle de D.RDT(08), tandis que ceux précipités à des temps de micromélange ait une influence sur la structuration du réseau poreux.

On retrouve avec la dawsonite une tendance déjà observée avec la boehmite : l'obtention d'isothermes d'adsorption-désorption avec des allures différentes montre là encore que le passage du réacteur agité à un mélangeur rapide entraîne un arrangement différent des cristallites entre eux. Cependant, cela se traduit de façon beaucoup plus nette sur la dawsonite que sur la boehmite, avec une réduction importante du diamètre poreux moyen ( $D_p < 10$  nm) et de la distribution de tailles de pores (intervalles de 7 à 15 nm) (Figure V.10b). La tendance à l'évolution des diamètres poreux moyens est donc cohérente avec l'évolution des tailles de cristallites sur la plage de temps de micromélange étudiée. A noter qu'un pic extrêmement fin est observé vers 4 nm sur toutes les distributions de tailles de pores de dawsonites précipitées en mélangeur rapide. Ce pic a été identifié comme étant un artefact (pic de désorption catastrophique) par comparaison avec l'allure de la distribution de tailles de pores dérivée de la branche d'adsorption <sup>[203]</sup>, et n'a donc pas été considéré comme une population poreuse réelle.



Figure V.10 – Isotherme d'adsorption d'azote (a) et distribution de tailles de pores (b) des précurseurs dawsonite obtenus par précipitation en RDT et RS à différents temps de micromélange (respectivement 10/180/10/4 ms) et concentrations (respectivement 28,8/28,8/14,4/28,8 g.L<sup>-1</sup>) (les propriétés du précurseur D(R8) précipité en RA (t<sub>m</sub> = 15 ms; C<sub>s</sub> = 21,1 g.L<sup>-1</sup>) sont rappelées à titre indicatif)

Contrairement à la boehmite, la précipitation de dawsonite en mélangeur rapide mène à de larges distributions de surfaces spécifiques  $(120 - 250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1})$  et de volumes poreux  $(0,2 - 0,9 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1})$ , qui recouvrent les domaines de textures observés en réacteur agité (S<sub>BET</sub> = 198 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>; V<sub>p</sub> = 0,72 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>). Une estimation de la taille des cristallites à partir de la surface spécifique des dawsonites a été réalisée avec la relation (IV.2) en supposant en première approximation des cristallites sphériques. Les tailles ainsi calculées se sont révélées supérieures aux tailles déterminées par DRX, d'un facteur allant de 1,3 (pour des temps de micromélange élevés) à 3,0 (pour des temps de micromélange faibles). On note ainsi que les tailles estimées à partir des surfaces spécifiques expérimentales tendent vers les tailles déterminées par DRX lorsque le temps de micromélange faibles qui ne développent pas la surface spécifique attendue, probablement en raison d'une agrégation plus compacte.

#### Précurseurs amorphes

Les précurseurs amorphes présentent une porosité particulièrement élevée, due à des distributions de tailles de pores bimodales (centrées entre 18 et 25 nm) et relativement larges (Figure V.11). Ces diamètres poreux moyens sont surprenants compte tenu de la petite taille des cristallites de boehmite mesurés sur les échantillons présentant une fraction cristalline, ce qui nous amène à penser que ces solides sont probablement composés d'une phase amorphe de dawsonite (ce point sera discuté dans le paragraphe *V.2.5*). Au contraire, la présence de boehmite cristalline semble se traduire par une distribution de tailles de pores bimodale. Les volumes poreux ainsi développés sont de l'ordre de 0,7 à 1,0 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (Tableau V.9), soit biens supérieurs à ceux relevés sur les précurseurs boehmite et dawsonite précipités à des temps de micromélange comparables en mélangeur rapide. Au contraire, cette porosité ressemble plus à celle obtenue par précipitation de dawsonite en réacteur agité. Il est intéressant de noter que les précurseurs D.RDT(10) et D.RDT(11), précipités à N = 2000 tr.min<sup>-1</sup> mais à des débits différents, présentent des propriétés similaires ; il en est de même pour les précurseurs D.RDT(12) et D.RDT(13), précipités à N = 200 tr.min<sup>-1</sup>. Cela signifie que les propriétés de ces précurseurs sont plus sensibles au cisaillement du disque qu'au débit.



Figure V.11 – Isotherme d'adsorption d'azote (a) et distribution de tailles de pores (b) des précurseurs amorphes obtenus par précipitation en RDT et RS à différents temps de micromélange (respectivement 10/19/4 ms)

### V.2.4.3 Filtrabilité

La filtrabilité des suspensions de dawsonite obtenues par précipitation en mélangeur rapide a été caractérisée afin de la comparer à celle obtenue en réacteur agité. Les résistances spécifiques ont été estimées à partir de la relation (IV.4) (loi de Kozeny-Carman), en mesurant les volumes de filtrat recueillis en fonction du temps lors de l'étape de filtration. De façon globale, on obtient avec les deux mélangeurs rapides (RDT et RS) des valeurs de résistances spécifiques telles que :  $10^{11}$  m.kg<sup>-1</sup> < R<sub>s</sub> <  $10^{12}$  m.kg<sup>-1</sup>. La filtrabilité de ces suspensions de dawsonite est donc du même ordre de grandeur que celle

obtenue en réacteur agité ( $R_s \approx 10^{12} \text{ m.kg}^{-1}$ ). De même que pour la boehmite, la tendance générale semble aller dans le sens d'une meilleure filtrabilité avec l'augmentation du temps de micromélange.

# V.2.5 Discussion

Ce paragraphe est consacré à l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur les propriétés de la dawsonite précipitée en mélangeur rapide. Dans chaque cas, une interprétation sera proposée afin d'expliquer les tendances observées.

Les paramètres opératoires étudiés sont le temps de micromélange, la vitesse de cisaillement et la concentration. L'influence du temps de micromélange et de la vitesse de cisaillement a été étudiée à une concentration en solide  $C_s = 28,8$  g.L<sup>-1</sup>. L'influence de la concentration a été étudiée sur le RDT pour des temps de micromélange entre 4 et 20 ms.

### V.2.5.1 Influence du temps de micromélange

La Figure V.12 présente l'évolution de la taille moyenne  $d_{111}$  des cristallites avec le temps de micromélange. Contrairement à la boehmite, la dawsonite paraît plus sensible à ce paramètre opératoire. En effet, si la taille moyenne des cristallites obtenus pour des temps de micromélange de 1 à 10 ms se situe entre 7,5 et 8,5 nm, on observe ensuite une augmentation progressive de cette taille avec le temps de micromélange, jusqu'à atteindre une dizaine de nanomètres.



Figure V.12 – Evolution de la taille moyenne des cristallites de dawsonite suivant la réflexion 111 en fonction du temps de micromélange (la taille moyenne du précurseur D(R8) précipité en RA est rappelée à titre indicatif)

Ce résultat est cohérent avec l'augmentation du degré de sursaturation à mesure que le temps de micromélange diminue, d'où une fréquence de nucléation primaire homogène plus intense qui entraîne l'apparition de germes plus petits. Toutefois, cette tendance n'est plus observée pour des temps de micromélange inférieurs à 11 ms, la taille des cristallites paraissant se stabiliser autour de 8 nm.

Il semble donc que la dawsonite ne soit pas sujette au phénomène observé sur la boehmite, tout du moins pour des temps de micromélange supérieurs à 15 ms. D'un point de vue macroscopique, la viscosité des suspensions de dawsonite en sortie de mélangeur rapide (1 à 5 mPa.s) est du même ordre de grandeur que celle obtenu avec la boehmite. Cela peut notamment s'expliquer par l'obtention de particules agrégées dont les dimensions sont de l'ordre de quelques dizaines de microns dans les deux cas. D'un point de vue colloïdal, avec une fraction volumique de 0,9 %, on estime la distance interparticulaire dans une suspension de particules primaires non agrégées à une vingtaine de nanomètres. Cela ne suffit cependant pas à justifier d'une augmentation moindre de la viscosité au cours de la précipitation.

Par conséquent, l'hypothèse envisagée pour expliquer la différence de comportement entre la dawsonite et la boehmite est une différence de cinétique de précipitation. En effet, une solubilité de la dawsonite supérieure à celle de la boehmite mènerait à des degrés de sursaturation inférieurs et donc des fréquences de nucléation plus faibles. Ainsi, l'augmentation de la fraction volumique en solide serait plus progressive et limiterait la montée en viscosité du système. Il faut également noter que la chimie de surface de la dawsonite est peu connue et pourrait s'avérer très différente de celle de la boehmite, en raison de la composition chimique atypique de ce matériau. Cela pourrait alors influer sur le comportement colloïdal des particules.

Concernant l'influence du temps de micromélange sur les propriétés texturales, la forte sensibilité de la dawsonite aux conditions de micromélange se traduit par une évolution de la porosité particulièrement marquée, comme nous l'avons vu dans le paragraphe *V.2.4.2*. La transition observée aux alentours de 15 ms est également marquée par un brusque changement de l'allure de l'isotherme d'adsorption-désorption, caractéristique de cette porosité. Cela renforce l'impression d'une rupture dans le mécanisme de précipitation de la dawsonite aux alentours de ce temps de micromélange.

La Figure V.13 présente l'évolution de la surface spécifique et du volume poreux en fonction du temps de micromélange des précurseurs dawsonite précipités en mélangeur rapide. L'évolution du volume poreux avec le temps de micromélange est cohérente avec l'évolution de la taille des cristallites (Figure V.12). Toutefois, elle corrèle aussi clairement avec celle de la surface spécifique. L'augmentation progressive du volume poreux et de la surface spécifique pourrait alors s'expliquer par une agrégation de moins en moins dense des cristallites.

Les tendances d'évolution différentes observées entre les deux technologies de mélangeur rapide pourraient s'expliquer par des mécanismes d'agrégation différents. Toutefois, la tendance observée sur le RS n'étant basée que sur un nombre de points limités, des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour la confirmer. Il est intéressant de noter que l'évolution des surfaces spécifiques de la dawsonite (RDT) et de la boehmite (en général), que l'on suppose liée à un phénomène d'agrégation plus ou moins compacte, présentent des tendances inverses. La dawsonite voit sa surface spécifique diminuer avec la diminution du temps de micromélange, tandis que la boehmite voit sa surface augmenter. Cela pourrait s'expliquer par une influence conjuguée de la sursaturation et de la vitesse de cisaillement sur l'agrégation des particules. En effet, dans ses travaux de thèse, Kirchner <sup>[207]</sup> met en évidence l'influence de la sursaturation sur la compacité d'agrégats de boehmite, via un phénomène de pression électrostatique. L'évolution de la surface spécifique de la dawsonite semble cohérente avec cette hypothèse, la compacité supposée des agrégats augmentant avec la diminution du temps de micromélange, donc l'augmentation de la sursaturation. Dans le cas de la boehmite, nous avons observé dans le paragraphe *V.1.5.2* que l'augmentation de la surface spécifique semblait corréler avec une augmentation de la vitesse de cisaillement plutôt qu'avec une diminution du temps de micromélange. Cela peut s'expliquer par la limitation supposée du temps de micromélange et donc l'obtention de degrés de sursaturation probablement identiques.



Figure V.13 – Evolution de la surface spécifique (a) et du volume poreux (b) des précurseurs dawsonite obtenus par précipitation en RDT et RS en fonction du temps de micromélange (les propriétés texturales du précurseur D(R8) précipité en RA sont rappelées à titre indicatif)

### V.2.5.2 Influence du cisaillement

Contrairement à la boehmite, nous n'observons pas de lien entre la vitesse de cisaillement et les propriétés texturales de la dawsonite. Cela est donc cohérent avec une influence plus importante de la sursaturation sur le mécanisme d'agrégation des particules, discuté dans le paragraphe *V.2.5.1*.

On retrouve cependant une influence de la vitesse de cisaillement sur la taille moyenne en volume des particules de dawsonite (Figure V.14), qui peut en partie expliquer les meilleurs filtrabilités obtenues après les synthèses à temps de micromélange élevé, donc aux vitesses de cisaillement les plus faibles. Les variations de tailles moyennes en volume des particules étant toutefois moins importantes que dans le cas

de la boehmite, il est possible qu'un autre effet intervienne sur la filtrabilité de la dawsonite, comme l'augmentation de la porosité des produits précipités.



Figure V.14 – Evolution de la taille moyenne en volume des particules de dawsonite précipitées en RDT et RS en fonction de la vitesse de cisaillement du mobile d'agitation dans la zone de mélange confinée

#### V.2.5.3 Influence de la concentration

#### Précurseurs dawsonite

La comparaison des échantillons D.RDT(01) et D.RDT(09) montre qu'une dilution initiale des réactifs par un facteur 2 mène à une augmentation nette de la taille moyenne des cristallites. En revanche, les propriétés texturales demeurent quasiment inchangées.

#### Précurseurs amorphes

La concentration initiale des réactifs semble également avoir un impact important sur la nature des phases solides obtenues dans le cas de la précipitation de la dawsonite. Nous observons en effet qu'une dilution trop importante des réactifs entraîne la disparition totale de la signature de la dawsonite cristallisée en DRX et l'obtention d'un produit amorphe. Une fraction cristalline correspondant à de la boehmite apparaît également dans certaines conditions. D'après Shin *et al.* <sup>[36]</sup>, la formation de la dawsonite serait favorisée par l'augmentation des concentrations locales en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> autour des ions aluminium. Ainsi, la diminution de ces concentrations locales en-dessous d'une certaine valeur limite entraînerait la formation préférentielle de boehmite par hydrolyse de l'ion aluminium.

On note toutefois que les solides globalement amorphes obtenus dans ces conditions présentent une porosité particulièrement élevée, jusqu'à présent plutôt observée sur la dawsonite cristalline (Tableau V.9). En effet, les diamètres poreux moyens obtenus sont pour la plupart presque dix fois supérieurs à la taille moyenne des cristallites de boehmite estimée sur les échantillons les plus cristallins. On note par

ailleurs que la présence de boehmite cristalline s'accompagne d'une porosité secondaire centrée vers 4 nm, plus typique de ce précurseur. Il est donc probable que les populations poreuses présentant des diamètres élevés proviennent d'une phase dawsonite amorphe. Compte tenu du fait que la dilution préalable des réactifs ne modifie pas le pH de la réaction de précipitation (pH =  $7.9 \pm 0.2$ ), la formation de dawsonite (probablement amorphe) n'est pas impossible. On peut supposer que celle-ci s'est formée localement, dans les agrégats fluides où les concentrations en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> étaient les plus élevées. Dans le cas de la phase cristalline de boehmite, on observe que les dimensions des cristallites sont proches de celles obtenues en mélangeur rapide sur des boehmites « classiques », précipitées à partir de sulfate d'aluminium et d'aluminate de sodium. Ces dimensions étant fixées par les conditions de précipitation, il est probable que la boehmite se soit formée parallèlement à la dawsonite. Dans le cas dont dirigée par un phénomène de dissolution-précipitation de la phase dawsonite dirigée par un phénomène de dissolution-précipitation de la phase dawsonite préalablement formée, et la taille de ses cristallites aurait probablement été différente.

Compte tenu de ces considérations, nous pouvons supposer que les précurseurs ainsi obtenus sont mixtes, c'est-à-dire composés de dawsonite (complètement amorphe) et de boehmite (amorphe et cristalline). Il est difficile de déterminer si le mélange a une influence sur la formation de ces précurseurs mixtes ou sur la cristallinité de l'une ou l'autre phase. Les précurseurs mixtes précipités dans cette étude l'ont été à des temps de micromélange inférieurs à 20 ms, donc des conditions de mélange plutôt bonnes relativement à la gamme étudiée. Il pourrait s'avérer intéressant de déterminer si un mélange moins efficace peut mener à la formation d'une phase dawsonite cristalline, en raison de gradients de concentration plus élevés. A noter que, sur le RDT, la formation d'une phase boehmite cristalline semble d'autant plus prononcée que de la vitesse de cisaillement du mobile tournant est élevée (échantillons D.RDT(10) et D.RDT(11).

# V.2.6 Bilan

La précipitation de dawsonite a été réalisée avec deux technologies de mélangeurs rapides, que sont le réacteur à disque tournant et le disperseur rotor-stator. Une plage de temps de micromélange allant de 1 à 180 ms a ainsi pu être étudiée à l'aide de ces deux outils.

Le Tableau V.10 présente la sensibilité des propriétés de la dawsonite aux paramètres opératoires étudiés en mélangeur rapide. Il en ressort que ce précurseur s'avère beaucoup plus sensible au temps de micromélange que la boehmite. Cela pourrait s'expliquer par une solubilité plus élevée et donc une cinétique de précipitation moins rapide qui éviterait une apparition trop brutale de matière et donc une limitation de la réduction du temps de micromélange. La précipitation de dawsonite en mélangeur rapide permet ainsi de couvrir une gamme relativement large et ajustable de propriétés texturales en fonction de la qualité du mélange réalisé. On observe cependant que ce ne sont pas les cristallites de plus petite taille qui développent la plus grande surface spécifique. Nous en attribuons la raison à une agrégation plus compacte à forte sursaturation.

De même que pour la boehmite, la précipitation de dawsonite en mélangeur rapide conduit à l'obtention de cristallites plus petits qu'en réacteur agité. Toutefois, les surfaces spécifiques et les volumes poreux obtenus avec les différentes technologies de mélange se situent dans les mêmes gammes. En revanche, les diamètres poreux sont plus faibles en mélangeur rapide.

Il est également intéressant de noter qu'une dilution initiale trop importante des réactifs conduit à l'obtention d'un solide majoritairement amorphe, semblant être issu d'un mélange de boehmite et de dawsonite. Ses propriétés texturales se démarquent pourtant de celles observées sur chacun des précurseurs purs précipités dans des conditions équivalentes. Il possède notamment une porosité particulièrement élevée, et peux présenter une distribution de tailles de pores bimodale. Comparé à une boehmite « classique », il présente également l'avantage d'être exempt d'impuretés de types sodium ou soufre.

Tableau V.10 – Sensibilité aux principaux paramètres opératoires des propriétés physiques de la dawsonite précipitée en mélangeur rapide

	Taille des cristallites	Taille des agrégats	Surface spécifique	Volume poreux	Diamètre poreux	Phase cristalline
Temps de micromélange	+ a	b	+	+	+	_
Vitesse de cisaillement	_	+	_	_	_	_
Concentration des réactifs	+	+	_	_	_	+
a the contract of the second o	- 4					

 $^{a}$  + : effet significatif.  $^{b}$  - : aucun effet.

En comparaison, les travaux de Stoica *et al.* <sup>[35]</sup> sur la précipitation de dawsonite en RS montrent l'obtention de propriétés texturales beaucoup plus élevées ( $S_{BET} = 773 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $V_p = 1,6 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) dans des conditions similaires et pour un temps de micromélange probablement très faible (proche de la milliseconde). L'influence de ce paramètre n'est cependant pas étudiée.

En conclusion, la dawsonite se révèle être un précurseur plus intéressant que la boehmite, pour les raisons suivantes :

- Elle permet l'obtention d'une porosité supérieure à celle de la boehmite
- Ses propriétés texturales peuvent être ajustées par la qualité du mélange

# V.3 Calcination des précurseurs en alumine γ

# V.3.1 Comportement thermique

Le comportement thermique des différents précurseurs préparés en mélangeurs rapides a été étudié sur une plage de température de 30 à 1000 °C. Cette analyse permet de vérifier à nouveau la pureté des précurseurs en comparant l'évolution de leur perte de masse avec l'augmentation de la température, ainsi que la valeur finale de leur perte de masse, aussi appelée perte au feu (PAF). On vérifie ainsi que les précurseurs de type B.RDT et B.RS présentent le profil classique d'une boehmite, avec deux pics de perte de masse situés vers 100 °C et 400 °C, correspondant respectivement à la désorption de l'eau physisorbée et à la déshydroxylation du précurseur (Figure V.15a). Les pertes de masses totales mesurées s'élèvent entre 20 et 30 %, en raison d'une quantité plus ou moins importante d'eau physisorbée et chimisorbée à la surface. On vérifie également que les précurseurs de type D.RDT et D.RS précipités à la concentration de référence (C<sub>s</sub> = 28,8 g.L<sup>-1</sup>) présentent le profil classique d'une dawsonite avec un unique pic de perte de masse centré vers 210 °C, correspondant au départ des groupements carbonate, ammonium et hydroxyle (Figure V.15b). Les pertes de masses totales mesurées s'élèvent entre 52 et 60 %. On retrouve un ordre de grandeur comparable à celui observé pour la dawsonite précipitée en réacteur agité, ce qui est cohérent avec la présence probable d'une phase amorphe aluminique, mise en évidence par l'analyse élémentaire.

L'étude du comportement thermique des précurseurs peut également permettre d'identifier d'éventuelles phases amorphes qui n'ont pu être détectées en DRX. Cette méthode s'avère particulièrement intéressante dans le cas des précurseurs obtenus avec le protocole dawsonite en conditions fortement diluées, qui présentent une fraction amorphe relativement importante. Le profil thermique du précurseur D.RDT(11) présente des similitudes avec celui d'une boehmite (Figure V.15c), ce qui est cohérent avec l'observation d'une telle phase en DRX. On observe toutefois que le pic de perte de masse correspondant à la désorption de l'eau physisorbée est beaucoup plus large qu'attendu, avec un léger épaulement situé vers 150 °C. On note également que le pic correspondant à la déshydroxylation se trouve décalé vers 350 °C, bien que la perte de masse se poursuive jusqu'à 500 °C, comme dans le cas de la boehmite. L'analyse thermogravimétrique met donc en évidence la présence d'une phase secondaire non détectée en DRX, dont la perte de masse au cours d'une calcination semble se situer entre 100 et 300 °C. Le profil thermique du précurseur D.RDT(13) est plus atypique. A première vue, il présente un unique pic de perte de masse, asymétrique et particulièrement large, dont le maximum se situe vers 150 °C. Cependant, l'ensemble de la perte de masse est observée sur la gamme de température 30-500 °C, soit une gamme similaire à celle observée pour une boehmite, mais pas pour une dawsonite. Il est probable qu'une fraction de ce précurseur soit composée de boehmite, mais dont les pics caractéristiques seraient recouverts par le profil thermique de la phase amorphe : le pic de désorption de l'eau serait contenu dans le pic principal, tandis que la déshydroxylation correspondrait à la traînée observée après le point d'inflexion vers 280 °C. Compte tenu des conditions de synthèse, des propriétés texturales atypiques des produits obtenus (discutées dans le paragraphe V.2) et de la gamme de température dans laquelle on observe la perte de masse de la phase amorphe, il est probable que celle-ci puisse être en partie assimilée à de la dawsonite. De plus, les échantillons totalement amorphes ou avec une fraction cristalline de boehmite présentent une PAF similaire de l'ordre de 35 à 40 %, soit une valeur intermédiaire entre la PAF d'une boehmite et celle d'une dawsonite. L'hypothèse d'un précurseur mixte

dawsonite/boehmite est donc renforcée. Il est également probable que la composition des précurseurs mixtes soit similaire, malgré les différences de comportement thermique observées entre les différents échantillons (totalement amorphes ou en partie cristallisés).



Figure V.15 – Analyses thermogravimétriques des précurseurs boehmite (a), dawsonite (b) et mixtes (c) obtenus en mélangeur rapide

Par la suite, les propriétés texturales des alumines seront comparées après calcination des précurseurs à 500 °C pendant 4 h. La stabilité thermique sera également étudiée, en comparant l'évolution des propriétés des alumines calcinées entre 500 °C et 1000 °C.

# V.3.2 Influence de la transition précurseur – alumine

Les précurseurs boehmite, dawsonite et amorphes précipités en mélangeur rapide ont été calcinés dans un four à moufle à 500 °C pendant 4 h, avec une montée en température de 2 °C.min<sup>-1</sup>. L'analyse par DRX des produits obtenus révèle comme attendu l'obtention d'alumine  $\gamma$ . Les propriétés texturales de ces alumines ont été caractérisées par physisorption d'azote.

### V.3.2.1 Alumine ex-boehmite

Le Tableau V.11 présente les propriétés texturales d'alumines ex-boehmite préparées en mélangeur rapide à différents temps de micromélange puis calcinées à 500 °C. Des tendances similaires ayant été observées sur les alumines ex-boehmite préparées à des concentrations plus faibles, nous ne détaillerons pas ces cas.

En raison de la nature topotactique de la transformation de la boehmite en alumine, l'évolution des propriétés texturales reste limitée. Ainsi, malgré une légère augmentation du volume poreux en raison d'une évolution de la distribution de tailles de pores, les faibles porosités initiales des boehmites ne permettent pas d'obtenir des propriétés en rupture. Les volumes poreux restent ainsi compris entre 0,3 et 0,4 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. De plus, contrairement à ce qui avait été observé sur l'alumine ex-boehmite préparée en réacteur agité, la diminution de la surface spécifique due à la perte de masse des échantillons n'est pas compensée ici par la densification du matériau. Les alumines ex-boehmite présentent ainsi des surfaces spécifiques de 10 à 20 % inférieures à celles mesurées sur leurs précurseurs respectifs. On note également que ces surfaces spécifiques, bien que variant globalement entre 220 et 350 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, se situent pour la plupart dans la gamme 250-300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Dáf	$\mathbf{S}_{\text{BET}}$	S <sub>méso</sub>	Smicro	$V_p$	Vmicro	Dp
Kel.	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)
B.RDT(01)-500	268	268	0	0,35	0	4,3
B.RDT(02)-500	293	293	0	0,42	0	3,8
B.RDT(03)-500	221	221	0	0,34	0	3,9
B.RDT(04)-500	286	286	0	0,34	0	4,0
B.RDT(05)-500	289	289	0	0,31	0	3,8
B.RDT(06)-500	262	262	0	0,30	0	3,8
B.RDT(07)-500	245	245	0	0,35	0	4,9
B.RS(01)-500	345	345	0	0,42	0	4,2
B.RS(02)-500	294	294	0	0,39	0	4,9
B.RS(03)-500	298	298	0	0,37	0	4,3

Tableau V.11 – Propriétés texturales des alumines ex-boehmite calcinées à 500 °C, obtenues par précipitation en RDT ( $C_s = 42,4 \text{ g.L}^{-1}$ ) et RS ( $C_s = 14,1 \text{ g.L}^{-1}$ )



Figure V.16 – Evolution de la surface spécifique (a) et du volume poreux (b) des alumines ex-boehmite obtenus par précipitation en RDT et RS en fonction du temps de micromélange (les propriétés texturales de l'alumine B-500 préparé en RA sont rappelées à titre indicatif)

Par conséquent, les alumines ex-boehmite obtenues par précipitation en mélangeur rapide présentent pour la plupart des propriétés texturales équivalentes ou inférieures à celles obtenues par précipitation en réacteur agité ( $S_{BET} = 299 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ;  $V_p = 0.83 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ;  $d_p = 5.6 \text{ nm}$ ) (Figure V.16).

### V.3.2.2 Alumine ex-dawsonite

Le Tableau V.12 présente les propriétés texturales d'alumines ex-dawsonite préparées en mélangeur rapide à différents temps de micromélange puis calcinées à 500 °C. Des tendances similaires ayant été observées sur les alumines ex-dawsonite préparées à des concentrations plus faibles, nous ne détaillerons pas ces cas. Il est important de préciser que, de même que dans le Chapitre IV, les propriétés texturales des alumines ex-dawsonite présentées dans ce chapitre ont été déterminées immédiatement après l'étape de calcination, à moins que le contraire ne soit précisé. Elles représentent par conséquent les caractéristiques de chaque matériau induites par le traitement thermique subi.

Tableau V.12 – Propriétés texturales des alumines ex-dawsonite calcinées à 500 °C, obtenues par précipitation en RDT et RS ( $C_s = 28,8 \text{ g.L}^{-1}$ )

Réf.	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$S_{m\acute{e}so}$ $(m^2.g^{-1})$	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)
D.RDT(01)-500	427	365	62	0,65	0,05	3,8-5,6-8,0
D.RDT(02)-500	432	361	71	0,53	0,05	3,8-4,3
D.RDT(03)-500	435	358	77	0,53	0,05	3,8-4,3
D.RDT(04)-500	423	296	127	0,80	0,09	2,7-6,5
D.RDT(05)-500	450	371	79	0,81	0,05	3,8-6,4
D.RDT(06)-500	440	294	146	0,85	0,09	2,7 - 8,0
D.RDT(07)-500	410	322	88	0,94	0,06	2,7-8,0-11,2
D.RDT(08)-500	441	309	132	0,87	0,09	2,7-11,2
D.RS(01)-500	442	442	0	0,68	0	5,6
D.RS(02)-500	434	417	17	0,61	0,01	3,8-5,5
D.RS(03)-500	439	373	66	0,64	0,04	3,8-5,6

La transition en alumine mène à une augmentation importante de la surface spécifique ainsi que du volume poreux, comme cela avait été observé dans le chapitre précédent. Bien que dans le cas présent, les diamètres poreux moyens soient plus faibles que ceux observés dans le Chapitre IV, on note à nouveau peu d'évolution de ce paramètre lors de la calcination. Des variations de l'ordre de 1 à 2 nm sont parfois observées, mais peuvent être dues à une incertitude sur le diamètre poreux moyen dans le cas de distributions de tailles de pores particulièrement étalées, sans maximum local clairement identifiable (Figure V.17).

Les surfaces spécifiques obtenues avec des alumines ex-dawsonite préparées en mélangeur rapide sont toutes de l'ordre de 410-450 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Curieusement, il semble que l'étape de calcination ait gommé les différences de surface spécifique observées sur les précurseurs dawsonite précipités à différents temps de micromélange (Figure V.18a). L'obtention de valeurs élevées peut néanmoins s'expliquer par la formation d'une population poreuse secondaire due au départ simultané des gaz CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O. Nous avons montré dans le Chapitre IV que la porosité ainsi formée était distribuée autour de la frontière entre les domaines microporeux et mésoporeux, à des diamètres poreux moyen inférieurs à 5 nm. Dans le cas présent, on observe à nouveau la formation d'une telle porosité secondaire (avérée, et non due au phénomène de désorption catastrophique) (Figure V.17). Toutefois, la fraction de surface microporeuse déterminée par la méthode t-plot est beaucoup moins importante sur ces alumines que sur celles préparées en réacteur agité. Elle semble de plus relativement variable en fonction des échantillons et de leurs conditions de synthèse : ainsi, les alumines ex-dawsonite obtenues dans des conditions de micromélange telles que  $t_m \le 10$  ms présentent un taux de microporosité plus faible. Cas extrême, l'alumine D.RD(01) obtenue à t<sub>m</sub> = 1,4 ms ne présente ni microporosité, ni porosité secondaire dans le domaine des petits mésopores (bien que dans le cas présent, une telle porosité secondaire pourrait se retrouver masquée par la population poreuse principale). A noter qu'il est surprenant d'observer un lien entre les temps de micromélange et la formation de microporosité, qui est un phénomène dépendant de la calcination et non de la synthèse. Nous n'avons pas d'explication pour cela.



Figure V.17 – Distribution de tailles de pores d'alumines ex-dawsonite préparées en mélangeur rapide à différents temps de micromélange (respectivement 10 / 180 / 4 ms)

Les volumes poreux obtenus sont de l'ordre de 0,5 à 1,0 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. On note que l'augmentation du volume poreux lors de la calcination semble d'autant plus élevée que la valeur initiale sur le précurseur était faible. En effet, les échantillons présentant un volume poreux initial inférieur à 0,5 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> voient celui-ci augmenter d'environ 0,3 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> suite à la calcination ; cette augmentation diminue de façon progressive à mesure que l'on considère des échantillons présentant des volumes poreux de plus en plus élevés. Finalement, les précurseurs dawsonite les plus poreux (V<sub>p</sub> > 0,75 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) voient leur volume poreux augmenter de seulement 0,1 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> suite à la calcination. Cette tendance est d'autant plus surprenante que les précurseurs dawsonite précipités en réacteur agité et présentant pour certains un

volume poreux élevé ( $V_p > 0,7 \text{ cm}^3.\text{g}^1$ ), voient celui-ci augmenter d'environ 0,3 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Nous n'avons pas d'explication pour ce phénomène, mais il est possible que cela soit lié à des états d'agrégation des particules différents en fonction des volumes poreux des précurseurs (donc en fonction de la qualité du micromélange), ce qui conduit à des comportements différents au cours de la calcination. Néanmoins, les tendances observées sur les précurseurs restent vraies après calcination : les alumines ex-dawsonite les plus poreuses sont obtenues pour des temps de micromélange élevés (Figure V.18b).

Le mécanisme particulier de la transformation de la dawsonite mène donc de nouveau à l'obtention d'alumines ex-dawsonite présentant des surfaces spécifiques et une porosité supérieures à celles des alumines ex-boehmite. Cependant, il semble que la précipitation en mélangeur rapide mène également à l'obtention de surfaces mésoporeuses entre 300 et 450 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, soit là encore supérieures aux valeurs observées sur les alumines ex-boehmite.



Figure V.18 – Evolution de la surface spécifique (a) et du volume poreux (b) des alumines ex-dawsonite obtenus par précipitation en RDT et RS en fonction du temps de micromélange (les propriétés texturales de l'alumine D(R8)-500 préparé en RA sont rappelées à titre indicatif)

Une étude portant sur l'influence des conditions de stockage sur les propriétés texturales des alumines ex-dawsonite préparées par précipitation en mélangeur rapide a également été réalisée, bien que de façon moins approfondie par rapport à celle présentée dans le Chapitre IV. Les tendances obtenues semblent là encore montrer une influence non négligeable du taux d'humidité relative sur la texture des alumines.

### V.3.2.3 Alumine issue de précurseurs amorphes

Le Tableau V.13 présente les propriétés texturales d'alumines issues de précurseurs amorphes, préparées en mélangeur rapide puis calcinées à 500 °C.

Dáf	$\mathbf{S}_{\text{BET}}$	Sméso	Smicro	$V_p$	V <sub>micro</sub>	$D_p$
Kel.	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)
D.RDT(10)-500	230	191	39	0,80	0,01	5,5 - 19,5
D.RDT(11)-500	252	215	37	0,77	0,01	5,6-19,2
D.RDT(12)-500	142	111	31	0,95	0,01	28,2
D.RDT(13)-500	160	130	30	0,97	0,01	27,9
D.RS(04)-500	200	184	16	1,01	0,01	16,5

Tableau V.13 – Propriétés texturales des alumines issues des précurseurs amorphes calcinés à 500 °C, obtenus par précipitation en RDT et RS en conditions diluées

De façon générale, on observe que la surface spécifique évolue peu lors de la transition en alumine. Cependant, l'application de la méthode t-plot met en évidence une légère chute de surface mésoporeuse, qui est compensée par la formation de microporosité. Bien que cette dernière soit probablement due à la fraction de dawsonite amorphe présente dans le matériau, celle-ci ne semble pas être présente en quantité suffisante pour induire une forte augmentation de la surface spécifique.

Concernant l'évolution de la porosité, deux tendances se dessinent. Dans le cas des précurseurs présentant une fraction de boehmite cristallisée (D.RDT(10) et D.RDT(11)), la transition en alumine se traduit par une légère augmentation du volume poreux, bien que le diamètre poreux moyen de la population principale n'évolue pas de façon significative. Toutefois, la population poreuse secondaire de ces échantillons semble plus sensible à la calcination : son diamètre poreux moyen passe ainsi de 3,7 à 5,6 nm. Dans le cas des précurseurs totalement amorphes (D.RDT(12) et D.RDT(13)), la transition en alumine mène au contraire à une légère baisse du volume poreux, en raison d'une réduction de la distribution de tailles de pores, principalement du côté des diamètres élevés (Figure V.19). On note toutefois que le diamètre poreux moyen augmente de quelques nanomètres, pour atteindre 28 nm.



Figure V.19 – Distribution de tailles de pores d'alumines issues de précurseurs amorphes préparés en mélangeur rapide à différents temps de micromélange (respectivement 10 / 19 / 4 ms)

Le comportement des précurseurs mixtes lors de la transition en alumine semble ainsi plus proche de celui d'une boehmite que d'une dawsonite, compte tenu des évolutions limitées observées en termes de surface spécifique et de volume poreux. Toutefois, le comportement des différentes populations poreuses est cohérent avec la présence des deux phases : dans le domaine des petits mésopores ( $D_p < 8$  nm), l'évolution de la population de pores est typique d'une boehmite lors de sa transition en alumine ; dans le domaine des plus grands mésopores ( $D_p > 10$  nm), l'évolution peu marquée des populations de pores correspond à ce que l'on peut observer sur une dawsonite.

# V.3.3 Evolution thermique des alumines

Certains précurseurs boehmite, dawsonite et amorphes précipités en mélangeur rapide à différents temps de micromélange ont été calcinés dans un four à moufle à 700 °C et à 1000 °C pendant 4h, avec une montée en température de 2 °C.min<sup>-1</sup>. Les propriétés texturales des alumines ainsi obtenues ont été caractérisées par physisorption d'azote (Tableau V.14).

		~	~	~			
Páf	Phase	$S_{BET}$	Sméso	Smicro	$V_p$	V <sub>micro</sub>	$\mathrm{D}_\mathrm{p}$
Kc1.	précurseur	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)
B.RDT(07)-700	В	183	183	0	0,37	0	6,9
B.RS(02)-700	В	199	199	0	0,34	0	6,4
D.RDT(08)-700	D	256	256	0	0,70	0	3,4-11,4
D.RS(02)-700	D	252	252	0	0,48	0	3,8-6,4
B.RDT(07)-1000	В	82	74	8	0,28	0	11,3
B.RS(02)-1000	В	87	83	4	0,26	0	10,2
D.RDT(08)-1000	D	93	93	0	0,44	0	11,8
D.RS(02)-1000	D	82	82	0	0,28	0	7,9
D.RDT(11)-1000	a (+ B)	105	105	0	0,58	0	12,7 – 19,6
D.RDT(13)-1000	а	97	97	0	0,76	0	27,8

Tableau V.14 – Propriétés texturales d'alumines ex-boehmite, ex-dawsonite ou issues de précurseurs amorphes, calcinées à 700 °C et 1000 °C, obtenues par précipitation en RDT et RS

<sup>a</sup> Phases : a = amorphe ; B = boehmite ; D = dawsonite.

L'influence de la température de calcination sur les propriétés texturales des alumines ex-boehmite et ex-dawsonite a été décrite dans le Chapitre IV, pour des températures entre 500 et 1000 °C. Les tendances respectives observées ici avec des matériaux précipités en mélangeur rapide sont similaires :

- Le frittage d'une alumine ex-boehmite se déroule à volume poreux globalement constant et seul le couple de paramètres diamètre poreux / surface spécifique évolue.
- Le frittage d'une alumine ex-dawsonite se déroule à diamètre poreux globalement constant et seul le couple de paramètres volume poreux / surface spécifique évolue.

Dans le cas des alumines ex-boehmite, le phénomène de frittage entraîne une augmentation de la taille des cristallites (Figure V.20a et d). Les tailles de cristallites étant relativement similaires pour l'ensemble des matériaux précipités en mélangeur rapide, aucune différence significative de diamètre poreux moyen n'est observée entre 500 et 1000 °C. Cependant, en raison de la plus petite taille initiale de ces cristallites vis-à-vis de celle obtenu en réacteur agité, le déplacement progressif du diamètre poreux moyen avec la température est moins important : celui-ci passe d'environ 4 à 10 nm sur la plage de température 500 – 1000 °C, contre 5 à 14 nm en réacteur agité. De même, si les écarts de distribution de tailles de pores s'amplifient avec la température (Figure V.20a), les intervalles de distribution (jusqu'à 12 nm à 1000 °C) restent inférieurs à celui obtenu en réacteur agité (supérieur à 40 nm à 1000 °C), à température de calcination équivalente.



Figure V.20 – Evolution de la distribution de tailles de pores des alumines issues de B.RS(02) et B.RDT(07) (a), D.RS(02) et D.RDT(08) (b), D.RDT(11) et D.RDT(13) (c) en fonction de la température de calcination ; Evolution du diamètre poreux moyen d'alumines ex-boehmite, ex-dawsonite ou issues de précurseurs amorphes préparées à différents temps de micromélange (respectivement 4 / 180 / 4 / 180 / 10 / 19 ms), en fonction de la température de calcination (d)

Au contraire, le diamètre poreux moyen des alumines ex-dawsonite est beaucoup plus stable vis-àvis du frittage, bien que l'on note une légère augmentation de ce paramètre avec la température sur les échantillons présentant une population poreuse principale de faible diamètre (4 à 8 nm) (Figure V.20b et d). Toutefois, cette évolution du diamètre poreux moyen et de la distribution de tailles de pores reste beaucoup moins prononcée que celle des alumines ex-boehmite, malgré une gamme de tailles similaires entre 500 et 700 °C. Cela confirme donc à nouveau que les différences de comportement entre alumines ex-boehmite et ex-dawsonite ne sont pas dues seulement à des différences entre leurs diamètre poreux moyens respectifs.

Il est intéressant de noter que les alumines issues des précurseurs amorphes présentent un mélange des tendances observées sur les alumines ex-boehmite et ex-dawsonite, ce qui renforce encore l'hypothèse d'un précurseur mixte. La population poreuse secondaire de l'échantillon D.RDT(11), de plus petite taille, voit par exemple son diamètre moyen augmenter de 5,6 à 12,7 nm entre 500 et 1000 °C, soit dans les mêmes proportions que celui d'une alumine ex-boehmite (Figure V.20c et d). Au contraire, les diamètres poreux moyens situés dans des domaines de tailles supérieurs sont beaucoup moins sensibles à ce phénomène, à l'image de ce qui peut être observé avec une dawsonite, bien que leur distribution de tailles de pores soit impactée.

De façon générale, l'augmentation de la température de calcination entraîne une perte de surface spécifique et de volume poreux, bien qu'elle soit plus ou moins marquée selon les alumines étudiées. Il est intéressant de noter qu'à 1000 °C, la surface spécifique des alumines, essentiellement mésoporeuse, converge vers une même gamme de valeurs de l'ordre de 80-100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, indépendamment du précurseur d'origine (Figure V.21a et b).

La perte progressive de surface spécifique des alumines ex-boehmite est due à l'élargissement du diamètre poreux moyen. En contrepartie, ce phénomène permet de conserver un volume poreux constant entre 500 et 700 °C et de limiter sa contraction même à 1000 °C (Figure V.21c), malgré la densification progressive du matériau. On observe que la perte de volume poreux entre 700 et 1000 °C est du même ordre de grandeur quelle que soit la technologie de mélange employée (environ 0,09 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>), bien que le volume poreux obtenu en réacteur agité soit presque trois fois supérieur à ceux obtenus en mélangeur rapide. Néanmoins, les propriétés texturales des alumines ex-boehmite obtenues par précipitation en mélangeur rapide sont globalement inférieures à celles obtenues par précipitation en en réacteur agité pour des températures de calcination entre 500 et 1000 °C.

Dans le cas des alumines ex-dawsonite, la chute de surface spécifique (Figure V.21a) entre 500 et 700 °C est en partie due à la disparition totale de la microporosité en raison d'un phénomène de frittage entraînant la réparation des cristallites brisés lors de la calcination. Toutefois, la disparition de la microporosité n'explique pas à elle seule la chute de surface spécifique. Nous avons en effet observé que le diamètre moyen des populations poreuses situées entre 4 et 8 nm était relativement sensible au frittage. Ainsi, les alumines ex-dawsonite présentant de tels diamètres poreux moyens voient également leur surface mésoporeuse diminuer (Figure V.21b). La chute de volume poreux (Figure V.21c) ne s'explique alors plus uniquement par la disparition du volume microporeux, mais également par la réduction de la distribution de tailles de pores. Par conséquent, on observe une évolution globalement similaire de la

surface spécifique et du volume poreux des alumines ex-dawsonite entre 500 et 700 °C, malgré une répartition parfois très différente de leur porosité entre les domaines micro et méso à 500 °C. Entre 700 et 1000 °C, le phénomène de frittage se poursuit et entraîne un effondrement de la mésoporosité dans un domaine de tailles de pores allant de 2 à 7 nm (Figure V.20b). Cette diminution de la distribution de tailles de pores des alumines se traduit alors par une nouvelle chute de surface spécifique et de volume poreux (Figure V.21). De façon générale, les surfaces spécifiques obtenues par précipitation en mélangeur rapide sont équivalentes à celles obtenues par précipitation en réacteur agité, pour des températures de calcination entre 500 et 1000 °C. Cependant, le volume poreux reste supérieur en réacteur agité, malgré la large gamme de valeurs accessibles en mélangeur rapide.



Figure V.21 – Evolution de la surface spécifique (a), de la surface mésoporeuse (b) et du volume poreux (c) d'alumines ex-boehmite, ex-dawsonite ou issues de précurseurs amorphes préparées à différents temps de micromélange (respectivement 4 / 180 / 4 / 180 / 10 / 19 ms), en fonction de la température de calcination

Dans le cas des alumines issues de précurseurs amorphes, la perte de surface spécifique est d'autant plus marquée sur l'échantillon D.RDT(11)-1000 que sa population poreuse secondaire, en grande partie à l'origine de cette surface, est fortement impactée par le frittage (Figure V.20c et Figure V.21a). Le volume poreux, plutôt fixé par les populations de pores de diamètres élevés, décroit en raison de la réduction de la densité de population poreuse. L'amplitude de cette chute de volume poreux est identique sur les deux alumines entre 500 et 1000 °C, malgré leur différence de porosité (Figure V.21c). Il faut toutefois noter que l'évolution de ces propriétés texturales entre 500 et 1000 °C n'est peut-être pas aussi linéaire que cela est représenté sur la Figure V.21. Un point intermédiaire à 700 °C serait nécessaire pour déterminer de façon plus précise la tendance générale de cette évolution.

## V.3.4 Bilan

La comparaison des propriétés texturales des différentes alumines étudiées montre ainsi que les alumines ex-dawsonite présentent des surfaces mésoporeuses, des volumes poreux et des diamètres poreux moyens supérieurs à ceux des alumines ex-boehmite. Les porosités les plus élevées sont toutefois obtenus avec les alumines issues de précurseurs amorphes. Celles-ci présentent un comportement intermédiaire entre une alumine ex-boehmite et ex-dawsonite face au frittage, notamment au niveau de l'évolution de leur volume poreux ou de leurs différentes distributions de tailles de pores. Bien que ne possédant pas de propriétés texturales en rupture par rapport à celles observées jusqu'à présent, les alumines issues de précurseurs amorphes présentent les avantages suivants :

- L'alumine issue de D.RDT(11) est bimodale, et la taille moyenne de sa population poreuse secondaire peut être ajustée sur une plage de 5 à 13 nm grâce à la température de calcination, sans pour autant modifier celle de sa population poreuse principale, ni impacter de façon conséquente le volume poreux.
- L'alumine issue de D.RDT(13) présente une porosité particulièrement élevée et relativement proche de celle de l'alumine ex-dawsonite issue de D(R3) (notamment pour des températures supérieures à 500 °C), mais sa distribution de tailles de pores est moins étalée.

# V.4 Conclusions

La précipitation de boehmite et de dawsonite a été réalisée dans deux technologies de mélangeur rapide mises en œuvre en continu : le réacteur à disque tournant (RDT) et le disperseur rotor-stator (RS). Ces mélangeurs permettent d'accéder à des temps de micromélange particulièrement faibles, de l'ordre de 1 à 180 ms. Ce paramètre est important en précipitation car un mélange rapide à l'échelle moléculaire permet de mieux contrôler la sursaturation et d'influer sur les différents mécanismes de la précipitation.

L'objectif principal de cette étude est de déterminer l'influence du temps de micromélange sur les propriétés physiques des précurseurs, afin d'obtenir après calcination une alumine présentant des propriétés texturales en rupture. L'influence de la concentration initiale des réactifs a également été étudiée, dans une moindre mesure.

Les deux précurseurs étudiés présentent un comportement différent vis-à-vis du temps de micromélange. Aucune influence de ce paramètre opératoire n'est observée sur la boehmite, probablement en raison d'une limitation de la réduction du temps de micromélange due à une fréquence de nucléation très élevée. De plus, la précipitation de boehmite en mélangeur rapide mène à des niveaux de porosité sensiblement plus faibles qu'en réacteur agité, en raison de la diminution de la taille des cristallites. Cependant, l'augmentation de la surface spécifique n'est pas aussi importante qu'attendue en raison d'une agrégation probablement plus compacte des particules primaires. La dawsonite s'avère en revanche beaucoup plus sensible aux conditions de mélange en mélangeur rapide. Cela pourrait s'expliquer par une solubilité plus élevée sur la gamme de pH considérée, bien que l'absence de donnée thermodynamique exploitable dans la littérature ne permette pas de le vérifier. Ainsi, la variation du temps de micromélange permet de couvrir une gamme de propriétés texturales relativement large. Les diamètres poreux, bien que plus faibles qu'en réacteur agité, demeurent cependant supérieurs à ceux observés sur les différentes boehmites étudiées. On note également qu'une dilution initiale trop importante des réactifs conduit à l'obtention de précurseurs mixtes composés de phase boehmite et dawsonite plus ou moins amorphes. Dans ce cas, des porosités particulièrement élevées sont obtenues.

Ces précurseurs ont ensuite été calcinés entre 500 et 1000 °C pour obtenir des alumines. Le Tableau V.15 présente les propriétés texturales des alumines préparées à partir des différents systèmes *précurseur / technologie de mélange* étudiés et calcinées à 500 °C. Les gammes de volume poreux et de surfaces mésoporeuses accessibles via ces différents systèmes sont représentées sur la Figure V.22 en fonction du diamètre poreux moyen correspondant.

		1	Alumine		1	Alumine		Alumine			
		ex	-boehmite		ex-	dawsonite	a	ex-précurseur amorphe			
		Sméso	$\mathbf{V}_{\mathrm{p}}$	$D_p{}^b$	Sméso	$V_p$	$D_p{}^b$	Sméso	$V_p$	$D_p{}^b$	
		$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)	
RA	Min Max	292	0,83	5,6	190 250	0,90 1,20	12,0 30,0	-	-	-	
RDT	Min Max	220 300	0,30 0,45	3,8 5,0	290 370	0,50 1,00	4,0 12,0	110 220	0,70 1,00	5,5 – 19,0 28,0	
RS	Min Max	290 350	0,35 0,45	4,0 5,0	370 450	0,60 0,70	5,0 6,0	184	1,01	16,5	

Tableau V.15 – Propriétés texturales d'alumines calcinées à 500 °C, préparées à partir de différents précurseurs et technologies de mélanges

<sup>a</sup> Dawsonite précipitée à différents ratio molaires R<sub>b/a</sub> en RA. <sup>b</sup> Diamètre de pore moyen des populations poreuses principales.

En raison du caractère topotactique de la transition boehmite-alumine, les tendances observées sur ce précurseur sont relativement conservées après la calcination. Par conséquent, la précipitation de boehmite en mélangeur rapide ne permet pas d'accéder à des alumines présentant des propriétés en rupture vis-à-vis de celles obtenues en réacteur agité.
Dans le cas de la dawsonite, la transformation en alumine entraîne une augmentation relativement importante de la surface spécifique et du volume poreux. Bien que les alumines ex-dawsonite préparées en mélangeur rapide puissent s'avérer légèrement moins poreuses que celles préparées en réacteur agité, elles présentent néanmoins des surfaces mésoporeuses supérieures en raison d'un taux de microporosité plus faible. Ainsi, on observe que les alumines ex-dawsonite présentent des propriétés texturales en rupture vis-à-vis de l'alumine ex-boehmite préparée en réacteur agité. Elles permettent en effet l'obtention d'une surface mésoporeuse ou d'un volume poreux supérieur selon les conditions de préparation. Le diamètre poreux est quasiment toujours supérieur, et peut varier d'un facteur 5 par rapport à celui d'une alumine ex-boehmite. De façon générale, une large gamme de volume poreux et de diamètre poreux peut être couverte avec la dawsonite, simplement en jouant sur le temps de micromélange ou sur le ratio molaire des réactifs.

On peut également noter que les alumines issues de précurseurs amorphes présentent une porosité supérieure à celle des alumines ex-boehmite ou de certaines alumines ex-dawsonite, mais leur surface spécifique est relativement faible. En revanche, certaines d'entre elles présentent l'avantage de posséder une distribution de tailles de pores bimodale en raison de leur nature mixte boehmite / dawsonite.



Figure V.22 – Gammes de propriétés texturales accessibles par l'intermédiaire de différents systèmes précurseur / technologie de mélange (valeurs données pour une température de calcination de 500 °C)

# **Conclusion générale et perspectives**

#### CONCLUSION GENERALE

L'amélioration des propriétés texturales des supports alumine est un enjeu majeur dans le domaine du raffinage afin d'obtenir des catalyseurs plus performants. L'une des voies les plus classiques pour la préparation de ces supports de catalyseur repose sur la précipitation de sels d'aluminium inorganiques, permettant d'obtenir un précurseur de l'alumine. Bien que la précipitation soit un phénomène complexe, la maîtrise des conditions de synthèse s'avère importante car les propriétés de l'alumine sont fortement conditionnées et limitées par les propriétés du précurseur à l'issue de la synthèse. Il semble cependant que le procédé de préparation conventionnel, consistant en la précipitation de boehmite en réacteur agité, ne permette pas d'améliorer les propriétés texturales de l'alumine au-delà d'une certaine gamme.

L'objectif de cette thèse était d'étudier et de développer une nouvelle voie de synthèse permettant l'accès à de nouvelles gammes de propriétés texturales, notamment grâce à un meilleur contrôle des mécanismes de la précipitation. La précipitation de phases faiblement solubles, comme la boehmite, est généralement associée à des cinétiques de réactions rapides. Par conséquent, le choix de la technologie de mélange est particulièrement important. Le réacteur agité opéré en semi-continu présente deux inconvénients : la puissance dissipée par l'agitateur n'est pas répartie de façon homogène et les conditions de précipitation évoluent à mesure que l'on introduit les réactifs. Cet aspect n'est toutefois pas toujours considéré dans le domaine des matériaux. En effet, si la synthèse de la boehmite a été largement étudiée d'un point de vue physico-chimique, peu de travaux portent sur l'influence du procédé de précipitation sur ses propriétés.

De façon générale, les propriétés intrinsèques du produit précipité, mais également le choix de la technologie de mélange, peuvent être à l'origine d'une limitation des propriétés texturales accessibles. Dans la logique de ce constat, notre étude a été divisée en deux grands axes :

- L'étude de la précipitation d'un précurseur alternatif de l'alumine
- L'étude de l'influence de la qualité du mélange sur les propriétés des solides précipités

La NH<sub>4</sub>-dawsonite a été choisie comme précurseur alternatif de l'alumine. L'étude bibliographique réalisée sur ce matériau a en effet mis en évidence l'intérêt de sa composition chimique atypique pour la préparation d'alumines à forte pureté et présentant des propriétés texturales originales par rapport à celles d'alumines plus conventionnelles. Cependant la majorité des travaux publiés abordent sa synthèse d'un point de vue matériau, sans se préoccuper de l'aspect précipitation. Cela se traduit notamment par l'absence dans la littérature de donnée exploitable concernant sa solubilité.

En ce qui concerne les technologies de mélange, notre choix s'est porté sur l'emploi de mélangeurs rapides en continu. Ceux-ci fonctionnent sur le principe d'une zone de mélange particulièrement confinée dans laquelle une forte puissance est dissipée. Cela 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 réaction. Parmi les différentes technologies disponibles, le réacteur à disque tournant et le disperseur rotor-stator ont été retenus pour être comparés au réacteur agité conventionnel. Le premier a été dimensionné puis réalisé sur mesure, tandis que le second est un appareil commercial. Une étude préliminaire a été menée afin de caractériser la qualité du micromélange aux points d'alimentation des réactifs dans les différents réacteurs. Nous avons pour cela utilisé la méthode iodure-iodate, couplée à un modèle d'incorporation afin de déterminer les gammes de temps de micromélange accessibles avec

chaque technologie. Les valeurs obtenues ne sont pas pour autant absolues car elles dépendent des conditions de l'étude, qui peuvent différer de celles mises en œuvre lors d'une précipitation. Il est alors nécessaire de bien différencier le temps de micromélange entre un agrégat fluide réactif et le fluide environnant du temps de micromélange entre deux agrégats fluides réactifs, en particulier dans le cas du réacteur agité.

Dans le Chapitre III, nous nous sommes également penchés sur la caractérisation des systèmes réactionnels étudiés afin de définir les conditions de précipitation. L'évolution de la solubilité de l'aluminium en équilibre avec la boehmite a été déterminée de façon théorique sur la gamme de pH 0-14. Cela a permis dans un premier temps de définir les mécanismes prépondérants de la nucléation et de la croissance et de choisir les cinétiques de précipitation en conséquence. Nous avons ainsi observé que, contrairement à ce qui est généralement admis, le pic de sursaturation maximale ne correspond pas au pic de nucléation maximale. Cela s'explique par une compétition entre les termes de sursaturation et de tension interfaciale, d'une part, et l'évolution de la solubilité en fonction du pH, d'autre part. Dans un second temps, les équations cinétiques de la précipitation ont été couplées à un modèle de mélange basé sur le principe d'Interaction par Echange avec la Moyenne (modèle IEM). Cela a permis de développer un modèle de suivi de la sursaturation en fonction du temps de micromélange. Ce modèle s'applique aux agrégats d'acide ou de base dans la zone de mélange confinée du RDT dans le cas d'une précipitation de boehmite. Il confirme l'augmentation locale de la sursaturation, et donc de la fréquence de nucléation, avec la diminution du temps de micromélange. Cependant, il prévoit également l'existence d'un temps de micromélange dit « de transition », en dessous duquel la précipitation n'est plus influencée par la qualité du mélange. La prise en compte d'une évolution progressive de la viscosité locale des agrégats a permis de montrer que le temps de transition augmente avec ce paramètre. Ces résultats sont importants car, selon cette hypothèse, le recours à des technologies de mélange de plus en plus performantes pour contrôler la précipitation serait inutile une fois le temps de micromélange de transition atteint. Il faut toutefois noter que ce modèle ne tient pas compte du caractère acido-basique de la boehmite précipitée, ce qui peut mener à terme à de fortes déviations du pH et donc des conditions de précipitation par rapport à ce qui est observé expérimentalement. Il ne permet donc pour l'instant que de prévoir des tendances lors des premiers instants de la précipitation, en l'occurrence pour des temps inférieurs au temps de micromélange considéré.

Les propriétés de la dawsonite ont été évaluées dans le Chapitre IV afin de déterminer son intérêt en tant que précurseur alternatif de l'alumine. Cette étude a été réalisée en réacteur agité afin de se focaliser uniquement sur l'influence d'un changement de précurseur. L'optimisation du protocole de synthèse de la dawsonite a permis de réduire considérablement le volume d'eau de lavage nécessaire. Le produit obtenu présente une unique phase cristalline correspondant bien à la dawsonite, malgré la forte réactivité de ce matériau observée en milieu aqueux. Plusieurs synthèses ont été réalisées, ce qui a permis de mettre en évidence l'importance du ratio molaire des réactifs et de leur mode d'ajout sur le contrôle des propriétés de la dawsonite. De façon générale, la dawsonite s'est révélée être un précurseur prometteur, permettant d'accéder à des alumines à forte porosité. En particulier, le diamètre poreux moyen des alumines ex-dawsonite préparées en réacteur agité est deux à six fois supérieur à celui observé sur une alumine ex-boehmite calcinée à 500 °C. Il présente également une forte stabilité face au frittage, ce qui permet de le conserver indépendamment de la température de calcination. Nous observons cependant que la forte

augmentation de la surface spécifique lors de la calcination, au-delà de 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, s'explique dans le cas présent par la formation d'une population microporeuse. Celle-ci semble due à la fissuration des cristallites lors du départ des groupements carbonate, ammonium et hydroxyle sous forme de gaz. Une étude originale a permis de mettre en évidence l'instabilité de cette population microporeuse non seulement aux fortes températures de calcination, mais également en présence d'un niveau limité d'humidité relative. Par conséquent, la préparation d'alumines ex-dawsonite en réacteur agité permet d'obtenir une porosité en rupture (V<sub>p</sub> = 0,9 – 1,2 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et d<sub>p</sub> = 12 – 30 nm), sans toutefois améliorer la surface utile (mésoporeuse), qui reste inférieure à 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Dans le Chapitre V, l'influence du micromélange sur les propriétés des précurseurs boehmite et dawsonite a été étudiée. Les précipitations ont été réalisées dans deux technologies de mélangeur rapide opérées en continu (réacteur à disque tournant et rotor-stator), afin de couvrir une gamme de temps de micromélange allant de 1 à 180 ms. L'amélioration de la qualité du micromélange en mélangeur rapide conduit pour les deux précurseurs à l'obtention de cristallites plus petits qu'en réacteur agité. Ce résultat est cohérent avec une forte augmentation de la sursaturation, comme explicité dans le Chapitre III. Cependant, aucune influence du temps de micromélange n'est observée sur les propriétés physiques de la boehmite. Cela pourrait s'expliquer par un temps de micromélange supérieur à celui estimé en raison d'une fréquence de nucléation extrêmement élevée entraînant l'apparition de très nombreuses petites particules. Si l'augmentation de la viscosité du milieu est avérée lors d'une précipitation, il est toutefois difficile d'estimer les niveaux atteints localement au moment du pic de nucléation. On retient de façon générale que la précipitation de boehmite en mélangeur rapide mène à des alumines présentant une porosité de l'ordre de 0,4 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, soit sensiblement plus faible qu'en réacteur agité. De même, l'augmentation de la surface spécifique n'est pas aussi importante qu'attendue en raison d'une agrégation probablement plus compacte des particules primaires. En revanche, nous avons pu mettre en évidence une plus grande sensibilité de la part de la dawsonite aux conditions de mélange en mélangeur rapide. Ainsi, la variation du temps de micromélange permet de couvrir une gamme de propriétés texturales relativement large. Les diamètres poreux, bien que plus faibles qu'en réacteur agité, demeurent cependant supérieurs à ceux observés sur les différentes boehmites étudiées. Cela se traduit par l'obtention d'alumines ex-dawsonite pouvant présenter des surfaces spécifiques de l'ordre de 350-450 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, des volumes poreux de l'ordre de 0,5 à 1,0 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et des diamètres poreux moyen compris entre 4 et 12 nm. Ces propriétés texturales sont donc en rupture par rapport à celles observées sur les alumines ex-boehmite conventionnelles.

Les différentes études réalisées dans le cadre de cette thèse ont donc permis de répondre en grande partie aux objectifs initiaux. L'étude de l'influence du mélange sur les propriétés de la boehmite vient compléter les précédentes études à ce sujet, encore peu présentes dans la littérature. Elle confirme un peu plus la tendance déjà observée selon laquelle l'optimisation de la qualité du mélange ne permettrait pas d'ouvrir l'accès à de nouvelles gammes de propriétés texturales avec ce précurseur. L'étude de l'influence du mélange sur les propriétés de la dawsonite est, à notre connaissance, la première étude s'intéressant réellement au rôle de ce paramètre pour le contrôle des propriétés du solide. Finalement, les travaux développés dans ce manuscrit présentent plusieurs systèmes *précurseur / technologie de mélange* permettant de couvrir une large gamme de propriétés texturales en jouant sur des paramètres opératoires facilement maîtrisables (temps de micromélange, ratio molaire des réactifs...).

Les premiers tests de mise en forme de la dawsonite se sont d'ores et déjà révélés prometteurs, mais il pourrait maintenant s'avérer intéressant de chercher à optimiser cette étape importante de la préparation d'un support de catalyseur. Il serait également pertinent d'étendre cette étude à plusieurs dawsonites précipitées via différentes technologies de mélange afin d'évaluer l'influence des conditions de mélange sur la mise en forme ultérieure du matériau. Si ces essais se révèlent concluant, il serait alors envisageable de comparer l'efficacité de ces nouveaux supports à des supports conventionnels, par imprégnation et tests d'activités catalytiques. Compte tenu de la large gamme accessible de propriétés texturales, différents tests catalytiques pourraient être envisagés en fonction des supports étudiés :

- Tests sur des charges lourdes si le support présente une surface spécifique équivalente à celle des supports conventionnels, mais des diamètres de pores supérieurs (cas des alumines ex-dawsonite précipitées en réacteur agité ou des alumines issues de précurseurs amorphes précipités en mélangeur rapide)
- Tests sur des charges légères si le support présente une surface spécifique supérieure à celle des supports conventionnels, mais des diamètres de pores équivalents (cas alumines ex-dawsonite précipitées en mélangeur rapide, principalement à faible temps de micromélange)

En s'intéressant à la dawsonite, cette étude s'est également attachée à caractériser un précurseur dont l'intérêt pour la fabrication de supports catalytiques est encore relativement récent. Son comportement atypique pendant la calcination par rapport à un hydroxyde ou un oxy-hydroxyde classique semble être à l'origine de ses propriétés texturales originales. Cependant, certains phénomènes mis en évidence dans le cadre de ce travail mériteraient d'être étudiés de façon plus approfondie. C'est notamment le cas de la formation d'une population microporeuse au cours de la calcination, dont la densité de population semble dépendre, entre autres, des conditions de mélange lors de la précipitation de la dawsonite. En effet, on observe une forte fraction microporeuse sur les alumines ex-dawsonite préparées en réacteur agité ou en mélangeur rapide à temps de micromélange élevé. Au contraire, celles préparées en mélangeur rapide à faible temps de micromélange elevé des supports préparés. De même, il pourrait s'avérer utile de déterminer l'origine de la forte réactivité des alumines ex-dawsonite en présence d'un taux d'humidité relative trop élevé, qui pourrait s'avérer problématique en fonction de l'application envisagée pour le support. L'hypothèse d'un phénomène de dissolution-précipitation exacerbé par une forte microporosité permettant à l'eau d'accéder plus en profondeur au matériau est encore à vérifier.

Dans la continuité des études expérimentales réalisées, il serait également intéressant d'évaluer l'influence du ratio molaire des réactifs sur la texture de la dawsonite précipitée en mélangeur rapide, à différents temps de micromélange. Cette combinaison de paramètres opératoires pourrait potentiellement permettre d'élargir encore la gamme de propriétés texturales accessible. Dans le même ordre d'idée, les précurseurs majoritairement amorphes obtenus avec le protocole dawsonite en conditions diluées peuvent se révéler prometteur pour la préparation de supports de catalyseurs avec une distribution de tailles de pores bimodale. Un premier axe d'étude pourrait être d'évaluer leur sensibilité à la qualité du mélange en mélangeur rapide et en réacteur agité.

D'un point de vue plus théorique, une utilisation plus poussée du modèle de suivi de la sursaturation en RDT nécessiterait que l'on tienne compte du caractère acido-basique de la boehmite lors du calcul du pH de l'agrégat fluide considéré. De même, l'application de ce modèle à la dawsonite demanderait une meilleure connaissance de la solubilité de ce matériau, mais probablement aussi de sa chimie de surface. La détermination de ces paramètres est le prérequis nécessaire à une étude plus poussée des mécanismes de la précipitation de la dawsonite.

### ANNEXES

## Annexe A : Agrégation et agglomération – Etude bibliographique

A.1 CINETIQUE D'AGGLOMERATION	
A.2 COLLISION ET AGREGATION	
A.3 REGIMES DE COLLISION	243
A.3.1 REGIME PERICINETIQUE	
A.3.2 REGIME ORTHOCINETIQUE	
A.4 FACTEURS INFLUENÇANT L'AGGLOMERATION	
A.5 PHENOMENE DE BRISURE	247

### A.1 Cinétique d'agglomération

La vitesse spécifique d'une agglomération  $R_{AG}$  dépend des concentrations et des tailles des cristaux à agglomérer, de la vitesse de croissance des ponts cristallins et des conditions hydrodynamiques <sup>[206]</sup>. Elle s'exprime en fonction de la fréquence de collision  $J_{ij}$  qui mène à la formation d'un agrégat et de l'efficacité de consolidation  $\eta_{AG}$  de l'agrégat formé suite à la collision:

$$R_{AG} = J_{ij} \cdot \eta_{AG} \tag{A.1}$$

L'efficacité de la consolidation est définie par les constantes de vitesse des phénomènes de brisure  $k_{bri}$  et de consolidation  $k_{con}$ :

$$\eta_{AG} = \frac{1}{1 + \frac{k_{bri}}{k_{con}}} \tag{A.2}$$

### A.2 Collision et agrégation

La fréquence de collision J<sub>ij</sub> (ou vitesse d'agrégation) de deux particules i et j de rayons respectifs r<sub>i</sub> et r<sub>j</sub> peut être estimée en supposant que l'agrégation est représentée par une réaction d'ordre deux par rapport aux concentrations des deux particules <sup>[59]</sup>.

$$J_{ij} = \beta_{ij} \cdot N_i \cdot N_j \tag{A.3}$$

avec  $N_i$  et  $N_j$  le nombre de particules i et j par unité de volume et  $\beta_{ij}$  la constante cinétique d'agrégation, aussi appelée noyau d'agrégation. La collision et l'association de deux particules dépendent des interactions physico-chimiques qui existent entre elles. Dans le cas de particules colloïdales, ces interactions peuvent être de natures différentes <sup>[85]</sup> :

- forces d'attraction de Van der Waals et de répulsion électrostatiques (théorie DLVO)
- forces de solvatation (interactions de surface avec le solvant)
- force de déplétion (phénomène de pression osmotique entre deux particules proches)
- liaisons hydrogènes

Toutes les collisions ne conduisent donc pas à la formation d'un agrégat. Pour tenir compte de ces interactions dans la cinétique d'agrégation, il est nécessaire d'introduire un coefficient d'efficacité de collision  $\alpha_{ij}$  <sup>[208]</sup> tel que :

$$\beta_{ij} = \alpha_{ij} \cdot \beta^{\circ}{}_{ij} \tag{A.4}$$

avec  $\beta^{\circ}_{ij}$  le noyau d'agrégation sans interaction physico-chimiques.

Le mécanisme de collision, et par conséquent le noyau d'agglomération  $\beta_{ij}$ , dépendent de la taille des particules <sup>[81]</sup>.

La variation en concentration d'un cristal de classe de taille k est représentative de l'ensemble des processus élémentaires d'agrégation qui peuvent soit créer de nouveaux cristaux k (à partir de deux cristaux plus petits), soit en faire disparaître par agrégation avec d'autres cristaux. Dans le cas d'une population discrète de cristaux :

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i+j=k\\i=1}}^{k-1} \beta_{ij} \cdot N_i \cdot N_j - N_k \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{ik} \cdot N_i$$
(A.5)

Le premier terme représente la vitesse de formation de l'agrégat de classe de taille k par collision d'un couple d'agrégats i et j tel que  $V_j + V_i = V_k$ . Le facteur 1/2 est inclus pour compter seulement une fois chaque collision (i,j). Le deuxième terme correspond à la perte d'agrégats de classe de taille k par collision ou agrégation avec d'autres agrégats. L'équation ne prend pas compte la brisure des agrégats et admet l'agrégation comme un processus irréversible <sup>[209]</sup>.

### A.3 Régimes de collision

Il existe deux types de mécanismes de transport : la diffusion Brownienne qui correspond à l'agrégation péricinétique, et le cisaillement dû à l'hydrodynamique du fluide porteur (laminaire ou turbulent) qui provoque l'agrégation orthocinétique <sup>[210]</sup>.

### A.3.1 Régime péricinétique

Le mouvement Brownien gouverne le mouvement des petites particules. Dans ce régime, les particules sont insensibles aux turbulences du liquide et entrent en collision grâce à la diffusion : leur mouvement est composé d'une série de parcours indépendants et aléatoires, conséquences de la collision entre les particules colloïdales et les molécules de fluide qui les entourent. L'agrégation péricinétique s'applique pour des particules de taille plus petite que la micro-échelle de Batchelor  $\lambda_B$  <sup>[211]</sup> (généralement 100 nm à 1 µm) :

$$\lambda_B = \left(\frac{D^2 \nu}{\varepsilon}\right)^{1/4} \tag{A.6}$$

Smoluchowski a ainsi défini le noyau d'agrégation péricinétique en se basant sur l'équation de la diffusion de Stokes-Einstein<sup>[81]</sup>:

$$\beta^{\circ}{}_{ij} = \frac{2k_b T}{3\mu} \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i \cdot r_j}$$
(A.7)

Le noyau d'agrégation péricinétique pour des particules de tailles différentes sera plus élevé que pour des particules de même taille. Pour deux particules de taille égale ( $r_i = r_j$ ), le noyau d'agrégation est indépendant de la taille : il y a une compensation entre l'augmentation du rayon de collision et la diminution du coefficient de diffusion. Quand les tailles des deux particules sont trop différentes ( $r_i \gg r_j$ ) le noyau d'agrégation à  $r_i$  donné augmente d'autant plus que la taille  $r_j$  de la seconde particule diminue (effet « boule de neige ») <sup>[210]</sup>.

### A.3.2 Régime orthocinétique

Lorsque la taille des particules devient supérieure à la micro-échelle de Batchelor, elles deviennent sensibles au mouvement du fluide. On parle alors de régime orthocinétique. Leur vitesse de collision augmente de manière importante, mais la collision n'est pas toujours efficace et dépend des conditions d'impact.

On distingue deux cas de régime orthocinétique, en fonction de la taille des particules par rapport à la micro-échelle de Kolmogorov  $\lambda_K$  (généralement 10 à 60 µm) :

$$\lambda_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{1/4} \tag{A.8}$$

Pour des particules de taille inférieure à la micro-échelle de Kolmogorov, on considère que les collisions se produisent à l'intérieur de petits tourbillons isotropes, où le fluide subit un cisaillement

laminaire uniforme <sup>[210]</sup>. Dans ce cas, Camp et Stein ont exprimé le noyau d'agrégation orthocinétique en fonction de la puissance dissipée <sup>[212]</sup> :

$$\beta^{\circ}{}_{ij} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} (r_i + r_j)^3 \tag{A.9}$$

Lorsque les particules deviennent plus grandes que la micro-échelle de Kolmogorov, elles subissent le mouvement turbulent du fluide : les agrégats se forment alors après collision entre les cristaux convectés par des tourbillons turbulents différents. En procédant par analogie avec la théorie de la cinétique des gaz, Abrahamson a défini le noyau d'agrégation orthocinétique en régime turbulent <sup>[213]</sup> :

$$\beta^{\circ}{}_{ij} = 5.0 \sqrt{\left(\bar{u}_i^2 + \bar{u}_j^2\right)} (r_i + r_j)^2 \tag{A.10}$$

avec  $\overline{u}$  la vitesse moyenne des particules.

De nombreux modèles de noyaux d'agrégation ont été développés dans la littérature afin de décrire différentes situations où l'agrégation intervient. Le Tableau A.1 regroupe quelques-uns des modèles les plus utilisés, exprimés en fonction du facteur  $\beta_0$ . Celui-ci est indépendant de la taille des particules, mais peut dépendre des conditions opératoires telles que la sursaturation ou la puissance dissipée <sup>[211]</sup>.

$Noyaux - \beta^{\circ}_{ij}$	Commentaires
βο	Indépendant de la taille
$\beta_0(r_i\cdot r_j)^3$	Produit
$\beta_0(r_i{}^3+r_j{}^3)$	Somme
$\beta_0 \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i \cdot r_j}$	Mouvement Brownien
$\beta_0(r_i + r_j)^3$	Cisaillement (régime laminaire)
$\beta_0 \sqrt{\left(\bar{u}_i^2 + \bar{u}_j^2\right)} (r_i + r_j)^2$	Cisaillement (régime turbulent)
$\beta_0 \frac{(r_i^3 - r_j^3)^2}{(r_i^3 + r_j^3)}$	Noyau de Berry analytique (approximation)
$\beta_0(r_i+r_j)^2\big r_i-r_j\big $	Décantation gravitationnelle (r > 50 $\mu$ m)
$\beta_0 (r_i + r_j)^2  r_i^2 - r_j^2 $	Décantation gravitationnelle et inertielle (r < 50 $\mu$ m)
$\beta_0(r_i^3+2)(r_j^3+2)$	Polymérisation en chaîne ramifiée
$\beta_0 \frac{(r_i + r_j) (r_i \cdot r_j)^{3/2}}{(r_i^3 + r_j^3)^{3/2}}$	Basée sur la théorie cinétique

Tableau A.1 – Noyaux d'agrégation fréquemment utilisés (d'après Seyssiecq et al., 2000 et Salvatori, 2003) [211],[214]

Au cours d'une précipitation, la fréquence de nucléation primaire est telle que les particules sont généralement d'une taille inférieure à la micro-échelle de turbulence. Le mécanisme d'agrégation est donc de type péricinétique, au moins dans les premiers instants du processus et dans le lieu de formation des nuclei.

On peut noter que la littérature n'est pas toujours très claire sur la limite entre les régimes péricinétique et orthocinétique. On trouve parfois que le régime péricinétique est valable pour toutes les particules de taille inférieure à la micro-échelle de turbulence (échelle de Kolmogorov) <sup>[100],[173],[214]</sup>.

### A.4 Facteurs influençant l'agglomération

#### Paramètres physico-chimiques

Un certain nombre de paramètres physico-chimiques peuvent modifier les interactions entre particules et ainsi modifier leur tendance à s'agglomérer :

- le pH : une suspension dont le point de charge nulle est atteint va s'agréger rapidement. Le potentiel zêta est une fonction du pH de la solution. Ainsi, suivant le pH, des particules vont s'agréger ou non.
- la force ionique : une force ionique élevée conduit à une agrégation rapide.
- la polarité du solvant : un solvant apolaire conduit par exemple à l'agrégation rapide d'une suspension d'alumine
- les additifs : les additifs utilisés sont en général des polymères ou des glycols. Leur effet peut se révéler très complexe.

#### Puissance dissipée

En régime Brownien, l'hydrodynamique n'a pas d'influence sur le processus d'agrégation ou d'agglomération. À travers le terme de vitesse de collision, la puissance dissipée  $\varepsilon$  a un effet favorable à l'agrégation ou l'agglomération dans les régimes laminaire et turbulent par accroissement des chocs entre particules. Par contre, l'augmentation des vitesses du fluide finit par favoriser la désagrégation ou la brisure, ce qui limite les tailles des agglomérats ou agrégats <sup>[206]</sup>.

Généralement, lorsque la cristallisation est lente, l'influence de l'augmentation de la puissance dissipée est modérément défavorable à l'agglomération en régimes laminaire et turbulent. Au contraire, lorsque la cristallisation est rapide, l'influence de l'augmentation de la puissance dissipée est modérément favorable à l'agglomération <sup>[67]</sup>.

#### ✤ Taille des particules

Dans le cas de particules de même taille, l'agglomération ralentit quand la taille de la particule augmente en régime Brownien, puis s'accélère lorsqu'on passe en régime laminaire. Ceci explique le basculement d'un régime prépondérant à l'autre au fur et à mesure que l'agglomérat croît. On peut aussi noter qu'un agglomérat formé en régime laminaire est en général assez solide, mais souvent beaucoup plus poreux qu'un agglomérat formé en régime Brownien, car l'agglomération entre agglomérats de taille voisine est favorisée en régime laminaire, au lieu de l'agglomération entre cristallites et agglomérat qui prévaut en régime Brownien<sup>[67]</sup>.

#### A.5 Phénomène de brisure

En milieu turbulent, on observe que la taille des agglomérats tend vers un maximum : l'efficacité d'association devient nulle dès lors qu'un agglomérat atteint cette limite <sup>[215]</sup>. Cela s'explique par un équilibre dynamique entre les phénomènes d'agglomération et de brisure <sup>[216]</sup>. La brisure s'applique principalement aux particules agglomérées (en général de taille supérieure à 200 µm <sup>[214]</sup>) et diffère donc de l'attrition par la taille des fragments générés. Elle est induite par des chocs (particule-agitateur, particule-paroi, particule-particule) ou le cisaillement (rupture des liaisons faibles).

La brisure est directement gouvernée par les conditions hydrodynamiques régnant dans le réacteur. La fréquence de brisure  $\Gamma$  est donc proportionnelle à l'intensité de cisaillement turbulent en bout de pale du mobile d'agitation <sup>[210]</sup> :

$$\Gamma \propto [ND_a]^2 \tag{A.11}$$

Malgré les tendances présentées précédemment, il reste difficile d'estimer l'effet d'un accroissement de la puissance d'agitation sur la taille finale des particules car, dans le cas d'une agglomération orthocinétique, les deux mécanismes sont en compétition. Le type d'agitateur (turbine, hélice...) aura alors un impact important à puissance dissipée équivalente <sup>[59]</sup>.

La vitesse de disparition des particules de classe de taille i dépend de la brisure des particules de classe de taille i et des agrégats plus grands (classe de taille k > i) qui conduisent à des particules de taille i.

$$\frac{dN_i}{dt} = -\Gamma_i \cdot N_i + N_k \sum_{k=1}^{\infty} \Gamma_k \cdot N_{\Gamma_k} \cdot p(i,k) \cdot N_k$$
(A.12)

avec N<sub> $\Gamma$ </sub> le nombre moyen de particules formées par brisure et p(i,k) la probabilité de brisure.

# Annexe B : Description technique du réacteur à disque tournant

Le RDT a été conçu pour travailler sur une plage de température allant de 10 à 70 °C, à pression atmosphérique, avec des réactifs acido-basiques. Il est composé d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable 316L, de diamètre interne 150 mm et de hauteur 75 mm (volume interne : 1,3 L). Celle-ci est équipée d'une double-enveloppe et d'un tube d'évacuation (utilisé en configuration *confinement imposé* pour évacuer le mélange réactionnel par surverse). L'enceinte est fermée de façon étanche à l'aide de deux disques en acier inoxydable 316L. Ces deux pièces seront nommées par la suite « fond plat agitateur ».

Le fond plat injecteur est destiné à recevoir les buses d'injection. Celles-ci sont amovibles et se fixent de façon étanche sur le fond plat injecteur. De nombreuses configurations sont possibles :

- La buse centrale permet d'injecter un ou deux réactifs. Dans le cas de la double entrée, les deux réactifs restent séparés afin qu'aucun mélange n'ait lieu avant d'arriver sur le disque tournant.
- Jusqu'à quatre buses radiales peuvent être placées autour de la buse centrale. Plusieurs rayons sont possibles : 20 mm, 40 mm et 55 mm. Ce dernier n'a pas été prévu pour une injection de réactif, mais pour permettre une éventuelle injection d'eau à la périphérie du disque tournant afin de diluer le milieu réactionnel une fois le mélange effectué, ou bien réaliser un prélèvement en sortie du disque.

Plusieurs lots de quatre buses d'injection ont été fabriqués, chacun présentant un diamètre de sortie différent (1,0 - 1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,0 mm) afin de pouvoir contrôler la vitesse d'injection des fluides en sortie des buses. Il est ainsi possible de travailler dans une même gamme de vitesse pour les deux réactifs, et de la faire varier, indépendamment des débits imposés.

Le fond plat agitateur est destiné à recevoir le moteur, qui vient se visser de façon étanche. Il est aussi équipé d'un tube d'évacuation (utilisé en configuration *confinement libre* pour évacuer le mélange réactionnel par gravité après son passage sur le disque).

Le disque tournant en acier inoxydable, de diamètre 120 mm, vient se visser sur le moteur par l'intermédiaire d'un raccord. Ce raccord, amovible, est disponible en plusieurs tailles. Il permet ainsi d'ajuster la distance h entre le disque tournant et le fond plat injecteur. De cette distance dépend la configuration d'utilisation :

- Confinement libre : 10 mm
- *Confinement imposé* : 3,0 2,5 2,0 1,5 1,0 mm

La vitesse de rotation du disque est réglable avec une précision de  $\pm$  10 tr.min<sup>-1</sup> et peut atteindre 2100 tr.min<sup>-1</sup>. Elle est suivie en continu à l'aide d'un tachymètre.

Une coupe verticale, horizontale et une représentation en 3D du RDT sont données respectivement par les Figure B.1, Figure B.2 et Figure B.3



Figure B.1 – Coupe verticale du réacteur à disque tournant



Figure B.2 – Coupe horizontale du réacteur à disque tournant



Figure B.3 – Représentation en 3D du réacteur à disque tournant sur son support

## Annexe C : Classification des isothermes d'adsorption-désorption

Il existe 6 types d'isotherme selon la classification IUPAC <sup>[217]</sup>, caractéristiques des propriétés poreuses du matériau ainsi que des différentes interactions adsorbant-adsorbat (Figure C.1a).

- *Type I*: cette isotherme caractérise un matériau ayant uniquement des micropores, qui se remplissent à basse pression. Le plateau traduit la non-existence de pores plus importants. L'adsorption est essentiellement monomoléculaire.
- *Type II* : la quantité adsorbée augmente progressivement en fonction de la pression relative. Ce type d'isotherme est obtenu avec des matériaux non poreux ou ayant des macropores. L'adsorption est multimoléculaire.
- *Type IV*: cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux, dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'espèce adsorbée n'est pas réversible, d'où l'existence d'une hystérèse à la désorption.
- *Type III et V*: ces isothermes diffèrent respectivement des isothermes de type II et IV au niveau des faibles pressions relatives, en raison d'interactions adsorbant-adsorbat faibles. Il s'agit de cas rares, observés par exemple lors d'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe.
- *Type VI*: cette isotherme à marches est observée lorsque la surface du matériau est énergétiquement homogène. Les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Il est important de noter que cette classification vise à distinguer des adsorbants typiques. En réalité, les isothermes physiques obtenues sont généralement des isothermes composites révélant la complexité des adsorbants étudiés.



Figure C.1 – Classification des isothermes (a) et des hystérèses d'adsorption-désorption (b)

Il est fréquent d'observer une hystérèse de la courbe de désorption par rapport à la courbe d'adsorption. Cette hystérèse est due au fait que les phénomènes d'adsorption et de désorption se font généralement hors équilibre, lorsque le système est dans un état métastable. Son allure peut être directement liée à la forme des pores et à la structuration du réseau poreux. L'IUPAC classe ces boucles d'hystérèse dans quatre catégories différentes (Figure C.1b) <sup>[217]</sup>. Les boucles d'hystérèse notées H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub> apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation et sont représentatives des adsorbants mésoporeux :

- La boucle d'hystérèse H<sub>1</sub> présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores.
- La boucle d'hystérèse  $H_2$  est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Les deux boucles d'hystérèse notées  $H_3$  et  $H_4$  apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1.

- La boucle d'hystérèse H<sub>3</sub>, observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.
- La boucle d'hystérèse H<sub>4</sub> est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

De même que pour les isothermes d'adsorption-désorption, il est parfois difficile de déterminer la forme d'une hystérèse car celle-ci peut être un mélange du fait de la présence de pores de géométries différentes au sein de l'échantillon.

Ainsi, dans ce document, les différents matériaux présentés pourront être comparés sur la base de l'allure de leur isotherme d'adsorption-désorption et de leur hystérèse, mais, en raison d'une incertitude parfois trop forte sur leur forme et leur type exact, aucune interprétation sur la forme exacte du réseau poreux ne sera avancée.

## Annexe D : Méthodes de caractérisation hydrodynamique

D.1 REA	CTIONS RAPIDES UNIQUES	254
D.2 REA	CTIONS RAPIDES MULTI-ETAPES	255
D.2.1 Rea	ACTIONS COMPETITIVES-CONSECUTIVES	255
D.2.2 Rea	ACTIONS COMPETITIVES-PARALLELES	256

Il existe diverses méthodes permettant de mesurer les temps de mélange dans un réacteur, et donc de quantifier son influence sur la réaction. La technique de base consiste à étudier l'évolution d'une propriété du fluide après avoir introduit une perturbation dans le système. Les principales techniques utilisées <sup>[218]</sup> sont:

- Les méthodes thermiques
- Les traçages radioactifs
- Les méthodes conductimétriques
- Les méthodes par réactions chimiques

Ces dernières sont souvent privilégiées de par leur facilité de mise en œuvre, leur fiabilité et le fait qu'elles permettent de discriminer le mélange aux différentes échelles. La sensibilité de certaines réactions au mélange peut être utilisée dans certains cas comme réaction test pour la caractérisation du mélange et la validation des modèles de mélange utilisés en CFD. Une réaction test doit répondre aux exigences suivantes <sup>[184],[219]</sup> :

- La réaction doit être plus rapide que le mélange
- La réaction doit être irréversible et reproductible
- Les cinétiques de la réaction doivent être connues, ainsi que l'influence de divers paramètres (concentration, température, ph, force ionique) sur ces cinétiques
- Les réactifs doivent être miscibles
- Les produits doivent pouvoir être analysés facilement, rapidement et avec précision
- Les réactifs et les produits doivent être non-toxiques et peu chers

Il est rare qu'une réaction test réponde à tous ces prérequis. Cependant, de nombreux exemples sont disponibles dans la littérature, permettant ainsi à l'utilisateur de choisir selon ses propres critères. Ces réactions tests peuvent être classées en trois catégories : les réactions uniques, les réactions compétitives-consécutives et les réactions compétitives-parallèles.

### **D.1** Réactions rapides uniques

Les réactions rapides uniques sont généralement basées sur la neutralisation d'un acide minéral fort par une base. Elles sont très rapides, voire instantanées, avec un temps caractéristique de réaction très inférieur à celui du mélange <sup>[218]</sup>. Le schéma réactionnel est le suivant :

$$A + B \xrightarrow{k_1} R \tag{D.1}$$

Quelques exemples de réactions tests uniques issus de la littérature sont présentés dans le Tableau D.1.

Références	Réactif A	Réactif B	Constantes de vitesse (25 °C) [m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
Worrel and Eagleton, 1964 Keairns and Manning, 1969	Thiosulfate de sodium	Peroxyde d'hydrogène	$k_1 = 2,83 \cdot 10^{-4}$
Keeler <i>et al.</i> , 1965 Torrest and Ranz, 1970 Miyairi <i>et al.</i> , 1971	Hydroxyde d'ammonium	Acide acétique	
	Acide chlorhydrique	Hydroxyde de sodium	$k_1 = 1, 4 \cdot 10^8$
M 1071	Acide maléique	Hydroxyde de sodium	$k_1 = 3 \cdot 10^5$
Mao and Toor, 1971	Acide nitrilotriacétique	Hydroxyde de sodium	$k_1 = 1, 4 \cdot 10^4$
	Dioxyde de carbone	Hydroxyde de sodium	k <sub>1</sub> = 8,32
Méthot and Roy, 1973	Thiosulfate de sodium	Bromoacétate de sodium	$k_1 = 10^{-5} a 20 \circ C$
Larosa and Manning, 1964 Zoulalian and Villermaux, 1970 Goto <i>et al.</i> , 1975 Lintz <i>et al.</i> , 1975 Makataka and Kobayashi, 1976	Acétate d'éthyle	Hydroxyde de sodium	$k_1 = 1,34 \cdot 10^{-4} a 20 \circ C$
Aubry, 1972 Klein <i>et al.</i> , 1980	Nitrométhane	Hydroxyde de sodium	$k_1 = 2 \cdot 10^{-2} a 20 °C$

Tableau D.1 – Réactions tests uniques :  $A + B \rightarrow R$  (Fournier et al., 1996) <sup>[184]</sup>

Ces méthodes sont adaptées dans le cas d'un mélange turbulent en réacteur tubulaire pour suivre la conversion des réactifs, car elles dépendent de la distance et du temps. Ce n'est généralement pas le cas avec un réacteur agité.

Les réactions rapides uniques ne pouvant pas être utilisées seules, elles sont souvent couplées à d'autres techniques, notamment des méthodes optiques <sup>[218]</sup>.

### **D.2** Réactions rapides multi-étapes

Les réactions rapides multi-étapes sont généralement les meilleures réactions tests car les produits de réactions conservent l'historique du mélange en plus de l'observation des effets du mélange sur les distributions spatiales de réactifs ou de la variation de la concentration au cours du temps. Elles sont donc particulièrement adaptées pour l'étude du micromélange <sup>[184]</sup>.

#### **D.2.1 Réactions compétitives-consécutives**

Dans le cas d'une réaction compétitive-consécutive, un réactif A réagit dans un premier temps avec le réactif limitant B pour donner le produit intermédiaire R (réaction quasi-instantanée). Ce dernier réagi alors avec B pour donner le produit final S (réaction rapide dont le temps caractéristique est du même ordre de grandeur que le temps de micromélange) <sup>[218]</sup>.

$$A + B \xrightarrow{k_1} R \tag{D.2}$$

$$R + B \xrightarrow{k_2} S \quad ; \quad k_2 \ll k_1 \tag{D.3}$$

En mesurant la quantité de produits obtenue après consommation totale du réactif B, on peut calculer l'indice de ségrégation X<sub>s</sub>, défini comme le rapport de la quantité de B transformée en S à la quantité de B consommée (donc la quantité initiale).

$$n_{B0} = 2n_S + n_R \tag{D.4}$$

$$X_{S} = \frac{2n_{S}}{n_{B0}} = \frac{2n_{S}}{2n_{S} + n_{R}} = \frac{2C_{S}}{2C_{S} + C_{R}}$$
(D.5)

Un mélange parfait implique que la réaction soit plus lente que le processus de mélange. Ce dernier sera complet avant le début de la réaction et il n'influera donc pas sur la distribution des produits, qui dépend du ratio stœchiométrique initial en réactifs ainsi que du rapport des constantes de vitesse. Dans le cas présent, avec  $k_1 \gg k_2$  et B limitant, ce dernier va être instantanément réparti dans l'ensemble du réacteur et entièrement consommé par A. Il n'y aura donc pas formation de S, et X<sub>s</sub> sera nul.

Dans le cas contraire, si le mélange est lent et donc le fluide totalement ségrégé, il existera localement des surconcentrations de B qui, après consommation de A, réagiront avec R pour former S. R sera alors totalement consommé et X<sub>S</sub> atteindra sa valeur maximale de 1.

La deuxième réaction joue donc un rôle de capteur permettant de mesurer la qualité de la mise en contact de A et B.

Quelques exemples de réactions tests compétitives-consécutives issus de la littérature sont présentés dans le Tableau D.2.

Références	Réactif A	Réactif B	<b>Constantes de vitesse</b> (25 °C) [m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
Paul and Treybal, 1971 Bourne and Rohani, 1983	L-Tyrosine	Iode	$k_1 = 3,5 \cdot 10^{-2} \\ k_1/k_2 = 9,2$
Zoulalian and Villermaux, 1974	p-Crésol	Iode	k <sub>1</sub> = 3,25 k <sub>2</sub> = 1,28 (pH = 11)
Zoulalian, 1973 Truong and Méthot, 1976	Diacétate d'éthylène	Hydroxyde de sodium	$k_1 = 5,14 \cdot 10^{-4}$ $k_2 = 2,27 \cdot 10^{-4}$ à 25,2 °C
Bourne et al., 1977	Résorcinol	Brome	$k_2 = 10^2$
Nabholz and Rys, 1977	Préhnitène Isodurène Durène	Acide nitreux	$\begin{array}{l} k_2 = 3 \cdot 10^{-1} \\ k_2 = 4 \cdot 10^{-2} \\ k_2 = 10^{-1} \\ k_1/k_2 > 100 \end{array}$
Bourne and Kozicki, 1977	1,3,5- Triméthoxybenzène	Brome	$k_1/k_2\approx 27$
Bourne et al., 1990	Napht-1-ol	Acide sulfanilique diazoté	$k_1 = 1, 3 \cdot 10^4$ $k_2 = 2, 7$

Tableau D.2 – Réactions tests compétitives-consécutives :  $A + B \rightarrow R$ ,  $R + B \rightarrow S$  (Fournier et al., 1996 et Nunes, 2007) <sup>[184],[218]</sup>

### **D.2.2 Réactions compétitives-parallèles**

Dans le cas d'une réaction compétitive-parallèle, le réactif limitant B réagit avec les réactifs A et C, pour former respectivement les produits R (réaction quasi-instantanée) et S (réaction rapide dont le temps caractéristique est du même ordre de grandeur que le temps de micromélange) <sup>[218]</sup>. Ainsi, pour une faible quantité de B introduite dans un excès de A et C, les quantités de produits R et S formées dépendront de l'intensité du mélange.

$$A + B \xrightarrow{k_1} R \tag{D.6}$$

$$C + B \xrightarrow{k_2} S$$
;  $k_2 \ll k_1$  (D.7)

De même que précédemment, si le mélange est parfait, la distribution des produits dépendra uniquement du ratio stœchiométrique initial en réactifs et du rapport des constantes de vitesse. Avec  $k_1 \gg k_2$ , seul R sera formé et la sélectivité de la réaction (D.7) sera nulle. Au contraire, si le fluide est totalement ségrégé, les réactions (D.6) et (D.7) pourront être considérées comme étant instantanées pour le réactif B. Ainsi, la sélectivité maximale en S en cas de ségrégation totale s'écrit <sup>[184]</sup> :

$$Y_{ST} = \frac{n_{C0}}{n_{A0} + n_{C0}} \tag{D.8}$$

Dans la réalité, après la consommation totale de B dans le cas d'un mélange imparfait, la sélectivité en S s'écrit :

$$Y = \frac{n_S}{n_{B0}} \tag{D.9}$$

La quantité de S formée en fin de réaction est donc une mesure de la ségrégation, et l'indice de ségrégation est défini comme le rapport de la sélectivité réelle en S à la sélectivité maximale en S si la ségrégation est totale <sup>[184]</sup>:

$$X_{S} = \frac{Y}{Y_{ST}} = \frac{n_{S}}{n_{B0}} \cdot \left(1 + \frac{n_{A0}}{n_{C0}}\right)$$
(D.10)

Quelques exemples de réactions tests compétitives-parallèles issus de la littérature sont présentés dans le Tableau D.3.

Tableau D.3 – Réactions tests compétitives-parallèles :  $A + B \rightarrow R$ ,  $C + B \rightarrow S$  (Fournier et al., 1996 et Nunes, 2007) <sup>[184],[218]</sup>

				Constantes de
Références	Réactif A	Réactif B	Réactif C	vitesse
				(25 °C) [m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
Treleaven and Tobgy, 1973	Acide 1- Naphthol-6- sulphonique	Chlorure de 4- sulphophényl- diazonium	Chlorure de 4- toluène- diazonium	$k_1 = 18,3$ $k_2 = 2,46 \cdot 10^{-1}$
Miyawaki <i>et al</i> ., 1975	Ammoniac	Dioxyde de carbone	Hydroxyde de sodium	$k_1 = 4 \cdot 10^{-1}$ $k_2 = 9,3$
Phelan and Stedman, 1981	Hydrazine	Acide nitreux	Acide azothydrique	k <sub>1</sub> = 6,67
Paul <i>et al.</i> , 1992	Acide chlorhydrique	Hydroxyde de sodium	Solvant organique	
Bourne and Yu, 1994	Acide chlorhydrique	Hydroxyde de sodium	Chloroacétate d'éthyle	$k_1 = 1,3 \cdot 10^8$ $k_2 = 3,10 \cdot 10^{-2}$
Bourne and Yu, 1994	Acide chlorhydrique	Hydroxyde de sodium	Chloroacétate de méthyle	$k_1 = 1,3 \cdot 10^8$ $k_2 = 5,13 \cdot 10^{-2}$
Fournier <i>et al.</i> , 1996 ; Guichardon and Falk, 2000	Ion borate	Acide sulfurique	Ions iodure et iodate	$k_1 = 10^8$ $k_2 = f(I) [m^{-12}.mol^{-4}.s^{-1}]$
Baldyga <i>et al.</i> , 1998	Acide chlorhydrique	Hydroxyde de sodium	2,2- Diméthoxypropane	$k_1 = 0,6$

### Annexe E : Mise en équation du modèle d'incorporation

Le système iodure-iodate repose sur le système réactionnel suivant :

$$H_2BO_3^- + H^+ \rightarrow H_3BO_3$$
 Quasi-instantanée,  $k_1$  (E.1)

$$\frac{5}{3}I^{-} + \frac{1}{3}IO_{3}^{-} + 2H^{+} \to I_{2} + H_{2}O \qquad Rapide, k_{2} \qquad (E.2)$$

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$
 Equilibre quasi-instantané,  $K_I$  (E.3)

De façon générale, le bilan de matière sur l'agrégat qui incorpore le milieu environnant s'écrit :

$$\frac{dC_j}{dt} = \frac{C_{j,E} - C_j}{t_m} + R_j \tag{E.4}$$

avec  $C_{j,E}$  la concentration initiale en espèce j à l'extérieur de l'agrégat (dans le milieu environnant),  $C_j$  la concentration en espèce j dans l'agrégat d'acide,  $t_m$  le temps de micromélange et  $R_j$  le débit net de production de l'espèce j par réaction chimique, dont l'expression est donnée par :

$$R_{j} = \sum_{(i)} \nu_{j,(i)} R_{j,(i)}$$
(E.5)

avec  $v_{j,(i)}$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce j dans la réaction (i) et  $R_{j,(i)}$  la vitesse de la réaction (i) mettant en jeu l'espèce j.

La vitesse R<sub>j,(1)</sub> de la réaction (E.1) est donnée par :

$$R_{j,(1)} = k_1 \cdot C_{H_2 B O_3^-} \cdot C_{H^+} \tag{E.6}$$

avec  $k_1 = 10^{11}$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> dans la littérature. Toutefois, en raison de problèmes de divergence dans les dérivées lors de l'application du modèle, nous avons dû utiliser des valeurs de  $k_1$  parfois inférieures à sa valeur théorique, telles que :  $10^7 < k_1 < 10^{11}$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Il a été vérifié que la variation de  $k_1$  sur cette plage n'avait pas d'incidence sur le résultat de la simulation.

La vitesse  $R_{j,(2)}$  de la réaction (E.2) est donnée par :

$$R_{j,(2)} = k_2 \cdot C_{IO_3^-} \cdot (C_{H^+} \cdot C_{I^-})^2 \tag{E.7}$$

La constante de vitesse  $k_2$  (L<sup>4</sup>.mol<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup>) étant fortement dépendante de la force ionique, il est nécessaire de faire le bilan de tous les ions présents dans le milieu réactionnel. La valeur de la force ionique est donnée par la relation (E.8).

$$I = \frac{1}{2} \left( [H^+] + 4[SO_4^{2-}] + [K^+] + [I^-] + [IO_3^-] + [H_2BO_3^-] + [Na^+] + [OH^-] + [I_3^-] \right)$$
(E.8)

D'après les travaux de thèse de Guichardon [187], on distingue deux cas :

•  $I < 0,1 \text{ mol.}L^{-1}$ :

$$k_2 = 3 \cdot 10^{(9,28105 - 3,664 \cdot \sqrt{I})} \tag{E.9}$$

- $I > 0,1 \text{ mol.}L^{-1}$ :  $k_2 = 3 \cdot 10^{(8,383 - 1,5112 \cdot \sqrt{I} + 0,23689 \cdot I)}$  (E.10)
- ✤ Bilan de matière sur H<sup>+</sup>

$$\frac{dC_{H^+}}{dt} = \frac{C_{H^+,E} - C_{H^+}}{t_m} + R_{H^+}$$
(E.11)

$$R_{H^+} = -k_1 \cdot C_{H_2BO_3^-} \cdot C_{H^+} - 2k_2 \cdot C_{IO_3^-} \cdot (C_{H^+} \cdot C_{I^-})^2$$
(E.12)

**\*** Bilan de matière sur H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>

$$\frac{dC_{H_2BO_3^-}}{dt} = \frac{C_{H_2BO_3^-,E} - C_{H_2BO_3^-}}{t_m} + R_{H_2BO_3^-}$$
(E.13)

$$R_{H_2BO_3^-} = k_1 \cdot C_{H_2BO_3^-} \cdot C_{H^+} \tag{E.14}$$

Bilan de matière sur IO<sub>3</sub><sup>-</sup>

$$\frac{dC_{IO_3^-}}{dt} = \frac{C_{IO_3^-,E} - C_{IO_3^-}}{t_m} + R_{IO_3^-}$$
(E.15)

$$R_{IO_3^-} = -\frac{1}{3}k_2 \cdot C_{IO_3^-} \cdot (C_{H^+} \cdot C_{I^-})^2$$
(E.16)

**\*** Bilan de matière sur I<sub>2</sub>

$$\frac{dC_{I_2}}{dt} = \frac{C_{I_2,E} - C_{I_2}}{t_m} + R_{I_2}$$
(E.17)

$$R_{I_2} = k_2 \cdot C_{IO_3^-} \cdot (C_{H^+} \cdot C_{I^-})^2 - \frac{d[I_3^-]}{dt} - \frac{[I_3^-]}{t_m}$$
(E.18)

✤ Bilan de matière sur I<sup>-</sup>

$$\frac{dC_{I^-}}{dt} = \frac{C_{I^-,E} - C_{I^-}}{t_m} + R_{I^-}$$
(E.19)

$$R_{I^{-}} = -\frac{5}{3}k_2 \cdot C_{IO_3^{-}} \cdot (C_{H^+} \cdot C_{I^-})^2 - \frac{d[I_3^{-}]}{dt} - \frac{[I_3^{-}]}{t_m}$$
(E.20)

✤ Bilan de matière sur I<sub>3</sub><sup>-</sup>

$$[I_3^-] = K_I C_{I_2} C_{I^-} \tag{E.21}$$

$$K_I = 10^{\frac{555}{T} + 7,355} \cdot T^{-2,575}$$
(E.22)

avec T en K.

**\*** Bilan de matière sur SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

$$\frac{dC_{SO_4^{2-}}}{dt} = \frac{C_{SO_4^{2-},E} - C_{SO_4^{2-}}}{t_m}$$
(E.23)

✤ Bilan de matière sur K<sup>+</sup>

$$\frac{dC_{K^+}}{dt} = \frac{C_{K^+,E} - C_{K^+}}{t_m}$$
(E.24)

✤ Bilan de matière sur Na<sup>+</sup>

$$\frac{dC_{Na^{+}}}{dt} = \frac{C_{Na^{+},E} - C_{Na^{+}}}{t_{m}}$$
(E.25)

✤ Bilan de matière sur OH<sup>-</sup>

$$[OH^{-}] = \frac{K_E}{[H^+]}$$
(E.26)

### Annexe F : Détermination du coefficient d'extinction

Les ions triiodure sont formés par complexation du diiode par les ions iodure, selon un équilibre quasi-instantané (F.1). La concentration à l'équilibre de ces ions triiodure peut être calculée à partir de la constante d'équilibre K<sub>I</sub> (F.2), qui est fonction de la température. Cette concentration peut également être mesurée par spectrophotométrie, grâce à la loi de Beer-Lambert qui la relie à l'absorbance D<sub> $\lambda$ </sub> à 353 nm. Il est ainsi possible de déterminer le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon_{\lambda}$  des ions triiodure à 353 nm. On mesure pour cela l'absorbance de plusieurs solutions contenant différentes concentrations connues en I<sub>3</sub><sup>-</sup> dans une cellule de trajet optique l, puis on trace la courbe d'étalonnage correspondante D<sub> $\lambda$ </sub> = f([I<sub>3</sub>-]<sub>éq</sub>). On déduit alors facilement le coefficient d'extinction molaire à partir de la pente de la courbe d'étalonnage, de valeur  $\varepsilon_{\lambda}$ .l.

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$
 Equilibre quasi-instantané (F.1)

$$K_{I} = \frac{[I_{3}^{-}]_{\acute{e}q}}{[I_{2}]_{\acute{e}q} \cdot [I^{-}]_{\acute{e}q}} = 10^{\frac{555}{T} + 7,355} \cdot T^{-2,575}$$
(F.2)

$$[I_3^-]_{\acute{e}q} = \frac{D_\lambda}{\varepsilon_\lambda \cdot l} \tag{F.3}$$

Soient  $[I_2]_0$  et  $[I^-]_0$  les concentrations initiales en diiode et ions iodure, respectivement. D'après la réaction (F.1), on a à l'équilibre :

$$[I_3^-]_{\acute{e}q} = [I_2]_0 - [I_2]_{\acute{e}q}$$
(F.4)

$$[I^{-}]_{\acute{e}q} = [I^{-}]_{0} - [I_{2}]_{0} + [I_{2}]_{\acute{e}q}$$
(F.5)

On peut donc écrire :

$$K_{I} = \frac{[I_{2}]_{0} - [I_{2}]_{\acute{e}q}}{[I_{2}]_{\acute{e}q} \cdot ([I^{-}]_{0} - [I_{2}]_{0} + [I_{2}]_{\acute{e}q})}$$
(F.6)

On obtient ainsi une équation du second degré en [I2]éq :

$$K_{I} \cdot [I_{2}]_{\acute{e}q}^{2} + (K_{I} \cdot ([I^{-}]_{0} - [I_{2}]_{0}) + 1) \cdot [I_{2}]_{\acute{e}q} - [I_{2}]_{0} = 0$$
(F.7)

La résolution de cette équation permet donc d'obtenir  $[I_2]_{eq}$  et de calculer  $[I_3^-]_{eq}$  à partir de la relation (F.4).

Une dizaine de solutions présentant différentes concentrations initiales en diiode et en ions iodure sont préparées à T =  $24 \pm 0,2$  °C, donc pour une constante d'équilibre K<sub>I</sub> =  $715,9 \pm 3,3$  L.mol<sup>-1</sup> (Tableau F.1). Les mesures d'absorbance sont réalisées sur un spectrophotomètre UV/Vis Cary 4G à double faisceaux, dans une cellule de mesure dont le trajet optique vaut 1 cm. La Figure F.1 présente la courbe d'étalonnage obtenue. On obtient ainsi une pente de valeur  $\varepsilon_{\lambda}$ .l = 26204 L.mol<sup>-1</sup>, d'où  $\varepsilon_{\lambda}$  = 2620 m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>.

[	$[I_2]_0$	[I-] <sub>0</sub>	[I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>éq</sub>	$D_{1}$ (353 nm)
(me	ol.L <sup>-1</sup> )	$(mol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$	$D_{\lambda}$ (333 mm)
1,0	0.10-4	1,00.10-2	8,77.10-5	2,289
8,0	0.10 <sup>-5</sup>	8,01.10-3	6,81.10 <sup>-5</sup>	1,800
6,8	0.10-5	6,81.10 <sup>-3</sup>	5,63.10-5	1,471
5,6	0.10 <sup>-5</sup>	5,61.10-3	4,47.10-5	1,184
4,4	0.10 <sup>-5</sup>	4,41.10-3	3,34.10-5	0,881
3,2	0.10-5	3,20.10-3	2,22.10-5	0,570
2,0	0.10-5	2,00.10-3	1,18.10-5	0,279
1,6	0.10 <sup>-5</sup>	1,60.10-3	8,52.10-6	0,203
1,0	0.10 <sup>-5</sup>	1,00.10-3	4,14.10-6	0,089
4,0	0.10-6	4,01.10-4	8,90.10-7	0,018

Tableau F.1 – Mesures d'étalonnage réalisées sur le spectrophotomètre UV/Vis Cary 4G



Figure F.1 – Courbe d'étalonnage réalisée sur le spectrophotomètre UV/Vis Cary 4G

		Ann	lexe (	U	Ca	ra(	ctéri	satio	n du		icro	méla	inge		IU0	née			
								expé	rime	inta	ales								
[ blus e	Le Tablea d'une cen	taine d'ex	sente quelo périences o	ques ε ont éte	xemples é réalisée	de dor s.	inées exp	érimentale	s issues de	e la car	actérisat	ion du micr	omélang	se dans le	RA, le	RDT et	le RS. Aı	ı total,	
				Та	bleau G.	I– Don	nées exp	érimentale.	s de l'étud	e de ca	ıractéris.	ation du mi	croméla.	ıge					
		Solutic	l nc		Solutio	нu	P	aramètres oj	pératoires					Exploit	ation				
	[I <sup>-</sup> ]0 (mol.L <sup>-1</sup> )	[IO <sub>3</sub> -] <sub>0</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> -] <sub>0</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	(L) V1	$[H^+]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\mathbf{V}_{\mathrm{H}}$	N (tr.min <sup>-1</sup> )	Qr (mL.min <sup>-1</sup> )	Q <sub>H</sub> (mL.min <sup>-1</sup> )	h (mm)	Dy	[I <sub>3</sub> -] [I <sub>3</sub> -] (mol.L <sup>-1</sup> ) ( <sup>c</sup>	T K.	[]2 [12] (mol.]2	$\begin{bmatrix} 1\\ L^{-1} \end{bmatrix}$ Y	L	Y Xs	α	1
RA-13	0,0117	0,0024	0,0909	2,50	1,0012	0,010	312	I	1,24	ı	0,8077	3,08.10 <sup>-5</sup> 2:	2,7 737,	80 3,60.	10 <sup>-6</sup> 0,13	344 1,72	2.10 <sup>-2</sup> 0,128	6,819	
RA-17	0,0117	0,0023	0,0909	2,50	1,0009	0,010	310	ı	1,24	I	0,8882	3,39.10 <sup>-5</sup> 2.	3,2 729,	27 4,01.	10-6 0,13	338 1,89	0.10 <sup>-2</sup> 0,142	6,063	
RA-20	0,0117	0,0023	0,0909	2,50	1,0008	0,010	198	ı	1,23	I	1,0950	4,18.10 <sup>-5</sup> 2.	3,7 720,	86 5,02.	10-6 0,13	338 2,34	1.10 <sup>-2</sup> 0,175	4,721	
RA-21	0,0117	0,0023	0,0909	2,50	1,0008	0,010	452	ı	1,24	I	0,8033	3,07.10 <sup>-5</sup> 2.	4,0 715,	86 3,70.	10-6 0,13	342 1,72	0,128	6,818	
RA-25	0,0117	0,0023	0,0909	2,50	1,0000	0,010	312	ı	1,25	I	0,9413	3,59.10 <sup>-5</sup> 2:	2,2 746,	46 4,16.	10-6 0,13	336 2,00	0.10 <sup>-2</sup> 0,150	5,666	
RDT-22	0,0234	0,0047	0,1817	0,60	0,1600	0,030	1000	409,09	20,00	2,0	0,32356	1,23.10 <sup>-5</sup> 2	3,1 730,	97 7,59.	10-7 0,13	338 3,35	$(.10^{-3}  0.025)$	38,916	
RDT-26	0,0233	0,0047	0,1818	2,00	0,1590	0,100	1012	401,34	19,42	1,0	0,35468	1,35.10 <sup>-5</sup> 2.	4,3 710,	92 8,57.	10-7 0,13	341 3,74	1.10 <sup>-3</sup> 0,028	34,825	
RDT-31	0,0234	0,0047	0,1818	1,00	0,1594	0,050	160	200,67	9,97	3,0	1,88597	7,20.10 <sup>-5</sup> 2.	4,1 714,	21 4,57.	10-6 0,13	339 1,93	$10^{-2}$ 0,144	5,924	
RDT-37	0,0233	0,0047	0,1818	1,50	0,1592	0,075	354	306,12	15,00	2,5	1,66493	6,35.10 <sup>-5</sup> 2	2,7 737,	80 3,90.	10-6 0,13	341 1,73	.10 <sup>-2</sup> 0,129	6,757	
RDT-40	0,0233	0,0047	0,1818	2,40	0,1606	0,120	1998	804,47	39,56	1,0	0,24103	9,20.10 <sup>-6</sup> 2	3,1 730,	97 5,66.	10-7 0,13	338 2,47	'.10 <sup>-3</sup> 0,018	53,105	
<b>RS-01</b>	0,0233	0,0047	0,1819	1,50	0,1593	0,075	2500	604,03	29,80	ı	0,12055	4,60.10 <sup>-6</sup> 2.	4,9 701,	15 2,95.	10 <sup>-7</sup> 0,13	338 1,25	$(.10^{-3} 0,009)$	106,399	
<b>RS-03</b>	0,0234	0,0047	0,1818	1,50	0,1603	0,075	11000	600,00	30,00	ı	0,48402	1,85.10 <sup>-5</sup> 2	5,8 686,	80 1,21.	10-6 0,13	338 4,91	.10 <sup>-3</sup> 0,037	26,235	
<b>RS-05</b>	0,0234	0,0047	0,1818	1,50	0,1591	0,075	19000	608,11	30,00	ı	0,34896	1,33.10 <sup>-5</sup> 3	1,3 606,	60 9,88.	10-7 0,13	341 3,65	.10 <sup>-3</sup> 0,027	35,784	
RS-22	0,0233	0,0047	0,1819	1,50	0,1593	0,075	7000	608,11	29,61	ı	0,03821	1,46.10 <sup>-6</sup> 2	3,6 722,	53 9,07.	10-8 0,13	339 4,00	0.10 <sup>-4</sup> 0,003	334,04	
<b>RS-25</b>	0,0233	0,0047	0,1818	3,50	0,1601	0,175	11000	1428,57	70,47	I	0,26973	1,03.10 <sup>-5</sup> 2	6,8 671,	29 6,90.	$10^{-7}$ 0,13	339 2,78	3.10 <sup>-3</sup> 0,021	47,118	
									263										

ANNEXES

# Annexe H : Equations cinétiques de la précipitation

H.1 DETERMINATION DU DEBIT MOLAIRE DE NUCLEATION	
H.2 DETERMINATION DU DEBIT MOLAIRE DE CROISSANCE	
H.2.1 NOMBRE DE CRISTAUX PAR UNITE DE VOLUME	
H.2.2 TAILLE MOYENNE EN NOMBRE DES CRISTAUX	
H.2.3 DEBIT MOLAIRE DE CROISSANCE PAR UNITE DE VOLUME	

### H.1 Détermination du débit molaire de nucléation

Le nombre de molécules  $n_{nuc}$  composant un germe stable de rayon  $r_{nuc} > r_{crit}$  est exprimé par le rapport du volume du germe stable  $V_{nuc}$  au volume moléculaire  $V_m$ :

$$n_{nuc} = \frac{V_{nuc}}{V_m} = \frac{\Phi_V L_{nuc}^3}{V_m} = \frac{8\Phi_V r_{nuc}^3}{V_m}$$
(H.1)

En considérant  $J_{1,hom}$  le nombre de germes stables qui naissent par unité de volume et de temps, on en déduit le nombre de molécules consommées pendant la nucléation par unité de volume et de temps par :

$$n_{nuc} \cdot J_{1,hom} = \frac{8\Phi_V r_{nuc}^3}{V_m} \cdot J_{1,hom} \tag{H.2}$$

On en déduit alors le débit molaire de nucléation par unité de volume, défini comme le nombre de moles qui naissent par unité de volume et de temps :

$$Nuc = \frac{n_{nuc}}{N_A} \cdot J_{1,hom} = \frac{8\Phi_V r_{nuc}^3}{V_m N_A} \cdot J_{1,hom}$$
(H.3)

### H.2 Détermination du débit molaire de croissance

### H.2.1 Nombre de cristaux par unité de volume

Considérons un agrégat fluide de volume V<sub>i</sub> à l'instant t<sub>i</sub>, issu de l'expansion d'un agrégat fluide de volume  $V_{i-1} < V_i$  à l'instant t<sub>i-1</sub> = t<sub>i</sub> -  $\Delta t$ . En considérant N<sub>crist</sub> le nombre de cristaux par unité de volume, on peut définir le nombre de cristaux présents dans l'agrégat fluide à l'instant t<sub>i</sub> par :

$$V_{i} \cdot N_{crist,i} = V_{i-1} \cdot N_{crist,i-1} + \frac{(V_{i-1} + V_{i})}{2} \cdot J_{1,hom} \cdot \Delta t$$
(H.4)

où le premier terme de la somme correspond au nombre de cristaux présents dans l'agrégat fluide à l'instant  $t_{i-1}$  et le second terme le nombre de cristaux venant de nucléer dans le volume moyen de l'agrégat fluide entre les instants  $t_{i-1}$  et  $t_i$ .

On en déduit alors le nombre de cristaux par unité de volume dans l'agrégat fluide à l'instant t<sub>i</sub> :

$$N_{crist,i} = \frac{V_{i-1}}{V_i} \cdot N_{crist,i-1} + \frac{V_{i-1} + V_i}{2V_i} \cdot J_{1,hom} \cdot \Delta t \tag{H.5}$$

avec :

$$\frac{V_{i-1}}{V_i} = \frac{V_i - \Delta V_i}{V_i} = 1 - \frac{\Delta V_i}{V_i} \tag{H.6}$$

Le débit d'incorporation de l'agrégat est donné par :

$$q = \frac{dV(t)}{dt} = \frac{V(t)}{t_m} \tag{H.7}$$

d'où :

$$\frac{\Delta V_i}{V_i} = \frac{\Delta t}{t_m} \tag{H.8}$$

On exprime ainsi le nombre de cristaux par unité de volume dans l'agrégat fluide à l'instant t<sub>i</sub> en fonction du temps de micromélange :

$$N_{crist,i} = \left(1 - \frac{\Delta t}{t_m}\right) \cdot N_{crist,i-1} + \left(1 - \frac{\Delta t}{2t_m}\right) \cdot J_{1,hom} \cdot \Delta t \tag{H.9}$$

### H.2.2 Taille moyenne en nombre des cristaux

A l'instant t<sub>i</sub>, l'agrégat fluide contient :

- les cristaux déjà présents à l'instant  $t_{i-1}$ , dont la taille moyenne en nombre a évolué à la vitesse  $G_{i-1}$ dans l'intervalle de temps  $\Delta t = t_i - t_{i-1}$
- les cristaux venant de nucléer dans l'intervalle de temps  $\Delta t = t_i t_{i-1}$ , dont la taille est  $L_{nuc} = 2r_{nuc}$

Soit  $\overline{L}$  la taille moyenne en nombre des cristaux. A partir du nombre de cristaux présents dans l'agrégat fluide à l'instant t<sub>i</sub>, on définit la taille totale des cristaux à cet instant par :

$$V_{i} \cdot N_{crist,i} \cdot \bar{L}_{i} = V_{i-1} \cdot N_{crist,i-1} \cdot (\bar{L}_{i-1} + G_{i-1}\Delta t) + \frac{(V_{i-1} + V_{i})}{2} \cdot J_{1,hom} \cdot \Delta t \cdot L_{nuc}$$
(H.10)

On en déduit alors la taille moyenne en nombre des cristaux dans l'agrégat fluide à l'instant t<sub>i</sub> :

$$\bar{L}_{i} = \frac{\frac{V_{i-1}}{V_{i}} \cdot N_{crist,i-1} \cdot (\bar{L}_{i-1} + G_{i-1}\Delta t) + \frac{(V_{i-1} + V_{i})}{2V_{i}} \cdot J_{1,hom} \cdot \Delta t \cdot L_{nuc}}{N_{crist,i}}$$
(H.11)

En appliquant la relation (H.8), on exprime alors la taille moyenne en nombre des cristaux dans l'agrégat fluide à l'instant t<sub>i</sub> en fonction du temps de micromélange :

$$\bar{L}_{i} = \frac{\left(1 - \frac{\Delta t}{t_{m}}\right) \cdot N_{crist,i-1} \cdot (\bar{L}_{i-1} + G_{i-1}\Delta t) + \left(1 - \frac{\Delta t}{2t_{m}}\right) \cdot J_{1,hom} \cdot \Delta t \cdot L_{nuc}}{N_{crist,i}}$$
(H.12)

### H.2.3 Débit molaire de croissance par unité de volume

La variation de volume d'un cristal au cours du temps s'exprime :

$$\frac{dV_{crist}}{dt} = \frac{d\Phi_V \bar{L}^3}{dt} = 3\Phi_V L^2 \frac{d\bar{L}}{dt} = 3\Phi_V \bar{L}^2 G \tag{H.13}$$

En considérant N<sub>crist</sub> le nombre de cristaux par unité de volume, on définit le débit volumique de croissance par unité de volume :

$$N_{crist} \frac{dV_{crist}}{dt} = N_{crist} \cdot 3\Phi_V \overline{L}^2 G \tag{H.14}$$

On en déduit alors le débit molaire de croissance par unité de volume, défini comme le nombre de moles consommées par unité de volume et de temps pour faire croître les cristaux :

$$Croiss = C_c N_{crist} \frac{dV_{crist}}{dt} = 3\Phi_V C_c N_{crist} \overline{L}^2 G = \frac{3\Phi_V}{V_m N_A} \cdot N_{crist} \overline{L}^2 G$$
(H.15)

# Annexe I : Vérification de la solubilité des solutions réactives

La solubilité de l'aluminium étant dépendante du pH, nous avons cherché à vérifier si les solutions réactives de sulfate d'aluminium et d'aluminate de sodium à 60 °C, utilisées pour la précipitation de boehmite, sont bien initialement sous-saturées. Les différentes concentrations utilisées dans le cadre de cette étude ont été considérées. Rappelons que  $C_{AI} = [AI^{3+}] + [AI_3(OH)_4^{5+}]$  dans le cas du sulfate d'aluminium et  $C_{AI} = [Al(OH)_4^{-1}]$  dans le cas de l'aluminate de sodium. Pour chaque concentration, le pH théorique a été déterminé à partir de la relation d'électroneutralité dans la solution. On en déduit alors la solubilité de l'aluminium à partir des relations (I.1) et (I.2) (respectivement pour le sulfate d'aluminium et l'aluminate de sodium) ainsi que des équilibres suivants :

$$AIOOH \downarrow + 2H_2O \leftrightarrow AI(OH)_4^- + H^+ \qquad pK_{S,i} = 13,58 \qquad (i)$$

$$AlOOH \downarrow + H_2 O \leftrightarrow Al^{3+} + 3OH^- \qquad pK_{S,ii} = 32,37 \qquad (ii)$$

$$3AIOOH\downarrow + 3H_2O \leftrightarrow Al_3(OH)_4^{5+} + 5OH^-$$
 pK<sub>s,iii</sub> = 55,02 (iii)

$$H_2 0 \leftrightarrow H^+ + 0H^-$$
 pK<sub>E</sub> = 12,97 (E)

$$C_{AI}^* = 3 \cdot 10^{(5pK_E - pK_{S,iii} - 5pH)} + 10^{(3pK_E - pK_{S,ii} - 3pH)}$$
(I.1)

$$C_{Al}^* = 10^{(pH - K_{S,i})} \tag{I.2}$$

Le Tableau I.1 donne les valeurs de sursaturation obtenues pour chacune des deux solutions réactives aux différentes concentrations considérées. On observe que la solution de sulfate d'aluminium à 2 mol.L<sup>-1</sup> est sous-saturée mais qu'une dilution de plus en plus forte entraîne une augmentation progressive du degré de sursaturation. Il est intéressant de noter que la solution devient sursaturée à partir d'une concentration de l'ordre de 0,055 mol.L<sup>-1</sup>, mais il est peu probable que des germes apparaissent à ce niveau de sursaturation en raison de la métastabilité du système.

Etrangement, cette tendance n'est pas observée dans le cas de la solution d'aluminate de sodium : dans ce cas, la solution semble être initialement sursaturée, même à forte concentration. De plus, la dilution ne semble pas avoir d'effet sur le degré de sursaturation alors que l'aluminate de sodium est connu pour être d'autant plus instable que la dilution est forte. Ce résultat s'explique d'un point de vue mathématique par la proportionnalité entre  $C_{AI}$  et  $C^*_{AI}$ . En effet, d'après la relation (I.2), la solubilité de l'espèce aluminium en milieu basique est proportionnelle à [H<sup>+</sup>]. Or, d'après la relation d'électroneutralité (I.3) et en tenant compte d'un excès de soude dans le milieu tel que [NaOH] = 1,32[NaAl(OH)<sub>4</sub>], la concentration [H<sup>+</sup>] est proportionnelle à  $C_{AI}$  (relations (I.6) et (I.7)). Cela signifie également que l'évolution de la sursaturation observée dans le cas d'une solution de sulfate d'aluminium n'est pas due uniquement à la dilution, mais aussi au fait que l'on considère deux formes en équilibre  $(Al^{3+} et Al_3(OH)_4^{5+})$  dont l'expression de la solubilité n'est plus proportionnelle à  $C_{Al}$ .

$$[Na^+] + [H^+] = [Al(OH)_4^-] + [OH^-]$$
(I.3)

$$[H^+]^2 + ([Na^+] - [Al(OH)_4^-]) \cdot [H^+] - K_E = 0$$
(I.4)

$$[H^+]^2 + [NaOH] \cdot [H^+] - K_E = 0 \tag{I.5}$$

$$[H^{+}] = \frac{-[NaOH] + \sqrt{[NaOH]^{2} \cdot 4K_{E}}}{2} \approx \frac{K_{E}}{[NaOH]}$$
(I.6)

$$\frac{K_E}{[NaOH]} = \frac{K_E}{0.32 \cdot C_{Al}} \tag{I.7}$$

Tableau I.1 – Degrés de sursaturation initiaux dans les solutions réactives pour différentes concentrations

	C <sub>Al</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	pH théorique <sup>a</sup>	pH mesuré <sup>b</sup>	$C^*_{Al}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$S = \frac{C_{Al}}{C_{Al}^*}$
	2	1,66	0,95	135,65	0,015
Sulfate	0,546	2,00	2,00	5,45	0,100
d'aluminium	0,182	2,30	2,30	0,50	0,365
	0,055	2,61	2,55	0,05	1,008
	3,04	12,96	13,60	0,24	12,673
Aluminate de	0,827	12,39	12,40	0,065	12,809
sodium	0,276	11,92	11,95	0,022	12,717
	0,083	11,39	11,75	0,006	12,809

<sup>a</sup> Calculé à partir de la relation d'électroneutralité. <sup>b</sup> Donné à titre indicatif.

Il est important de noter que le calcul du degré de sursaturation est réalisé ici en assimilant les activités chimiques à des concentrations, donc en négligeant les coefficients d'activité. Nous avons donc cherché à vérifier si la prise en compte de ces coefficients d'activité permettait d'obtenir des niveaux de sursaturation différents en fonction de la concentration en sels, dans le cas de l'aluminate de sodium.

La force ionique I et la force ionique à l'équilibre I<sup>\*</sup> ont été calculées en tenant compte de l'excès de soude dans le milieu. Les coefficients d'activité  $\gamma_{\pm}$  et les coefficients d'activité à l'équilibre  $\gamma_{\pm}^*$  ont été déterminés à partir du modèle de Davies (relation (I.8)), valable uniquement pour I < 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Nous avons supposé en première approximation que les valeurs de  $A_{\gamma}$  et de  $B_{\gamma}.a_0$  ne varient pas de façon significative entre 20 et 60 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau I.2.

$$log(\gamma_{\pm}) = -A_{\gamma} |z_{\pm}z_{-}| \left( \frac{\sqrt{I}}{\left(1 + a_{0}B_{\gamma}\sqrt{I}\right)} - 0.3I \right)$$
(I.8)

 Tableau I.2 – Coefficients d'activité et degrés de sursaturation initiaux corrigés dans une solution
 d'aluminate de sodium pour différentes concentrations

	C <sub>Al</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	pH théorique <sup>a</sup>	C <sup>*</sup> <sub>A1</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	I (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma_{\pm}$	I* (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma^*_\pm$	$S = \frac{\gamma_{\pm} C_{Al}}{\gamma_{\pm}^{*} C_{Al}^{*}}$
Aluminate	0,276	11,92	0,022	0,364	0,730	0,237	0,739	12,457
de sodium	0,083	11,39	0,006	0,109	0,776	0,071	0,801	12,416

<sup>a</sup> Calculé à partir de la relation d'électroneutralité.

On remarque que la prise en compte des coefficients d'activité ne permet pas non plus de retrouver la tendance observée expérimentalement, à savoir une augmentation de l'instabilité de l'aluminate de sodium avec la dilution. Cela s'explique par l'obtention de ratios  $\gamma_{\pm} / \gamma_{\pm}^*$  proches de l'unité, d'où le fait que l'on retrouve des degrés de sursaturation similaires à ceux calculés dans le Tableau I.1.
## Annexe J : Estimation de la microporosité par la méthode t-plot

La présence de microporosité dans les matériaux étudiés est estimée à l'aide de la méthode t-plot <sup>[178]</sup>. Cette méthode nécessite de tracer la courbe t-plot, représentant l'évolution du volume d'azote adsorbé  $V_{ads}$  en fonction de l'épaisseur t de la couche d'azote adsorbée sur la paroi des pores à la pression relative P/P<sub>0</sub>. Cette épaisseur est déterminée à partir de l'équation de Harkins-Jura <sup>[220]</sup>, valable sur le domaine de pressions relatives  $0 < P/P_0 < 0.75$  <sup>[221]</sup>:

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 + \log\left(\frac{P}{P_0}\right)}}$$
(J.1)

On détermine ensuite l'équation de la tangente à la courbe t-plot sur un intervalle de t donné :

- Alumine ex-boehmite : t = 0,35 0,50 Å (soit P/P<sub>0</sub> < 0,3)
- Alumine ex-dawsonite : t = 0,60 0,74 Å (soit P/P<sub>0</sub> < 0,6)

Le volume microporeux et la surface microporeuse sont ensuite déterminés à partir, respectivement, de l'ordonnée à l'origine  $Y_{0,t-plot}$  et de la pente  $P_{t-plot}$  de la tangente à la courbe t-plot :

$$V_{micro} = Y_{0,t-plot} \cdot D_{g/l} \tag{J.2}$$

$$S_{micro} = S_{BET} - \left(\frac{P_{t-plot} \cdot 10^{10} \cdot D_{g/l}}{F \cdot 10^6}\right)$$
(J.3)

avec  $D_{g/l}$  le facteur de conversion de volume d'azote gazeux en volume liquide ( $D_{g/l} = 15,468.10^{-3}$ ), F le facteur de correction surfacique (F = 1). Les facteurs  $10^{10}$  et  $10^6$  permettent de convertir les Å en m et les cm<sup>3</sup> en m<sup>3</sup>, respectivement.

Les Figure J.1 et Figure J.2 présentent les courbes t-plot et l'équation de leur tangente sur l'intervalle considéré de plusieurs alumines ex-boehmite et ex-dawsonite obtenues par précipitation à différents temps de micromélange et avec différentes technologies de mélange (réacteur agité, réacteur à disque tournant, disperseur rotor-stator), puis calcinées à 500 °C.



*Figure J.1 – Courbes t-plot (a) et leur tangente sur l'intervalle t = 0,35-0,50 Å (b) d'alumines exboehmite préparées à différents temps de micromélange (respectivement 15 / 10 / 180 / 1 ms)* 



Figure J.2 – Courbes t-plot (a) et leur tangente sur l'intervalle t = 0,60-0,74 Å (b) d'alumines exdawsonite préparées à différents temps de micromélange (respectivement 15 / 10 / 180 / 1 ms)

Le Tableau J.1 présente les valeurs de volume microporeux et de surface microporeuse calculées pour ces alumines. On observe que la boehmite ne développe quasiment pas de microporosité après calcination à 500 °C, contrairement à la dawsonite. Cependant, les taux de microporosité développés varient fortement selon les dawsonites, et semblent dépendre des conditions de précipitation.

	P <sub>t-plot</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> .Å)	$Y_{0,t\text{-plot}}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$S_{micro}$ $(m^2.g^{-1})$	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
B-500	188,58	0,502	7	0,01
B.RDT(01)-500	189,53	-8,212	0	0
B.RDT(07)-500	167,29	-4,807	0	0
B.RS(01)-500	243,70	-10,797	0	0
D(R3)-500	121,68	75,264	219	0,12
D.RDT(01)-500	236,27	29,140	62	0,05
D.RDT(08)-500	200,17	60,580	132	0,09
D.RS(01)-500	295,87	-2,669	0	0

Tableau J.1 – Détermination de la microporosité d'alumines ex-boehmite et ex-dawsonite

## Annexe K : Evolution temporelle des propriétés texturales des alumines

K.1 PROTOCOLE D'ETUDE	
K.2 DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	
K.2.1 TAUX D'HUMIDITE RELATIVE INFERIEUR A 50 %	
K.2.2 TAUX D'HUMIDITE RELATIVE SUPERIEURS A 70 %	
K.3 BILAN	

Il a été observé que, dans le cas des alumines ex-dawsonite calcinées à 500 °C, la diminution de la surface spécifique au cours du temps s'accompagne d'une augmentation de la perte de masse relevée lors du prétraitement avant l'analyse par physisorption d'azote (Figure K.1). Ce prétraitement, réalisé à 150 °C sous vide pendant 6 h dans le cas d'une alumine, a pour but de retirer les gaz physisorbés à la surface du matériau (principalement l'eau) afin de ne pas fausser l'analyse. Il est donc probable que l'augmentation progressive de la perte de masse mesurée lors du prétraitement corresponde à une augmentation de la quantité d'eau physisorbée à la surface de l'alumine ex-dawsonite.



Figure K.1 – Evolution de la surface spécifique de plusieurs échantillons de D(R3)-500 en fonction de la perte de masse au prétraitement

Il est important de noter que jusqu'à présent, les études ont été réalisées sur des échantillons d'alumines stockés dans des flacons fermés, dans un laboratoire sans contrôle de l'humidité ambiante. Afin de quantifier l'influence de ce paramètre sur l'évolution de la texture des alumines ex-dawsonite, plusieurs échantillons de D(R3)-500 ont été stockés dans des cellules présentant différents taux d'humidité relative. L'évolution dans le temps des propriétés texturales de ces échantillons a été caractérisée par physisorption d'azote.

#### K.1 Protocole d'étude

Plusieurs cellules ont été préparées afin d'étudier le comportement d'une alumine ex-dawsonite stockée à température ambiante (20-25 °C) dans les conditions d'humidité relative (HR) suivantes : 0 %, 23 %, 43 %, 75 % et 100 %. En fonction du taux d'humidité relative souhaité, différents agents régulateurs ont été employés afin de moduler l'activité de l'eau (Tableau K.1). Ces agents régulateurs sont positionnés au fond des cellules. Un palier grillagé permet de placer un flacon ouvert contenant l'alumine au-dessus de l'agent régulateur d'humidité tout en permettant une bonne homogénéisation de l'atmosphère ambiante entre les parties inférieure et supérieure de la cellule (Figure K.2). Le volume des cellules est minimisé et la surface d'échange des agents régulateurs maximisée afin d'éviter la présence de gradients d'humidité trop importants : cela permet d'optimiser le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Les taux d'humidité relative intermédiaires ont été obtenus à l'aide de solutions salines saturées. La préparation de telles solutions nécessite certaines précautions <sup>[222],[223]</sup> :

- La présence de contaminants peut avoir un impact important sur l'équilibre liquide-vapeur. Il est donc nécessaire de travailler avec des sels chimiquement purs et de l'eau distillée.
- La solution saline saturée doit être équilibrée : le sel cristallisé doit être présent en quantités suffisante pour réguler l'humidité, sans pour autant émerger de façon conséquente au-dessus de la solution saline. La préparation peut se faire en ajoutant l'eau distillée de façon progressive, jusqu'à dissolution de la moitié des cristaux de sel.
- La température est un facteur important et souvent négligé. Les valeurs d'humidité relative présentées dans la littérature pour un sel et une température donnés correspondent à un état d'équilibre entre les phases liquide et vapeur. Dans ce cas, une variation de température entre 20 et 25 °C n'a que peu d'influence sur le taux d'humidité relative. Cependant, une différence de 3 °C entre les phases liquide et vapeur peut entraîner une variation de l'ordre de 5 % du taux d'humidité relative. La dissolution d'un sel dans l'eau pouvant entraîner des variations de température, il est important de préparer les solutions saturées en avance et d'attendre un temps suffisant pour atteindre l'équilibre liquide-vapeur dans la cellule.

Ráf	Agent de contrôle de l'humidité	HR <sub>20 °C</sub> <sup>a</sup>	HR <sub>25 °C</sub> <sup>a</sup>
KCI.	Agent de controle de l'humane	(%)	(%)
HR 0 %	Gel de silice	0	0
HR 23 %	CH <sub>3</sub> COOK (solution saturée)	$23,11 \pm 0,25$	$22,51 \pm 0,32$
HR 43 %	$K_2CO_3$ (solution saturée)	$43,\!16\pm0,\!33$	$43,\!16\pm0,\!39$
HR 75 %	NaCl (solution saturée)	$75,47 \pm 0,14$	$75,29 \pm 0,12$
HR 100 %	Eau distillée	100	100

Tableau K.1 – Conditions d'humidités relatives étudiées

<sup>a</sup> Humidités relatives (d'après Greenspan, 1976)<sup>[224]</sup>



Figure K.2 – Représentation schématique des cellules à humidité contrôlée, avec différents agents régulateurs d'humidité : gel de silice (a) ; solutions salines saturées (b) ; eau distillée (c)

Il est important de noter que, malgré les précautions prises pour minimiser le temps nécessaire à l'instauration de l'équilibre liquide-vapeur, les taux d'humidité relative étudiés subiront probablement des variations plus ou moins prononcées lors de l'introduction de l'échantillon d'alumine ex-dawsonite dans la cellule. Cependant, les différences relatives d'humidité entre chaque cellule ne devraient pas être modifiées. Afin de minimiser les risques de biais, une même masse d'alumine est introduite dans chaque cellule.

#### K.2 Discussion des résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux de cette étude sont présentés en détail dans les Tableau K.2, Tableau K.3, Tableau K.4, Tableau K.5, Tableau K.6 et Tableau K.7.

La Figure K.3 présente l'évolution au cours du temps de la surface spécifique et de la perte de masse au prétraitement de plusieurs échantillons d'alumine ex-dawsonite stockés sous différentes conditions d'humidité relative. A titre de comparaison, les points obtenus pour un échantillon stocké sous atmosphère non contrôlée ont été également représentés (courbe en pointillés). On observe que la perte de masse au prétraitement est bien sensible au taux d'humidité relative de l'atmosphère de stockage. Cette étude confirme également l'influence de ce dernier paramètre sur les propriétés texturales d'une alumine ex-dawsonite.

On distingue cependant deux tendances, qui seront discutées séparément par la suite :

Pour des conditions de stockage à humidité relative inférieure à 50 %, la perte de masse au prétraitement ainsi que la surface spécifique de l'alumine ex-dawsonite atteignent rapidement un palier et restent ensuite relativement stables. On note que l'évolution observée en atmosphère non contrôlée semble correspondre à cette tendance, même si le temps nécessaire à cette stabilisation est deux fois plus long.

Pour des conditions de stockage à humidité relative supérieure à 70 %, la perte de masse au prétraitement semble avoir plus de mal à se stabiliser. L'évolution de la surface spécifique ne suit pas non plus la tendance attendue, notamment pour HR = 100 %, où l'on observe un « rebond » de ce paramètre, avant qu'il ne décroisse de nouveau.



Figure K.3 – Evolution temporelle de la surface spécifique (a) et de la perte de masse au prétraitement (b) de D(R3)-500 pour différentes conditions de stockage

Tableau K.2 – Evolution des propriétés texturales de D(R3)-500 stockée dans une atmosphère non contrôlée

Délai calcination-	Perte de masse au	$\mathbf{S}_{\text{BET}}$	Smicro	$S_{\text{méso}}$	$V_p$	V <sub>micro</sub>	$D_p$
analyse (j)	prétraitement (%)	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)
0	8,36	396	150	246	1,336	0,12	3,4-28,9
4	9,96	373	126	247	1,337	0,11	3,4-29,4
11	12,52	314	56	258	1,264	0,07	3,4-29,5
13	14,90	293	19	274	1,242	0,02	3,8-31,8
28	16,05	286	0	286	1,228	0	4,3-28,9
42	18,24	288	0	288	1,197	0	4,3 – 30,9

Délai calcination-	Perte de masse au	$S_{\text{BET}}$	Smicro	S <sub>méso</sub>	$V_p$	V <sub>micro</sub>	D <sub>p</sub>
analyse (j)	prétraitement (%)	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)
0	5,52	432	210	222	1,276	0,13	2,7-29,3
4	5,98	425	202	223	1,267	0,12	2,7-29,6
7	5,44	426	205	221	1,265	0,12	2,7-29,1
18	6,27	429	204	225	1,292	0,12	2,7-29,7
25	5,52	423	203	220	1,272	0,12	2,7-29,3
46	6,12	426	200	226	1,269	0,12	2,7-29,1

Tableau K.3 – Evolution des propriétés texturales de D(R3)-500 stockée dans des conditions d'humidité relative HR = 0 %

Tableau K.4 – Evolution des propriétés texturales de D(R3)-500 stockée dans des conditions d'humiditérelative HR = 23 %

Délai calcination- analyse (j)	Perte de masse au prétraitement (%)	$\begin{array}{c} S_{BET} \\ (m^2.g^{\text{-1}}) \end{array}$	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$S_{m\acute{e}so}$ $(m^2.g^{-1})$	$V_p$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)
0	5,52	432	210	222	1,276	0,13	2,7-29,3
4	13,68	286	48	238	1,199	0,03	3,4-28,9
7	14,22	272	35	237	1,114	0,02	3,4-28,4
18	15,48	263	19	244	1,154	0,01	3,4-29,0
25	14,96	256	16	240	1,129	0,01	3,4 - 29,5
46	15,15	252	8	244	1,149	0	3,4-29,4

Tableau K.5 – Evolution des propriétés texturales de D(R3)-500 stockée dans des conditions d'humiditérelative HR = 43 %

Délai calcination-	Perte de masse au	$\mathbf{S}_{\text{BET}}$	Smicro	$S_{\text{méso}}$	$V_p$	V <sub>micro</sub>	D <sub>p</sub>
analyse (j)	prétraitement (%)	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)
0	5,52	432	210	222	1,276	0,13	2,7-29,3
4	17,43	284	43	241	1,159	0,02	3,8-28,8
7	17,23	276	38	238	1,011	0,01	3,8-29,0
18	18,53	279	41	238	1,032	0,01	3,8-29,2
25	18,14	273	44	229	1,103	0,01	3,8-29,3
46	18,60	277	42	235	1,136	0	3,8-29,1

Délai calcination-	Perte de masse au	$S_{\text{BET}}$	Smicro	S <sub>méso</sub>	$\mathbf{V}_{\mathrm{p}}$	V <sub>micro</sub>	$D_p$
analyse (j)	prétraitement (%)	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(m^2.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	$(cm^3.g^{-1})$	(nm)
0	5,52	432	210	222	1,276	0,13	2,7-29,3
4	21,74	315	150	165	1,108	0,07	2,7-29,0
7	22,57	314	166	148	1,068	0,07	2,7 - 28,7
18	25,50	313	178	135	0,993	0,08	2,7-29,4
25	24,07	304	180	124	0,864	0,09	2,7-28,7
46	20,63	239	147	92	0,557	0,07	3,8-28,6

Tableau K.6 – Evolution des propriétés texturales de D(R3)-500 stockée dans des conditions d'humidité relative HR = 75 %

Tableau K.7 – Evolution des propriétés texturales de D(R3)-500 stockée dans des conditions d'humidité relative HR = 100 %

Délai calcination- analyse (j)	Perte de masse au prétraitement (%)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$S_{m\acute{e}so}$ $(m^2.g^{-1})$	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)
0	8,36	396	150	246	1,33	0,12	3,4-28,9
4	27,97	366	203	163	1,12	0,11	2,7-29,0
11	35,12	444	285	159	1,02	0,18	3,4-28,5
13	37,45	442	275	167	1,00	0,18	3,4 - 29,9
28	41,68	392	224	168	0,80	0,14	3,4-32,1
42	45,87	327	252	75	0,28	0,15	3,8

#### K.2.1 Taux d'humidité relative inférieur à 50 %

En atmosphère sèche (HR = 0 %), aucune évolution des propriétés texturales de l'alumine exdawsonite n'est observée, tandis que la perte de masse au prétraitement reste stable tout au long de l'étude (autour de 6 %). La surface spécifique ainsi que la surface microporeuse restent constantes tout au long de l'étude (Tableau K.3) et on ne note aucun effondrement de la population poreuse secondaire (Figure K.4a). La porosité intracristalline formée durant la calcination semble donc stable dans ces conditions de stockage.

Pour des taux d'humidité relative entre 23 % et 43 %, on observe une augmentation rapide de la perte de masse au prétraitement, corrélée avec une forte perte de surface spécifique, au cours des premiers jours de stockage. Ces deux paramètres demeurent ensuite relativement constants pendant le reste de l'étude. De nouveau, on constate que cette évolution se traduit par une forte réduction de la microporosité mesurée par la méthode t-plot (Tableau K.4 et Tableau K.5), ainsi que par la disparition progressive de la

population poreuse secondaire (Figure K.4b et c). On remarque que la cinétique de disparition de cette population poreuse secondaire semble non seulement plus rapide mais aussi plus prononcée lorsque le taux d'humidité relative est plus élevé. En comparaison, la disparition de cette population de pores est plus lente et moins prononcée sur l'échantillon stocké sous atmosphère non contrôlée (flacon fermé). Compte tenu du fait que la perte de masse mesurée lors du prétraitement semble également proportionnelle au taux d'humidité relative (Figure K.3b), nous pouvons en déduire que l'eau physisorbée à la surface de l'alumine ex-dawsonite est responsable de l'effondrement de la porosité intracristalline formée lors de la calcination.



Figure K.4 – Evolution temporelle de la distribution de tailles de pores de D(R3)-500 stocké après l'étape de calcination à différents taux d'humidité relative : 0 % (a), 23 % (b) et 43 % (c)

Il est intéressant de noter que pour des taux d'humidité relative de 23 % et 43 %, les cinétiques d'évolution de surface spécifique semblent identiques lors des premiers jours de l'étude (Figure K.3a), alors que nous avons observé précédement que la vitesse d'évolution de la population poreuse secondaire dépendait du taux d'humidité. Compte tenu du fait que plus le diamètre d'une population poreuse est faible, plus celle-ci contribue à la surface spécifique du matériau, nous pouvons supposer que l'eau physisorbée entraîne tout d'abord l'effondrement de la microporosité (non visible sur les graphiques de distribution de tailles de pores obtenus par la méthode BJH), avant d'impacter la population mésoporeuse secondaire (entre 2 et 5 nm). On remarque d'ailleurs que la surface spécifique de l'échantillon stocké à un taux d'humidité relative de 23 % évolue encore légèrement après une semaine de stockage, ce qui pourrait correspondre à la perte de surface engendrée par la disparition plus progressive de sa population poreuse secondaire. L'échantillon stocké sous atmosphère non contrôlée présente une cinétique d'évolution de sa surface spécifique plus lente. Cela peut s'expliquer par le fait que le taux d'humidité relative dans le flacon fermé n'est probablement pas constant et n'est renouvelé que lorsque l'on ouvre le flacon.

Après stabilisation, la surface spécifique obtenue pour des taux d'humidité relative de 23 % et 43 % se situe entre 250 et 280 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Cet écart peut s'expliquer en partie par les incertitudes sur les mesures et n'est donc pas réellement significatif. La surface spécifique de l'échantillon stocké sous atmosphère non contrôlée se stabilise vers une valeur équivalente.

Cependant, si l'on ne considère que la surface mésoporeuse, il s'avère que celle-ci reste stable tout au long de l'étude (entre 225 et 245 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et présente une très bonne répétabilité entre les différentes conditions d'humidité relative étudiées (HR = 0 % à 43 %) (Figure K.5a). La surface mésoporeuse n'est donc pas impactée par l'adsorption d'eau à la surface de l'alumine et la dégradation de la porosité intracristalline qui s'ensuit. Cette observation confirme que seule la microporosité est dégradée par la présence d'eau adsorbée sur l'alumine. Toutefois, on pourrait s'attendre à ce que l'évolution de la population poreuse secondaire (observée sur la distribution de tailles de pores obtenue par la méthode BJH, donc appartenant bien au domaine mésoporeux) entraîne une diminution de la surface mésoporeuse. Cela n'est pas le cas, probablement en raison de l'élargissement de la distribution de tailles de pores de cette population à mesure que son intensité diminue. Curieusement, la surface mésoporeuse de l'échantillon stocké sous atmosphère non contrôlée présente une valeur un peu plus élevée que celles obtenues dans des conditions d'humidité contrôlées. Là encore, il est difficile de déterminer la part de l'incertitude de la méthode t-plot et celle d'une influence réelle des conditions de stockage sur l'évolution de la surface mésoporeuse.

Le volume poreux est peu impacté par la dégradation de la porosité intracristalline (Figure K.5b). Une légère diminution de ce paramètre est observée pour les échantillons stockés dans des atmosphères plus ou moins humides (HR = 23 % et 43 %), correspondant pratiquement à la perte du volume microporeux mesuré juste après la calcination ( $V_{micro} \approx 0.13 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ).



Figure K.5 – Evolution temporelle de la surface mésoporeuse (a) et du volume poreux (b) de D(R3)-500 stocké après l'étape de calcination à des taux d'humidité relative inférieurs à 50 %

La sensibilité à l'humidité des diverses propriétés texturales des alumines ex-dawsonites a été clairement mise en évidence. Une analyse DRX a été réalisé sur un échantillon de D(R3)-500 stocké sous atmosphère humide, afin d'évaluer également l'influence de l'eau physisorbée à sa surface sur ses propriétés cristallographiques. L'analyse a été réalisée après 20 jours de stockage à un taux d'humidité relative de 43 % (Figure K.6). La phase obtenue correspond à une alumine  $\gamma$ . L'allure du diffractogramme est similaire à celle d'une alumine préparée de façon identique et analysée tout de suite après calcination.

On peut donc en déduire que dans la gamme étudiée, l'humidité relative n'a pas d'influence sur la structure cristallographique du produit.



Figure K.6 – Diffractogrammes DRX de l'alumine D(R3)-500 juste après calcination et après un stockage de 20 jours à HR = 43 %

A ce stade, deux hypothèses ont été envisagées pour expliquer l'évolution des propriétés texturales des alumines ex-dawsonite :

- *Influence directe de l'humidité* : la porosité intracristalline est dégradée par un phénomène physico-chimique lié à la présence d'eau physisorbée à la surface du matériau.
- *Influence indirecte de l'humidité :* la porosité intracristalline est dégradée lors du retrait « violent » de l'eau pendant le prétraitement.

Une étude a été réalisée afin d'évaluer l'influence d'une désorption « douce » de l'eau physisorbée dans l'alumine sur la stabilité de sa porosité intracristalline. Un échantillon de D(R3)-500 exposé préalablement à une atmosphère humide (HR = 50 %) pendant 7 jours a ensuite été stocké pendant 20 jours sous atmosphère sèche (HR = 0 %), toujours à température ambiante. Plusieurs analyses de physisorption d'azote réalisées au cours du stockage sous atmosphère sèche ont révélé une diminution progressive de la perte de masse mesurée lors du prétraitement, relativement à la valeur atteinte en atmosphère humide (de 19,9 % initialement à 13,7 % après 20 jours). La quantité d'eau désorbée en condition « douce » n'est donc pas aussi importante qu'espéré, mais reste néanmoins significative. En parallèle, aucune augmentation de la surface spécifique ou réapparition de la population poreuse secondaire n'a été noté (Figure K.7) : au contraire, ces propriétés continuent à décroître dans le temps, malgré la diminution de la perte de masse au prétraitement. Ce résultat va donc dans le sens d'une dégradation de la porosité intracristalline par un phénomène physico-chimique lié à la présence d'eau physisorbée à la surface du matériau, qui se poursuit dans le temps malgré le retrait d'une partie de cette eau.



Figure K.7 – Evolution temporelle de la distribution de tailles de pores de D(R3)-500 stocké sous atmosphère humide (HR = 50 %) puis sous atmosphère sèche (HR = 0 %)

#### K.2.2 Taux d'humidité relative supérieurs à 70 %

Pour des taux d'humidité relative supérieurs à 70 %, on constate que les tendances observées précédemment ne sont plus valables.

En atmosphère humide non saturée (HR = 75 %), la perte de masse au prétraitement augmente rapidement lors des premiers jours de l'étude avant de se stabiliser, et on observe en parallèle une chute rapide de la surface spécifique qui se stabilise ensuite (Figure K.3). Cependant, les derniers points mesurés montrent une diminution de la perte de masse au prétraitement, accompagnée d'une nouvelle chute de la surface spécifique, ce qui va à l'encontre des observations faites jusqu'à présent. En atmosphère humide saturée (HR = 100 %), l'évolution de la surface spécifique paraît particulièrement aléatoire, malgré une augmentation continue de la perte de masse mesurée au prétraitement.

Curieusement, l'application de la méthode t-plot révèle que les alumines ex-dawsonite stockées dans ces conditions de forte humidité relative présentent un taux de microporosité qui demeure élevé, voire même qui augmente (Tableau K.6 et Tableau K.7). En parallèle, la population poreuse secondaire semble se dégrader rapidement lors des premiers jours de l'étude, pour réapparaître ensuite de façon relativement chaotique (Figure K.8). On note également que la population poreuse principale se réduit progressivement, et finit par disparaître après une quarantaine de jours en atmosphère humide saturée. Elle est alors remplacée par une population de pores présentant une distribution de tailles très resserrée autour de 4 nm, ressemblant fortement à celle observée sur le précurseur boehmite.



Figure K.8 – Evolution temporelle de la distribution de tailles de pores de D(R3)-500 stocké après l'étape de calcination à différents taux d'humidité relative : 75 % (a), 100 % (b)

Les fortes humidités relatives semblent donc avoir un impact particulier sur la mésoporosité des alumines ex-dawsonite. L'évolution importante des distributions de tailles de pores se traduit en effet par une forte chute de la surface mésoporeuse et du volume poreux (Figure K.9).



Figure K.9 – Evolution temporelle de la surface mésoporeuse (a) et du volume poreux (b) de D(R3)-500 stocké après l'étape de calcination à des taux d'humidité relative supérieurs à 70 %

Une analyse DRX a été réalisée sur un échantillon de D(R3)-500 stocké sous atmosphère humide saturée (HR = 100 %) pendant 40 jours (Figure K.10). On constate que la phase alumine  $\gamma$  a quasiment disparu, remplacée par un mélange de phases de type hydroxydes d'aluminium (gibbsite et bayerite). On peut noter que l'obtention de ces phases semble cohérente avec la nouvelle distribution poreuse obtenue. Il est probable que cette transformation ait lieu bien avant 40 jours de stockage, lorsque la quantité d'eau physisorbée à la surface de l'alumine atteint un niveau critique. Compte tenu des différentes tendances observées sur l'évolution des propriétés texturales des alumines ex-dawsonite, nous pouvons également supposer que ce niveau critique n'est pas atteint lorsque le taux d'humidité relative est inférieur à 50 %.

Devant l'importance de la transformation observée, tant d'un point de vue textural que structural, nous avons cherché à déterminer si ce comportement en atmosphère fortement humide était propre aux alumines ex-dawsonite ou s'observait aussi sur des alumines plus classiques. Un échantillon d'alumine ex-boehmite B-500 a donc été stocké dans les mêmes conditions. Celui-ci s'est révélé beaucoup plus stable, et seules quelques traces d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes d'aluminium ont été observées en complément de la phase alumine  $\gamma$ .



Figure K.10 – Diffractogrammes DRX des phases obtenues après stockage de D(R3)-500 et B-500 à HR = 100 % pendant respectivement 42 et 70 jours

Cette observation concorde dans une certaine mesure avec les travaux de Stoica *et al.* <sup>[35]</sup>, qui mettent en évidence la forte réactivité des alumines ex-dawsonite dans différentes solutions aqueuses. L'hydratation de ces alumines mises en suspension à 60 °C dans de l'eau distillée ou des solutions à 1 M de NH<sub>4</sub>Cl (pH 6), NH<sub>4</sub>OH (pH 12) ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH 12) mène à leur transformation totale en hydroxydes ou oxyhydoxydes d'aluminium en moins de 1 h. L'obtention d'une phase dawsonite est observée uniquement dans une solution à 1 M de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH 10) (Figure K.11a).

En comparaison, la transformation d'une alumine  $\gamma$  commerciale (donc obtenue à partir d'hydroxydes ou d'oxyhydoxydes d'aluminium) en suspension dans une solution aqueuse a été étudiée par Carrier *et al.* <sup>[225]</sup>. Cette étude a été menée à température ambiante pour diverses conditions de pH, et met en évidence une transformation progressive de l'alumine en hydroxydes d'aluminium (Figure K.11b).

Ces deux études n'ayant pas été réalisées à la même température, les différences de cinétique de transformation des deux alumines peuvent être en partie expliquées par ce paramètre. Cependant, dans leurs conditions d'étude respectives, Stoica *et al.* observent par analyses DRX et thermogravimétriques une transformation totale de l'alumine ex-dawsonite après seulement 15 min de traitement, tandis que la transformation de l'alumine commerciale étudiée par Carrier *et al.* reste relativement limitée malgré un

temps de traitement supérieur à 10 jours. Il est donc fort probable que la réactivité de l'alumine exdawsonite soit plus élevée que celle d'une alumine classique, ce qui concorde avec nos observations sous atmosphère saturée en eau.



Figure K.11 – (a) Diffractogrammes DRX des phases obtenues au cours du temps par traitement d'une alumine ex-dawsonite dans une solution aqueuse de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH 10) à 1 M à 60 °C, avec AS le précurseur avant calcination et C2 l'alumine calcinée à 450 °C (Stoica et al., 2007) <sup>[35]</sup>.
(b) Diffractogrammes DRX des phases obtenues au cours du temps par traitement d'une alumine commerciale dans une solution aqueuse de NH<sub>4</sub>OH (pH 10) à température ambiante (Carrier et al., 2007) <sup>[225]</sup> (b).

La transformation de ces alumines est expliquée dans les deux cas par un mécanisme de dissolutionprécipitation. Il est intéressant de noter que, d'après l'étude de Stoica *et al.*, la température de calcination a une certaine influence sur ce phénomène. En effet, la transformation semble particulièrement favorisée sur les alumines ex-dawsonite amorphes, présentant une faible densité structurale et une surface spécifique élevée. Cela pourrait expliquer pourquoi nous observons une plus forte influence de l'humidité sur les alumines ex-dawsonite calcinées à 500 °C plutôt qu'à 700 °C. Compte tenu des travaux de Stoica *et al.* et des résultats présentés dans ce document, nous pouvons supposer que la forte réactivité des alumines ex-dawsonite calcinées à des températures de l'ordre de 500 °C pourrait s'expliquer par leur structure désorganisée et particulièrement poreuse (en raison des espaces laissés par le départ des gaz CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O), qui permettrait à l'eau d'accéder plus en profondeur au matériau. La plus grande surface de contact entre l'eau et l'alumine entraînerait alors un phénomène de dissolution-précipitation plus marqué qu'avec une alumine classique.

#### K.3 Bilan

Nous avons mis en évidence dans cette étude l'influence de l'humidité sur les propriétés texturales d'alumines ex-dawsonite calcinées à des températures de l'ordre de 500 °C. Cette influence se traduit par une corrélation entre la quantité d'eau adsorbée par l'alumine (que l'on peut estimer grâce à la perte de masse mesurée lors d'un prétraitement avant une analyse par physisorption d'azote) et l'évolution de ses propriétés texturales, voire structurales. Les résultats présentés concernent l'échantillon D(R3)-500, mais des résultats comparables ont été obtenus sur les autres alumines ex-dawsonite, notamment D(N)-500 qui a fait l'objet d'une étude similaire (Figure K.12).



Figure K.12 – Evolution de la surface spécifique de D(R3)-500 (a) et D(N)-500 (b) en fonction de la perte de masse au prétraitement (conditions de stockage : HR < 50 %)

Deux grandes tendances ont été observées en fonction du taux d'humidité relative auquel est exposé l'échantillon. Pour des taux d'humidité relative inférieurs à 50 %, l'adsorption d'eau à la surface de l'alumine entraîne l'effondrement de la porosité intracristalline créée lors de la calcination. La microporosité disparaît alors, mais la mésoporosité n'est quasiment pas impactée. Ce phénomène ne semble pas mener à une modification de la phase cristallisée. En revanche, au-delà d'un certain taux d'humidité relative, la quantité d'eau adsorbée à la surface de l'alumine ex-dawsonite dépasse un seuil critique et entraîne la transformation de la phase alumine en hydroxyde d'aluminium, ce qui conduit à une réorganisation importante de la porosité du matériau.

Il est admis que la transformation (plus ou moins prononcée) des alumines en hydroxydes d'aluminium en présence d'eau est due à un mécanisme de dissolution-précipitation. Il est probable qu'un phénomène similaire, mais moins intense, soit à l'origine de l'effondrement de la porosité intracristalline, pour des taux d'humidité relative inférieurs à 50 %.

# Annexe L : Ratio molaire R<sub>D/B</sub> des précurseurs mixtes dawsonite / boehmite

Le ratio molaire  $R_{D/B}$  correspond au rapport des quantités de matière de dawsonite et de boehmite au sein d'un précurseur mixte. Il est estimé en fonction de la perte au feu expérimentale du solide mixte (PAF<sub>D/B</sub>) et des pertes au feu théoriques de chaque précurseur pur (PAF<sub>D</sub> = 63 % et PAF<sub>B</sub> = 15 %, respectivement pour la dawsonite et la boehmite).

Le ratio molaire  $R_{D/B}$  est défini à partir du ratio massique  $R_{mD/B}$  de la façon suivante :

$$R_{D/B} = \frac{m_D}{m_B} \cdot \frac{M_B}{M_D} = R_{mD/B} \cdot \frac{M_B}{M_D}$$
(L.1)

La perte au feu s'exprime :

$$PAF = \frac{m - m_{calci}}{m}$$
(L.2)

La masse du précurseur mixte avant calcination est exprimée en fonction du ratio massique R<sub>mD/B</sub> :

$$m_{D/B} = m_D + m_B = m_B \cdot (R_{mD/B} + 1)$$
 (L.3)

La masse de l'alumine obtenue après calcination est exprimée en fonction des PAF de chaque précurseur :

$$m_{D/B \ calci} = m_D \cdot (1 - PAF_D) + m_B \cdot (1 - PAF_B) \tag{L.4}$$

$$PAF_{D/B} = \frac{m_B \cdot (R_{mD/B} + 1) - m_D \cdot (1 - PAF_D) - m_B \cdot (1 - PAF_B)}{m_B \cdot (R_{mD/B} + 1)}$$
(L.5)

$$R_{mD/B} = \frac{PAF_{D/B} - PAF_B}{PAF_D - PAF_{D/B}}$$
(L.6)

D'où :

$$R_{D/B} = \frac{PAF_{D/B} - PAF_B}{PAF_D - PAF_{D/B}} \cdot \frac{M_B}{M_D}$$
(L.7)

## NOMENCLATURE

### Lettres latines

Symboles	Définitions	Unités
А	Constante	-
$A_{\gamma}$	Paramètre de Debye-Hückel	dm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1/2</sup>
A <sub>1,hom</sub> , A' <sub>1,hom</sub> , A'' <sub>1,hom</sub> , A <sub>1,het</sub>	Paramètres cinétiques de nucléation	m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
A <sub>BCF</sub>	Paramètre cinétique de croissance par dislocation	m.s <sup>-1</sup>
$A_{\mathrm{f}}$	Surface de filtration	$m^2$
As	Surface de la substance cristallisée	$m^2$
a	Paramètre de maille	m
$a_0$	Rayon ionique effectif	Å
aj	Activité chimique de l'espèce j en solution	-
a <sup>*</sup> <sub>j</sub>	Activité chimique de l'espèce j dans la solution saturée	-
$\mathbf{B}_{\gamma}$	Paramètre de Debye-Hückel	dm <sup>3/2</sup> .mol <sup>-1/2</sup> . Å <sup>-1</sup>
B <sub>1,hom</sub> , B <sub>1,het</sub>	Paramètres cinétiques de nucléation	-
B <sub>BCF</sub>	Paramètre cinétique de croissance par dislocation	-
$\mathbf{B}_{i}$	Coefficient d'interaction	-
b	Largeur à mi-hauteur d'une raie de diffraction (hkl)	m
С	Concentration	mol.L <sup>-1</sup>
C°	Concentration de référence	mol.L <sup>-1</sup>
$C^*$	Solubilité	mol.L <sup>-1</sup>
$C_{\mu}$	Coefficient de pondération de l'évolution de la viscosité	$m^3.s^1$
Cc	Concentration cristalline	mol.L <sup>-1</sup>
Croiss	Débit molaire de croissance par unité de volume	mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
Cs	Concentration massique en solide dans la suspension	kg.m <sup>-3</sup>
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
Da	Diamètre du mobile d'agitation	m
$D_{g/l}$	Facteur de conversion de volume d'azote gazeux à liquide	-
$D_p$	Diamètre de pores moyen	nm
Dt	Coefficient de diffusion turbulente	$m^2.s^{-1}$
Da	Nombre de Damkhöler	-
d	Diamètre	m
d <sub>hkl</sub>	Taille apparente des cristallites diffractant selon la direction (hkl)	m
d <sub>m</sub>	Diamètre moléculaire	m
E(k)	Densité spectrale de l'énergie cinétique	-
e	Dimension de l'entrefer entre le rotor et le stator	m
F	Facteur de correction surfacique	-
G(k)	Densité spectrale des fluctuations de concentration	-
G	Vitesse de croissance	m.s <sup>-1</sup>
g	Ordre cinétique global de croissance	-
$\Delta G_{\rm f}^0$	Enthalpie libre standard de formation	J.mol <sup>-1</sup>
$\Delta G_r^0$	Enthalpie libre standard de réaction	J.mol <sup>-1</sup>
$\Delta G'$	Energie d'activation du mouvement moléculaire	J
$\Delta G_{hom}$	Enthalpie libre de nucléation homogène	J

$\Delta G_{hom}^{crit}$	Enthalpie libre critique de nucléation homogène	J
$\Delta G_{het}^{crit}$	Enthalpie libre critique de nucléation hétérogène	J
h	Hauteur	m
h <sub>R</sub>	Profondeur du rotor	m
h	Distance interparticulaire	m
$\Delta H_{f}^{0}$	Enthalpie standard de formation	J.mol <sup>-1</sup>
$\Delta H_r^0$	Enthalpie standard de réaction	J.mol <sup>-1</sup>
Ι	Force ionique	mol.m <sup>-3</sup>
Is	Intensité de ségrégation	-
J <sub>1,hom</sub>	Fréquence de nucléation primaire homogène	m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
J <sup>max</sup> J <sub>1,hom</sub>	Fréquence maximale de nucléation primaire homogène	m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
J <sub>1,het</sub>	Fréquence de nucléation primaire hétérogène	m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
J <sup>max</sup> 1,het	Fréquence maximale de nucléation primaire hétérogène	m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
$\mathbf{J}_{ij}$	Fréquence de collision	m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
j	Ordre cinétique de croissance par intégration	-
Κ	Constante de Scherrer	-
K'	Facteur géométrique	-
K <sub>G</sub>	Coefficient cinétique global de la croissance cristalline	m <sup>3g-2</sup> .mol <sup>1-g</sup> .s <sup>-1</sup>
KI	Constante d'équilibre des ions triiodures	L.mol <sup>-1</sup>
K <sub>S</sub>	Produit de solubilité	mol <sup>n</sup> .L <sup>-n</sup>
K <sub>r</sub>	Constante de réaction	mol <sup>n</sup> .L <sup>-n</sup>
k	Nombre d'onde	-
k <sub>B</sub>	Nombre d'onde de Batchelor	m <sup>-1</sup>
k <sub>K</sub>	Nombre d'onde de Kolmogorov	m <sup>-1</sup>
k <sub>OC</sub>	Nombre d'onde des plus gros tourbillons	m <sup>-1</sup>
k <sub>b</sub>	Constante de Boltzmann	J.K <sup>-1</sup>
k <sub>bri</sub>	Coefficient cinétique de brisure	mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
k <sub>col</sub>	Coefficient cinétique de collision	mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
kcon	Coefficient cinétique de consolidation	mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
k <sub>d</sub>	Coefficient de transfert de masse	m.s <sup>-1</sup>
k <sub>I</sub>	Coefficient cinétique de croissance par intégration	$m^{3j-2}.mol^{1-j}.s^{-1}$
L	Taille d'un germe ou d'une particule	m
L*	Taille critique d'un germe	m
L <sub>c</sub>	Diamètre d'une cuve	m
Le	Taille équivalente d'un germe ou d'une particule	m
Ls	Echelle de ségrégation	m
L <sub>4,3</sub>	Taille moyenne en volume (ou en masse)	m
L <sub>ε</sub>	Echelle intégrale de la turbulence	m
1	Trajet optique de la cellule de mesure	m
1	Taille d'un agrégat fluide	m
М	Masse molaire	kg.mol <sup>-1</sup>
Ms	Masse molaire de la substance cristallisée	kg.mol <sup>-1</sup>
ṁ	Densité de flux massique	kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>
m	Masse	kg
Ν	Vitesse de rotation du mobile d'agitation	tr.s <sup>-1</sup>

$N_{\Gamma}$	Nombre moyen de particules formées par brisure	-
N <sub>A</sub>	Nombre d'Avogadro	mol <sup>-1</sup>
N <sub>crist</sub>	Nombre de cristaux par unité de volume	m <sup>-3</sup>
N <sub>i</sub> , N <sub>j</sub>	Concentration en nombre de particules i et j	m <sup>-3</sup>
N <sub>P</sub>	Nombre de puissance	-
N <sub>Q</sub>	Nombre de pompage	-
Nuc	Débit molaire de nucléation par unité de volume	mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
n	Quantité de matière	mol
n <sub>crit</sub>	Nombre de molécules dans un germe critique	-
n <sub>nuc</sub>	Nombre de molécules dans un germe stable prêt à nucléer	-
<b>n</b> <sub>0</sub>	Nombre de monomères par unité de volume	m <sup>-3</sup>
P <sub>t-plot</sub>	Pente de la tangente à la courbe t-plot	cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> . Å
p(i,k)	Probabilité de brisure	-
Q	Débit volumique	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
Qp	Débit volumique de pompage	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
q	Débit volumique d'incorporation	m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
R	Constante universelle des gaz parfaits	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
R <sub>AG</sub>	Vitesse spécifique d'agglomération	m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
R <sub>Q</sub>	Ratio de débits volumiques	-
$R_{b/a}$	Ratio molaire réactif basique / réactif acide	-
R <sub>c</sub>	Rayon de courbure	m
R <sub>j</sub>	Débit net de production de l'espèce j	mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
R <sub>j,(i)</sub>	Vitesse de la réaction (i) dans laquelle intervient l'espèce j	mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
R <sub>s</sub>	Résistance spécifique	m.kg <sup>-1</sup>
Re	Nombre de Reynolds	-
Re <sub>p</sub>	Nombre de Reynolds des particules	-
r	Rayon	m
r <sub>crit</sub>	Rayon critique d'un germe	m
r <sub>disque</sub>	Rayon du disque tournant	m
r <sub>i</sub> , r <sub>j</sub>	Rayon d'un germe ou d'une particule	m
r <sub>inj</sub>	Rayon d'injection	m
r <sub>m</sub>	Rayon de la zone de mélange	m
r <sub>nuc</sub>	Rayon de nucléation d'un germe stable	m
r <sub>R</sub>	Rayon du rotor	m
S	Degré de sursaturation	-
$S_{\text{BET}}$	Surface spécifique calculée par la méthode BET	$m^2.g^{-1}$
S <sub>méso</sub>	Surface mésoporeuse	$m^2.g^{-1}$
Smicro	Surface microporeuse calculée par la méthode t-plot	$m^2.g^{-1}$
Sc	Nombre de Schmidt	-
Sh	Nombre de Sherwood	-
S	Sursaturation absolue	-
Т	Température	°C
t	Temps	S
t	Epaisseur de la couche d'azote adsorbée à P/P <sub>0</sub>	Å
t <sub>c</sub>	Temps de circulation du fluide dans le réacteur	S

tind	Temps d'induction	S
t <sub>a</sub>	Temps de croissance	S
t	Temps de macromélange	S
t /	Temps de mécomélange	S
t	Temps de micromélange	S
t t	Temps de micromélange de transition	5
$\mathbf{L}_{m}(\mathbf{tr})$	Temps de micrometange de transition	5
t <sub>n</sub>	Temps de nucleation	S
t <sub>p</sub>	Temps de passage	S
t <sub>tr</sub>	Temps d'établissement du régime stationnaire de nucléation	S
u	Vitesse linéaire de circulation d'un fluide	m.s <sup>-1</sup>
u	Vitesse moyenne	m.s <sup>-1</sup>
ur	Vitesse relative entre une particule et la solution	m.s <sup>-1</sup>
V	Volume	m <sup>3</sup>
V <sub>ads</sub>	Volume d'azote gazeux adsorbé par unité de masse	cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>
$V_{0,lav} / V_{susp}$	Volume d'un lavage rapporté au volume de suspension initiale	-
$V_{lav}\!/\!V_{susp}$	Volume de lavage total rapporté au volume de suspension initiale	-
$V_{m}$	Volume moléculaire	m <sup>3</sup>
$V_{m\acute{e}l}$	Volume de la zone de mélange confinée	m <sup>3</sup>
V <sub>micro</sub>	Volume microporeux calculé par la méthode t-plot	cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>
$V_p$	Volume poreux	cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>
Vi	Fraction volumique des sphères dans la classe de taille [L <sub>i-1</sub> ; L <sub>i</sub> ]	-
W	Masse de gâteau déposé par unité de volume de filtrat	kg.m <sup>-3</sup>
Xs	Indice de ségrégation	-
X <sub>s</sub>	Fraction molaire du solide	-
Y	Sélectivité en I2 du système réactionnel iodure-iodate	-
Y <sub>0,t-plot</sub>	Ordonnée à l'origine de la tangente à la courbe t-plot	cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>
Ζ	Facteur de Zeldovich	-
Zj	Charge de l'espèce j	-

## Lettres grecques

Symboles	Définitions	Unités
α	Rapport de micromélange	-
$\alpha_{ij}$	Coefficient d'efficacité de collision	-
$\beta^*$	Coefficient de collision des monomères à la surface du nucleus	$m^{-3}.s^{-1}$
$\beta_{ij}$	Noyau d'agrégation	$m^3.s^{-1}$
β° <sub>ij</sub>	Noyau d'agrégation sans interaction physico-chimiques	$m^3.s^{-1}$
Γ	Fréquence de brisure	S <sup>-1</sup>
γ	Taux de cisaillement	S <sup>-1</sup>
$\gamma_{s,l}$	Tension superficielle à l'interface cristal/liquide	J.m <sup>-2</sup>
$\gamma_{\mathrm{s},1}^{\infty}$	Tension superficielle à courbure nulle	J.m <sup>-2</sup>
γj	Coefficient d'activité de l'espèce j	-
$\gamma_{\pm}$	Coefficient d'activité moyen	-
$\dot{\gamma}_{N}$	Vitesse de cisaillement du mobile tournant	S <sup>-1</sup>
δ	Epaisseur d'un film fluide	m
$\delta_a$	Epaisseur de la couche d'adsorption	m
$\delta_{T}$	Coefficient de Tolman	m
ε	Puissance spécifique dissipée	W.kg <sup>-1</sup>
3	Puissance spécifique moyenne dissipée	W.kg <sup>-1</sup>
$\epsilon_{\lambda}$	Coefficient d'extinction molaire	m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup>
η	Facteur d'efficacité	-
$\eta_{AG}$	Facteur d'efficacité de la consolidation	-
θ	Angle	0
λ	Longueur d'onde	m
$\lambda_{ m B}$	Micro-échelle de Batchelor	m
$\lambda_{\mathrm{K}}$	Micro-échelle de Kolmogorov	m
$\Lambda_{\rm C}$	Macro-échelle de la concentration	m
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
$\mu_j^0$	Potentiel chimique de l'espèce j à l'état standard	J.mol <sup>-1</sup>
$\mu_j$	Potentiel chimique de l'espèce j	J.mol <sup>-1</sup>
$\mu_j^*$	Potentiel chimique de l'espèce j dans la solution saturée	J.mol <sup>-1</sup>
ν	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
$\nu_d$	Nombre de dissociation	-
$\nu_j$	Coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce j	-
ρ	Masse volumique	kg.m <sup>-3</sup>
$ ho_s$	Masse volumique du solide	kg.m <sup>-3</sup>
σ	Sursaturation relative	-
$\sigma_{max}$	Contrainte à la rupture en traction transverse	MPa
Φ	Coefficient de proportionnalité	-
$\Phi_{\rm S}$	Facteur de forme surfacique	-
$\Phi_{\rm V}$	Facteur de forme volumique	-
$\Phi_{ m vol}$	Fraction volumique	-
ω	Vitesse angulaire	rad.s <sup>-1</sup>

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Euzen, P. et al. in Handbook of Porous Solids (eds. Schüth, F., Sing, K. S. W. & Weitkamp, J.) 1591–1677 (Wiley-VCH, 2002).
- [2] Alwitt, R. S. in Oxides and oxide films 169–182 (Marcel Dekker, 1972).
- [3] Stegmann, M. C., Vivien, D. & Mazieres, C. "Etude des modes de vibration infrarouge dans les oxyhydroxydes d'aluminium boehmite et diaspore". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 29, 1653–1663 (1973).
- [4] Russell, J. D., Farmer, V. C. & Lewis, D. G. "Lattice vibrations of boehmite (γ-AlOOH): Evidence for a C122v rather than a D172h space group". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 34, 1151–1153 (1978).
- [5] Damigos, E. "Déshydratation de la boehmite en alumine de transition. Etude thermodynamique et structurale.". (INP Grenoble, 1987).
- [6] Trueba, M. & Trasatti, S. P. "γ-Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects". *European Journal of Inorganic Chemistry* 2005, 3393–3403 (2005).
- [7] Krokidis, X. *et al.* "Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ-Alumina". *The Journal of Physical Chemistry B* 105, 5121–5130 (2001).
- [8] Busca, G. in Advances in Catalysis, Volume 57 (Elsevier B.V., 2014).
- [9] Papée, D., Tertian, R. & Biais, R. "Recherches sur la constitution des gels et des hydrates cristallisés d'alumine". *Bulletin de la Société chimique de France* **5**, 1301–1310 (1958).
- [10] Chiche, D., Digne, M., Revel, R., Chanéac, C. & Jolivet, J.-P. "Accurate Determination of Oxide Nanoparticle Size and Shape Based on X-Ray Powder Pattern Simulation: Application to Boehmite AlOOH". *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 8524–8533 (2008).
- [11] Panias, D. & Krestou, A. "Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions". *Powder Technology* **175**, 163–173 (2007).
- [12] Huang, Y., White, A., Walpole, A. & Trimm, D. L. "Control of porosity and surface area in alumina". *Applied Catalysis* 56, 177–186 (1989).
- [13] Tettenhorst, R. "Crystal Chemistry of Boehmite". *Clays and Clay Minerals* 28, 373–380 (1980).
- [14] Lippens, B. "Structure and texture of aluminas". (Delft, 1961).
- [15] Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Euzenc, P. & Toulhoat, H. "Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces". *Journal of Catalysis* 226, 54–68 (2004).
- [16] Stiles, A. B. Catalyst Supports and Supported Catalysts: Theoretical and Applied Concepts. (Butterworth-Heinemann, 1987).
- [17] Johnson, M. F. L. & Mooi, J. "The origin and types of pores in some alumina catalysts". *Journal of Catalysis* 10, 342–354 (1968).
- [18] Zhang, L., Jiao, X., Chen, D. & Jiao, M. "γ-AlOOH Nanomaterials with Regular Shapes: Hydrothermal Fabrication and Cr2O72–Adsorption". *European Journal of Inorganic Chemistry* 34, 5258–5264 (2011).
- [19] Prodromou, K. P. & Pavlatou-Ve, A. S. "Formation of Aluminum Hydroxides as Influenced by Aluminum Salts and Bases". *Clays and Clay Minerals* 43, 111–115 (1995).
- [20] Hellgardt, K. & Chadwick, D. "Effect of pH of precipitation on the preparation of high surface area aluminas from nitrate solutions". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37, 405–411 (1998).

- [21] Jolivet, J.-P. *et al.* "Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling". *Journal of Materials Chemistry* **14**, 3281 (2004).
- [22] Hochepied, J.-F. & Nortier, P. "Influence of precipitation conditions (pH and temperature) on the morphology and porosity of boehmite particles". *Powder Technology* **128**, 268–275 (2002).
- [23] Karouia, F., Boualleg, M., Digne, M. & Alphonse, P. "Control of the textural properties of nanocrystalline boehmite (γ-AlOOH) regarding its peptization ability". *Powder Technology* 237, 602–609 (2013).
- [24] Cormack, B., Freeman, J. J. & Sing, K. S. W. "Porosity of alumina gels prepared from solutions of aluminium nitrate in various alcohols". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 30, 367–373 (2007).
- [25] Čejka, J. "Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis". *Applied Catalysis A: General* **254**, 327–338 (2003).
- [26] Rousseaux, J.-M., Muhr, H. & Plasari, E. "Chemical reactors of special geometry for the precipitation of mineral particles". *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 78, 650–662 (2000).
- [27] Kirchner, S. *et al.* "Effect of precipitation process parameters on boehmite properties: In situ optical monitoring". *Chemical Engineering Journal* **280**, 658–669 (2015).
- [28] Ono, T., Ohguchi, Y. & Togari, O. "Control of the pore structure of porous alumina". *Studies in Surface Science and Catalysis* 16, 631–641 (1983).
- [29] Vogel, R. F., Marcelin, G. & Kehl, W. L. "The preparation of controlled pore alumina". *Applied Catalysis* **12**, 237–248 (1984).
- [30] Okada, K., Nagashima, T., Kameshima, Y., Yasumori, A. & Tsukada, T. "Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite". *Journal of Colloid and Interface Science* 253, 308–314 (2002).
- [31] Stoica, G. "Chemistry of dawsonites and application in catalysis". (Universitat Rovira i Virgili, 2010).
- [32] "webmineral.com". (2014). at <a href="http://webmineral.com/data/Dawsonite.shtml#.VM9lVbo6Dqc">http://webmineral.com/data/Dawsonite.shtml#.VM9lVbo6Dqc</a>
- [33] Łodziana, Z., Stoica, G. & Pérez-Ramírez, J. "Reevaluation of the structure and fundamental physical properties of dawsonites by DFT studies.". *Inorganic chemistry* **50**, 2590–2598 (2011).
- [34] Dubert, D. C. "Catalyser production with microstructured components". (Universitat Rovira i Virgili, 2011).
- [35] Stoica, G. & Pérez-Ramírez, J. "Reforming Dawsonite by Memory Effect of AACH-Derived Aluminas". *Chemistry of Materials* **19**, 4783–4790 (2007).
- [36] Shin, D.-C. *et al.* "Study on α-alumina precursors prepared using different ammonium salt precipitants". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 1269–1275 (2014).
- [37] Dubert, D. C., Pérez-Ramírez, J. & Garcia-Valls, R. "Continuous Synthesis of Porous Ammonium Dawsonite Within a New Microstructrured System". CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS 25, 231–236 (2011).
- [38] Santiago, M., Yalfani, M. S. & Pérez-Ramírez, J. "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 (2006).
- [39] Ali, A. A., Hasan, M. A. & Zaki, M. I. "Dawsonite-Type Precursors for Catalytic Al, Cr, and Fe Oxides: Synthesis and Characterization". *Chemistry of Materials* 17, 6797–6804 (2005).

- [40] Liu, C., Li, J., Liew, K., Zhu, J. & Nordin, M. R. bin. "An environmentally friendly method for the synthesis of nano-alumina with controllable morphologies". *RSC Advances* **2**, 8352 (2012).
- [41] Hu, X. *et al.* "Fabrication of high-surface-area γ-alumina by thermal decomposition of AACH precursor using low-temperature solid-state reaction". *Materials Research Bulletin* 47, 4271–4277 (2012).
- [42] Wang, J., Shang, K., Guo, Y. & Li, W.-C. "Easy hydrothermal synthesis of external mesoporous γ-Al2O3 nanorods as excellent supports for Au nanoparticles in CO oxidation". *Microporous and Mesoporous Materials* 181, 141–145 (2013).
- [43] Wang, W.-L. *et al.* "Preparation of micrometer-sized α-Al2O3 platelets by thermal decomposition of AACH". *Powder Technology* 201, 273–276 (2010).
- [44] Abdullah, M., Mehmood, M. & Ahmad, J. "Single step hydrothermal synthesis of 3D urchin like structures of AACH and aluminum oxide with thin nano-spikes". *Ceramics International* 38, 3741–3745 (2012).
- [45] Wu, Z., Shen, Y., Dong, Y. & Jiang, J. "Study on the morphology of α-Al2O3 precursor prepared by precipitation method". *Journal of Alloys and Compounds* 467, 600–604 (2009).
- [46] Dubert, D. C., Garcia-Valls, R. & Pérez-Ramírez, J. "Dawsonite Production with Caterpillar Microreactor". CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS 21, 1003–1008 (2010).
- [47] Liu, H., Sun, H., Li, J., He, X. & Zhu, Z. "pH-dependent formation of AACH fibers with tunable diameters and their in situ transformation to alumina nanocrystals with mesoporous structure". *Advanced Powder Technology* 23, 164–169 (2012).
- [48] Zhang, X., Wen, Z., Gu, Z., Xu, X. & Lin, Z. "Hydrothermal synthesis and thermodynamic analysis of dawsonite-type compounds". *Journal of Solid State Chemistry* 177, 849–855 (2004).
- [49] Stoica, G., Groen, J. C., Abelló, S., Manchanda, R. & Pérez-Ramírez, J. "Reconstruction of Dawsonite by Alumina Carbonation in (NH 4) 2 CO 3 : Requisites and Mechanism". *Chemistry of Materials* 20, 3973–3982 (2008).
- [50] Duan, X., Kim, T., Li, D., Ma, J. & Zheng, W. "Understanding the effect models of ionic liquids in the synthesis of NH4-Dw and γ-AlOOH nanostructures and their conversion into porous γ-Al2O3.". *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 19, 5924–37 (2013).
- [51] Ma, C.-C., Zhou, X.-X., Xu, X. & Zhu, T. "Synthesis and thermal decomposition of ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH)". *Materials Chemistry and Physics* **72**, 374–379 (2001).
- [52] Li, G. *et al.* "Preparation of NiMo/γ-Al2O3 catalysts with large pore size for vacuum residue hydrotreatment". *Materials Research Bulletin* 48, 4526–4530 (2013).
- [53] Stoica, G. & Pérez-Ramírez, J. "Stability and inter-conversion of synthetic dawsonites in aqueous media". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 7048–7058 (2010).
- [54] Yalfani, M. S., Santiago, M. & Pérez-Ramírez, J. "In situ studies during thermal activation of dawsonite-type compounds to oxide catalysts". *Journal of Materials Chemistry* **17**, 1222 (2007).
- [55] Zhang, M., Yang, T., Zhao, R. & Liu, C. "Effect of solid-state synthesized alumina properties on the structure and catalytic performance of NiMo catalyst in hydrodesulfurization". *Applied Catalysis A: General* 468, 327–333 (2013).
- [56] Li, G.-C., Liu, Y.-Q., Guan, L.-L., Hu, X.-F. & Liu, C.-G. "Meso/macroporous γ-Al2O3 fabricated by thermal decomposition of nanorods ammonium aluminium carbonate hydroxide". *Materials Research Bulletin* 47, 1073–1079 (2012).

- [57] Giannos, M., Hoang, M. & Turney, T. W. "Thermally Stable Aluminas for High Temperature Applications.". *Chemistry Letters* 793–794 (1998). doi:10.1246/cl.1998.793
- [58] Pitsch, I. et al. "Synthesis and characterization of Fe2O3 containing aluminas by thermal decomposition of modified ammonium dawsonite". *Journal of Materials Chemistry* 11, 2498– 2503 (2001).
- [59] Puel, F., Veesler, S. & Mangin, D. Cristallisation Aspects théoriques. (Techniques de l'Ingénieur, 2005).
- [60] Mersmann, A. "Calculation of interfacial tensions". *Journal of Crystal Growth* **102**, 841–847 (1990).
- [61] Mersmann, A. Crystallization Technology Handbook. (Marcel Dekker, 2001).
- [62] Davies, C. W. Ion association. (Butterworths, 1962).
- [63] Pitzer, K. S. & Kim, J. J. "Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes". *Journal of the American Chemical Society* 96, 5701–5707 (1974).
- [64] Chen, C.-C., Britt, H. I., Boston, J. F. & Evans, L. B. "Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems". *AIChE Journal* 28, 588–596 (1982).
- [65] Clegg, S. L. & Pitzer, K. S. "Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes". *The Journal of Physical Chemistry* 96, 3513– 3520 (1992).
- [66] Söhnel, O. & Garside, J. *Precipitation: Basic Principles and Industrial Applications*. (Butterworth-Heinemann Ltd, 1992).
- [67] "Les Fondamentaux de la Cristallisation et de la Précipitation". (2015). at <a href="http://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/CristalGemme\_2.html">http://nte.mines-albi.fr/CristalGemme/co/CristalGemme\_2.html</a>
- [68] Volmer, M. & Weber, A. "Keimbildung in übersättigten Gebilden". Zeitschrift Für Physikalische Chemie **119**, 277–301 (1926).
- [69] Walton, A. G. Nucleation. 225–307 (Marcel Dekker, 1969).
- [70] Perez, M., Dumont, M. & Acevedo-Reyes, D. "Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation". *Acta Materialia* 56, 2119–2132 (2008).
- [71] Clouet, E. in *ASM Handbook Volume 22A: Fundamentals of Modeling for Metals Processing* 203–217 (ASM International, 2009).
- [72] Lothe, J. & Pound, G. M. "Reconsiderations on nucleation theory". *Journal of Chemical Physics* 36, 2080–2085 (1962).
- [73] Reiss, H., Tabazadeh, A. & Talbot, J. "Molecular theory of vapor phase nucleation : the physically consistent cluster". *Journal of Chemical Physics* **92**, (1990).
- [74] Oxtoby, D. W. "Homogeneous nucleation: theory and experiment". *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, 7627–7650 (1992).
- [75] Israelachvili, J. N. "Van der Waals forces in biological systems". *Quarterly Reviews of Biophysics* 6, 341–387 (1973).
- [76] Nývlt, J., Söhnel, O., Matachová, M. & Broul, M. *The kinetics of industrial crystallization*. (Elsevier, 1985).
- [77] Mersmann, A. & Kind, M. "Chemical Engineering Aspects of Precipitation from Solution.pdf". *Chemical Engineering & Technology* 11, 264–276 (1988).

- [78] Turnbull, D. & Fisher, J. C. "Rate of Nucleation in Condensed Systems". *The Journal of Chemical Physics* 17, 71–73 (1949).
- [79] Becker, R. & Döring, W. "Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen". Annalen der Physik 416, 719–752 (1935).
- [80] Zeldovich, Y. B. Selected Works of Yakov Borisovich Zeldovich. (Princeton University Press, 1992).
- [81] Smoluchowski, M. "Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider Lösungen". *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie* **94**, 129–168 (1917).
- [82] KC, R. "Phase transformations". in American Society for Metals 219–268 (1968).
- [83] Kind, M. & Mersmann, A. "Methode zur Berechnung der homogenen Keimbildung aus wässerigen Lösungen". Chemie Ingenieur Technik 55, 720–721 (1983).
- [84] Mersmann, A. "Crystallization and precipitation". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 38, 345–353 (1999).
- [85] Kind, M. "Colloidal aspects of precipitation processes". *Chemical Engineering Science* 57, 4287–4293 (2002).
- [86] Boistelle, R. in Actualites Nephrologiques 159–202 (Flammarion Medecine Sciences, 1985).
- [87] Söhnel, O. & Mullin, J. W. "Interpretation of crystallization induction periods". J. Coll. Inter. Sci. 123, 43–50 (1988).
- [88] Baldyga, J., Podgórska, W. & Pohorecki, R. "Mixing-precipitation model with application to double feed semibatch precipitation". *Chemical Engineering Science* 50, 1281–1300 (1995).
- [89] Hartman, P. & Perdok, W. G. "On the relations between structure and morphology of crystals. I". *Acta Crystallogr.* 8, 49–52 (1955).
- [90] Ohara, M. & Reid, R. C. Modeling crystal growth rates from solution. (Prentice-Hall, 1973).
- [91] Myerson, A. S. Handbook of Industrial Crystallization. (Butterworth-Heinemann, 2002).
- [92] Abir, K. "Etude expérimentale d'un procédé de cristallisation en émulsion huile dans eau : application au distéarate d'éthylène glycol". (UCBL, 2013).
- [93] Burton, W. K., Cabrera, N. & Frank, F. C. "The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces". *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 243, 299–358 (1951).
- [94] Mullin, J. W. Crystallization. (Butterworths, 1972).
- [95] Nielsen, A. E. "Electrolyte crystal growth mechanisms". *Journal of Crystal Growth* **67**, 289–310 (1984).
- [96] Mullin, J. W. Crystallization, 4th Edition. (Butterworth-Heinemann, 2001).
- [97] Frössling, N. "The evaporation of falling drops". Gerlands Beiträge zur Geophysik 52, 170–216 (1938).
- [98] Armenante, P. M. & Kirwan, D. J. "Mass transfer to microparticles in agitated systems". Chem. Eng. Sci. 44, 2781–2796 (1989).
- [99] Garside, J. "The concept of Effectiveness Factors in Crystal Growth". *Chem. Eng. Sci.* 26, 1425–1431 (1971).
- [100] Eble, A. "Precipitation of nanoscale crystals with particular reference to interfacial energy". (Technische Universität München, 2000).
- [101] LaMer, V. K. & Dinegar, R. H. "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols". *Journal of the American Chemical Society* 72, 4847–4854 (1950).

- [102] Polte, J. "Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles a new perspective". *CrystEngComm* 17, 6809–6830 (2015).
- [103] Reiss, H. "The growth of uniform colloidal dispersions". Journal of Chemical Physics 19, 482 (1951).
- [104] Jana, S. "Advances in nanoscale alloys and intermetallics: low temperature solution chemistry synthesis and application in catalysis". *Dalton Transactions* **44**, 18692–18717 (2015).
- [105] Sugimoto, T. "Preparation of monodispersed colloidal particles". *Advances in Colloid and Interface Science* **28**, 65–108 (1987).
- [106] Penn, R. L. & Banfield, J. F. "Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals". *Science* 281, 969–971 (1998).
- [107] Coudun, C. "Effets du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel". (Ecole des Mines de Paris, 2006).
- [108] Leite, E. R. & Ribeiro, C. Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals. (Springer, 2012).
- [109] Bałdyga, J. & Pohorecki, R. "Turbulent micromixing in chemical reactors a review". *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* **58**, 183–195 (1995).
- [110] Al-hengari, S. "Process Intensification : A Study of Micromixing and Residence Time Distribution Characteristics in the Spinning Disc Reactor". (University of Newcastle, 2011).
- [111] Ranade, V. V. in Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering (eds. Stephanopoulos, G. & Perkins, J.) 123–149 (Academic Press, 2002). doi:10.1016/S1874-5970(02)80006-6
- [112] Levenspiel, O. Chemical reaction engineering. (John, 1972).
- [113] Villermaux, J. Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs. 448 (Lavoisier, 1993).
- [114] Capretto, L., Cheng, W., Hill, M. & Zhang, X. "Micromixing within microfluidic devices.". *Topics in current chemistry* 304, 27–68 (2011).
- [115] Dietemann, M. "Étude de la précipitation du silicate de magnésium amorphe assistée par ultrasons : synthèse, caractérisation et modélisation". (Université de Toulouse, 2012).
- [116] Bałdyga, J., Bourne, J. R. & Hearn, S. J. "Interaction between chemical reactions and mixing on various scales". *Chemical Engineering Science* 52, 457–466 (1997).
- [117] BALDYGA, J. & BOURNE, J. R. "A fluid mechanical approach to turbulent mixing and chemical reaction - Part II: Micromixing in the light of turbulence theory". *Chemical Engineering Communications* 28, 243–258 (1984).
- [118] Johnson, B. K. & Prud'homme, R. K. "Chemical processing and micromixing in confined impinging jets". AIChE Journal 49, 2264–2282 (2003).
- [119] Herman, C. "Contribution à l'étude de la cristallisation, par refroidissement en cuve agitée, de substances d'intérêt pharmaceutique présentant un polymorphisme cristallin". (Université Libre de Bruxelles, 2010).
- [120] Corrsin, S. "The isotropic turbulent mixer: Part II. Arbitrary Schmidt number". AIChE Journal 10, 870–877 (1964).
- [121] Bałdyga, J. & Jasińska, M. "Effects of fluid motion and mixing on particle agglomeration and coating during precipitation". *Chemical Engineering Science* 60, 2167–2178 (2005).
- [122] Trambouze, P. & Euzen, J.-P. Les Réacteurs chimiques : De la conception à la mise en œuvre. (Technip, 1984).

- [123] Nienow, A. W. "On impeller circulation and mixing effectiveness in the turbulent flow regime". *Chemical Engineering Science* 52, 2557–2565 (1997).
- [124] Choplin, L., Marchal, P., Langevin, C. & Dominique, B. *Rhéologie et produits formulés complexes*. (Techniques de l'Ingénieur, 2010).
- [125] Torbacke, M. "On the influence of mixing and scaling up in semi batch reaction crystallization". (KTH, 2001).
- [126] Geisler, R., Mersmann, A. & Voit, H. "Makro- und Mikromischen im Rührkessel". Chemie Ingenieur Technik 60, 947–955 (1988).
- [127] Bałdyga, J., Makowski, Ł. & Orciuch, W. "Interaction between Mixing, Chemical Reactions, and Precipitation". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 5342–5352 (2005).
- [128] Claassen, J. O. & Sandenbergh, R. F. "Influence of mixing on the quality of iron precipitates in zinc-rich solutions". *Hydrometallurgy* 87, 112–123 (2007).
- [129] Claassen, J. O., Meyer, E. H. O., Rennie, J. & Sandenbergh, R. F. "Iron removal from zinc-rich process solutions: Defining the Zincor process". *Hydrometallurgy* 67, 87–108 (2002).
- [130] Gösele, W., Egel-Hess, W., Wintermantel, K., Faulhaber, F. R. & Mersmann, A. "Feststoffbildung durch Kristallisation und Fällung". *Chemie Ingenieur Technik* 62, 544–552 (1990).
- [131] Dukhin, A. S. & Goetz, P. J. "Fundamentals of interface and colloid science". *Studies in Interface Science* 24, 21–89 (2010).
- [132] Banchio, A., Bergenholtz, J. & Nägele, G. "Rheology and Dynamics of Colloidal Suspensions". *Physical Review Letters* 82, 1792–1795 (1999).
- [133] Kojima, M., Hinch, E. J. & Acrivos, A. "The formation and expansion of a toroidal drop moving in a viscous fluid". *Physics of Fluids* 27, 19–32 (1984).
- [134] Schaflinger, U. & Machu, G. "Interfacial Phenomena in Suspensions". *Chemical Engineering Technology* 22, 617–619 (1999).
- [135] Visscher, F., Van der Schaaf, J., Nijhuis, T. A. & Schouten, J. C. "Rotating reactors A review". *Chemical Engineering Research and Design* 91, 1923–1940 (2013).
- [136] Dahl, J. A., Maddux, B. L. S. & Hutchison, J. E. "Toward greener nanosynthesis.". Chemical reviews 107, 2228–69 (2007).
- [137] Pask, S. D., Nuyken, O. & Cai, Z. "The spinning disk reactor: an example of a process intensification technology for polymers and particles". *Polymer Chemistry* **3**, 2698–2707 (2012).
- [138] Tai, C. Y., Tai, C., Chang, M. & Liu, H. "Synthesis of Magnesium Hydroxide and Oxide Nanoparticles Using a Spinning Disk Reactor". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 5536–5541 (2007).
- [139] Froment, G. F., DeWilde, J. & Bischoff, K. Chemical Reactor Analysis and Design. (Wiley, 2011).
- [140] Hessel, V., Löwe, H. & Schönfeld, F. "Micromixers—a review on passive and active mixing principles". *Chemical Engineering Science* 60, 2479–2501 (2005).
- [141] Renouf, S. "Etude d'un procédé d'émulsification : suivi rhéologique in situ dans un rhéo-émulseur et formation de gouttes primaires dans un champ d'écoulement". (INPL, 2000).
- [142] Woods, D. R. Rules of thumb in engineering practice. (Wiley, 2007).
- [143] Penny, W. R. "Guide to trouble free mixers". Chemical Engineering Journal 77, 171–180 (1970).
- [144] Franke, J. & Mersmann, A. "The influence of the operational conditions on the precipitation process". *Chemical Engineering Science* 50, 1737–1753 (1995).

- [145] Garside, J. & Tavare, N. S. "Mixing, reaction and precipitation: Limits of micromixing in an MSMPR crystallizer". *Chemical Engineering Science* 40, 1485–1493 (1985).
- [146] Pohorecki, R. & Bałdyga, J. "The effects of micromixing and the manner of reactor feeding on precipitation in stirred tank reactors". *Chemical Engineering Science* 43, 1949–1954 (1988).
- [147] Bałdyga, J., Makowski, Ł. & Orciuch, W. "Double-Feed Semibatch Precipitation Effects of Mixing". *Chemical Engineering Research and Design* 85, 745–752 (2007).
- [148] Bénet, N., Muhr, H., Plasari, E. & Rousseaux, J. . "New technologies for the precipitation of solid particles with controlled properties". *Powder Technology* 128, 93–98 (2002).
- [149] Zauner, R. "Scale-up of precipitation processes". (University College London, 1999).
- [150] Abelló, S., Mitchell, S., Santiago, M., Stoica, G. & Pérez-Ramírez, J. "Perturbing the properties of layered double hydroxides by continuous coprecipitation with short residence time". *Journal of Materials Chemistry* 20, 5878 (2010).
- [151] Roelands, C. P. M., Ter Horst, J. H., Kramer, H. J. M. & Jansens, P. J. "Analysis of Nucleation Rate Measurements in Precipitation Processes". *Crystal Growth & Design* 6, 1380–1392 (2006).
- [152] Haberkorn, H., Franke, D., Frechen, T., Goesele, W. & Rieger, J. "Early stages of particle formation in precipitation reactions—quinacridone and boehmite as generic examples". *Journal of Colloid and Interface Science* 259, 112–126 (2003).
- [153] Sellami, J., Ataallah, I., Muhr, H. & Plasari, E. "Experimental study on mixing and precipitation in a fluidized bed reactor". *Powder Technology* 157, 163–167 (2005).
- [154] Nagasawa, H., Aoki, N. & Mae, K. "Design of a New Micromixer for Instant Mixing Based on the Collision of Micro Segments". *Chemical Engineering & Technology* 28, 324–330 (2005).
- [155] Jacobsen, N. C. & Hinrichsen, O. "Micromixing Efficiency of a Spinning Disk Reactor". Industrial & Engineering Chemistry Research 51, 11643–11652 (2012).
- [156] Schaer, E., Guichardon, P., Falk, L. & Plasari, E. "Determination of local energy dissipation rates in impinging jets by a chemical reaction method". *Chemical Engineering Journal* 72, 125–138 (1999).
- [157] Sparks, T. "Fluid mixing in rotor/stator mixers". (University of Cranfield, 1996).
- [158] Tai, C. Y., Wang, Y. & Liu, H. "A green process for preparing silver nanoparticles using spinning disk reactor". *AIChE Journal* 54, 445–452 (2008).
- [159] De Caprariis, B., Di Rita, M., Stoller, M., Verdone, N. & Chianese, A. "Reaction-precipitation by a spinning disc reactor: Influence of hydrodynamics on nanoparticles production". *Chemical Engineering Science* 76, 73–80 (2012).
- [160] Gillian, J. M. & Kirwan, D. J. "IDENTIFICATION AND CORRELATION OF MIXING TIMES IN OPPOSED-JET MIXERS". *Chemical Engineering Communications* 195, 1553–1574 (2008).
- [161] Santos, R. J. & Sultan, M. A. "State of the Art of Mini/Micro Jet Reactors". *Chemical Engineering & Technology* 36, 937–949 (2013).
- [162] Bénet, N., Falk, L., Muhr, H. & Plasari, E. "Experimental study of a two-impinging-jet mixing device for application in precipitation process". in *ISIC14* (1999).
- [163] Mouret, G., Mozet, K., Muhr, H., Plasari, E. & Martin, M. "Production of Al2O3–TiO2 catalyst supports with controlled properties using a co-precipitation process". *Powder Technology* 190, 84– 88 (2009).
- [164] Ko, D. I. "Computational fluid dynamics simulations of an in-line slot and tooth rotor-stator mixer". (University of Maryland, 2013).

- [165] Karbstein, H. & Schubert, H. "Developments in the continuous mechanical production of oil-inwater macro-emulsions". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 34, 205– 211 (1995).
- [166] Atiemo-Obeng, V. A. & Calabrese, R. V. in *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice* (eds. Paul, E. L., Atiemo-Obeng, V. A. & Kresta, S. M.) (John Wiley & Sons, Inc., 2004).
- [167] Kowalski, A. J. "An expression for the power consumption of in-line rotor-stator devices". *Chemical Engineering and Processing* 48, 581–585 (2009).
- [168] Doucet, L., Ascanio, G. & Tanguy, P. A. "Hydrodynamics Characterization of Rotor-Stator Mixer with Viscous Fluids". *Chemical Engineering Research and Design* 83, 1186–1195 (2005).
- [169] Rodgers, T. L., Cooke, M., Hall, S., Pacek, A. W. & Kowalski, A. J. "Rotor-Stator Mixers". in ICheaP-10 (2011).
- [170] Bourne, J. R. & Studer, M. "Fast reactions in rotor-stator mixers of different size". Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 31, 285–296 (1992).
- [171] Guo, S., Evans, D. G., Li, D. & Duan, X. "Experimental and numerical investigation of the precipitation of barium sulfate in a rotating liquid film reactor". *AIChE Journal* 55, 2024–2034 (2009).
- [172] Abelló, S. & Pérez-Ramírez, J. "Tuning Nanomaterials' Characteristics by a Miniaturized In-Line Dispersion–Precipitation Method: Application to Hydrotalcite Synthesis". *Advanced Materials* 18, 2436–2439 (2006).
- [173] Rousseaux, J.-M. "Conception, mise en oeuvre et modélisation de réacteurs pour la précipitation de particules à propriétés contrôlées. Application à la pseudo-boehmite.". (INPL, 2000).
- [174] Boodhoo, K. V. K. "Process Intensification: Spinning Disc Reactor for Styrene Polymerisation". (University of Newcastle Upon Tyne, 1999).
- [175] Cafiero, L. M., Baffi, G., Chianese, A. & Jachuck, R. J. J. "Process Intensification: Precipitation of Barium Sulfate Using a Spinning Disk Reactor". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41, 5240–5246 (2002).
- [176] Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309–319 (1938).
- [177] Barrett, E. P., Joyner, L. G. & Halenda, P. P. "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms". *Journal of the American Chemical Society* 73, 373 (1951).
- [178] Lippens, B. C. & De Boer, J. H. "Studies on pore systems in catalysts: V. The t method". *Journal of Catalysis* 4, 319 (1965).
- [179] Washburn, E. W. "The dynamics of capillary flow". *Physical Review* 17, 273 (1921).
- [180] Scherrer, P. "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen". *Göttinger Nachrichten Gesell.* 2, 98–100 (1918).
- [181] Wirth, E., Guitteny, F. & Mathonat, C. Thermogravimétrie. (Techniques de l'Ingénieur, 2014).
- [182] Villermaux, J., Falk, L., Fournier, M. C. & Detrez, C. "Use of parallel competing reactions to characterise micromixing efficiency". *AIChE Symposium Series* 286, 6–10 (1992).
- [183] Fournier, M.-C., Falk, L. & Villermaux, J. "A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency—Determination of micromixing time by a simple mixing model". *Chemical Engineering Science* 51, 5187–5192 (1996).

- [184] Fournier, M.-C., Falk, L. & Villermaux, J. "A new parallel competing reaction system for assessing micromixing efficiency—Experimental approach". *Chemical Engineering Science* 51, 5053–5064 (1996).
- [185] Guichardon, P. & Falk, L. "Characterisation of micromixing efficiency by the iodide-iodate reaction system. Part I: experimental procedure". *Chemical Engineering Science* 55, 4233–4243 (2000).
- [186] Guichardon, P., Falk, L. & Villermaux, J. "Characterisation of micromixing efficiency by the iodide–iodate reaction system. Part II: kinetic study". *Chemical Engineering Science* 55, 4245– 4253 (2000).
- [187] Guichardon, P. "Caractérisation chimique du micromélange par la réaction iodure-iodate -Application aux milieux visqueux et aux suspensions liquide-solide". (INPL, 1996).
- [188] Palmer, D. A., Ramette, R. W. & Mesmer, R. E. "Triiodide ion formation equilibrium and activity coefficients in aqueous solution". *Journal of Solution Chemistry* 13, 673–683 (1984).
- [189] Rousseaux, J.-M., Falk, L., Muhr, H. & Plasari, E. "Micromixing efficiency of a novel slidingsurface mixing device". *AIChE Journal* 45, 2203–2213 (1999).
- [190] Wagman, D. D. et al. "The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic C1 and C2 organic substances in SI units". J. Phys. Chem. Ref. Data 11, 1–392 (1982).
- [191] Robie, R. A., Hemingway, B. S. & Fisher, J. R. "Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 198.15 K and 1 bar and at high temperatures". USGS Bull. 1452 (1979).
- [192] Chen, Q., Xu, Y. & Hepler, L. G. "Calorimetric Study of the Digestion of Gibbsite, Al(OH)3(cr) and Thermodynamics of Aqueous Aluminate Ion, Al(OH)4-(aq)". *Can. J. Chem.* 69, 1685–1690 (1991).
- [193] Chen, Q. & Zeng, W. "Calorimetric Determination of the Standard Enthalpies of Formation of Gibbsite, Al(OH)3(cr) and Boehmite, AlOOH(cr)". *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56, 1–5 (1996).
- [194] Bénézeth, P., Palmer, D. A., Anovitz, L. M. & Horita, J. "Dawsonite synthesis and reevaluation of its thermodynamic properties from solubility measurements: Implications for mineral trapping of CO2". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4438–4455 (2007).
- [195] Roustan, M., Pharamond, J.-C. & Line, A. Agitation. Mélange. Concepts théoriques de base. (Techniques de l'Ingénieur, 1999).
- [196] Barnes, H. A., Hutton, J. F. & Walters, K. An Introduction to Rheology. (Elsevier, 1989).
- [197] Sanyal, J., Popoff, B., Braun, M. & Mohan, L. S. "Towards a comprehensive strategy for modeling gas-solid flows". in 2010 Workshop on Multiphase Flow Science (2010).
- [198] Villermaux, J. & Devillon, J. C. "Représentation de la coalescence et de la dispersion des domaines de ségrégation dans un fluide par un modèle d'intéraction phénoménologique". in 2nd Int. Symp. Chem. React. Engng 1–13 (1972).
- [199] Leclerc, D. & Le Lec, P. Filtration, Théorie. (Techniques de l'Ingénieur, 1981).
- [200] in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Wiley-VCH, 1985).
- [201] Liu, Y. et al. "Fischer-Tropsch Synthesis over Alumina- Supported Cobalt-Based Catalysts: Effect of Support Variables". Journal of Materials Science and Chemical Engineering 2, 19–27 (2014).
- [202] Alphonse, P. & Courty, M. "Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite". *Thermochimica Acta* 425, 75–89 (2005).
- [203] Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. & Thommes, M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. (Kluwer Academic Publisher, 2004). doi:10.1007/978-1-4020-2303-3
- [204] Xue, L., Wei, J., Zhang, D., Xiang, L. & Liu, X. "Tuning the structure of alumina". Journal of Porous Materials 22, 1119–1126 (2015).
- [205] Willenbacher, N. & Georgieva, K. in *Product Design and Engineering: Formulation of Gels and Pastes* (Wiley-VCH, 2013).
- [206] David, R., Espitalier, F., Cameirao, A. & Rouleau, L. "Developments in the understanding and modelling of agglomeration of suspended crystals in crystallisation". *Kona* 21, 40–53 (2003).
- [207] Kirchner, S. "Approche multi-échelle de l'agrégation dans le procédé de précipitation de boehmite". (INP Toulouse, 2015).
- [208] Fuchs, N. "Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole". Zeitschrift für Physik 89, 736–743 (1934).
- [209] Cameirao, A. "Etude expérimentale et modélisation d'une précipitation avec agglomération entre cristaux de morphologies différentes : application au molybdate de strontium". (INPT, 2007).
- [210] Elimelech., M., Gregory, J., Jia, X. & Williams, R. A. Particle deposition and agregation : Measurement, modeling and simulation. (Butterworth-Heinemann, 1995).
- [211] Seyssiecq, I., Veesler, S., Mangin, D., Klein, J.-P. & Boistelle, R. "Modelling gibbsite agglomeration in a constant supersaturation crystallizer". *Chem. Eng. Sci.* 55, 5565–5578 (2000).
- [212] Camp, T. R. & Stein, P. C. "Velocity gradients and internal work in fluid motion". *Journal of the Boston Society of Civil Engineering* 30, 219–237 (1943).
- [213] Abrahamson, J. "Collision rates of small particles in a vigorously turbulent fluid". *Chemical Engineering Science* 30, 1371–1379 (1975).
- [214] Salvatori, F. "Les procédés de précipitation polyphasique: de l'étude des mécanismes fondamentaux à la modélisation". (INPL, 2003).
- [215] David, R., Marchal, P. & Marcant, B. "Modelling of agglomeration in industrial crystallization from solution". *Chemical Engineering & Technology* 18, 302–309 (1995).
- [216] Spicer, P. T. & Pratsinis, S. E. "Coagulation and fragmentation: Universal steady-state particlesize distribution". *AIChE Journal* 42, 1612–1620 (1996).
- [217] Rouquerol, F., Luciani, L., Llewellyn, P., Denoyel, R. & Rouquerol, J. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. (Techniques de l'Ingénieur, 2003).
- [218] Da Silva Nunes, M. I. "Micromixing in chemical reactors Test Reactions". (Universidade do Porto, 2007).
- [219] Bourne, J. R., Kut, O. M. & Lenzner, J. "An improved reaction system to investigate micromixing in high-intensity mixers". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31, 949–958 (1992).
- [220] Harkins, W. D. & Jura, G. "Surface of solids. X. Extension of the attractive energy of a solid into an adjacent liquid or film, the decrease of energy with distance, and the thickness of films". *Journal of the American Chemical Society* 66, 919–927 (1944).
- [221] Aligizaki, K. K. Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements. (Taylor & Francis, 2006).
- [222] Wexler, A. & Brombacher, W. G. "Methods of measuring humidity and testing hygrometers". NBS Circular 512 (1951).

- [223] Wexler, A. & Hasegawa, S. "Relative humidity-temperature relationship of some saturated salt solutions in the temperature range 0° to 50°C". *J. Research NBS* **53**, (1954).
- [224] Greenspan, L. "Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions". Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A: Physics and Chemistry 81A, 89–96 (1976).
- [225] Carrier, X., Marceau, E., Lambert, J.-F. & Che, M. "Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions 1. Alumina chemical weathering studied as as a function of pH". *Journal of Colloid and Interface Science* **308**, 429–437 (2007).