



Vers une approche intégrée de la synthèse et de la mise en forme d'oxydes métalliques par extrusion réactive

Pierre-Igor Dassié

► To cite this version:

Pierre-Igor Dassié. Vers une approche intégrée de la synthèse et de la mise en forme d'oxydes métalliques par extrusion réactive. Matériaux. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS131 . tel-02335406

HAL Id: tel-02335406

<https://theses.hal.science/tel-02335406>

Submitted on 28 Oct 2019

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.

Sommaire

Liste des abréviations	5
Introduction Générale	7
Chapitre I.....	15
Etude bibliographique	15
I.A/ Chimie <i>sol-gel</i>: synthèse d'oxydes métalliques.....	17
I.A.1/ Généralités.....	17
I.A.2/ Précurseurs et hydrolyse.....	17
I.A.3/ Condensation.....	20
I.A.4/ Formation des particules primaires.....	21
I.B/ Matériau principal sélectionné pour cette étude: la boehmite (γ-AlOOH).....	24
I.B.1/ Généralités.....	24
I.B.2/ Propriétés.....	26
I.B.3/ Procédés de synthèse de boehmite	27
I.C/ Matériau secondaire sélectionné pour cette étude: les aluminosilicates ($x\text{Al}_2\text{O}_3, y\text{SiO}_2$)	32
I.C.1/ Généralités	32
I.C.2/ Propriétés	33
I.C.3/ Procédé de synthèse	35
I.D/ Malaxage-Extrusion.....	41
I.D.1/ Généralités.....	41
I.D.2/ Malaxage.....	41
I.D.3/ Extrusion	44
I.E/ Extrusion réactive	48
I.E.1/ Généralités	48
I.E.2/ Domaines d'application	48
I.E.3/ Mise en perspective.....	51
I.F/ Conclusion	53

Chapitre II	61
Méthodologie de recherche et outils	61
II.A/ Méthodologie de recherche	63
II.B/ Outils d'extrusion réactive	64
II.C/ Outils d'analyse	66
Chapitre III	71
Extrusion réactive d'aluminosilicates mésostructurés	71
III.A/ Bref rappel de la chimie sol-gel du silicium en solutions aqueuses	73
III.B/ Formulation de référence	75
III.C/ Etude des formulations en batch: influence de la composition du solvant, du rapport molaire TPAOH/(Si+Al) et des conditions de séchage des matériaux	79
III.C.1/ Influence du solvant	80
III.C.2/ Influence des conditions de séchage des matériaux	83
III.C.3/ Influence du paramètre TPAOH/M	85
III.C.4/ Conclusion des études par synthèses batches	88
III.D/ Extrusion réactive d'aluminosilicates mésostructurés « proto-zéolithiques »	90
III.D.1/ Protocole	90
III.D.2/ Extrusion réactive sur extrudeuse mono-vis	90
III.D.3/ Extrusion réactive sur extrudeuse bi-vis	93
III.D.4/ Caractérisation des propriétés acides (de Brønsted) des matériaux extrudés	101
III.D.5/ Renforcement de la tenue mécanique des extrudés	110
III.E/ Conclusion	115
Chapitre IV	119
Extrusion de boehmites à partir de sels d'aluminium	119
IV.A/ Réaction chimique de référence	119
IV.B/ Etude de l'influence de cinq paramètres expérimentaux via des synthèses en batch	123
IV.B.1/ Influence de la concentration en précurseurs	123
IV.B.2/ Influence du rapport molaire $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	127
IV.B.3/ Influence de la température de synthèse	128

IV.B.4/ Influence de l'état physique du précurseur	129
IV.B.5/ Influence des conditions de calcination.....	131
IV.C/ Extrusion de boehmites issues des synthèses batch via une extrudeuse mono-vis	133
IV.D/ Conclusion.....	136
Chapitre V	139
Extrusion réactive de boehmites à partir d'alcoxydes d'aluminium .	139
V.A/ Réaction chimique de référence	141
V.B/ Etude de l'influence du taux d'hydrolyse h et de la nature de l'alcoxyde d'aluminium sur la structure cristalline et les propriétés texturales des solides synthétisés.	144
V.B.1/Généralités.....	144
V.B.2/ Influence du taux d'hydrolyse h et de la nature du précurseur sur la cristallinité des solides obtenus par synthèse en batch.	145
V.B.3/ Influence du taux d'hydrolyse h et de la nature du précurseur sur les propriétés texturales des solides obtenus par synthèses batch.	150
V.B.3/ Conclusion	154
V.C/ Mise en forme de boehmites obtenues par des synthèses en batch en milieu concentré par un procédé standard de malaxage-extrusion.	156
V.C.1/ Protocole de synthèse.....	156
V.C.2/ Mise en forme par malaxage-extrusion	156
V.C.3/ Analyse des matériaux à différentes étape de leur mise en forme.....	157
V.C.4/ Discussion.....	164
V.D/Extrusion réactive de boehmite sans mise en forme	165
V.D.1/ Mise en œuvre	165
V.D.2/ Influence des paramètres expérimentaux	166
V.D.3/ Conclusion	183
V.E/ Extrusion réactive de boehmite avec mise en forme.....	184
V.E.1/ Extrusion réactive de boehmite avec mise en forme à partir du précurseur SBA184	
V.E.2/ Extrusion réactive de boehmite avec mise en forme à partir du précurseur IPA	186
IV.F/ Conclusion	201

Conclusion Générale.....	205
Annexes	211
Annexe I: Techniques d'analyse.....	213
I.A/ Calcul des dimensions des cristallites.....	213
I.B/ Volumétrie par physisorption d'azote	214
I.C/ Test d'écrasement grain à grain (EGG)	218
I.D/ Test d'isomérisation du m-xylène	219
Annexe II: RMN ²⁷Al des aluminosilicates obtenus par extrusion réactive.....	221
Annexe III: Synthèse de boehmite à partir d'alcoxydes d'aluminium	227
III.A/ Annexe des synthèses en batch	227
III.B/ Mise en forme des poudres de boehmite par un procédé standard de malaxage-extrusion (IFPEN)	232
III.C/ Extrusion réactive de boehmite, sans mise en forme, séries d'expériences n°1 et n°2	233
III.D/ Extrusion réactive de boehmite, sans mise en forme, série d'expériences n°3.....	241
III.E/ Suivi cinétique de l'extrusion réactive de boehmite, sans mise en forme, de la série d'expériences n°3.....	263
III.F/ Analyse thermogravimétrique des boehmites obtenues lors de la série d'expériences n°3.....	268

Liste des abréviations

AAIE: auto-assemblage induit par évaporation

AMA: aluminosilicates amorphes mésostructurés

AMACZ: aluminosilicates amorphes mésostructurés à caractère zéolitique

ATG: analyse thermo-gravimétrique

BET: modèle de Brunauer, Emmett et Teller

BJH: modèle Barrett, Joyner et Halenda

Cmc: concentration micellaire critique

Configuration C: profil de vis favorisant le cisaillement

Configuration M: profil de vis favorisant le fractionnement de flux

Configuration T: profil de vis favorisant le transport

DME: diméthylether

D_p dés: diamètre poreux calculé à la désorption à partir du modèle BJH.

D_p ads: diamètre poreux calculé à l'adsorption à partir du modèle BJH.

DRX: diffraction des rayons X aux grands angles

EBV: micro-extrudeuse bi-Vis

EGG: d'écrasement grain à grain

EtOH: éthanol

EMV: micro-extrudeuse mono-vis

F127: tensioactifs pluronic F127 (aussi appelé poloxamère 407)

IFPEN: IFP énergies nouvelles

IPA: iso-propoxyde d'aluminium

IRTF: spectroscopie infra-rouge à transformée de fourier

IUPAC: union internationale de chimie pure et appliquée (international union of pure and applied chemistry)

LCMCP: laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris

MEB: microscopie électronique à balayage

MET: microscopie électronique à transmission

MOFs: réseaux métallo-organiques (metal organic frameworks)

m-xylène: métaxylène

RMN: spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

SAXS: diffusion aux petits angles des rayons X (small angle X-rays scattering)

SBA: sec-butoxyde d'aluminium

Sp: surface spécifique calculée à partir de modèle BET

Tamb: température ambiante

TEOS: tétraéthylorthosilicate

TPAOH: hydroxyde de tetrapropylammonium

Vp: volume poreux

Introduction Générale

Introduction générale

Le marché mondial des catalyseurs représentait 32,2 milliards de dollars en 2013.¹ A peu près un tiers de cette somme concernent le domaine du raffinage du pétrole brut. En effet, le raffinage du pétrole consomme des quantités importantes de catalyseurs hétérogènes (c'est-à-dire solide) pour réduire ou éliminer les d'impuretés contenues dans le produit brut (soufre, azote, métaux), d'une part, et pour orienter la conversion des molécules afin de s'adapter à la demande et de respecter les spécifications propres à chaque produit, d'autre part.

Les spécifications/restrictions sur la production imposée par le développement durable, la demande toujours croissante en produits pétroliers, ainsi que la présence d'une concurrence sur le marché nécessitent le développement et la mise au point régulier de nouvelles technologies de raffinage plus compétitives. En particulier, le catalyseur (au sens large, c'est dire support catalytique et phase active), un élément essentiel dans ces nouvelles technologies, fait l'objet d'une grande attention. Dans le cas du catalyseur, une meilleure compétitivité peut se traduire d'une part, par de meilleures performances, on trouve un grand nombre de travaux portant sur l'amélioration de l'activité, de la sélectivité et/ou de la stabilité d'un catalyseur. Un autre aspect concerne également la réduction du coût de fabrication du matériau.

Si l'on schématise la fabrication d'un catalyseur, de l'énergie et de la matière sont fournies pour produire un matériau ainsi que des déchets (*figure 1*). Une réduction des dépenses énergétiques, du nombre d'atomes consommés, et/ou de la quantité de déchets produits lors de la fabrication aurait rapidement des conséquences sur le coût de fabrication du matériau, de par les importants volumes de production impliqués. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les objectifs de cette thèse motivés par une interrogation: comment améliorer le procédé de fabrication d'un matériau bien défini et robuste ?



Figure 1 - Représentation schématique de la fabrication d'un matériau.

Pour répondre à cette question il est nécessaire de définir le type de matériau concerné. Les catalyseurs utilisés dans le cadre du raffinage de pétrole se présentent sous la forme de supports catalytiques, sur lesquels est déposée une phase active à base de métal à l'état divisé. La phase active et le support varient en fonction de la réaction catalysée: platine et étain supportés sur une alumine gamma chlorée dans le cas du reformage catalytique, nickel et molybdène supportés sur un aluminosilicate amorphe dans le cas de l'hydrocraquage ou encore cobalt et molybdène supporté sur alumine gamma lors de l'étape d'hydroraffinage (exemples non exhaustifs). Les supports catalytiques utilisés dans le cadre du raffinage du pétrole sont à

base d'oxydes d'aluminium, sous la forme d'alumine² (γ - Al_2O_3) ou d'aluminosilicates (Al_2O_3 , SiO_2 amorphes ou cristallisées).

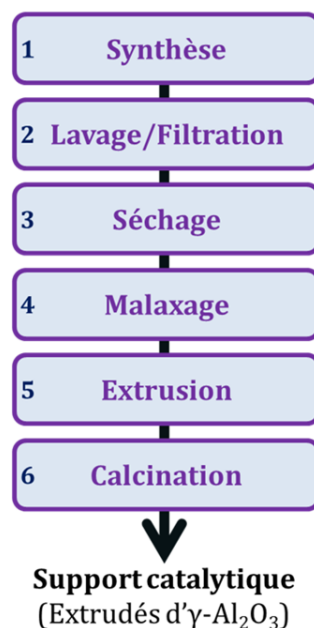


Figure 2 –Représentation schématique du processus de synthèse d'un support catalytique à base d' γ - Al_2O_3 .

Le procédé de fabrication standard d'un support catalytique à base d'alumine gamma (γ - Al_2O_3) à partir de la calcination d'un précurseur oxy-hydroxyde d'aluminium, la boehmite (γ - AlOOH), est schématisé **figure 2**. Les principales étapes d'élaboration mises en jeu sont détaillées ci-dessous:

- la boehmite (γ - AlOOH) est co-précipitée à partir de solutions aqueuses de sels d'aluminium. La synthèse est effectuée dans un réacteur chimique à environ 60°C,
- le précipité obtenu est ensuite filtré et lavé à température ambiante à l'aide d'un outil de filtration (filtre-presse, filtre à bande ou nutche) pour obtenir au final un « gâteau »,
- le « gâteau » de boehmite est ensuite séché par un traitement thermique à 150°C effectué dans un four ou un atomiseur. Une poudre est alors obtenue,
- pour sa mise en forme, cette poudre est mélangée avec de l'eau et des additifs pour être dispersée et ré-agglomérée lors d'une étape de peptisation/neutralisation. Cette étape est réalisée dans un malaxeur à température ambiante. Une pâte est ainsi obtenue,
- la pâte est mise en forme d'extrudés via une extrudeuse à piston,
- les extrudés de boehmite sont finalement calcinés à 540°C dans un four pour transformer la boehmite en γ - Al_2O_3 .

Une première analyse du procédé de fabrication montre que la préparation de ce support catalytique se fait en 6 étapes, chacune d'elle requière un outil différent, voire une température différente de mise en œuvre. En outre, la ligne de synthèse et de mise en forme est discontinue et nécessite cinq étapes, en plus d'outils très spécifiques. Il est donc aisé de s'apercevoir des

avantages considérables que représenterait une réduction du nombre d'étape (et donc d'outils) d'un tel procédé de fabrication.

Dans ce contexte, nous avons cherché à développer un procédé de fabrication d'oxydes métalliques intégrant un maximum d'étapes au sein d'un seul et même outil, notamment les étapes de synthèse et de mise en forme. En premier lieu, il a été nécessaire de définir un système outil/chimie compatible avec le type de matériaux visés. Concernant l'outil, notre choix s'est porté sur le procédé d'extrusion réactive, mis en œuvre un outil de type extrudeuse continue dont la modularité et la flexibilité permettent d'effectuer un grand nombre d'étapes unitaires différentes (en particulier de synthèse et de mise en forme). Concernant le type de chimie envisagé, la chimie *sol-gel* a été sélectionnée car elle se prête très bien à la synthèse d'oxydes métalliques de caractéristiques très diverses.

Nos efforts se concentreront sur la synthèse d'oxydes d'aluminium. Une première étude concernera la synthèse d'aluminosilicates amorphes mésotristurés, puis une seconde étude portera sur la synthèse d'alumine gamma (matériau principal de cette thèse). Les matériaux obtenus grâce à ce nouveau procédé doivent présenter au minimum des performances comparables aux produits commerciaux, c'est-à-dire:

- dans le cas des aluminosilicates gamma, une surface spécifique de 200 m²/g, un volume poreux de 0,6 cm³/g et des pores de 10 nm (calculés à la désorption). Ces propriétés texturales correspondent à un support catalytique utilisé pour le reformage du n-heptane,³
- dans le cas des aluminosilicates amorphes, une surface spécifique de 500 m²/g, un volume poreux de 0,5 cm³/g et des pores de 6 nm (calculés à l'adsorption). Ces propriétés texturales correspondent à un catalyseur acide synthétisé lors de précédents travaux effectués par IFP Energies Nouvelles (IFPEN) et le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP).^{4,5,6}

De plus, les extrudés doivent présenter une tenue mécanique égale ou supérieure 1 daN/mm.

D'un point de vue scientifique, la conduite de ce projet devrait permettre l'émergence d'un procédé innovant pour la synthèse et la mise en forme d'oxydes métalliques dont la pertinence couvrirait bien plus que le domaine de la catalyse. De plus, un nouveau procédé de fabrication peut potentiellement conduire à des matériaux présentant de nouvelles propriétés texturales, structurales et de surface.

D'un point de vue industriel, ce travail conduirait à la mise en œuvre d'un procédé plus économique, écologique et robuste grâce, notamment, à l'intensification de procédé (moins d'étapes, d'outils, d'effluent, procédé continu...) et à l'intégration thermique.

A la suite de cette introduction, le premier chapitre, qui consiste en une étude bibliographique, abordera plus amplement la synthèse d'oxydes métalliques par la chimie *sol-gel*. Puis le principe de fonctionnement du procédé d'extrusion réactive sera développé. Enfin les deux matériaux sélectionnés, alumine gamma et aluminosilicates amorphes, comme sujet d'étude dans le cadre d'une synthèse et d'une mise en forme par extrusion réactive seront présentés.

Le deuxième chapitre est dédié à la démarche expérimentale suivie au cours de la thèse, ainsi qu'aux différents outils d'analyse utilisés pour caractériser nos matériaux.

Le chapitre trois a pour objectif d'apporter la preuve de concept de la synthèse et de la mise en forme d'oxydes métalliques par extrusion réactive, en appliquant ce procédé aux aluminosilicates amorphes. L'acidité de nos matériaux sera évaluée notamment à l'aide de test catalytique comme l'isomérisation du m-xylène ainsi que la déshydratation du méthanol en diméthyléther.

Le chapitre quatre aborde la synthèse de boehmite dite par précipitation, c'est-à-dire à partir de précurseurs de type sels d'aluminium, en milieu très concentré. La compatibilité de ce type synthèse avec le procédé d'extrusion réactive est discutée.

Le cinquième et dernier chapitre présentera les résultats obtenus dans le cadre de l'extrusion réactive de boehmite à partir de précurseur de type alcoxyde d'aluminium. L'influence des paramètres chimiques et procédé sur la nature cristalline ainsi que les propriétés texturales du matériau est étudiée. À l'issue de ce chapitre, le couplage chimie *sol-gel*/extrusion réactive sera discuté à la lumière des résultats présentés dans ce manuscrit.

Références bibliographiques:

1. The Intelligence Report : Business Shifts in the Global Catalytic Process Industries, 2013-2019. (2014).
2. Euzen, P., Raybaud, Pascal., Krokidis, Xénophon., Toulhoat, Hervé., Loarer, J., Jolivet, J., Froidefont, C. Alumina. in *Handbook of Porous Solids* 1591–1677 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002)
3. Koerin, R. Influence du mode de synthèse de la boehmite sur l'état de surface de l'alumine gamma mise en forme : application au reformage catalytique. (Université de Caen Basse-Normandie, 2014).
4. Pega, S. Développement et caractérisation de matériaux fonctionnels à base d'aluminosilicates micro et mésoporeux : application à la catalyse acide. (Université Pierre et Marie Curie, 2008).
5. Pega, S., Boissière, C., Grosso, D., Azais, T., Chaumonnot, A., Sanchez, C. Direct Aerosol Synthesis of Large-Pore Amorphous Mesostructured Aluminosilicates with Superior Acid-Catalytic Properties. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **48**, 2784–2787 (2009).
6. Chaumonnot, A., Tihay, F., Coupé, A., Pega, S., Boissière, C., Grosso, D., Sanchez, C. New Aluminosilicate Materials with Hierarchical Porosity Generated by Aerosol Process. *Oil Gas Sci. Technol.-Rev. Ifp Energ. Nouv.* **64**, 681–696 (2009).

Chapitre I

Etude bibliographique

I.A/ Chimie *sol-gel*: synthèse d'oxydes métalliques

I.A.1/ Généralités

Les trois grandes caractéristiques d'un catalyseur, *i.e.* son activité, sa stabilité et sa sélectivité, dépendent de ses propriétés physico-chimiques, texturales, structurales, morphologiques, *etc.* Elles-mêmes dépendent du processus chimique et des conditions expérimentales dans lesquelles le catalyseur a été préparé. L'étape de synthèse est donc déterminante puisqu'elle définit les caractéristiques principales du catalyseur et, de ce fait, conditionne ses performances. Pour cette raison, la chimie *sol-gel* est très utilisée pour la synthèse de catalyseurs hétérogènes car elle permet de former sans difficulté des réseaux d'oxydes métalliques par polycondensation inorganique de précurseurs moléculaires en solution. Le sol (ou dispersion colloïdale) désigne une dispersion stable de particules de tailles nanométriques dans un solvant. Les conditions de synthèse en chimie *sol-gel* peuvent être douces (température inférieure ou égale à 100°C et pression égale à 1 bar) ou hydrothermales (température supérieure à 100°C et pression supérieure à 1 bar).

Une synthèse par chimie *sol-gel* hydrolytique s'effectue en 2 étapes:

- **l'hydrolyse** des précurseurs moléculaires, avec la formation d'un ou plusieurs ligand(s) hydroxyle(s) lié(s) au centre métallique. Le complexe ainsi formé est plus ou moins stable vis-à-vis de la condensation en fonction de la nature du cation métallique, de la nucléophilie des groupements hydroxyles, et du pH de la solution d'hydrolyse,
- **la polycondensation** des espèces hydrolysées qui conduit à la formation d'espèces polymétalliques plus ou moins grandes (dimères, trimères, polycations, particules solides primaires, *etc.*).

La formation de particules primaires peut provoquer la précipitation d'un solide. Si des chaînes sont formées entre les particules, un réseau d'oxyde tridimensionnel se développe progressivement. Les chaînes deviennent insolubles et emprisonnent le solvant, on obtient alors un gel. Ce dernier peut être mou et ductile, ou dur et cassant, en fonction du degré de réticulation du réseau.

Les mécanismes de ces 2 étapes sont approfondis ci-dessous.

I.A.2/ Précurseurs et hydrolyse

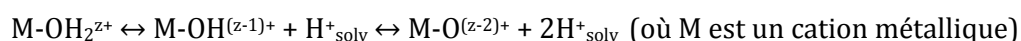
La première étape d'une réaction *sol-gel* hydrolytique consiste donc à hydrolyser les précurseurs moléculaires pour générer des complexes hydroxylés. Deux familles de précurseurs sont principalement utilisées dans le cadre des réactions *sol-gel*: les sels métalliques et les alcoxydes métalliques.

Voie inorganique (sels métalliques)

Les sels métalliques sont des réactifs bon marché. La possibilité de les utiliser en milieu aqueux permet la mise au point de synthèses sans solvants organiques, faciles à mettre en œuvre

au niveau industriel. De plus, une maîtrise fine des paramètres expérimentaux qui gouvernent les caractéristiques des particules précipitées (tailles, morphologie, *etc.*) est permise.¹ Les sels métalliques sont donc nettement favorisés pour la synthèse industrielle. Cependant, la présence de contre-ions génère des sous-produits qui nécessitent un lavage sous peine d'inhiber certaines propriétés du matériau. Une synthèse sol-gel en phase aqueuse dans des conditions dites douces avec ce type de précurseurs conduit à un précipité qui peut être de nature amorphe ou cristalline selon les paramètres expérimentaux. La réactivité des sels métalliques dans l'eau est expliquée de la manière suivante.

L'eau possède une forte polarité ($p = 1,84$ Debye) et une forte constance diélectrique ($\epsilon = 78,5$), ce qui lui confère un pouvoir élevé de dissociation des sels. La dissolution du sel métallique dans l'eau conduit à une réaction de complexation du cation métallique avec les molécules d'eau, il y a formation d'une sphère d'hydratation autour des cations. Un certain nombre de molécules d'eau se coordonnent au cation et forment un complexe de coordination à sphère interne. Le recouvrement des orbitales d d'un cation et des molécules d'eau de la première sphère d'hydratation induit l'affaiblissement des liaisons O-H. Plus le pouvoir polarisant du cation est important (charge élevée et petit rayon ionique), plus le proton d'une molécule d'eau complexée devient acide. L'hydrolyse du complexe est donnée par les équilibres¹ suivants:



Les complexes peuvent posséder 3 types de ligands: aquo (H_2O), hydroxo (OH^-) et oxo (O^{2-}). La nature des ligands dépend du pouvoir polarisant du cation et du pH de la solution (*figure I.1*).

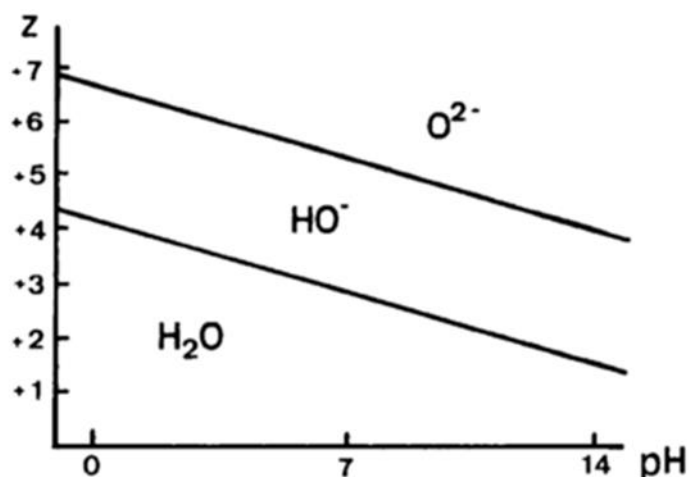


Figure I.1 - Diagramme indiquant la nature des ligands dans la sphère de coordination d'un cation métallique selon sa charge formelle, z , et le pH du milieu.²

La nature des espèces présentes en solution dépend de la concentration totale en ion métallique et du pH de la solution. Par exemple dans le cas des sels d'aluminium (*figure I.2*), les espèces majoritaires en solution pour un pH < 4 et un pH > 8 sont respectivement $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ et $[Al(OH)_4]^-$, et ce pour des concentrations en Al(III) allant de 10^{-5} mol.L⁻¹ à 0,1 mol.L⁻¹. Par contre

pour un pH compris entre 4 et 8, la distribution des espèces en solution dépend de la concentration en Al(III). A basse concentration les complexes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_1]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ représentent chacun, au minimum, 20% de la concentration d'Al(III) totale en solution. Par contre, à une concentration plus élevée, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, le complexe majoritaire à plus de 99% en solution est le polycation $\text{Al}_{13} [\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. La spéciation de l'Al(III) en solution est donc bien dépendante du pH et de la concentration totale d'Al(III) en solution.

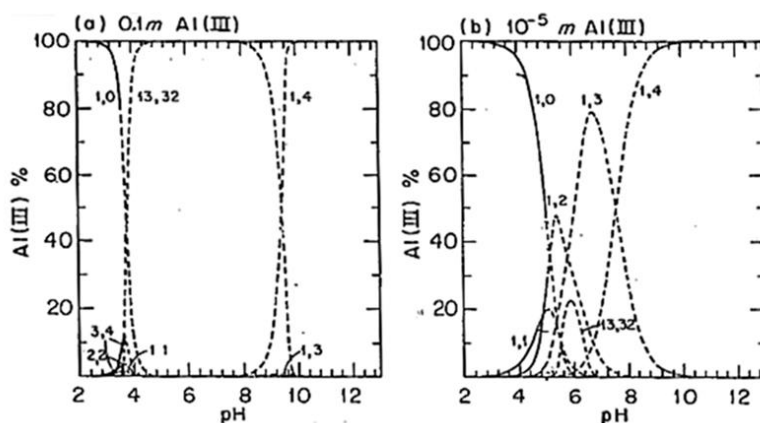
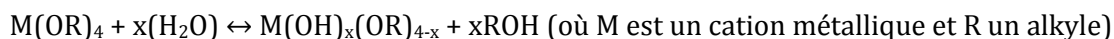


Figure I.2 - Distribution des produits de l'hydrolyse de l'aluminium (III) en fonction du pH a) pour une concentration totale d'ion Al^{3+} de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ b) pour une concentration totale d'ion Al^{3+} de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Voie métallo-organique (alcoxydes métalliques)

L'utilisation d'alcoxydes métalliques permet l'obtention de produits ne présentant pas, ou très peu, d'impuretés après synthèse comparés aux produits obtenus à partir de sels métalliques (présence des contre-ions impose souvent une étape de lavage pour être éliminée). Cependant, ils nécessitent souvent l'emploi de solvants organiques ou hydro-alcooliques. De plus, ils sont plus coûteux et plus instables que les sels métalliques, ce qui limite souvent leur utilisation aux travaux académiques ou à la synthèse de matériaux à haute valeur ajoutée (couches minces fonctionnelles⁴ par exemple).

L'hydrolyse des alcoxydes suit l'équation suivante:



Ces précurseurs ont des cinétiques d'hydrolyse et de condensation très rapides, dues à un caractère électropositif fort, doublée d'une capacité d'expansion de leur sphère de coordinance pouvant atteindre 6 ligands, comme dans le cas de l'aluminium par exemple. Des études ont montré que ces précurseurs, et plus particulièrement les alcoxydes d'aluminium utilisés au cours de cette thèse (le tri-iso-propoxyde d'aluminium et le tri-sec-butoxyde d'aluminium), n'existent pas sous la forme de monomère.^{5,6,7,8,9} En effet, l'insatisfaction de coordinance de l'aluminium en site tétraédrique conduit à la formation de trimère lorsque le tri-iso-propoxyde d'aluminium est fraîchement synthétisé. Le trimère évolue ensuite en un tétramère qui a été caractérisé en solution (**figure I.3a**). Le tri-sec-butoxyde d'aluminium quant

à lui reste sous la forme de trimère (**figure I.3b**) dû à la gêne stérique générée par des ligands alcoxy volumineux.

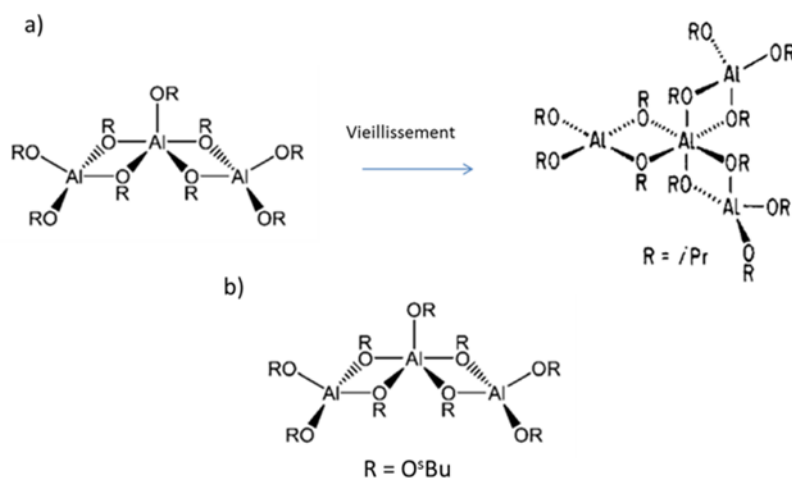


Figure I.3 – Structures du a) tri-iso-propoxyde d'aluminium fraîchement synthétisé et après vieillissement^{6,7,8} b) du tri-sec-butoxyde d'aluminium.¹⁰

Une exception existe cependant concernant la forte réactivité des alcoxydes métalliques. Les alcoxydes de silicium présentent une cinétique d'hydrolyse lente à pH neutre. L'étape d'hydrolyse de ces composés est donc généralement catalysée par voie acide ou basique. La réactivité de ces derniers sera discutée plus tard dans le chapitre III traitant de la synthèse d'aluminosilicates par extrusion réactive.

Une fois l'hydrolyse des précurseurs moléculaires effectuée, ces derniers sont "activés", ils peuvent alors se condenser.

I.A.3/ Condensation

La condensation d'un complexe hydroxylé sur un autre complexe similaire peut être prédite par le modèle des charges partielles¹¹ développé par J. Livage et M. Henry, publié en 1988. Ce modèle établit la nécessité de remplir certaines conditions pour que la condensation s'effectue. Il faut:

- la présence d'un ligand hydroxyle sur un centre métallique M_1 . La charge partielle du ligand OH doit être négative, $\delta_{OH} < 0$ (nucléophile),
- la présence d'un second centre métallique M_2 suffisamment électrophile, soit $\delta(M_2) > 0,3$,
- la présence d'un groupe partant (créé ou non *in situ*) sur le centre métallique M_2 .

La condensation des complexes hydroxylés se produit grâce à des réactions d'olation, d'oxolation et/ou d'alcoxolation (**figure I.4**).

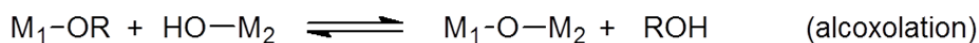
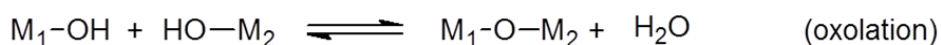
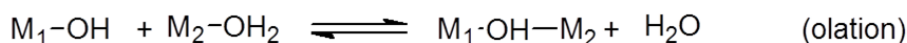


Figure I.4 - Equations bilan des réactions d'olation, d'oxolation et d'alcoxolation.

Les espèces polymétalliques, produits des réactions de condensation, ont une taille limitée (dimères, trimères, etc.) tant que des espèces chargées se condensent. Dans le cas où des espèces neutres sont condensées (dénommées précurseurs de charge nulle), il n'y a aucune charge à répartir lors de la polycondensation. Cette dernière s'effectue de manière infinie. Il y a alors formation d'un précipité ou d'un gel. Si l'on reprend l'exemple de l'aluminium, d'après la **figure I.5**, les conditions de précipitation dans l'eau sont favorisées entre pH 5 et 10, pH auxquels la solubilité totale en Al(III) est minimale.

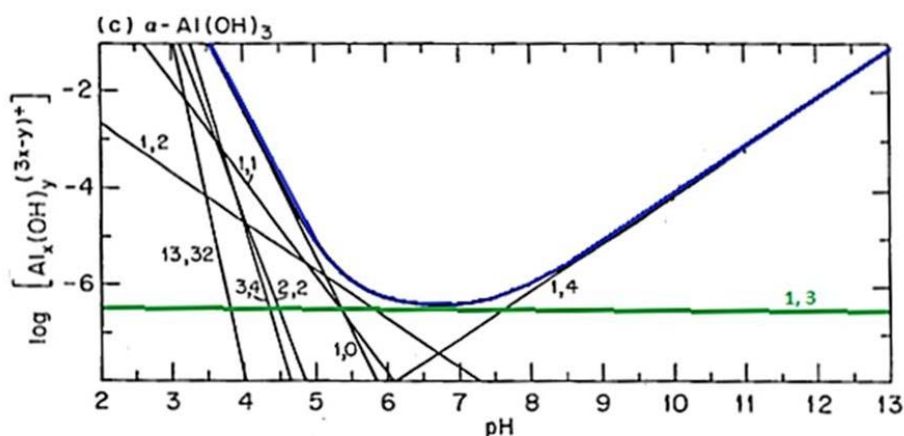


Figure I.5 - Diagramme de phase schématique, à température ambiante, donnant la nature des espèces en solution en fonction du pH et de la concentration totale en ion Al(III) en solution. La courbe verte représente la concentration en solution de l'espèce neutre $[Al(OH)_3(H_2O)_3]$. La courbe bleue représente la solubilité totale des complexes d'Al(III).¹²

Au cours de la condensation, un mécanisme de nucléation/croissance est à l'origine de la formation de particules primaires. Nous allons détailler les grandes étapes de ce mécanisme.

I.A.4/ Formation des particules primaires

La formation de la phase solide est décrite ici à travers une vision macroscopique. Le processus de précipitation comporte quatre étapes cinétiques^{13,14,15,16} : la formation du précurseur de charge nulle, la nucléation, la croissance et le vieillissement. Ces 4 étapes sont schématisées sur le diagramme de La Mer (**figure I.6**).

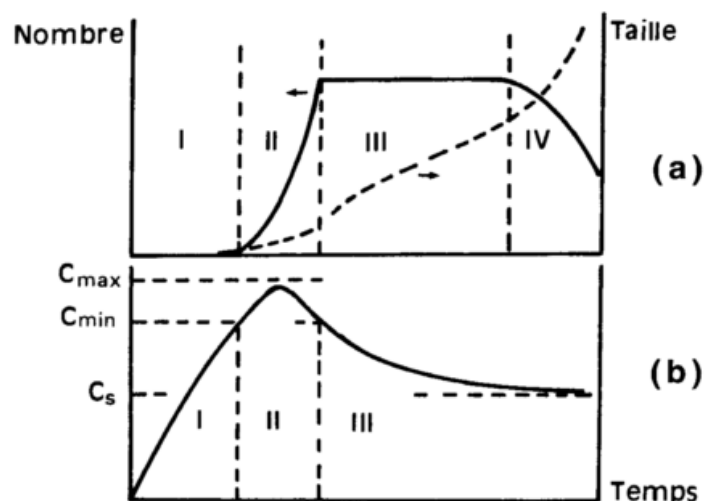


Figure 1.6 - Evolution schématique (a) du nombre et de la taille de particules formées en solution, et (b) de la concentration C du précurseur soluble de la phase solide (diagramme de La Mer) au cours de la précipitation.¹³

Zone I: la première étape correspond à l'augmentation de la concentration en précurseur de charge nulle. L'hydrolyse du complexe est une réaction généralement rapide. Cependant, la vitesse de formation du complexe de charge nulle varie beaucoup en fonction des conditions expérimentales.

Zone II: la germination (ou nucléation). Tant que la concentration du complexe précurseur du solide est inférieure à un seuil critique appelé **C_{min}** , la vitesse de condensation est presque nulle. Une fois ce seuil dépassé, cette vitesse augmente brutalement. Il y a alors formation « explosive » de nombreux germes (ou polycations) au sein de la solution. Une grande quantité de précurseur est consommée. Si la vitesse de consommation est supérieure à la vitesse de génération du précurseur, une baisse brutale de la concentration de ce dernier est observée. Il s'en suit alors une baisse tout aussi brutale de la cinétique de nucléation.

Zone III: la croissance des germes se fait par incorporation du précurseur jusqu'à l'obtention de particules. A l'instar de la germination, l'étape de croissance s'effectue par des réactions d'ololation et d'oxololation. Cependant, le précurseur se condense préférentiellement sur des germes déjà formés tant que la concentration de ce dernier reste inférieure à **C_{min}** . Le nombre et la taille de particules obtenues sont liés aux cinétiques de nucléation et de croissance. Pour obtenir des particules homogènes en taille, il faut séparer ces étapes. Cela implique une cinétique de nucléation très supérieure à celle de la génération du précurseur pour avoir un temps de germination très court. De cette manière les nucléis formés ont tous un temps de croissance similaire proche, ce qui conduit à des particules de taille équivalente.

Zone IV: cette dernière étape correspond au vieillissement (ou mûrissement) des particules. Celles obtenues au cours des précédentes étapes sont en général amorphes et/ou métastables. L'étape de mûrissement correspond à l'évolution de ces particules vers un état d'équilibre thermodynamique qui peut se traduire par une modification de leur taille, morphologie et/ou structure. Le vieillissement est donc un phénomène important puisqu'il détermine les caractéristiques des particules au terme de la précipitation.

Dans le cas de l'aluminium, la précipitation de ce dernier en milieu aqueux, à température ambiante conduit instantanément à un précipité de trihydroxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_3$, amorphe et thermodynamiquement instable. Un vieillissement de la solution (avec ou sans chauffage) conduit à la cristallisation du précipité. La nature de la phase cristalline obtenue est alors dépendante du pH et de la température. Pour un pH compris entre 6 et 8, la solubilité de l'aluminium en solution est faible (**figure I.5**). Dans ce cas, le mécanisme de transformation s'effectue par déshydratation *in situ* et réarrangement local.¹⁶ En conséquence, un oxyhydroxyde d'aluminium, la boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$), est obtenu sous la forme de petits domaines. Pour un pH inférieur à 5 ou supérieur à 8, la solubilité de l'aluminium est bien plus importante, ce qui permet une transformation *via* un processus de dissolution-recristallisation qui conduit à des phases cristallines de trihydroxydes d'aluminium, respectivement la Gibbsite ou la Bayerite. Une augmentation de la température favorise l'obtention de boehmite, qui devient la phase thermodynamique la plus stable pour une température supérieure à 90°C (**figure I.7**).

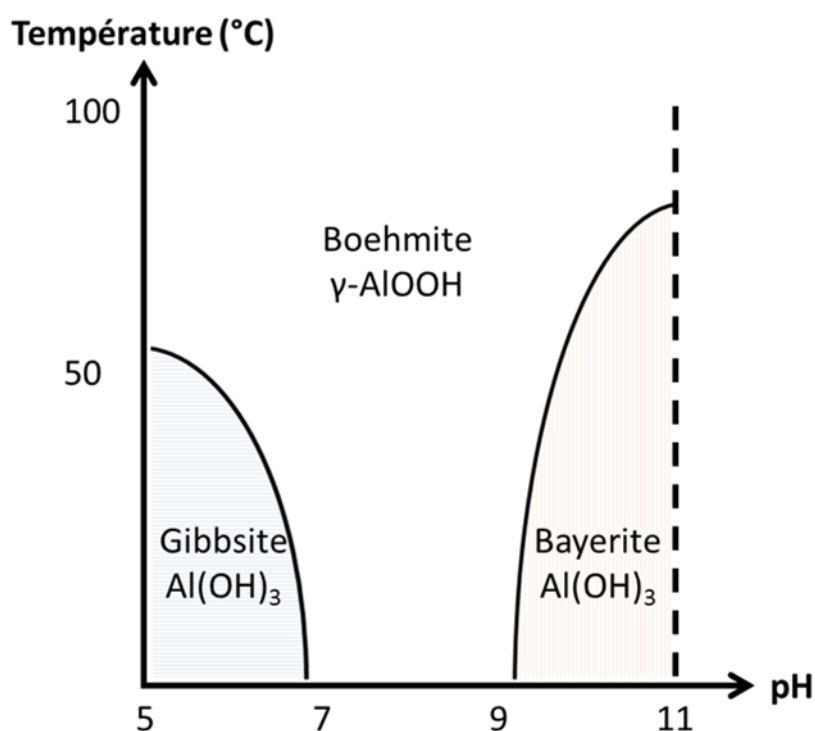


Figure I.7 – Schéma représentant un diagramme de phase donnant la structure cristalline majoritairement obtenue lors de la précipitation d'espèces aluminiques en milieu aqueux, en fonction de la température et du pH.¹²

Nous venons de voir le principe de fonctionnement de la chimie *sol-gel* en utilisant comme exemple la synthèse d'oxyde d'aluminium. Ce qui nous amène à parler de matériau au cœur de cette thèse: la boehmite. Dans la prochaine partie, nous expliquerons l'intérêt de ce matériau en catalyse, ses propriétés seront présentées ainsi que ses principaux procédés de synthèse.

I.B/ Matériau principal sélectionné pour cette étude: la boehmite (γ -AlOOH)

I.B.1/ Généralités

Le matériau principal sur lequel portera la mise en œuvre du procédé d'extrusion réactive est le polymorphe gamma de l'oxy-hydroxyde d'aluminium (γ -AlOOH) aussi appelé boehmite. Cette dernière présente un système orthorhombique lamellaire, formé de l'empilement de feuillets ondulés. La cohésion inter-feuillets se fait grâce aux liaisons hydrogène des groupements hydroxyles en surface des feuillets (**figure I.8**). Son groupe d'espace est Cmc21 ($a=2,868\text{\AA}$, $b=12,214\text{\AA}$, $c=3,694\text{\AA}$).¹⁸ Les atomes d'aluminium occupent des sites octaédriques.

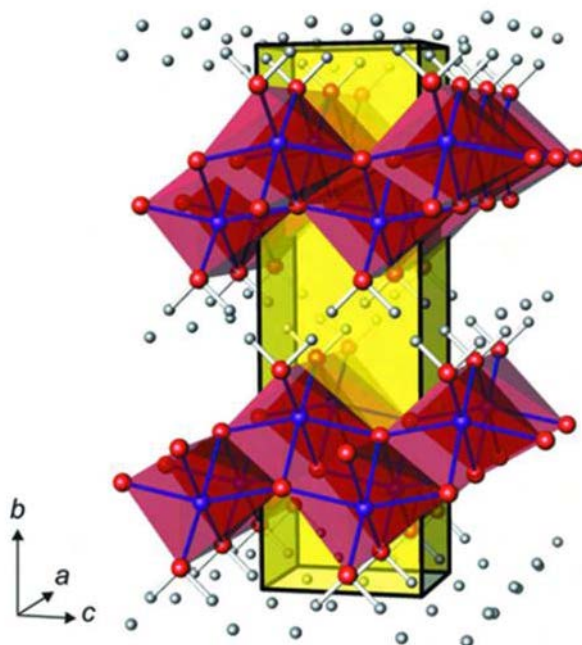


Figure I.8 - Structure cristallographique de la boehmite. L'oxygène, l'aluminium, et l'hydrogène sont représentés respectivement par les atomes rouges, bleus et blancs. Les deux positions possibles que peut prendre un hydrogène relié à un oxygène sont représentées par deux hydrogènes reliés à cet oxygène.¹⁹

L'intérêt pour ce matériau s'explique par le fait qu'il sert de précurseur à l'alumine gamma, γ -Al₂O₃, le support catalytique le plus utilisé au niveau industriel.²⁰

En effet, outre le fait d'être bon marché, ses propriétés texturales (surface spécifique, diamètre poreux et volume poreux) sont hautement modulables en fonction des conditions de synthèse et du procédé de mise en forme. Cela permet de préparer un support catalytique adapté aux contraintes imposées par une réaction et sa mise en œuvre à grande échelle (production industrielle).

L'alumine gamma est couramment utilisée comme support catalytique dans différentes

étapes du procédé complexe de raffinage du pétrole brut, notamment lors des étapes de reformage,^{57,22} d'hydrotraitement^{23,24} et d'hydro-conversion des résidus.²⁵ La phase active déposée sur le support catalytique dépend de la réaction catalysée: par exemple dans le cas du reformage il peut s'agir de platine seul ou en alliage avec de l'étain, de l'indium ou du rhénium. L'alumine gamma, est un oxyde d'aluminium cristallin métastable. Elle appartient à la famille des aluminés de transition qui s'obtiennent généralement par décomposition thermique des hydroxydes ou oxy-hydroxydes d'aluminium (**figure I.9**). Elle cristallise dans un système monoclinique. Son groupe d'espace est $P2_1/m$ ($a=5,587 \text{ \AA}$, $b=8,413 \text{ \AA}$, $c=8,068 \text{ \AA}$, $\alpha=90,59^\circ$).^{26,27} L'alumine gamma a une structure spinelle lacunaire dans laquelle les oxygènes forment un réseau compact cubique à faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent des sites tétraédriques et octaédriques (**figure I.10**).

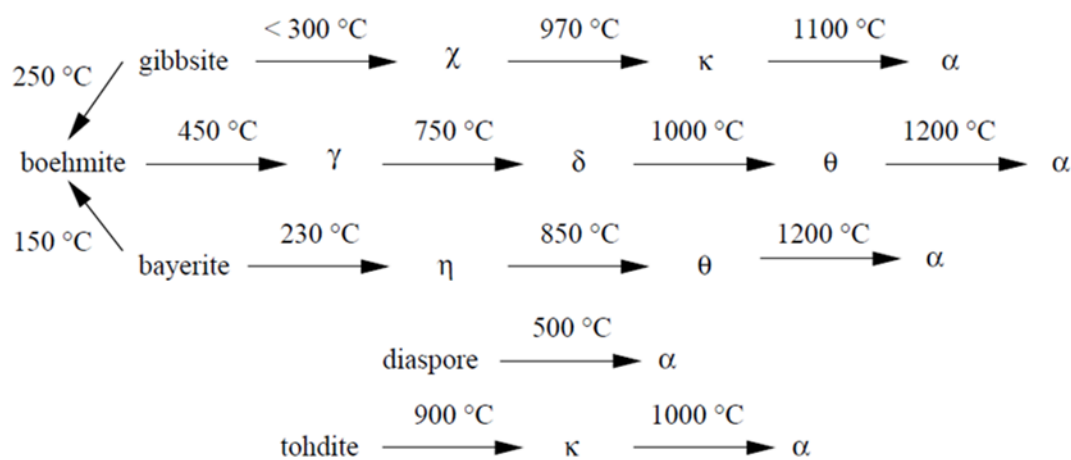


Figure I.9 - Transformation des hydroxydes et oxy-hydroxydes d'aluminium en alumine-alpha par traitement thermique. Adapté par M. Digne.²⁸

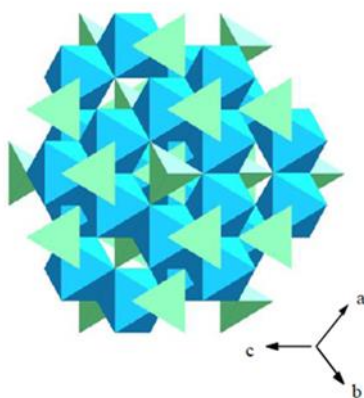


Figure I.10 - Structure cristalllographique de l'alumine gamma. Les atomes d'aluminium et d'oxygène occupent respectivement les centres et les sommets des tétraèdres et des octaèdres.²⁹

Plusieurs études théoriques ont montré le lien étroit entre les propriétés catalytiques de l' γ - Al_2O_3 et la nature de ses faces cristalllographiques exposées.²⁷ Le contrôle de la morphologie des particules d' γ - Al_2O_3 fait donc l'objet d'une grande attention. A ce jour l'approche la plus efficace consiste à déshydrater via un traitement thermique la boehmite. Cette stratégie de synthèse est favorisée car la transformation de boehmite en alumine- γ est topotactique (ou non-reconstructive).³⁰

Elle se fait par condensation des groupements hydroxyles situés entre les feuillets de la boehmite. Les caractéristiques morphologiques des particules de boehmite sont ainsi conservées après la transformation en alumine- γ (*figure I.11*). La nature des surfaces exposées de l'alumine- γ ainsi que ses propriétés physico-chimiques dans une moindre mesure, dépendent donc directement des caractéristiques structurales et texturales de la boehmite dont elle est issue. Le contrôle des propriétés texturales du catalyseur s'effectue donc en amont, lors la synthèse de la boehmite.

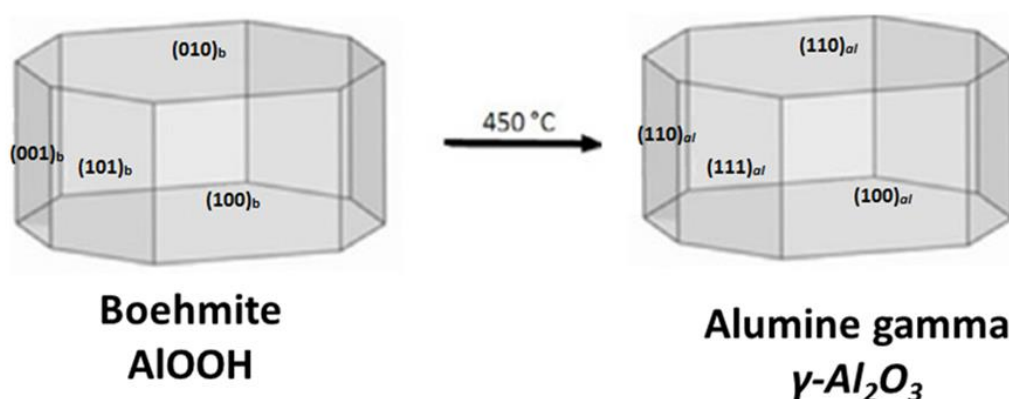


Figure I.11 - Représentation schématique illustrant la conservation de la morphologie des particules lors de la transformation de boehmite en alumine- γ . Les directions des faces et leur correspondance après transformation sont indiquées sur le schéma.²⁷

I.B.2/ Propriétés

La boehmite et l'alumine gamma possèdent des propriétés acido-basiques. Les atomes d'oxygène et d'aluminium insaturés présents à la surface de ces solides génèrent respectivement des sites de type base et acide de Lewis.^{31,32} L'adsorption dissociative de molécules d'eau sur ces sites conduit à la formation de groupement hydroxyles.¹² Ces derniers peuvent générer des sites acides faibles de type Brønsted. Dans le cas de la boehmite, ces sites sont particulièrement utiles lors de la mise en forme, pendant l'étape de peptisation.³³

Dans le cas de l'alumine gamma, lors de l'étape d'imprégnation de la phase active, les sites acides faibles de type Brønsted peuvent interagir avec cette phase (qui varie en fonction de la réaction catalysée). De plus, ces sites jouent un rôle lors de la catalyse proprement dite. Il est d'ailleurs possible d'exacerber cette acidité par imprégnation de chlore ou par mélange avec un autre oxyde: la silice. Des travaux de modélisation ont d'ailleurs été effectués à IFPEN pour caractériser ces sites acides et les associer aux bandes caractéristiques observables en spectroscopie infrarouge.⁶²

Un support catalytique se doit d'être poreux. Les propriétés texturales, c'est-à-dire la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores, permettent de définir, en fonction des valeurs, des applications préférentielles. On trouve dans la littérature des exemples d'alumines microporeuses, mésoporeuses pour des applications respectives en tant que membranes,³⁴ et supports catalytiques.³⁵ Les alumines macroporeuses trouvent des applications dans la catalyse et la séparation.^{36,37}

Au cours de cette thèse nous nous sommes fixés comme objectifs d'atteindre ou dépasser les propriétés texturales d'un support catalytique industriel de reformage du n-heptane, soit une surface spécifique de 200 m²/g, un volume de 0,6 cm³/g et un diamètre de 10 nm.

Les propriétés texturales finales du matériau dépendent de deux étapes:

- la première étape est celle de la synthèse du matériau. Elle fixe la morphologie et la taille des cristallites, ce qui fixe dans une certaine mesure la surface spécifique du matériau,
- la seconde étape est celle de la mise en forme du matériau. Le volume et le diamètre poreux dépendent de l'état d'agrégation des différentes entités constituant le matériau. Cet état d'agrégation peut être modifié lors de cette étape, et plus particulièrement lors des étapes de peptisation et de neutralisation (étapes décrites dans la partie **I.D.2**).

Dans la littérature, il est possible de trouver plusieurs procédés utilisés pour la synthèse de boehmite, nous présentons les plus courants dans la prochaine partie.

I.B.3/ Procédés de synthèse de boehmite

Il existe 2 voies principales de synthèse de boehmite au niveau industriel: la synthèse dite « par précipitation » et le procédé dit Ziegler.

La première voie de synthèse consiste à précipiter l'oxy-hydroxyde à partir d'un sel d'aluminium acide ou basique par ajout respectif d'une base ou d'un acide. L'acide et/ou la base ajouté peut être un sel d'aluminium, on parle alors de co-précipitation. Une technique dérivée consiste à chauffer une solution acide contenant des précurseurs moléculaires d'aluminium entre 80°C et 100°C, pour utiliser l'eau comme base, on parle alors de précipitation par thermohydrolyse. L'avantage de cette technique par rapport à une précipitation « classique », vient du fait que les gradients de pH généralement obtenus lors de l'ajout d'une base en solution sont ainsi évités.¹ Il est aussi possible de précipiter de la boehmite en conditions hydrothermales (température > 100°C et pression > 1 bar). Cette méthode conduit à l'obtention de boehmite présentant des cristallites de grandes tailles ce qui conduit à de faibles surfaces spécifiques. La méthode hydrothermale est une méthode appliquée principalement en laboratoire.^{38,39,40} Le procédé de synthèse par précipitation permet de moduler finement la morphologie et la taille des cristaux obtenus en jouant sur les paramètres expérimentaux tels que le pH,^{41,42,43} la température,^{44,45} les précurseurs⁴⁶ ou l'ajout d'additifs.^{47,48} De plus, la mise en œuvre de ce procédé se fait en milieu aqueux, à des températures et pressions « douces » (température < 100°C et pression = 1 bar), ce qui est économiquement favorable mais génère d'importants volumes de déchets liquides.

La deuxième voie de synthèse, aussi appelée procédé Ziegler (Sasol), est un procédé industriel qui consiste à synthétiser, puis à hydrolyser/condenser des alcoxydes d'aluminium Al(OR)₃ (avec R une chaîne alkyle) pour obtenir des alcools à longue chaîne.⁴⁹ De la boehmite avec une pureté élevée (comparée aux produits obtenus par précipitation) sont obtenus en même temps qu'un alcool, comme co-produit. Dans la littérature, l'utilisation d'alcoxyde d'aluminium comme précurseur d'alumine est souvent appelée procédé Yoldas,⁵⁰ du nom d'un auteur ayant popularisé ce type de synthèse.

Cependant, Yoldas ne fut pas le premier à s'intéresser aux alcoxydes d'aluminium comme précurseurs d'alumines. En effet, Teichner⁵¹ est le premier auteur à publier sur ce sujet en 1954. Dans cette publication, il prépare une alumine présentant une surface spécifique d'environ 200 m²/g par réaction de méthoxyde d'aluminium avec de la vapeur d'eau. Des articles concernant l'utilisation d'isopropoxyde d'aluminium⁵² ou de butoxyde d'aluminium^{53,54} seront ensuite publiés en 1963 et 1968. Yoldas ne publiera sur ce sujet qu'à partir de 1973. Il publiera plusieurs articles décrivant l'utilisation d'alcoxydes d'aluminium comme précurseurs d'alumines.^{50,55,56,57,58,59}

Dans les travaux de Yoldas, les alcoxydes sont hydrolysés et condensés avec un excès d'eau (rapport molaire H₂O/Alcoxyde $\approx$ 150) afin de minimiser l'apport de chaleur généré par la réaction d'hydrolyse. Dans ces conditions, Yoldas a étudié l'influence de la température sur le produit de l'hydrolyse/condensation de l'isopropoxyde et du butoxyde d'aluminium. A température ambiante, une phase amorphe d'hydroxyde d'aluminium est obtenue pour les deux précurseurs, cette dernière se transformant en bayerite si le produit est vieilli à température ambiante. Par contre, à 80°C, de la boehmite est obtenue pour les deux précurseurs. La température est donc un levier pour favoriser la cristallisation de la boehmite.

Il existe aujourd'hui dans la littérature de nombreux exemples de synthèses d'alumine via des précurseurs alcoxydes. L'ensemble d'entre elles se fait soit avec un excès d'eau (procédé type Yoldas), soit dans un milieu dilué en présence d'une grande quantité de solvant organique (le plus souvent l'alcool parent de l'alcoxyde) afin de ralentir les cinétiques d'hydrolyse/condensation.¹¹ Or un excès d'eau ou de solvant se traduit par une viscosité très faible, incompatible avec le procédé de mise en forme par extrusion. D'autre part, nombre de ces synthèses nécessite des étapes incompatibles par rapport à notre projet, comme une synthèse en condition hydrothermales,^{60,61,62} une extraction du produit par un fluide supercritique,⁶³ ou tout simplement un grand nombre d'étapes avec ajout de tensioactifs pour méso-structurer le produit,³⁵ d'étape de vieillissement⁴² ou de lavage à l'aide de solvant organique.⁶⁴ De telles synthèses conduisent à l'obtention de solide pouvant présenter une surface spécifique allant jusqu'à 520 m²/g pour un volume poreux de 0,9 cm³/g.⁶⁵

Pour des synthèses de type Yoldas, sans ajout de tensioactifs, la boehmite obtenue présente généralement une surface spécifique se situant entre 200 et 350 m²/g, et un volume poreux compris entre 0,3 et 0,9 cm³/g. A notre connaissance, un seul auteur s'est intéressé à la synthèse de boehmite, à partir de précurseurs alcoxydes en milieu concentré, c'est-à-dire sans solvant.

En 2013, Huang *et al.*^{64,66} proposent une méthode de « mécano-synthèse »: l'alcoxyde isopropoxyde (ou butoxyde) d'aluminium est mélangé mécaniquement, à l'aide d'un mortier, à de l'eau distillée, avec un rapport de 5 moles d'eau pour 1 mole d'alcoxyde, pendant 15 min. De la boehmite est ainsi obtenue. Une fois calcinée à 700°C pendant 2 heures, la boehmite est transformée en alumine gamma. Cette dernière présente une surface spécifique d'environ 310 m²/g et un volume poreux d'environ 1,65 cm³/g pour les deux précurseurs. L'utilisation d'isopropoxyde d'aluminium conduit à un diamètre poreux de 19 nm alors que le butoxyde d'aluminium conduit à une porosité bi-modale avec des pores de 10 et 18 nm. Les auteurs avancent l'hypothèse suivante pour justifier le haut volume poreux obtenu: l'alcool généré lors

de l'hydrolyse s'adsorbe à la surface des particules de boehmite jouant ainsi le rôle de tensioactif (*figure I.12*).

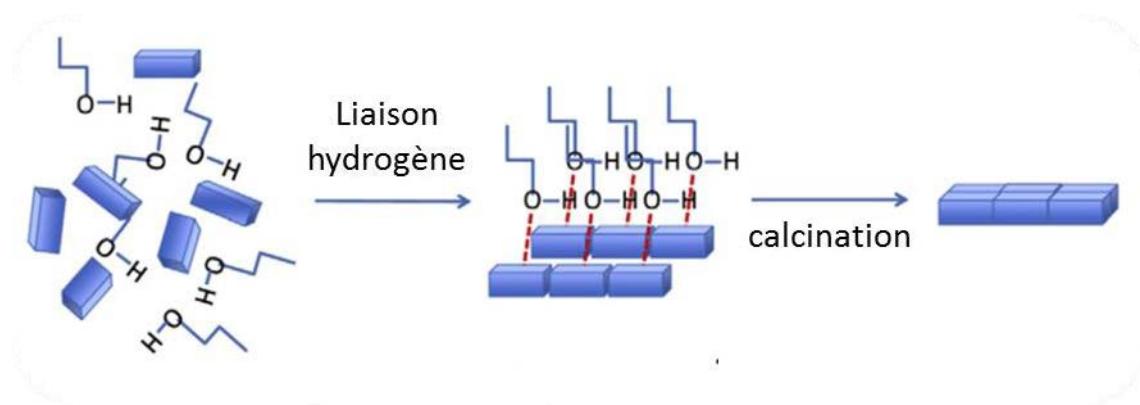


Figure I.12 – Schéma illustrant l'hypothèse de l'auto-assemblage dû à la présence d'alcool.⁶⁶

Huang *et al.* ont étudié l'influence du rapport molaire $H_2O/sec\text{-butoxyde d'aluminium}$ ($R_{H_2O/Al}$), sur les propriétés texturales et structurales du produit.⁶⁷ Les données obtenues sont résumées dans le **tableau I.1**. Pour un faible rapport ($R_{H_2O/Al} = 2$), une phase amorphe est obtenue. Par contre, de la boehmite est obtenue pour $R_{H_2O/Al} = 3$ à 7. A partir de $R_{H_2O/Al} = 10$, un mélange de boehmite et de bayerite est obtenu. Le produit se présente sous la forme de plaques d'une longueur de 30 à 50 nm et d'une largeur de 20 à 30 nm constituées de plaquettes de 3 à 5 nm. Plus le rapport $R_{H_2O/Al}$ est élevé, plus les plaquettes sont grandes. Les auteurs expliquent que pour un rapport $R_{H_2O/Al}$ faible, les cinétiques d'hydrolyse et de condensation sont lentes, couplées à la présence d'alcool qui inhibe la cristallisation, ce qui conduit à la formation de petites plaquettes. Lorsque le rapport $R_{H_2O/Al}$ augmente, les cinétiques d'hydrolyse et de condensation s'accroissent et génèrent de plus grandes plaquettes. Le produit, une fois calciné (700°C, 2 heures) donne de l'alumine gamma (*figure I.13*). Pour $R_{H_2O/A} = 2$, les plaquettes sont agglomérées en paquet assez compact. Pour $R_{H_2O/A} = 3$, l'organisation des plaquettes se rapproche d'un lattis. Une structure en échafaud est obtenue pour $R_{H_2O/Al} = 5$ et 7. A première vue, les auteurs ont observé la présence de bâtonnets pour ces rapports. Cependant, il s'agit en fait de plaquettes visibles par la tranche. Pour $R_{H_2O/A} = 10$ et 15, une organisation similaire à celle obtenue pour $R_{H_2O/Al} = 2$ est observée.

La surface spécifique est toujours proche de 300 m²/g mais chute à 239 m²/g pour $R_{H_2O/Al} = 15$, pour lequel un mélange de boehmite et de bayerite est obtenu. De même, le diamètre poreux présente un maximum à 10 nm pour $R_{H_2O/Al} = 3$ à 10 et chute pour les valeurs extrêmes de $R_{H_2O/Al}$. Le volume poreux est maximum, environ 1,60 cm³/g, pour $R_{H_2O/Al} = 5$ et 7. Il chute lorsqu'on augmente ou diminue $R_{H_2O/Al}$ pour arriver à environ 0,48 cm³/g.

L'effet de l'exothermicité de la réaction d'hydrolyse pointée comme importante par les études Yoldas et collaborateurs n'a malheureusement pas été prise en compte dans ces études. Cependant, les auteurs mettent en lumière la possibilité d'obtenir de la boehmite pure en milieu très concentré à partir d'alcoxyde d'aluminium, d'une part, mais aussi la possibilité de moduler la taille des cristaux et les propriétés texturales qui en découlent par l'ajustement du rapport $R_{H_2O/Al}$. De plus, la gestion de la viscosité, et donc de la reproductibilité du mélange au mortier, n'a pas été abordé dans ces travaux. Pour la problématique de ce travail de thèse, nous

retiendrons que les très faibles quantités d'eau utilisées dans ce type d'approche laissent présager un milieu réactionnel suffisamment visqueux pour être mis à profit dans le cadre d'une mise en forme par extrusion.

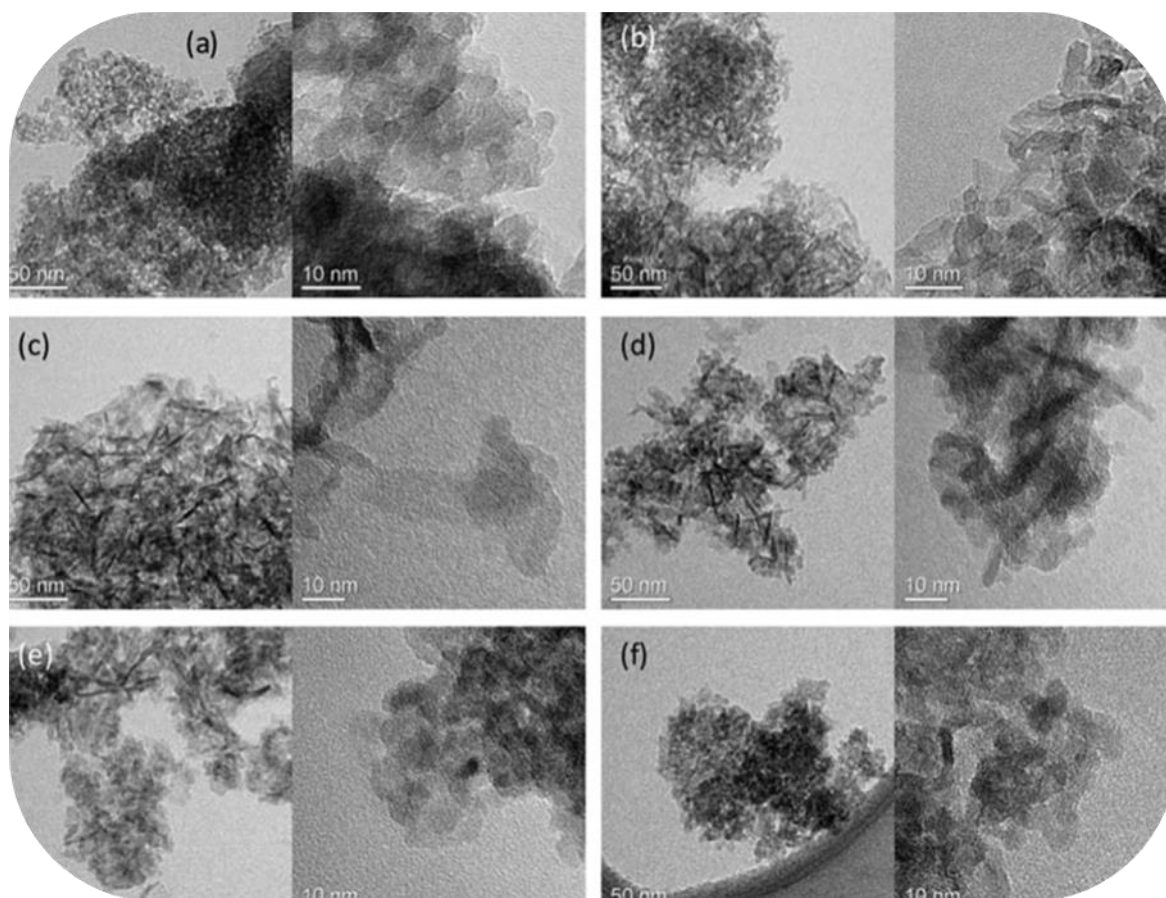


Figure I.13 – Images MET des produits calcinés obtenus par Huang et al. pour a) $R_{H_2O/Al} = 2$, b) $R_{H_2O/Al} = 3$, c) $R_{H_2O/Al} = 5$, d) $R_{H_2O/Al} = 7$, e) $R_{H_2O/Al} = 10$, f) $R_{H_2O/Al} = 15$.⁶⁷

$R_{H_2O/Al(OC_4H_9)_3}$	Phase cristalline	Sp* (m ² /g)	Vp** (cm ³ /g)	Dp dés*** (nm)
2	amorphe	285	0,43	3,8
3	boehmite	316	1,16	13,8
5	boehmite	300	1,63	18,8
7	boehmite	308	1,54	14,9
10	Boehmite + bayerite	289	1,05	12,3
15	Boehmite + bayerite	239	0,53	6,5

*: Surface spécifique calculée à partir de l'équation BET.

**: Volume poreux.

***: Diamètre poreux calculé à la désorption à partir du modèle BJH.

Tableau I.1 - Compilation des données structurales et texturales obtenues par Huang et al. pour des produits obtenus par réaction du sec-butoxyde d'aluminium avec de l'eau pour différents rapports $R_{H_2O/Al}$.⁶⁷

La prochaine partie concerne les aluminosilicates amorphes. Ces matériaux sont aussi utilisés en catalyse, notamment dans le cadre du raffinage du pétrole brute. La synthèse et la mise en forme de ce matériau à en premier fait l'objet d'une étude au cours de cette thèse.

I.C/ Matériau secondaire sélectionné pour cette étude: les aluminosilicates ($x\text{Al}_2\text{O}_3, y\text{SiO}_2$)

Les aluminosilicates sont des solides mixtes d'oxydes d'aluminium et de silicium. En fonction du rapport molaire Si/Al, de la coordinance des centres Al et de leur environnement local, ces matériaux peuvent présenter toute une gradation d'acidité de type Brønsted faible (aluminosilicate amorphe classique), modérée (aluminosilicate mésostructuré et « amélioré ») ou forte (aluminosilicate cristallin: zéolithe). Nous nous intéresserons aux aluminosilicates amorphes mésostructurés. Afin d'être employés en tant que supports de catalyse hétérogène, ces matériaux ont vu leur mode de synthèse considérablement évoluer depuis 30 ans, ce qui a permis notamment d'augmenter leur diamètre poreux, d'optimiser leurs propriétés d'acidité (Brønsted) et également d'améliorer leur résistance hydrothermale.^{68,69} Lors de travaux antérieurs effectués par IFPEN en collaboration avec le LCMCP, de tels matériaux ont été synthétisés avec succès par atomisation.^{70,71} Néanmoins, une mise en forme du matériau après atomisation est encore nécessaire. Nous avons donc adapté et transposé au procédé d'extrusion réactive la formulation issue de ces précédents travaux. Nous espérons ainsi, d'une part éviter la problématique de la mise en forme, et d'autre part montrer la compatibilité de ce procédé avec un autre matériau que la boehmite.

I.C.1/ Généralités

Les aluminosilicates structurés et poreux existent à l'état naturel sous forme de zéolithes. Il s'agit de solides cristallins microporeux dont environ 40 phases d'origine naturelle et plus de 130 phases synthétiques ont été rapportées. Leur structure très organisée et leur forte acidité couplées à un nombre important de sites actifs, font d'elles d'excellents catalyseurs, notamment en pétrochimie pour le procédé de craquage catalytique.^{72,73}

Toutefois, le faible diamètre de pores (inférieurs à 2 nm) pose problème lorsqu'il s'agit de craquer des molécules volumineuses. Ces dernières ont du mal à diffuser au sein de la structure. De plus, l'acidité forte des zéolithes génère des sur-craquages ce qui est problématique lorsque les produits désirés sont des distillats moyens (gazole et kérosène). Pour limiter ces problèmes, des aluminosilicates mésostructurés amorphes (AMA) peuvent être utilisés à la place des zéolithes. La faible acidité de leur site permet une meilleure sélectivité en distillats moyens mais l'activité de ces aluminosilicates amorphes est très inférieure à celle des zéolithes. La synthèse de matériaux possédant des propriétés intermédiaires entre celles des zéolithes et des aluminosilicates amorphes est donc rapidement devenue un enjeu en catalyse pétrolière et a conduit au développement de nombreux matériaux comme les aluminosilicates amorphes mésostructurés à caractère zéolitique (AMACZ) dont la synthèse sera explicitée dans la partie **I.C.3**.

I.C.2/ Propriétés

Les aluminosilicates sont des oxydes de la famille des silicates dont un certain nombre d'atomes de silicium du réseau inorganique ont été substitués par des atomes d'aluminium. Dans le réseau, l'atome de silicium occupe des sites tétraédriques et l'aluminium des sites tétraédriques, pentaédriques ou octaédriques. Les tétraèdres et octaèdres sont reliés entre eux par les sommets *via* des oxygènes pontants. L'introduction d'aluminium dans le réseau silicique génère des propriétés acides de type Lewis et Brønsted. La nature de ces sites acides dans les aluminosilicates amorphes est encore largement débattue. Dans le cas d'une acidité de type Brønsted, les protons sont plus ou moins labiles en fonction de leur environnement. Différentes propositions de modèles de sites acides de Brønsted sont présentées **figure I.14**. Le matériau présente donc une acidité de type Brønsted ainsi qu'une acidité de type Lewis (présence en surface d'atomes insaturés d'aluminium) qui peuvent être valorisées en catalyse hétérogène.

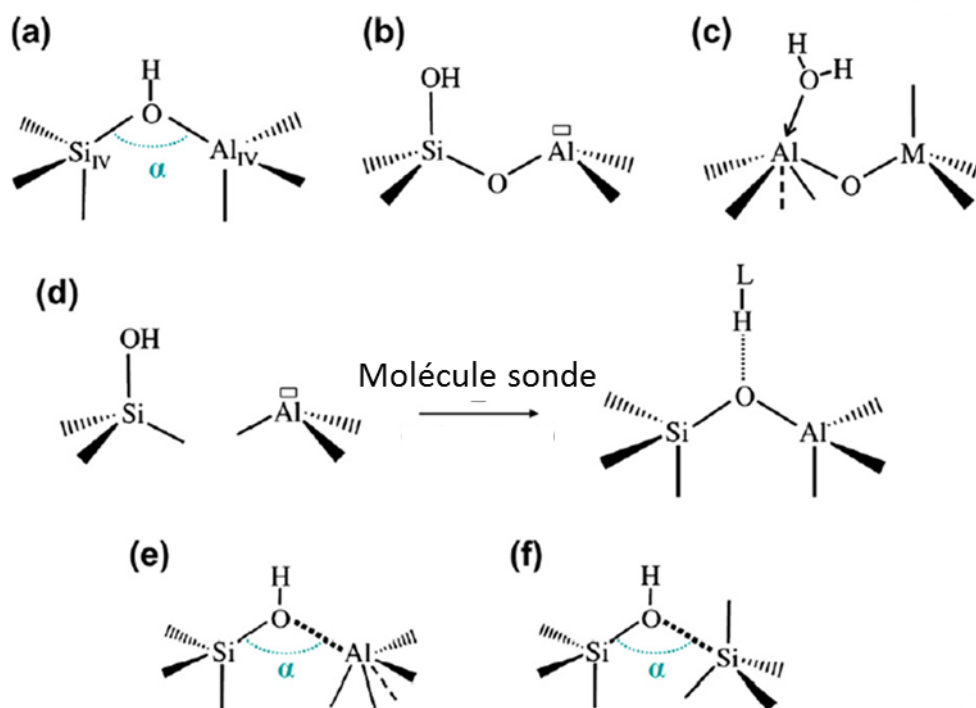


Figure I.14 – Proposition de modèles de sites acides de type Brønsted. A) H d'un hydroxyle pontant entre un Si(IV) et un Al(IV), de type zéolithique, b) H d'un silanol à proximité d'un Al, c) H d'une molécule H_2O adsorbée sur un Al d) molécule sonde pontante e) H d'un hydroxyle silanol pseudo-pontant avec un Al, f) H d'un hydroxyle silanol pseudo-pontant avec un Si.⁷⁴

Les aluminosilicates amorphes mésostructurés (voir I.C.3) Principe de synthèse d'aluminosilicates amorphes mésostructurés présentent des pores uniformes et organisés dans l'espace de diamètre généralement compris entre 2 et 30 nm selon le tensioactif utilisé comme porogène. De plus, ils développent de grandes surfaces spécifiques pouvant aller jusqu'à plus de 1000 m²/g. Ces matériaux diffractent les rayons X aux bas angles du fait de l'organisation de leur porosité (**figure I.15**).

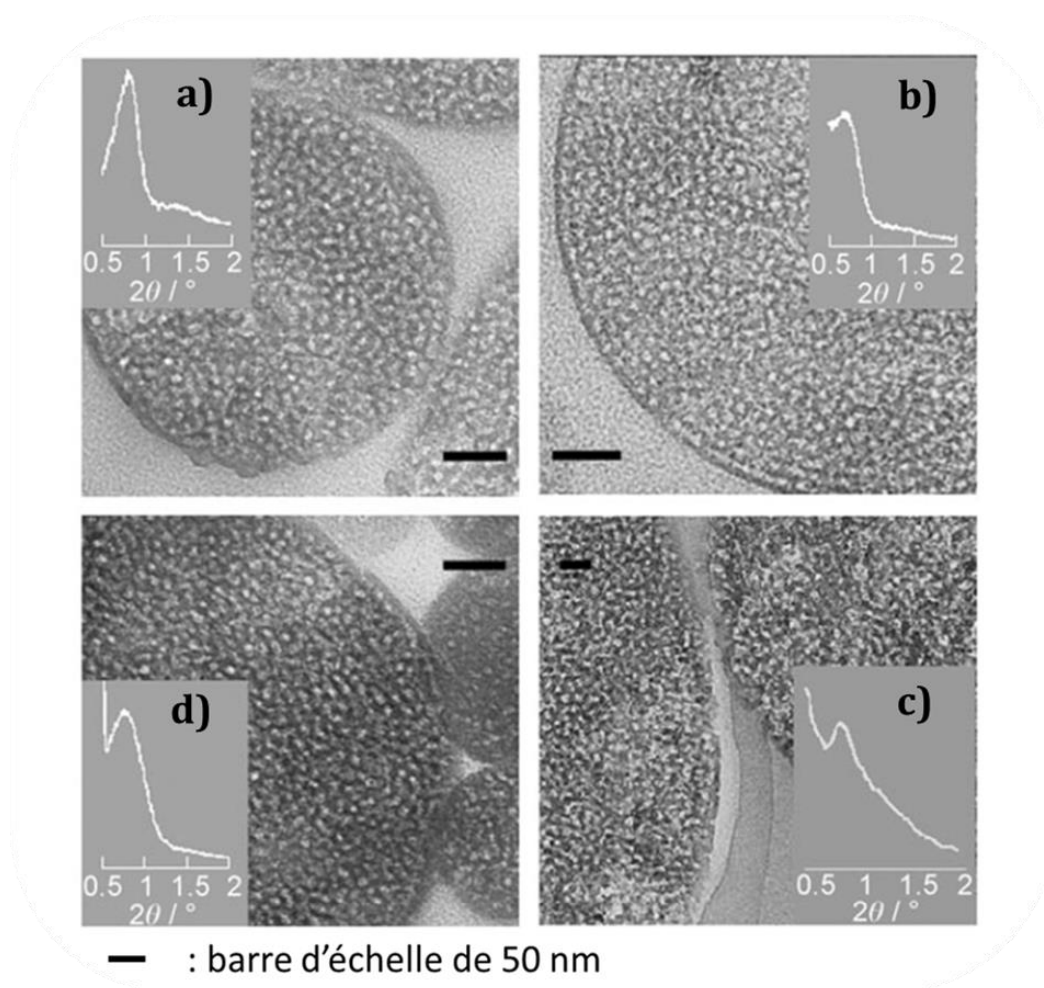


Figure I.15 – Photos MET et courbes de SAXS d'aluminosilicates mésostructuré, synthétisés par atomisation, avec une teneur en aluminium de a) 2%, b) 4%, c) 8%, d) 14%.⁷⁰

Il a été remarqué que, dans la plupart des cas, l'introduction d'aluminium au sein du réseau de silice perturbe la mésostructuration. Plus on cherche à incorporer d'aluminium, plus l'organisation à longue distance des pores se détériore, et plus la surface spécifique diminue.^{75,76} Selon la technique utilisée (synthèse par précipitation, AAIE, *etc.*), la perturbation de la mésostructure se fait à plus ou moins haute concentration en aluminium. Cependant, dans les premiers temps de ces synthèses, le mauvais contrôle de l'incorporation des centres Al au sein du réseau de silice conduisait à des matériaux présentant des acidités ne différant pas de celles de leur équivalent non mésostructuré. Ces derniers possèdent des sites de faibles et moyennes acidités de Brønsted et un très petit nombre de sites acides forts. Lorsque la teneur en aluminium de ces derniers augmente, le nombre des sites acides faibles et moyens augmente quasi-linéairement. Toutefois, le nombre de sites acides forts reste constant.⁷⁷

Comme évoqué ci-dessus, la nature amorphe du mur inorganique induit une résistance hydrothermale faible, c'est-à-dire que le matériau se dégrade rapidement dans des conditions hydrothermales, et ce, quelle que soit la technique de synthèse utilisée.

D'un point de vue industriel, les aluminosilicates mésostructurés répondent donc en partie au cahier des charges d'un catalyseur pour l'hydrocraquage de coupes lourdes en coupes moyennes. Ils possèdent des pores organisés de plus grande taille que ceux des zéolithes. Mais la

mauvaise tenue aux conditions hydrothermales ainsi qu'une acidité très faible par rapport aux zéolithes excluent une possible application en tant que matériau présentant des propriétés intermédiaires entre les zéolithes et les aluminosilicates mésoporeux amorphes. Les chercheurs se sont donc intéressés à la synthèse d'aluminosilicates mésostructurés possédant des murs zéolithiques.

Trois approches ont été développées dans ce but. Une première approche appelée "re-cristallisation par voie sèche" consiste à cristalliser les murs amorphes de la phase inorganique et ce grâce à un traitement thermique en présence de vapeur d'eau.^{78,79,80} Une deuxième approche consiste à attaquer des cristaux de zéolites par un traitement basique afin de dissoudre certaines zones et de créer de la mésoporosité au sein des cristaux.^{81,82}

Ces techniques n'ayant pas été utilisées au cours de ce travail de thèse, elles ne seront pas approfondies. La troisième approche consiste à intégrer au mur inorganique des entités « proto-zéolithiques ». Cette approche est développée dans le paragraphe suivant.

I.C.3/ Procédé de synthèse

La recherche de matériaux présentant les avantages des zéolithes (porosité régulière, meilleur contrôle des caractéristiques des sites actifs et bonne tenue hydrothermale) et des aluminosilicates amorphes (mésoporosité facilitant la diffusion de molécules volumineuses) a conduit au développement d'Aluminosilicates Amorphes Mésostructurés (AMA) à caractère zéolitique. Dans les paragraphes suivants nous expliquerons tout d'abord le principe de synthèse permettant d'obtenir des AMA, nous développerons ensuite la stratégie mise en place lors de précédents travaux pour ajouter un caractère zéolitique à ces matériaux.

Principe de synthèse d'aluminosilicates amorphes mésostructurés

La synthèse de ces matériaux se base sur l'utilisation de tensioactif comme empreinte pour un réseau inorganique. Un tensioactif est une molécule amphiphile, c'est-à-dire comportant une partie polaire hydrophile et une partie apolaire, reliées entre elles par liaison covalente. Elle peut être ionique, zwitterionique ou non-ionique (copolymère à blocs). Lorsqu'une certaine concentration est atteinte dans un milieu polaire, le tensioactif s'auto-assemble spontanément pour minimiser l'entropie du système et forme des micelles et des mésostructures variées (**figure I.16**). Le seuil d'apparition des micelles est appelé concentration micellaire critique (cmc). Les mésostructures formées varient selon le solvant utilisé, la concentration en tensioactifs, la température, et tout paramètre susceptible d'affecter la courbure de l'agrégat de tensioactifs.

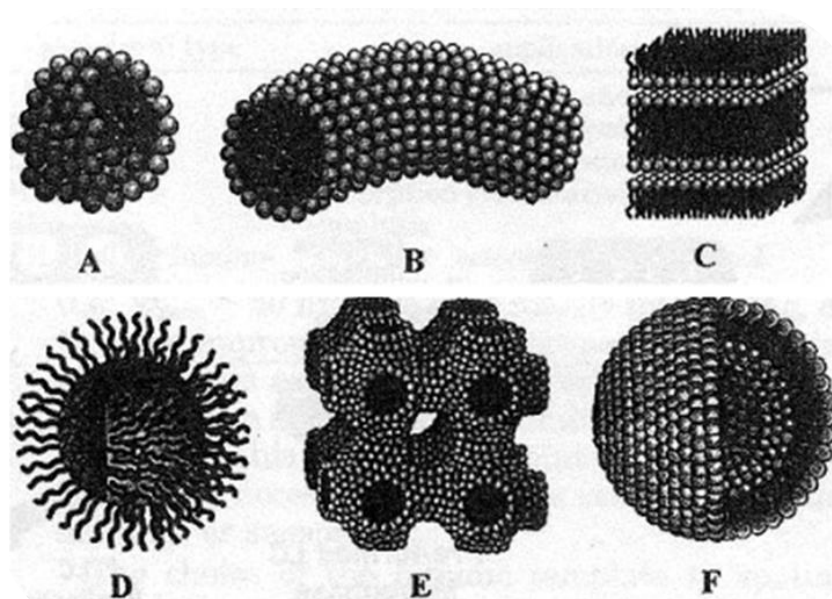


Figure I.16 - Exemples de structures micellaires: A) sphère, B) cylindre et D) micelles inverses. Exemples de mésostructures: C) bicouche plane, E) phase bicontinue et F) liposome ; obtenues selon la température, la concentration en tensioactifs, la nature du solvant, etc.⁸³

La synthèse de matériaux mésostructurés exploite la capacité d'auto-assemblage des molécules de tensioactifs en présence d'un précurseur inorganique. Lors de la condensation du précurseur inorganique partiellement ou totalement hydrolysé, la polycondensation s'effectue autour de la phase micellaire, elle-même en cours de formation. Une fois le mur inorganique formé, un traitement thermique (ou un lavage) est appliqué pour éliminer la phase organique. Cette élimination libère la porosité qui est l'empreinte laissée par les mésostructures du tensioactif dans le mur inorganique (**figure I.17**). La porosité obtenue est organisée.

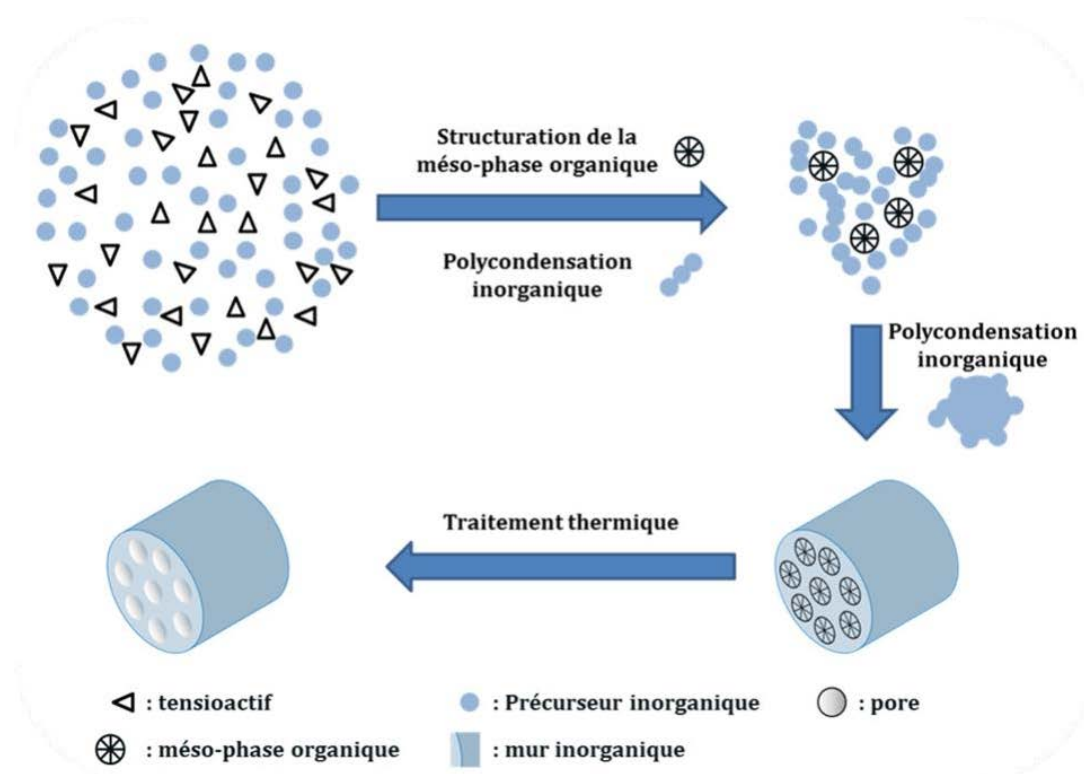


Figure I.17 - Schéma du principe général de formation d'un matériau mésostructuré par auto-assemblage (inspiré de la thèse de Boissière, .C).⁸⁴

Kuroda .K *et al.* sont les premiers à reporter la synthèse d'un matériaux mésostructuré en 1990.⁸⁵ Le matériau en question, de la kanémite, est mélangé en milieu fortement basique avec un tri-méthylalkyl ammonium $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+Cl^-$ (avec $n = 12, 14, 16$ et 18) et laissé sous agitation une semaine à $65^\circ C$. Après une calcination à $700^\circ C$, 5h30, le diffractogramme du matériau présente deux pics de corrélation aux bas angles. La surface spécifique du matériau atteint les $900 \text{ m}^2/\text{g}$ et le diamètre poreux varie entre 2 et 4 nm en fonction du tri-méthylalkylammonium utilisé. Deux ans plus tard, des synthèses utilisant d'autres sources de silice, dissoutes en milieu basique à plus haute température, sont publiées: la famille emblématique de matériaux mésostructurés M41S est reportée dans la littérature.^{86,87}

Une autre révolution suivra peu après avec le développement de synthèses utilisant des agents structurants non-ioniques (dont les parties hydrophyles sont constituées d'amines ou de chaînes de polyéthylène glycol), beaucoup moins chers et permettant des synthèses de poudres dans des conditions de pH beaucoup plus douces.^{88,89,90,91} Cette approche donna naissance à plusieurs familles de matériaux, les plus célèbres étant sans doute les MSU et les SBA-15.^{92,93}

Si historiquement, ces matériaux ont été produits par précipitation de poudre dans des solutions plus ou moins concentrées de tensioactifs, ils ont connu un renouveau très marqué à partir des années 2000 lors de la généralisation de leur synthèse, notamment par auto-assemblage induit par évaporation (AAIE) qui est un procédé permettant une grande flexibilité de mise en forme de matériaux.^{94,95}

Ce procédé permet la synthèse et la mise en forme directe de matériaux mésostructurés comme des fibres, des films, des monolithes et des billes nanométriques ou microniques. Il repose sur l'évaporation contrôlée du solvant dans lequel le tensioactif est en concentration

inférieure à la cmc et le(s) précurseur(s) inorganique(s) suffisamment dilué(s) pour induire des cinétiques d'hydrolyse/condensation très lentes. L'évaporation du solvant va petit à petit concentrer les réactifs jusqu'à dépasser le seuil de la cmc, accélérer les cinétiques de polycondensation des précurseurs inorganiques, et induire l'auto-assemblage des espèces à l'interface air/solvant pour ensuite se propager au reste de la solution (**figure I.18**). Ce procédé rend la mésostructuration du matériau très dépendante des cinétiques d'évaporation du solvant, d'auto-assemblage du tensioactif et de la polycondensation, ainsi que des contraintes engendrées par le procédé d'évaporation utilisé. Il est important que les cinétiques d'évaporation et d'auto-assemblage soient plus rapides que celle de la polycondensation. Si cette condition est réalisée, la phase micellaire a le temps de se former et de laisser ainsi son empreinte dans le mur inorganique du matériau. Une des grandes forces de l'AAIE est qu'il donne la possibilité de figer le système dans un état métastable. Jouer sur les cinétiques citées précédemment permet l'obtention d'un plus grand panel de textures que par des méthodes procédant par précipitation. L'AAIE possède de nombreux avantages. L'intégralité des composants non volatiles se retrouve dans le matériau obtenu, on a donc un contrôle précis de la composition chimique de ce dernier. De plus, d'un point de vue industriel, ce procédé peut fonctionner en continu, ne nécessite pas l'usage d'un excès d'agent structurant et supprime la production d'effluents liquides. Les efforts conjoints du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) et d'IFPEN ont ainsi permis l'application de l'AAIE à un procédé aérosol pour la synthèse de plusieurs familles de matériaux (dont des aluminosilicates) optimisés pour la catalyse.^{70,71,77}

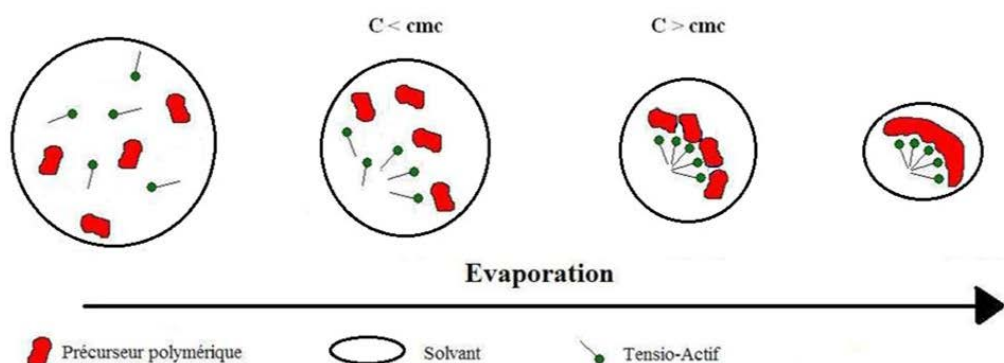


Figure I.18- Mécanisme de l'auto-assemblage induit par évaporation.⁹⁶

Matériaux amorphes mésostructurés à caractère zéolithiques

Cette approche consiste à utiliser des solutions très basiques servant à la synthèse de zéolithes. Ces solutions contiennent *a priori* des entités nanométriques, précurseurs de la nucléation de la zéolithe d'où la qualification de « caractère zéolithique ».^{103,104,97} Les matériaux mésostructurés obtenus à partir de ces solutions ne présentent pas d'ordre sur les courtes distances (pas de diffraction des rayons X aux grands angles). La phase inorganique amorphe ne contient donc pas de cristaux de zéolithe massifs. Cependant, une amélioration très marquée de certaines propriétés a été observée pour ces matériaux. Leur résistance hydrothermale est accrue et leur acidité est très sensiblement améliorée, se rapprochant de celle des zéolithes avec un fort taux de centres aluminium en sites tétraédriques. La présence d'entités proto-

zéolithiques dans la phase inorganique est une hypothèse plausible pour justifier ces améliorations.

Ces matériaux sont synthétisés traditionnellement par précipitation. Ce mode de synthèse à pH basique est, d'une part, limité aux agents structurants cationiques (qui permettent d'assurer une bonne interaction attractive entre les oligomères de silicate et l'agent structurant), et, d'autre part, limité par la latitude de variation du rapport molaire Si/Al autorisée par la thermodynamique. Ainsi, atteindre un rapport inférieur à Si/Al = 10 dans le matériau précipité est difficile. Or la synthèse de tel matériau par AAIE est possible. Ce mode de synthèse permet l'utilisation de tensioactifs non-ioniques qui donnent accès à une large gamme de diamètres poreux et rend ce matériau compatible avec la catalyse pétrolière. De plus, à l'exception des éléments volatiles, l'incorporation au matériau des éléments présents initialement en solution est totale. Il est donc possible d'atteindre par ce biais une gamme beaucoup plus large de rapports molaires Si/Al. Par exemple, des particules aérosols présentant un rapport Si/Al = 1 ont été obtenues.⁹⁶

Enfin, il est possible de jouer sur la taille de ces entités en vieillissant les solutions à plus ou moins haute température, ce concept étant schématisé **figure I.19**. Lors de nos travaux, nous viserons un vieillissement de nos formulations nous permettant d'obtenir des matériaux de type « cas 2 » de la **figure I.19**.

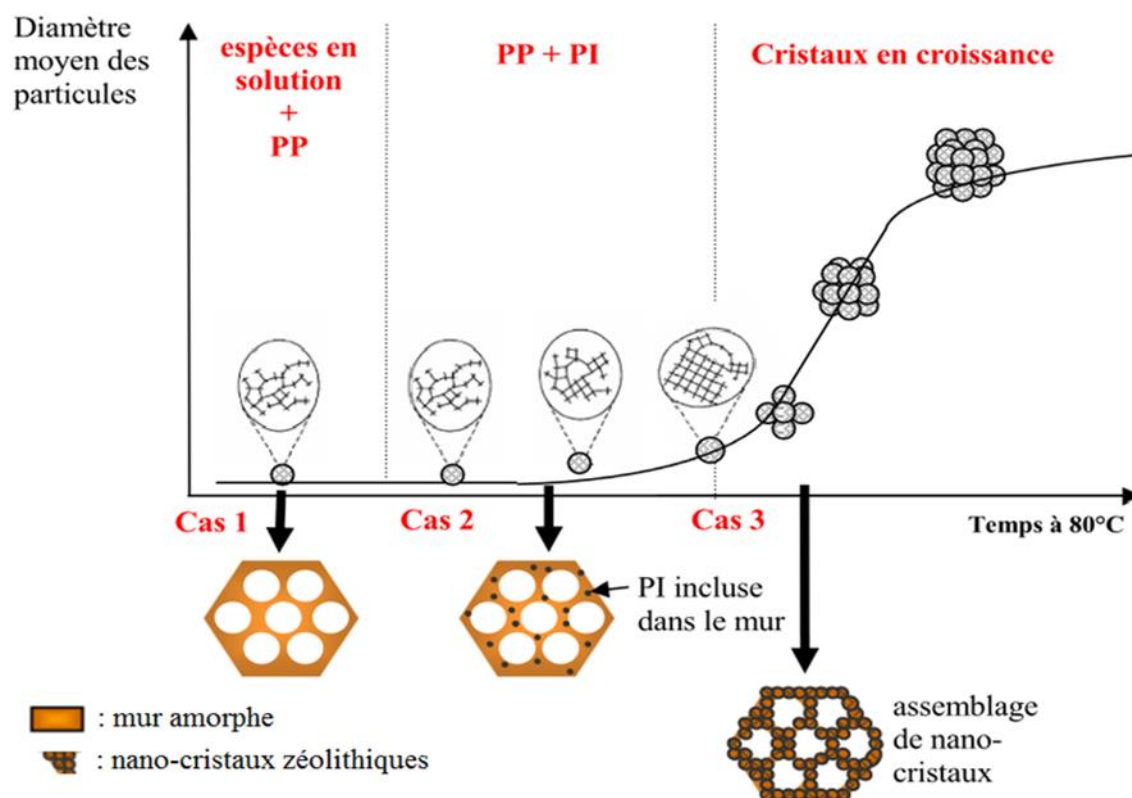


Figure I.19 - schéma représentant la stratégie de synthèse des matériaux mésoporeux simples et à caractère zéolithique. PP: particules primaires amorphes. PI: particules intermédiaires amorphes mais dont la structure évolue vers la topologie de la zéolithe.⁷⁷

Une fois l'oxyde métallique synthétisé, ce dernier n'est pas utilisé directement sous forme de poudre dans un réacteur catalytique industriel: il doit être mis en forme (**figure 1.20**). Le choix de cette mise en forme dépend du type de réacteur catalytique où est mis en œuvre le catalyseur. La forme du grain de catalyseur a pour but de minimiser la perte de charge, de maximiser la diffusion et de ralentir la désactivation du catalyseur (à cause de la formation de coke par exemple). Un catalyseur ou support catalytique est généralement mis en forme par l'une des trois techniques⁹⁸ suivantes:

- par agitation et collision, à l'aide d'une assiette granulatrice. Des billes d'un diamètre compris entre 1 et 25 mm sont ainsi obtenues,
- soit par un procédé de pastillage (pressage) qui permet de former des pastilles de quelques millimètres,
- soit par un procédé d'extrusion (pressage) qui permet d'obtenir des extrudés dont le diamètre et la longueur sont de l'ordre de 5 à 10 millimètres.

Nous allons maintenant présenter un procédé de mise en forme par pressage qui a donné naissance au procédé sélectionné pour cette thèse.



Figure 1.20 – Photographie des différentes mises en forme possibles d'un catalyseur.⁹⁹

I.D/ Malaxage-Extrusion

I.D.1/ Généralités

Le procédé de malaxage-extrusion est un procédé de mise en forme courant dans l'industrie, notamment dans le domaine de l'agro-alimentaire, des polymères et des céramiques. Dans le cadre d'une extrusion de pâtes, le procédé comprend généralement 3 étapes. Dans un premier temps, le malaxage des constituants permet d'obtenir une pâte homogène. Dans un second temps, cette dernière est mise en forme par extrusion. Dans un troisième temps, les extrudés ainsi obtenus subissent généralement un traitement thermique pour obtenir un produit fini.

En fonction de l'appareillage utilisé, le procédé peut être discontinu (malaxeur & extrudeuse) ou continu (extrudeuse continue). Ces procédés de mise en forme vont être développés dans les prochains paragraphes. Nous aborderons ensuite le procédé d'extrusion réactive sur lequel porte la thèse.

I.D.2/ Malaxage

Le malaxage consiste à préparer une pâte, à partir de poudre d'oxyde métallique, d'eau et d'additifs. La pâte est travaillée physiquement et chimiquement (via l'ajout d'additifs) pour moduler sa viscosité et obtenir un mélange **plastique** compatible avec le procédé de mise en forme par extrusion. Le travail de la pâte permet de limiter les nombreux défauts qui fragilisent le matériau une fois extrudé (bulles d'air et ou agrégats).¹⁰⁰ D'autre part, cela permet aussi de limiter l'apparition d'une migration de phase lors de l'extrusion¹⁰¹ (différence de vitesse entre la phase liquide et la phase solide de la pâte sous pression). Ce phénomène génère des bouchons qui peuvent conduire à l'arrêt de l'étape de mise en forme. Les instabilités d'écoulement qui engendrent des déformations de surface et/ou de forme fragilisant les extrudés (*figure I.21*) sont ainsi limitées.¹⁰²

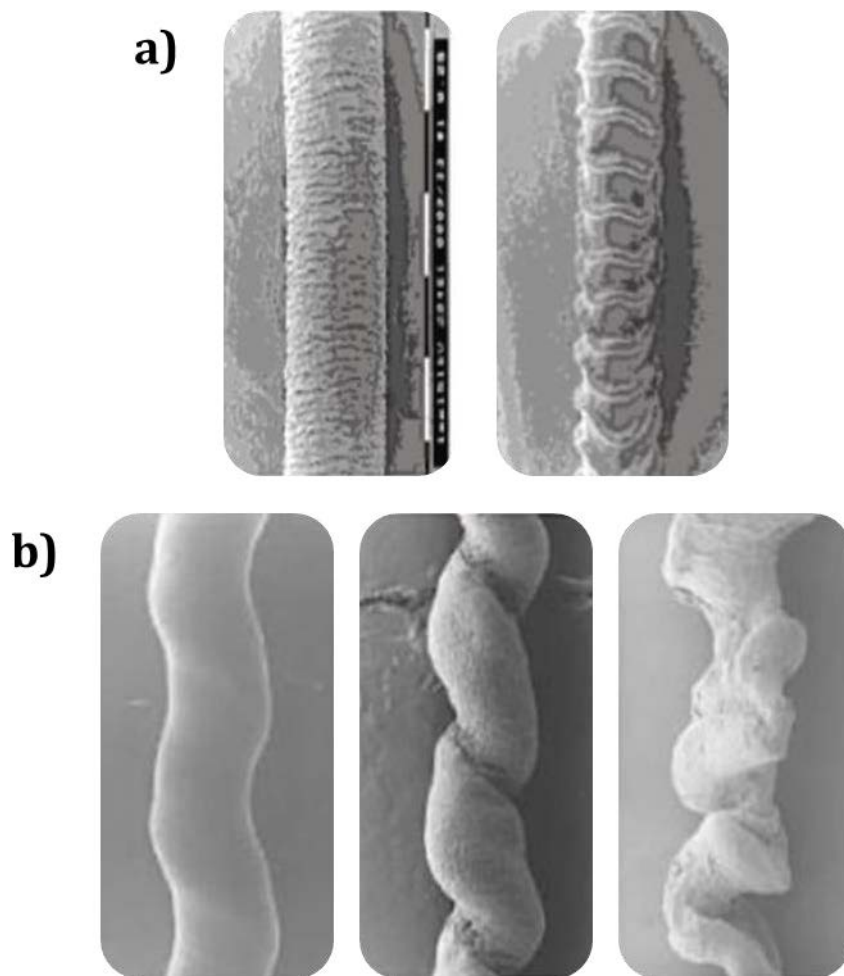


Figure I.21 – Illustrations de défauts d'extrudé en sortie de filière: a) déformation de surface, b) déformation de forme.¹⁰²

Le malaxage d'un support catalytique par exemple une alumine, s'effectue de la manière suivante:

- de la poudre d'alumine est ajoutée au malaxeur (généralement de la boehmite). Elle peut être mélangée à d'autres métaux ou lanthanides pour générer des propriétés spécifiques,^{103,104}
- une solution aqueuse d'acide nitrique est ajoutée goutte à goutte (étape de peptisation de l'alumine). La solution est ajoutée jusqu'à l'obtention d'un régime pâteux¹⁰⁵ (augmentation brutale de la viscosité), régime qui peut s'établir instantanément à la goutte près. La pâte obtenue est ensuite laissée sous malaxage un certain temps. Au cours de l'étape de peptisation, les entités constituant la poudre, à différentes échelles, sont brisées. En effet, la poudre est constituée d'agglomérats de taille micrométrique. Ces agglomérats sont constitués d'agrégats de taille nanométrique (dizaines à centaines de nanomètres) maintenus entre eux par des liaisons chimiques faibles (liaisons de Van Der Waals, liaisons hydrogène, etc.). Ces agrégats sont eux-mêmes constitués de cristallites dont la taille évolue tout en restant de l'ordre de la dizaine de nanomètre et qui sont liées par des liaisons covalentes (**figure I.22**). Le travail mécanique du cisaillement permet de briser les amas d'agglomérats. Cependant, la dispersion des agglomérats nécessite un travail chimique. L'acide va abaisser le pH du mélange, ce qui engendre la protonation

des groupements hydroxyles, modifiant ainsi la charge de surface des particules. Lorsqu'on s'éloigne du point isoélectrique, la charge de surface des particules génère une force de répulsion électrostatique qui permet la désagrégation des agglomérats, voire des agrégats,

- une solution aqueuse d'ammoniaque est ensuite ajoutée (étape de neutralisation). L'ajout d'une base va neutraliser l'effet de la peptisation. Les groupements hydroxyles de surface sont déprotonés. La charge de surface de l'alumine est de nouveau modifiée et se rapproche du point iso-électrique. Les forces de répulsion électrostatique ne permettent plus « d'isoler » les différentes entités constituant la poudre. Ces dernières s'agrègent de nouveau entre elles.

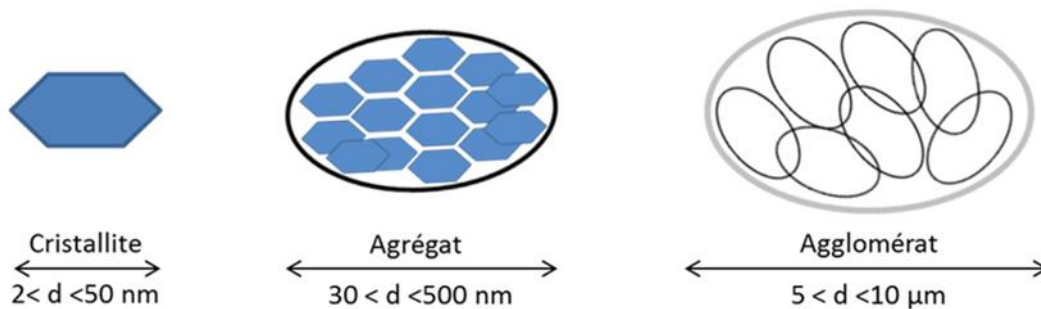


Figure I.22 – Différentes échelles et définition des constituants d'une poudre, de gauche à droite, une cristallite, un agrégat et un agglomérat (adapté d'Euzen et al.).³³

L'acide nitrique et l'ammoniaque utilisés au cours de l'étape de malaxage font partis d'une catégorie d'additifs appelés dispersants. Plusieurs catégories d'additifs peuvent être utilisées au cours du malaxage ce qui permet de moduler la rhéologie de la pâte. Il en existe 3 types principaux⁹⁹ utilisés dans le cadre d'une mise en forme d'alumine:

les dispersants. Ils permettent de contrôler l'état de dispersion du solide, ce qui permet de moduler et stabiliser la rhéologie du mélange par:

- une stabilisation électrostatique, qui consiste à générer des charges à la surface des particules pour engendrer des répulsions électrostatiques (cas de l'acide nitrique),
- une stabilisation stérique, qui utilise des polymères qui se fixent autour des particules et engendrent une barrière qui empêche leur agglomération,

les plastifiants/liants. Ils peuvent être organiques (un polyéther comme le polyéthylène glycol ou un polyol comme l'alcool polyvinylique). Dans ce cas, ils modifient la rhéologie du mélange et assurent la cohésion de la pièce crue une fois mise en forme. Ils sont éliminés par un simple traitement thermique (on parle de liant temporaire). Lorsque le liant est inorganique (argiles, dispersion d'oxyde métallique), il module la rhéologie de la pâte et assure la cohésion des extrudés après traitement thermique en générant des ponts solides au sein du matériau.¹⁰⁶

les lubrifiants (huiles, paraffines, etc.). Ils réduisent les frottements entre l'outil de mise en forme et la pâte, évitant ainsi la formation de défauts de surface sur les extrudés.¹⁰⁷

Il est possible de générer ou de moduler des propriétés texturales d'un matériau lors de l'étape de mise en forme grâce à l'ajout de porogènes (polymères organiques, charbon...). Une partie de la porosité du matériau est alors générée lorsque les porogènes sont éliminés, souvent via un traitement thermique.

Le malaxage d'une pâte peut s'effectuer dans un outil dédié: un malaxeur. Dans ce cas, la mise en forme se fait en deux temps: le premier temps correspond au malaxage de la pâte et le deuxième temps à la mise en forme par extrusion grâce à une extrudeuse à piston. Il s'agit du procédé le plus souvent utilisé pour obtenir des extrudés d'oxydes métalliques, bien que ce ne soit pas un procédé continu. Il existe des extrudeuses dites *continues*, plutôt utilisées dans le domaine des polymères organiques ou dans le domaine agro-alimentaire. Ces outils, plus complexes qu'une extrudeuse à piston, pourrait potentiellement permettre d'effectuer un malaxage et une mise en forme en continu.²⁹

I.D.3/ Extrusion

L'extrusion est un procédé de mise en forme de produit fini ou semi-fini. Il consiste à compresser un matériau malléable pour le contraindre à traverser une filière dont la section lui impose une géométrie (**figure I.23**). La matière sort sous la forme d'un profilé continu appelé extrudé.

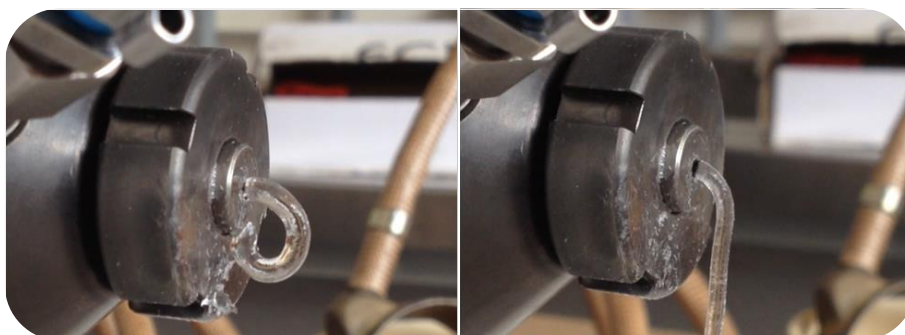


Figure I.23 - Photographies d'une extrusion continue d'aluminosilicates par une extrudeuse mono-vis.

Cette technologie est connue et utilisée depuis longtemps dans l'industrie. En effet, dès 1797, Joseph Bramah dépose le premier brevet d'extrusion appliquée à la fabrication de tuyaux en plomb. En 1869, en Angleterre, Bates et associés développent la première extrudeuse bi-vis appliquée à la fabrication de saucisse.¹⁰⁹ En 1873, en Allemagne, l'entreprise Phoenix Gummiwerke développe la première extrudeuse mono-vis appliquée au traitement du caoutchouc. Par la suite, le développement de l'extrusion dans les domaines du plastique et de l'agroalimentaire va profiter d'un échange de technologie entre ces deux industries. Depuis, cette technologie n'a cessé de se développer. Il existe aujourd'hui différents types d'extrudeuses, en fonction du domaine d'application et de la pression exercée sur la matière.¹¹⁰

I.D.3.a/ Outils d'extrusion

Parmi le grand nombre d'outils permettant d'effectuer une extrusion, nous allons uniquement nous intéresser aux extrudeuses dites continues, mono-vis et bi-vis, car elles ne nécessitent pas l'utilisation d'un malaxeur au préalable et elles fonctionnent en continu.

Une extrudeuse continue se présente sous la forme d'un fourreau métallique dans lequel tourne une ou deux vis sans fin (vis d'Archimède) (**figure I.24**). Une ou plusieurs trémie(s) répartie(s) le long du fourreau permet(tent) l'alimentation en matière grâce à des dispositifs doseurs pour l'ajout de solide ou des pompes péristaltiques pour l'ajout de liquide. A l'extrémité de la vis se trouve la filière par laquelle la matière est extrudée. Il est possible de contrôler 3 paramètres: la température (résistance chauffante et refroidisseur à eau), la vitesse de rotation de la vis et le débit d'alimentation. De plus, il est possible de mettre en place un vide dynamique au sein du fourreau. Enfin, la géométrie d'une vis est modulable. En effet, il est possible de la « designer » afin de l'adapter aux besoins de l'utilisateur (voir paragraphe « I.B.3.b/ modularité d'une vis »).

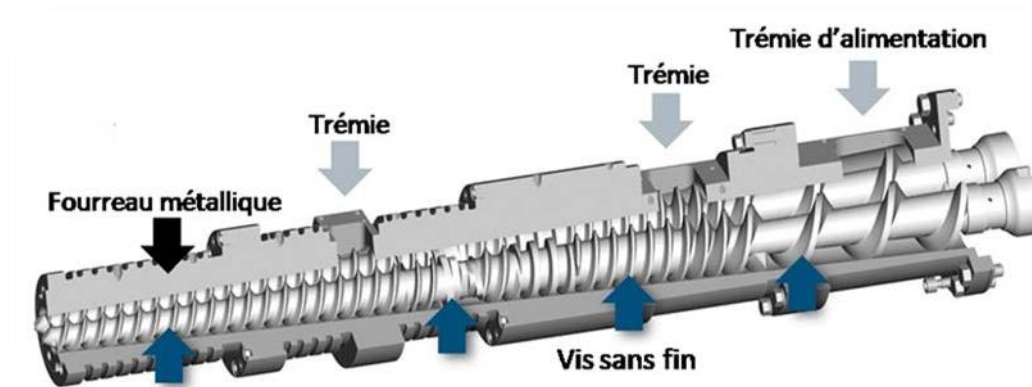


Figure I.24 - Vue 3D d'une extrudeuse bi-vis.¹¹¹

Le principe de fonctionnement de l'outil est le suivant: la matière est introduite par la trémie d'alimentation. Si le matériau introduit est de type polymère organique, il y a généralement une étape de fusion pour abaisser sa viscosité. La matière est ensuite mélangée, transportée, compressée et enfin extrudée (**figure I.25**).

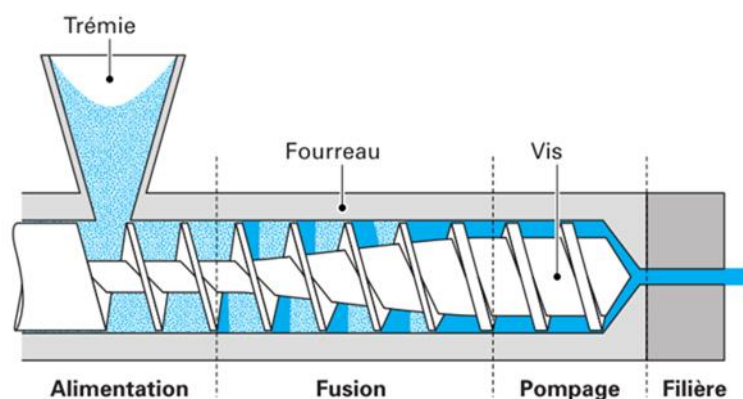


Figure I.25 - Schéma du principe d'extrusion.¹¹²

Dans le cas d'une extrudeuse bi-vis, la présence de deux vis apporte deux fonctionnalités supplémentaires: le sens de rotation des vis et leur degré d'interpénétration (**figure I.26**). Les vis sont dites co-rotatives si elles tournent dans le même sens et contrarotatives si elles tournent en sens inverse l'une par rapport à l'autre. L'interpénétration des vis peut être complète (on parle de profils conjugués), partielle ou inexistante. Dans le cas des profils conjugués, les vis sont autonettoyantes.

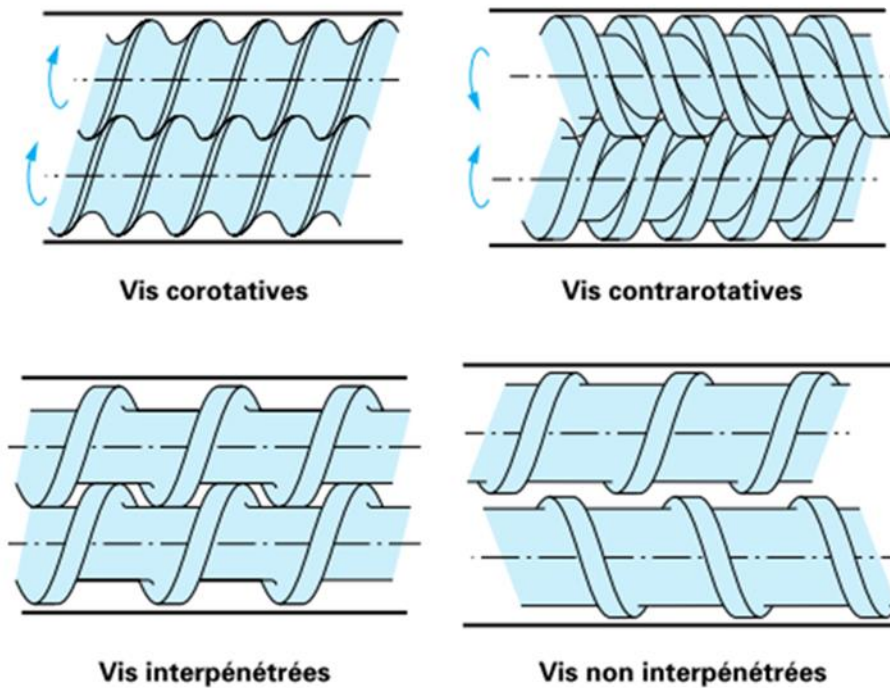


Figure I.26 - Représentation schématique des principales configurations d'extrudeuses bavis.¹¹³

I.D.3.b/ Modularité d'une vis

Une vis est constituée d'éléments ou tronçons empilés le long d'un arbre cannelé (**figure I.27**). Il est donc possible de moduler son profil afin de composer différentes zones d'opérations unitaires au sein de l'extrudeuse telles que le transport et la fusion de la matière, son mélange, la dé-volatilisation, le pompage, la mise en forme, etc. Cette modulation s'effectue en fonction du choix et de la disposition des éléments le long de la vis. Ces éléments peuvent être regroupés en 3 catégories:

- (i) les éléments dont la fonction est de convoier et/ou de compresser la matière. Ils sont divisés en deux sous-catégories: ceux dont le pas est direct (convoyeur) appelé filet, et ceux à pas inverse (restrictif). Ils peuvent aussi faire office de joints dynamiques entre des zones présentant des différences de pression (mise sous vide dynamique, compression),



Figure I.27 - Photo de vis avec arbre cannelé et éléments.¹¹⁴

(ii) les éléments malaxeurs (**figure I.28**), apportent un fort cisaillement au système, ce qui favorise la fusion (dans le cas des polymères) ainsi que la dispersion (fragmentation d'un solide en petites particules),

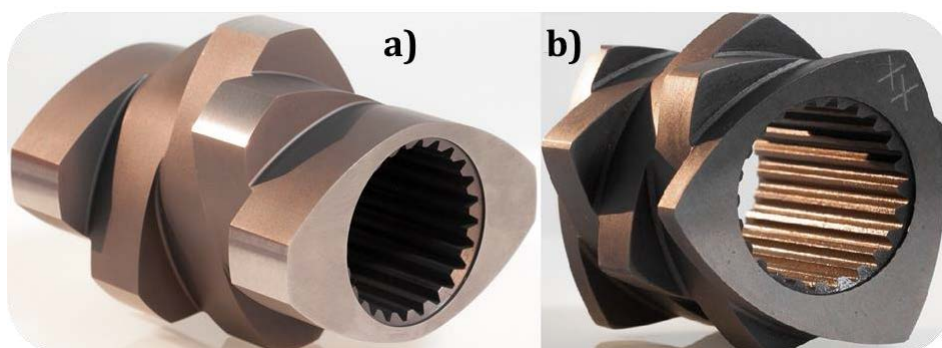


Figure I.28 - Malaxeurs a) deux lobes et b) trois lobes.¹¹⁵

(iii) les éléments mélangeurs (**figure I.29**) qui génèrent d'importants fractionnements de flux et peu de cisaillement.



Figure I.29 - Mélangeurs a) deux lobes avec rainures d'écoulements et b) deux lobes.¹¹⁶

La grande richesse de cisaillement et de convoyage possibles fait de ces outils des procédés adaptables à un grand nombre de situations et capables de simuler en continu plusieurs étapes avec des conditions de pression et de température très différentes. De là à considérer ces outils comme de potentiels réacteurs chimiques, il n'y avait qu'un pas.

I.E/ Extrusion réactive

I.E.1/ Généralités

L'idée d'utiliser une extrudeuse continue comme réacteur chimique fait son apparition dans les années 1950. Ce nouveau procédé est nommé extrusion réactive. Les premières publications concernant ce procédé font leur apparition dans les années 70 et concernent l'extrusion réactive de polymères.¹¹⁷

Ce procédé présente de nombreux avantages dont le principal est la possibilité d'intégrer plusieurs étapes, en l'occurrence celles de synthèse, de malaxage, éventuellement de séchage et de mise en forme, au sein d'un même outil, et cela, en continu. La géométrie longitudinale d'une extrudeuse couplée à la modularité de la vis permet **l'enchaînement d'opérations unitaires** configurables à souhait qui accorde au procédé une grande flexibilité. Par ailleurs, la capacité de mélange de cet outil est ajustable et est suffisamment élevée pour permettre d'effectuer des synthèses en absence totale (ou presque) de solvant, c'est-à-dire dans un système à très forte viscosité. Le procédé est donc plus économique, plus respectueux de l'environnement, et plus sûr que si l'on utilisait un réacteur standard qui nécessiterait jusqu'à 20 fois plus de solvant pour abaisser la viscosité. Cependant, les capacités de transport et de mélange du procédé sont limitées lorsque le milieu réactionnel présente une faible viscosité. De plus, le temps de séjour de la matière au sein de l'extrudeuse est dépendant de sa géométrie (de l'ordre de la dizaine de minutes pour une extrudeuse de laboratoire). Cela limite la mise en œuvre de ce procédé aux réactions chimiques rapides. Cependant, l'outil permet d'effectuer des synthèses à hautes températures (plusieurs centaines de degrés), ce qui permet de jouer sur la cinétique, en prenant garde toutefois aux réactions secondaires qui peuvent être favorisées à ces températures. Il est donc préférable de choisir des réactions sélectives à fort taux de conversion.

I.E.2/ Domaines d'application

I.E.2.a/ Polymères

L'extrusion réactive s'est majoritairement développée dans le domaine des polymères. On y trouve principalement 5 catégories de réactions chimiques effectuées dans une extrudeuse: (i) la polymérisation en masse que l'on exemplifiera, (ii) la réaction de greffage¹¹⁸ et/ou de fonctionnalisation,¹¹⁹ (iii) la réticulation de copolymères,¹²⁰ (iv) la réaction de couplage ou de ramification¹²¹, enfin (v) les réactions de dégradation.¹²²

La polymérisation en masse consiste à former, à partir d'un ou plusieurs type(s) de monomère(s), un polymère de haute masse moléculaire avec peu ou pas de solvant. Le plus souvent, le polymère est soluble dans le ou les monomère(s). La polymérisation s'effectue en général par réactions d'addition et/ou de condensation. Dans le cas des réactions d'addition, les chaînes polymères sont formées rapidement. Leur croissance s'arrête naturellement à un certain stade. Dans le cas des réactions de condensation, les chaînes polymères croissent durant toute la

durée de la réaction. De plus, il y a formation d'un second produit de faible masse moléculaire, de l'eau ou un alcool, qui est éliminé par évaporation.

La polymérisation de polyuréthanes par addition est un exemple de polymérisation en masse. Un brevet déposé en 1976 par Bayers¹²³ décrit l'addition de butane-1,4-diol, de polyester et de 4,4'-diisocyanatodiphenyl-methane dans une extrudeuse bi-vis co-rotative (**figure I.30**). La température au niveau des trémies d'alimentation est comprise entre 90 et 120°C, celle de la section centrale entre 180-260°C et celle de la dernière section entre 100-180°C. La vitesse de rotation de la vis, comprise entre 70 et 300 tours/min, conduit à un temps de résidence de la matière allant de 0,8 à 2,5 minutes. Bien d'autres exemples de polymérisation en masse par extrusion réactive se trouvent dans la littérature comme celui du caoutchouc butyle,¹²⁴ des polysiloxanes¹²⁵ et des polyamides.¹²⁶

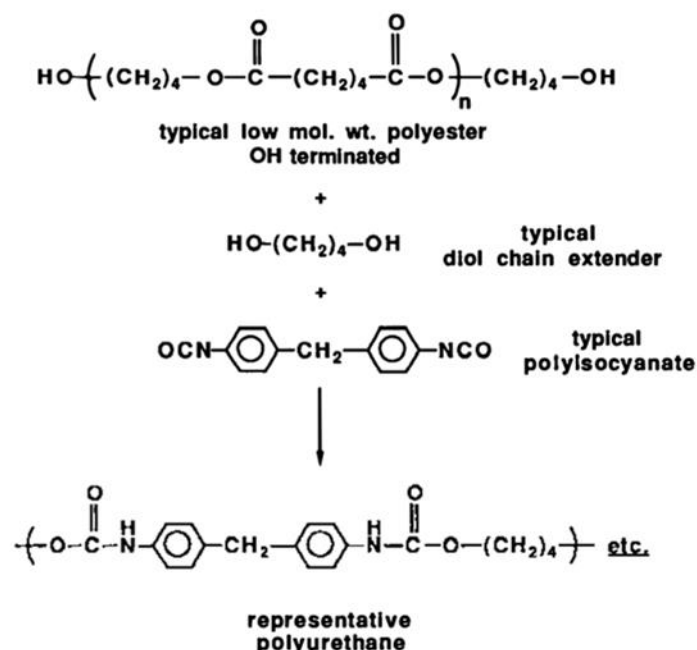


Figure I.30 - Schéma d'une réaction de polymérisation de polyuréthanes par addition.¹²⁷

L'ensemble des réactions de polymérisation par extrusion réactive suivent globalement le même schéma, à l'exception de la réaction de dégradation. Les réactifs sont chauffés à une température supérieure à leur température de transition vitreuse (température de transition d'une phase dure et cassante à une phase molle et caoutchouteuse). La matière est fondue puis transportée jusqu'à une ou plusieurs zone(s) de mélange où se déroule la réaction (la température est ajustée en fonction de la réaction). Une augmentation de la viscosité est généralement observée puisqu'on augmente le poids moléculaire du polymère (à l'exception de la réaction de dégradation où la viscosité diminue). La matière est ensuite transportée et compressée en tête de vis où elle est extrudée.

I.E.2.b/ Matériaux hybrides organiques-inorganiques

Très récemment, le procédé d'extrusion réactive a été appliqué à la synthèse de matériaux hybrides. Les matériaux concernés sont essentiellement composés d'une matrice

organique dans laquelle est dispersée une charge inorganique synthétisée *in situ* ou préparée auparavant.

Bahloul *et al.*⁴⁶ ont synthétisé avec succès un matériau hybride polypropylène/TiO₂ à l'aide d'une bi-vis co-rotative. Le polypropylène est introduit en premier pour être à l'état fondu lorsque le n-butoxyde de titane, précurseur du TiO₂, est ajouté. La température au sein de l'extrudeuse est fixée à 200°C, soit une température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse du polypropylène. La matière est mélangée dans les zones dédiées puis extrudée. L'eau apportée par l'humidité ambiante est suffisante pour hydrolyser le précurseur de TiO₂. Les paramètres étudiés lors de cette synthèse sont le débit d'alimentation (1 à 5 kg/heure) et la vitesse de rotation de la vis (150, 200 et 300 tours/minute). Sans surprise, lorsque le temps de séjour augmente, on observe une augmentation du taux de conversion du précurseur inorganique. Cependant, dans certains cas, lorsqu'on augmente la vitesse de rotation de la vis, bien que cela conduise à une diminution du temps de séjour, une augmentation du taux de conversion de ce même précurseur est observée. Cela vient du fait que la température au sein de l'extrudeuse augmente à cause de la dissipation visqueuse générée par l'augmentation de la vitesse de rotation de la vis. Le matériau final se présente sous la forme d'extrudés dans lequel les nano-charges de TiO₂ sont dispersées de manière homogène au sein de la matrice polymère.

Lors de l'ajout direct d'une charge inorganique au sein d'un polymère, une « compatibilisation » des réactifs¹²⁹ est nécessaire à l'obtention d'une dispersion homogène de la charge dans la matrice. De nombreux travaux concernant le renforcement du polypropylène (PP) par des charges inorganiques (naturelles ou de synthèses) sont trouvés dans littérature.^{130,131,132} Sanchez-Valdes *et al.* ont ainsi synthétisé un matériau hybride PP/argile;¹³³ la « compatibilisation » du polymère par greffage de maléatediéthyle (MA) et la dispersion de la charge inorganique sont effectuées en même temps, par extrusion réactive couplée à une « sonication ». Ce procédé permet d'augmenter la quantité de MA greffé au PP et d'améliorer la dispersion de la charge inorganique.

En 2015, Stuart L. James *et al.*¹³⁴ ont effectué diverses réactions de complexation au sein d'une extrudeuse bi-vis, en milieu pauvre en solvant et sans solvant. Des complexes métalliques ont été synthétisés tels que le Ni(salen) ainsi que des réseaux métallo-organiques (MOFs) commerciaux comme le Cu₃(BTC)₂, le ZIF-8 et l'Al(fumarate)(OH) (**figure I.31**). Dans le cas de ce dernier, un mélange d'Al₂(SO₄)₃.18H₂O, d'acide fumarique et de NaOH est introduit dans une extrudeuse. La température est fixée à 150°C et la vitesse de rotation de la vis à 95 tours/minute. La réaction étant incomplète en sortie d'extrudeuse, le produit est réintroduit dans cette dernière. La réaction est totale au bout de 3 cycles. Ce travail démontre la compatibilité de l'extrusion réactive avec la mécano-chimie. La possibilité de se passer de solvant est très intéressante. Une stratégie basée uniquement sur des précurseurs solides semble donc envisageable au sein d'un tel réacteur.

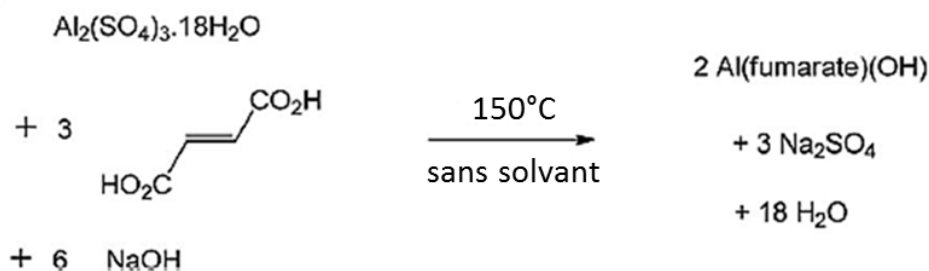


Figure I.31 - Schéma réactionnel de la synthèse de l' $\text{Al}(\text{fumarate})(\text{OH})$.¹³⁴

La littérature concernant l'extrusion réactive de polymères met en avant la viscosité comme paramètre clé. Cette dernière influence le déplacement de la matière au sein de l'outil, la cinétique de la réaction, l'échauffement visqueux, et l'« extrudabilité » du matériau. De plus, influencée par le poids moléculaire du matériau, elle donne des informations sur l'avancée de la réaction. La viscosité au cours de la synthèse est essentiellement dépendante des forces de cisaillement et de la température. Ces paramètres sont, dans une large mesure, modulables et leur évolution est visible en direct sur un outil d'extrusion via la mesure du couple moteur.

En résumé et à notre connaissance, il n'existe pas de littérature portant sur l'extrusion réactive d'oxydes métalliques massifs/monolithiques à partir de précurseurs *sol-gel*. Cependant, l'exemple de l'hydrolyse/condensation d'un alcoxyde de titane dilué au sein d'une matrice organique pour former des nano-charges de TiO_2 illustre bien la compatibilité entre la chimie *sol-gel* et le procédé d'extrusion réactive même s'il s'agit de faibles quantités. Nous allons maintenant discuter de la faisabilité du projet par rapport aux contraintes imposées par l'outil et la chimie sélectionnée.

I.E.3/ Mise en perspective

La polycondensation inorganique, bien que plus complexe, se rapproche d'une polymérisation organique. En effet, la polycondensation de monomères inorganiques pour former des espèces de haute masse moléculaire est cinétiquement proche de la polycondensation de monomères organiques:

- (i) la température influe sur la cinétique des deux réactions chimiques,
- (ii) la réaction chimique produit une nouvelle espèce de faible masse moléculaire (eau ou alcool généralement),
- (iii) une croissance rapide de la masse moléculaire du produit est observée, ce qui a pour conséquence l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel. Les exemples cités précédemment ont démontré la compatibilité d'une extrudeuse continue pour ce type de réaction.

Cependant, une différence majeure existe entre une extrusion réactive de polymères organiques et inorganiques. L'extrusion réactive de polymères peut s'effectuer en l'absence ou dans un milieu pauvre en solvant, à la différence d'une réaction *sol-gel* qui en nécessite habituellement une grande quantité. La problématique de l'élimination d'une partie du solvant

se pose donc si l'on désire obtenir une viscosité suffisamment élevée pour permettre une mise en forme de matériaux *sol-gel*. Deux stratégies sont envisagées pour éliminer le solvant:

- en premier lieu, réduire la quantité initiale de solvant utilisé (dans la formulation ou bien ajoutée dans l'extrudeuse). Toutefois, l'homogénéisation des précurseurs moléculaires ainsi que l'hydrolyse de ces derniers imposent l'utilisation d'un volume de solvant minimal. Cette stratégie est très intéressante car elle induit une économie d'atome et d'énergie. Par contre, nos synthèses se feront en milieu concentré, sujet peu abordé dans la littérature dans le cas des synthèses *sol-gel*,
- la seconde stratégie consiste à éliminer le solvant dans l'extrudeuse par évaporation.¹³⁵ Elle sera complémentaire de la réduction de solvant et permettra d'optimiser la viscosité du milieu réactionnel *in situ*.

L'utilisation d'une extrudeuse englobe les conditions expérimentales requises pour faire de la chimie *sol-gel* en conditions dites douces. De plus, cet outil est capable de concentrer une solution, de gérer des milieux hautement visqueux et présente la possibilité de regrouper les étapes de synthèse, malaxage, séchage et extrusion au sein du même outil. L'extrudeuse est donc a priori un outil adapté aux contraintes imposées par les objectifs de cette thèse.

I.F/ Conclusion

Afin de relever le défi de réaliser par extrusion réactive des matériaux inorganiques poreux, nous avons fait le choix de la chimie *sol gel*. Cette chimie impliquant la polycondensation de « monomères » inorganiques, présente suffisamment de points communs avec la polycondensation organique pour permettre d'envisager la synthèse directe d'oxydes métalliques dans des conditions expérimentales compatibles avec le procédé d'extrusion, et ce, en conditions douces (température inférieure à 100°C et pression ambiante). Cependant, ces réactions *sol-gel* sont habituellement réalisées dans des milieux réactionnels dilués, incompatibles avec une mise en forme par extrusion qui nécessite une viscosité élevée. Il est donc nécessaire de concentrer autant que possible le milieu réactionnel et de réduire au maximum l'utilisation de solvant, ce qui nous amènera à réaliser des synthèses dans des conditions de concentration peu, voire non abordées dans la littérature.

Le procédé d'extrusion réactive consiste à utiliser comme réacteur chimique une extrudeuse, outil très utilisé dans l'industrie comme procédé de mise en forme. S'il est fait état dans la littérature très récente de la synthèse de matériaux nanocomposites et de MOFs, à notre connaissance, il n'existe pas à ce jour de littérature abordant l'extrusion réactive d'oxydes métalliques massifs, à plus forte raison d'oxydes métalliques nanostructurés. Or, une extrudeuse continue pourrait très bien se prêter à la synthèse de tels matériaux. En effet, en plus d'être un réacteur chimique capable de gérer des milieux très visqueux, c'est un outil flexible, facilement modifiable pour répondre aux besoins de l'utilisateur. Cependant une micro-extrudeuse (outil utilisé en laboratoire), dispose d'une géométrie/longueur courte ce qui limite la mise en œuvre à des réactions chimiques à cinétique rapide.

Parmi tous les oxydes métalliques que nous pouvions envisager de synthétiser, le choix a été fait de se concentrer sur deux matériaux en particulier. L'alumine gamma, un support catalytique utilisé massivement en pétrochimie et sur lequel IFPEN a développé son savoir-faire. La synthèse et la mise en forme de ce solide par extrusion réactive ont été l'objet principal de nos efforts au cours de la thèse. D'autre part, un travail a aussi été effectué pour obtenir *via* le même procédé des aluminosilicates mésostructurés à acidité améliorée. Ces derniers sont aussi d'intérêt dans le cadre du raffinage du pétrole brut, notamment pour l'étape d'hydrocraquage (HCK), qui consiste en la conversion des coupes lourdes en coupes plus légères.

L'adaptation du procédé d'extrusion réactive à la production d'oxydes métalliques représente un enjeu scientifique et économique. D'une part, dans le domaine des matériaux, la mise au point d'un procédé innovant pour la synthèse d'oxydes métalliques massifs qui représente en soi une avancée technologique indéniable, ouvrirait potentiellement la voie à de nouvelles propriétés texturales voire de nouveaux matériaux pour la catalyse. D'autre part, l'industrie bénéficierait d'une ligne de production qui serait dorénavant continue en plus d'être écologique (réduction des effluents) et économique (réduction du nombre d'étapes et d'outils). Ce couplage chimie sol-gel/procédé est donc une réponse concrète à un besoin d'innovation concernant les méthodes de fabrication de catalyseurs ou supports catalytiques dans l'industrie.

Références bibliographiques:

1. Jolivet, J., Henry, M. De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse. *Chimie de surface des oxydes*. (EDP Sciences, 2012).
2. Jorgensen, W., Salem, L. The organic chemist's book of orbitals. (Academic Press, 1973).
3. Baes, C., Mesmer, R. The hydrolysis of cations. (John Wiley & Sons, 1976).
4. Sallard, S., Schröder, M., Boissière, C., Dunkel, D., Etienne, M. Bimodal mesoporous titanium dioxide anatase films templated by a block polymer and an ionic liquid: influence of the porosity on the permeability. *Nanoscale* **5**, 12316–12329 (2013).
5. Mehrotra, R. Aluminium Alkoxides. *J. Indian Chem. Soc.* **30**, 585–591 (1953).
6. Bradley, D. Structural Theory for Metal Alkoxide Polymers. *Nature* **182**, 1211–1214 (1958).
7. Kleinschmidt, D., Shiner, V., Whittaker, D. Interconversion Reactions of Aluminum Isopropoxide Polymers. *J. Org. Chem.* **38**, 3334–3337 (1973).
8. Turova, N., Kozunov, V., Yanovskii, A., Bokii, N., Struchkov, Y., Tarnopolskii, B. Physicochemical and Structural Investigation of Aluminum Isopropoxide. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41**, 5–11 (1979).
9. Kriz, O., Casensky, B., Lycka, A., Fusek, J., Hermanek, S. Al-27 Nmr Behavior of Aluminum Alkoxides. *J. Magn. Reson.* **60**, 375–381 (1984).
10. Schubert, U. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing. *J. Mater. Chem.* **15**, 3701–3715 (2005).
11. Livage, J., Henry, M., Sanchez, C. Sol-Gel Chemistry of Transition-Metal Oxides. *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259–341 (1988).
12. Poisson, R., Brunelle, J., Nortier, P. Catalyst supports and supported catalysts: Theoretical and applied concepts. **34**, (Butterworth-Heinemann, 1988).
13. La mer, V., Dinegar, R. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
14. Nielsen, A. E. Kinetics of precipitation. (Pergamon Press, 1964).
15. Haruta, M., Delmon, B. Preparation of Homodisperse Solids. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **83**, 859–868 (1986).
16. Sugimoto, T. Preparation of Monodispersed Colloidal Particles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **28**, 65–108 (1987).
17. Jolivet, J.-P., Cassaignon, S., Chaneac, C., Chiche, D., Tronc, E. Design of oxide nanoparticles by aqueous chemistry. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **46**, 299–305 (2008).
18. Christoph, G., Corbato, C., Hofmann, D., Tettenhorst, R. Crystal-Structure of Boehmite. *Clays Clay Miner.* **27**, 81–86 (1979).
19. Lock, N., Hald, P., Christensen, M., Birkedal, H., Iversen, B. B. Continuous flow supercritical water synthesis and crystallographic characterization of anisotropic boehmite nanoparticles. *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 858–866 (2010).
20. Raybaud, P., Digne, M., Iftimie, R., Wellens, W., Euzen, P., Toulhoat, H. Morphology and surface properties of boehmite (γ -AlOOH): A density functional theory study. *J. Catal.* **201**, 236–246 (2001).
21. Gates, B., Katzer, J., Schuit, G. A. Chemistry of Catalytic Processes. (McGraw-Hill, 1979).
22. McKetta, J. Reforming Processes for Aromatic Production - Encyclopedia of Chemical Processing and Design **47**, (CRC Press, 1994).
23. Schuit, G., Gates, B. Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization. *Aiche J.* **19**, 417–438 (1973).
24. Storck, W. Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions. **106**, (Elsevier, 1997).
25. Morel, F., Kressman, S., Harlé, V., Kasztelan, S. Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions. **106**, (Elsevier, 1997).
26. Krokidis, X., Raybaud, P., Gobichon, A., Rebours, B., Euzen, P., Toulhoat, H. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to gamma-alumina. *J. Phys. Chem. B* **105**, 5121–5130 (2001).

27. Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Euzen, P., Toulhoat, H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of gamma-alumina surfaces. *J. Catal.* **226**, 54–68 (2004).
28. Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Toulhoat, H., Artacho, E. Structure and stability of aluminum hydroxides: A theoretical study. *J. Phys. Chem. B* **106**, 5155–5162 (2002).
29. Froidefond, C. Contrôle morphologique et dimensionnel de particules d'(oxydr)oxyde d'aluminium. (Université Pierre et Marie Curie, 2001).
30. Lippens, B., Deboer, J. Study of Phase Transformations During Calcination of Aluminum Hydroxides. *Acta Crystallogr.* **17**, 1312–1321 (1964).
31. Burtin, P., Brunelle, J., Pijolat, M., Soustelle, M. Influence of Surface-Area and Additives on the Thermal-Stability of Transition Alumina Catalyst Supports .2. Kinetic-Model and Interpretation. *Appl. Catal.* **34**, 239–254 (1987).
32. Peri, J. Infrared and Gravimetric Study of Surface Hydration of Gamma-Alumina. *J. Phys. Chem.* **69**, 211–240 (1965).
33. Euzen, P., Raybaud, Pascal., Krokidis, Xénophon., Toulhoat, Hervé., Loarer, J., Jolivet, J., Froidefont, C. Alumina. in *Handbook of Porous Solids* 1591–1677 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002)
34. Bhavé, R. Inorganic membranes synthesis, characteristics, and applications. (Springer, 1991).
35. Marquez-Alvarez, C., Zilkova, N., Perez-Pariente, J., Cejka, J. Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **50**, 222–286 (2008).
36. Sadakane, M., Horiuchi, T., Kato, N., Takahashi, C., Ueda, W. Facile preparation of three-dimensionally ordered macroporous alumina, iron oxide, chromium oxide, manganese oxide, and their mixed-metal oxides with high porosity. *Chem. Mater.* **19**, 5779–5785 (2007).
37. Tokudome, Y., Fujita, K., Nakanishi, K., Miura, K., Hirao, K. Synthesis of monolithic Al₂O₃ with well-defined macropores and mesostructured skeletons via the sol-gel process accompanied by phase separation. *Chem. Mater.* **19**, 3393–3398 (2007).
38. Adschiri, T., Kanazawa, K., Arai, K. Rapid and Continuous Hydrothermal Synthesis of Boehmite Particles in Subcritical and Supercritical Water. *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 2615–2618 (1992).
39. Okada, K., Nagashima, T., Kameshima, Y., Yasumori, A., Tsukada, T. Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite. *J. Colloid Interface Sci.* **253**, 308–314 (2002).
40. Guzman-Castillo, M., Hernandez-Beltran, F., Fripiat, J., Rodriguez-Hernandez, A., de Leon, R., Navarrete-Bolanos, J., Tobon-Cervantes, A., Bokhimi, X. Physicochemical properties of aluminas obtained from different aluminum salts. *Catal. Today* **107-08**, 874–878 (2005).
41. Huang, Y., White, A., Walpole, A., Trimm, D. Control of Porosity and Surface-Area in Alumina .1. Effect of Preparation Conditions. *Appl. Catal.* **56**, 177–186 (1989).
42. Paniais, D., Krestou, A. Effect of synthesis parameters on precipitation of nanocrystalline boehmite from aluminate solutions. *Powder Technol.* **175**, 163–173 (2007).
43. Jolivet, J., Cassaignon, S., Chaneac, C., Chiche, D., Durupthy, O., Portehault, D. Design of metal oxide nanoparticles: Control of size, shape, crystalline structure and functionalization by aqueous chemistry. *Comptes Rendus Chim.* **13**, 40–51 (2010).
44. Vanstraten, H., Debruyne, P. Precipitation from Supersaturated Aluminate Solutions .2. Role of Temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **102**, 260–277 (1984).
45. Bokhimi, X., Toledo-Antonio, J., Guzman-Castillo, M., Hernandez-Beltran, F. Relationship between crystallite size and bond lengths in boehmite. *J. Solid State Chem.* **159**, 32–40 (2001).
46. Prodromou, K., Pavlatou, A. Formation of Aluminum Hydroxides as Influenced by Aluminum Salts and Bases. *Clays Clay Miner.* **43**, 111–115 (1995).
47. Violante, A., Violante, P. Influence of Ph, Concentration, and Chelating Power of Organic-Anions on the Synthesis of Aluminum Hydroxides and Oxyhydroxides. *Clays Clay Miner.* **28**, 425–434 (1980).
48. Violante, A., Huang, P. Influence of Inorganic and Organic-Ligands on the Formation of Aluminum Hydroxides and Oxyhydroxides. *Clays Clay Miner.* **33**, 181–192 (1985).

49. Diblitz, K., Feldbaum, T. Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis. (Elsevier, 1998).
50. Yoldas, B. Hydrolysis of Aluminum Alkoxides and Bayerite Conversion. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **23**, 803–809 (1973).
51. Imelik, B., Mathieu, M., Prettre, M., Teichner, S. Preparation et proprietes d'alumines amorphes. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **51**, 651–662 (1954).
52. Harris, M., Sing, K. The surface properties of precipitated alumina. 111. Samples prepared from aluminium isopropoxide. *J. Appl. Chem.* **8**, 586–589 (1958).
53. Lucas, J., Newton, G., Sing, K. Surface properties of precipitated alumina. IV. Adsorption of nitrogen on samples containing chloride ions. *J. Appl. Chem.* **13**, 265–272 (1963).
54. Aldcroft, D., Bye, G., Robinson, J., Sing, K. Surface Chemistry of Calcination of Gelatinous and Crystalline Aluminium Hydroxides. *J. Appl. Chem.* **18**, 301–306 (1968).
55. Yoldas, B. Alumina Gels That Form Porous Transparent Al₂O₃. *J. Mater. Sci.* **10**, 1856–1860 (1975).
56. Yoldas, B. Alumina Sol Preparation from Alkoxides. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **54**, 289–290 (1975).
57. Yoldas, B. Transparent Porous Alumina. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **54**, 286–288 (1975).
58. Yoldas, B. Thermal Stabilization of an Active Alumina and Effect of Dopants on Surface-Area. *J. Mater. Sci.* **11**, 465–470 (1976).
59. Yoldas, B. Preparation of Glasses and Ceramics from Metal-Organic Compounds. *J. Mater. Sci.* **12**, 1203–1208 (1977).
60. Buining, P., Pathmamanoharan, C., Jansen, J., Lekkerkerker, H. Preparation of Colloidal Boehmite Needles by Hydrothermal Treatment of Aluminum Alkoxide Precursors. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1303–1307 (1991).
61. Fukui, T., Hori, M. Control of micropore size distribution in alumina by the hydrothermal treatment of an alkoxide derived-alcogel. *J. Mater. Sci.* **31**, 3245–3248 (1996).
62. Amini, M., Mirzaee, M. Effect of solution chemistry on preparation of boehmite by hydrothermal assisted sol-gel processing of aluminum alkoxides. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **36**, 19–23 (2005).
63. Mizushima, Y., Hori, M. Properties of Alumina Aerogels Prepared Under Different Conditions. *J. Non-Cryst. Solids* **167**, 1–8 (1994).
64. Huang, B., Bartholomew, C., Woodfield, B. Facile structure-controlled synthesis of mesoporous gamma-alumina: Effects of alcohols in precursor formation and calcination. *Microporous Mesoporous Mater.* **177**, 37–46 (2013).
65. Gonzalez-Pena, V., Diaz, I., Marquez-Alvarez, C., Sastre, E., Perez-Pariente, J. Thermally stable mesoporous alumina synthesized with non-ionic surfactants in the presence of amines. *Microporous Mesoporous Mater.* **44**, 203–210 (2001).
66. Huang, B., Bartholomew, C., Smith, S., Woodfield, B., Facile solvent-deficient synthesis of mesoporous gamma-alumina with controlled pore structures. *Microporous Mesoporous Mater.* **165**, 70–78 (2013).
67. Huang, B., Bartholomew, C., Woodfield, B. Facile synthesis of mesoporous gamma-alumina with tunable pore size: The effects of water to aluminum molar ratio in hydrolysis of aluminum alkoxides. *Microporous Mesoporous Mater.* **183**, 37–47 (2014).
68. Xiao, F. Hydrothermally stable and catalytically active ordered mesoporous materials assembled from preformed zeolite nanoclusters. *Catal. Surv. Asia* **8**, 151–159 (2004).
69. Liu, Y., Pinnavaia, T. Aluminosilicate mesostructures with improved acidity and hydrothermal stability. *J. Mater. Chem.* **12**, 3179–3190 (2002).
70. Pega, S., Boissière, C., Grosso, D., Azais, T., Chaumonnot, A., Sanchez, C. Direct Aerosol Synthesis of Large-Pore Amorphous Mesostructured Aluminosilicates with Superior Acid-Catalytic Properties. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **48**, 2784–2787 (2009).
71. Chaumonnot, A., Tihay, F., Coupé, A., Pega, S., Boissière, C., Grosso, D., Sanchez, C. New Aluminosilicate Materials with Hierarchical Porosity Generated by Aerosol Process. *Oil Gas Sci. Technol.-Rev. Ifp Energ. Nouv.* **64**, 681–696 (2009).

72. Mortensen, P., Grunwaldt, J., Jensen, P., Knudsen, K., Jensen, A. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl. Catal. -Gen.* **407**, 1–19 (2011).
73. Huber, G., Corma, A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **46**, 7184–7201 (2007).
74. Leydier, F., Chizallet, C., Chaumonnot, A., Digne, M., Soyer, E. Bronsted acidity of amorphous silica-alumina: The molecular rules of proton transfer. *J. Catal.* **284**, 215–229 (2011).
75. Chatterjee, M., Iwasaki, T., Hayashi, H., Onodera, Y., Ebina, T., Nagase, T. Room-temperature formation of thermally stable aluminium-rich mesoporous MCM-41. *Catal. Lett.* **52**, 21–23 (1998).
76. Mokaya, R. Al content dependent hydrothermal stability of directly synthesized aluminosilicate MCM-41. *J. Phys. Chem. B* **104**, 8279–8286 (2000).
77. Pega, S. Développement et caractérisation de matériaux fonctionnels à base d'aluminosilicates micro et mésoporeux : application à la catalyse acide. (Université Pierre et Marie Curie, 2008).
78. Naik, S., Chiang, A., Thompson, R., Huang, F. Formation of silicalite-1 hollow spheres by the self-assembly of nanocrystals. *Chem. Mater.* **15**, 787–792 (2003).
79. Naik, S., Chiang, A., Thompson, R., Huang, F., Kao, H. M. Mesoporous silica with short-range MFI structure. *Microporous Mesoporous Mater.* **60**, 213–224 (2003).
80. Naik, S., Chiang, A., Thompson, R. Synthesis of zeolitic mesoporous materials by dry gel conversion under controlled humidity. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7006–7014 (2003).
81. Zhang, Y., Okubo, T., Ogura, M. Synthesis of mesoporous aluminosilicate with zeolitic characteristics using vapor phase transport. *Chem. Commun.* **21**, 2719–2720 (2005).
82. Ogura, M., Zhang, Y., Elangovan, S., Okubo, T. Formation of ZMM-n: The composite materials having both natures of zeolites and mesoporous silica materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **101**, 224–230 (2007).
83. Evans, D., Wennerström, H. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet.* (Wiley, 1999).
84. Boissière, C. Elaboration de silices mésoporeuses MSU-X: applications en chromatographie HPLC et membranes d'ultrafiltration. (Université de Montpellier II, 2001).
85. Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., Kato, C. Trimethylsilyl Derivatives of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous SiO₂ Materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 1535–1537 (1990).
86. Kresge, C., Leonowicz, M., Roth, W., Vartuli, J., Beck, J. Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **359**, 710–712 (1992).
87. Beck, J., Vartuli, J., Roth, W., Leonowicz, M., Kresge, C. A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834–10843 (1992).
88. Bagshaw, S., Prouzet, E., Pinnavaia, T. Templating of Mesoporous Molecular-Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants. *Science* **269**, 1242–1244 (1995).
89. Pinnavaia, T., Bagshaw, S. A. Porous inorganic oxide materials prepared by non-ionic surfactant templating route. (1997).
90. Pinnavaia, T., Prouzet, E. Porous inorganic oxide materials prepared by non-ionic surfactant and fluoride ion. (1998).
91. Pinnavaia, T., Tanev, P., Zhang, W., Wang, J., Chibwe, M. Catalytic applications of mesoporous metallosilicate molecular sieves and methods for their preparation. (1999).
92. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G., Chmelka, B., Stucky, G. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* **279**, 548–552 (1998).
93. Zhao, D., Huo, S., Feng, J., Chmelka, B., Stucky, G. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024–6036 (1998).
94. Soler-Illia, G., Louis, A., Sanchez, C. Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly. *Chem. Mater.* **14**, 750–759 (2002).

95. Mougnot, M. Réalisation par un procédé d'impression jet d'encre de réseaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisée. (Université de Limoges. Faculté des sciences et techniques, 2007).
96. Coupé, A. Synthèse et caractérisation de particules aluminosilicates à porosité contrôlée par atomisation : application à la catalyse. (Université Pierre et Marie Curie, 2005).
97. Kirschhock, C., Ravishankar, R., Jacobs, P., Martens, J. Aggregation mechanism of nanoslabs with zeolite MFI-type structure. *J. Phys. Chem. B* **103**, 11021–11027 (1999).
98. Le Page, J. Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels. (Editions TECHNIP, 1978).
99. Gaspar, S. Mise en forme par extrusion de supports de catalyseurs à base d'alumine et à microstructure multi-échelles : Effet de la composition granulaire et du liant sur les propriétés des matériaux. (INSA de Lyon, 2013).
100. Holmberg, K., Shah, D., Schwuger, M. Handbook of applied surface and colloid chemistry, Volume 1. (John Wiley & Sons, 2002).
101. Benbow, J., Bridgwater, J. Paste Flow and Extrusion. (Clarendon Press, 1993).
102. Koopmans, R. Défauts d'extrusion. (Ed. Techniques Ingénieur, 2002).
103. Qi, H., Fan, Y., Xing, W., Winnubst, L. Effect of TiO₂ doping on the characteristics of macroporous Al₂O₃/TiO₂ membrane supports. *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 1317–1325 (2010).
104. Khattak, A., Afzal, M., Saleem, M., Yasmeen, G., Ahmad, R. Surface modification of alumina by metal doping. *Colloids Surf. -Physicochem. Eng. Asp.* **162**, 99–106 (2000).
105. Newitt, D., Conway-Jones, J. A contribution to the theory and practice of granulation. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 422–442 (1958).
106. Poncelet, G., Jacobs, P., Grange, P. Preparation of Catalysts III. (Elsevier, 1983).
107. Felder, E. Lubrification en mise en forme : Principes généraux et choix. (Ed. Techniques Ingénieur, 2006).
108. Gemma, W. Production of Catalyst Supports by Twin Screw Extrusion of Pastes. (University of Birmingham, 2001).
109. Riaz, M. N. Extruders in Food Applications. (CRC Press, 2000).
110. Castel, B. Mise en forme des solides - Procédés et appareils. (Ed. Techniques Ingénieur, 1996).
111. Schéma 3D d'une extrudeuse bi-vis. Available at: <http://www.mas-austria.com/Produkte/MAS-extruder>. (Accessed: 21st January 2016)
112. Vergnes, B. & Puissant, S. Extrusion- Extrusion monovis (partie 1). (Ed. Techniques Ingénieur, 2002).
113. Vergnes, B. & Chapet, M. Extrusion- Procédés d'extrusion bivis. (Ed. Techniques Ingénieur, 2001).
114. Cletral Equipement. Available at: http://www.cletralgroup.com.cn/twin_cletralequipement.htm. (Accessed: 21st December 2017)
115. Produkte Standardbaureihen | Knetter. Extruder Experts GmbH & Co. KG Available at: <https://www.extruderexperts.com/fr/produkte/elemente/standardbaureihen/knetter/>. (Accessed: 21st December 2017)
116. Produkte Standardbaureihen | Mischer. Extruder Experts GmbH & Co. KG Available at: <https://www.extruder-experts.com/fr/produkte/elemente/standardbaureihen/mischer/>. (Accessed: 21st December 2017)
117. Janssen, L. Reactive Extrusion Systems. (CRC Press, 2004).
118. Scott, H. Cross-linking of a polyolefin with a silane. (1972).
119. Kowalski, R., Davis, W., Newman, N., Foroulis, Z., Baldwin, F. Process for the manufacture of halogenated polymers. (1985).
120. Aharoni, S., Hammond, W., Szobota, J., Masilamani, D. Reactions in the Presence of Organic Phosphites .1. High-Temperature Amidation in the Absence of Solvents. *J. Polym. Sci. Part -Polym. Chem.* **22**, 2567–2577 (1984).

121. Aharoni, S., Hammond, W., Szobota, J., Masilamani, D. Reactions in the Presence of Organic Phosphites .2. Low-Temperature Amidation in Solvent. *J. Polym. Sci. Part -Polym. Chem.* **22**, 2579–2599 (1984).
122. A method of controllably thermally degrading thermoplastics. (1966).
123. Ullrich, M., Meisert, E., Eitel, A. Process for the production of polyurethane elastomers. (1976).
124. Bruzzzone, M., Gordini, S., Wyllie, K. Manufacture of butyl rubber. (1987).
125. Beers, M., Chura, H., Robillard, R. Process for the manufacture of a one-component room-temperature vulcanizable silicone composition. (1976).
126. Illing, G. Direct Extrusion of Nylon Products from Lactams. *Mod. Plast.* **46**, 70–76 (1969).
127. Brown, S. Chemical Processes Applied to Reactive Extrusion of Polymers. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **21**, 409–435 (1991).
128. Bahloul, W., Oddes, O., Bounor-Legare, V., Melis, F., Cassagnau, P., Vergnes, B. Reactive Extrusion Processing of Polypropylene/TiO₂ Nanocomposites by In Situ Synthesis of the Nanofillers: Experiments and Modeling. *Aiche J.* **57**, 2174–2184 (2011).
129. Garcia-Lopez, D., Picazo, O., Merino, J., Pastor, J. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *Eur. Polym. J.* **39**, 945–950 (2003).
130. Reichert, P., Nitz, H., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R., Mulhaupt, R. Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromol. Mater. Eng.* **275**, 8–17 (2000).
131. Lertwilmolnun, W., Vergnes, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer* **46**, 3462–3471 (2005).
132. Cui, L., Paul, D. Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropylene nanocomposites. *Polymer* **48**, 1632–1640 (2007).
133. Martinez-Colunga, J., Sanchez-Valdes, S., Ramos-deValle, L., Munoz-Jimenez, L., Ramirez-Vargas, E. Simultaneous Polypropylene Functionalization and Nanoclay Dispersion in PP/Clay Nanocomposites using Ultrasound. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, 40631 (2014).
134. Crawford, D., Casaban, J., Haydon, R., Giri, N., McNally, T., James, S. Synthesis by extrusion: continuous, large-scale preparation of MOFs using little or no solvent. *Chem. Sci.* **6**, 1645–1649 (2015).
135. EPT™ - Technologie de l'extrusion-porosification | Clextral. Available at: <http://www.clextral.com/fr/technologies-and-lines/6204-2/extrusion-porosification-technology-ept/>. (Accessed: 20th October 2017)

Chapitre II

Méthodologie de recherche et outils

II.A/ Méthodologie de recherche

L'objectif de ce travail est la synthèse et la mise en forme d'aluminosilicates amorphes mesostructurés à caractère zéolithique (AAMCZ) et de boehmites présentant une mésoporosité interparticulaire, par extrusion réactive. Les objectifs en termes de propriétés physico-chimique sont:

- pour les AAMCZ, une surface spécifique de l'ordre de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un diamètre poreux à l'adsorption de 6 nm. En outre, ces composés doivent présenter une acidité de type Lewis et de type Brønsted,
- pour les boehmites calcinées, une surface spécifique de l'ordre de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume de $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un diamètre poreux à la désorption de 10 nm.

Les extrudés doivent présenter une tenue mécanique de 1,0 daN/mm.

La méthodologie de recherche élaborée dans le cadre de cette thèse pour atteindre ces objectifs est décrite ainsi, la première étape consiste à chercher dans la littérature une réaction chimique *sol-gel* permettant la synthèse de la boehmite à partir précurseurs moléculaires et dans des conditions expérimentales compatibles avec notre procédé. Par exemple, il n'est pas envisageable de mettre en place une synthèse hydrothermale au sein d'une extrudeuse ou bien d'utiliser des sels d'aluminium chlorés qui corroderaient l'outil rapidement. De plus, la cinétique de la réaction doit être rapide, dans notre cas, inférieure à 15 minutes à température ambiante. Concernant l'aluminosilicate, nous nous sommes inspirés d'une formulation établie lors de précédents travaux portant sur la synthèse d'aluminosilicates amorphes mésoporeux à caractère zéolithique par atomisation.^{1,2}

Une fois qu'une réaction chimique adéquate est sélectionnée, elle est d'abord étudiée par une série d'expériences en batch. Ces expériences dites en batch consistent en la synthèse d'un matériau dans un flacon (donc hors extrudeuse), en petite quantité (quelques grammes). Elles permettent une considération rapide de l'influence des paramètres expérimentaux (concentration en précurseurs moléculaires, pH et température) sur la cinétique de la réaction et la nature du produit obtenu dans le but de définir un set de paramètres expérimentaux permettant d'obtenir une cinétique rapide de formation du produit et une pâte possédant des propriétés viscoélastiques adaptées à l'extrusion. De plus, la poudre obtenue après calcination doit présenter des propriétés texturales et structurales répondant aux objectifs définis précédemment (cependant, nous ne sommes pas en mesure de prévoir l'influence du procédé sur les propriétés texturales du matériau comparées à celles obtenues lors des synthèses en batch). Dans le cas où ces 4 critères de sélection sont atteints, la réaction est transposée à l'extrusion simple ou réactive.

Le set de paramètres défini auparavant sert de point de départ pour affiner les paramètres du procédé. Ces derniers sont optimisés au regard de l'extrusion qui doit être continue et de la qualité des extrudés obtenus qui ne doit pas présenter de défauts apparents (ex: peau de requin, rupture d'extrudé, etc.).

Une fois les extrudés obtenus, ils sont caractérisés par diffraction des rayons X aux grands angles (DRX) et par physisorption d'azote afin de faire un lien entre l'influence du procédé sur la structure et les propriétés texturales du matériau. Dans un second temps, la tenue mécanique des extrudés est évaluée par un premier test qualitatif rapide dit "au doigt" qui consiste à exercer une pression sur l'extrudé à l'aide d'un doigt. Si ce test est validé, c'est-à-dire si l'extrudé résiste à cette faible pression, un test quantitatif plus rigoureux est effectué: l'essai d'écrasement grain à grain (EGG). Si ce dernier est concluant, la réactivité des matériaux sera analysée.

II.B/ Outils d'extrusion réactive

Les extrusions simple ou réactive sont effectuées à l'aide de deux outils de la marque Scamex ©.

Une micro-Extrudeuse Mono-Vis (EMV) de 40 cm (**figure II.1**). Elle est constituée des blocs suivants, en partant du bloc électronique: une première trémie d'alimentation, deux blocs de chauffe, une seconde trémie d'alimentation et 3 blocs de chauffe (tête comprise) (**figure II.2**). Elle peut exercer un couple maximum de 56 N.m. La vis est un bloc d'acier usiné non modifiable (**figure II.3**). Elle favorise le transport et la compression de la matière en tête d'outil.



Figure II.1 - Photographies de la micro-extrudeuse bi-vis utilisée lors de la thèse.

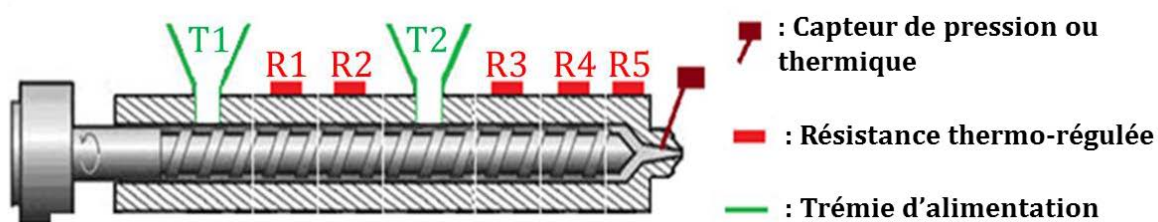


Figure II.2 – Représentation schématique de la micro-extrudeuse mono-vis utilisée lors de la thèse.



Figure II.3 – Photographie de la vis de l'EMV dont le profile favorise le transport de la matière.

Une micro-Extrudeuse Bi-Vis (EBV) de 60 cm (**figure II.4**). Elle est constituée des blocs suivants, en partant du bloc électronique: une première trémie d'alimentation, un bloc de chauffe, une seconde trémie d'alimentation, deux blocs de chauffe, une troisième trémie d'alimentation et 3 blocs de chauffe (tête comprise) (**figure II.5**). Elle peut exercer un couple maximum de 20 N.m. Le profil de ces vis est modifiable. Nous avons à disposition des modules de transport, de mélange et de cisaillement. Le profil par défaut des vis favorise le cisaillement (**figure II.6**).

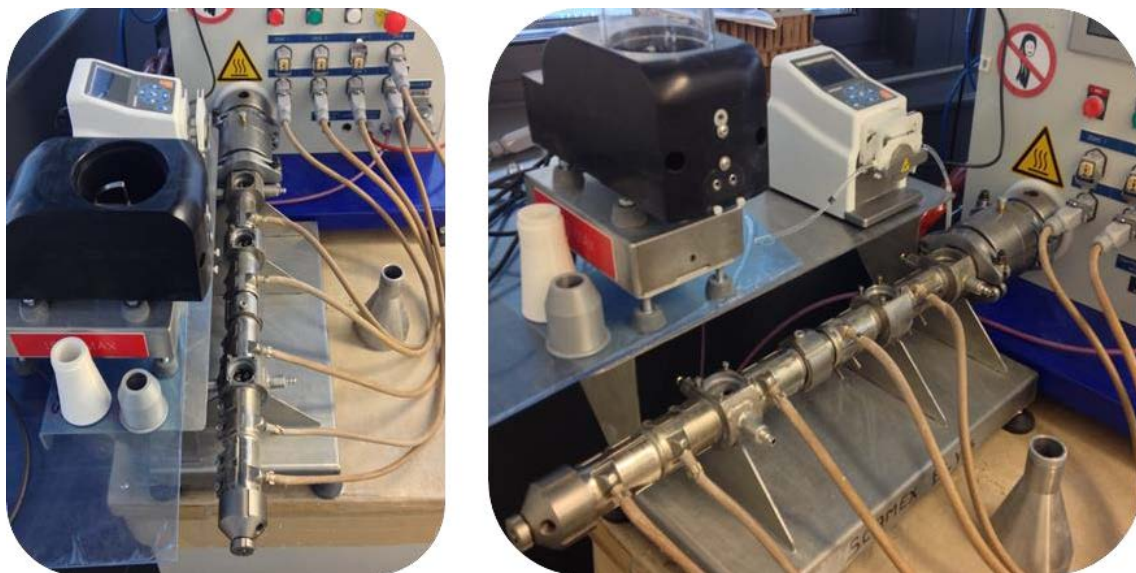


Figure II.4 – Photographies de la micro-extrudeuse bi-vis utilisée lors de la thèse.

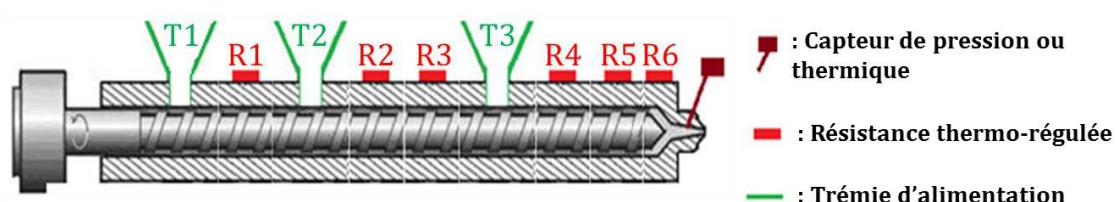


Figure II.5 – Représentation schématique de la micro-extrudeuse bi-vis utilisée lors de la thèse.

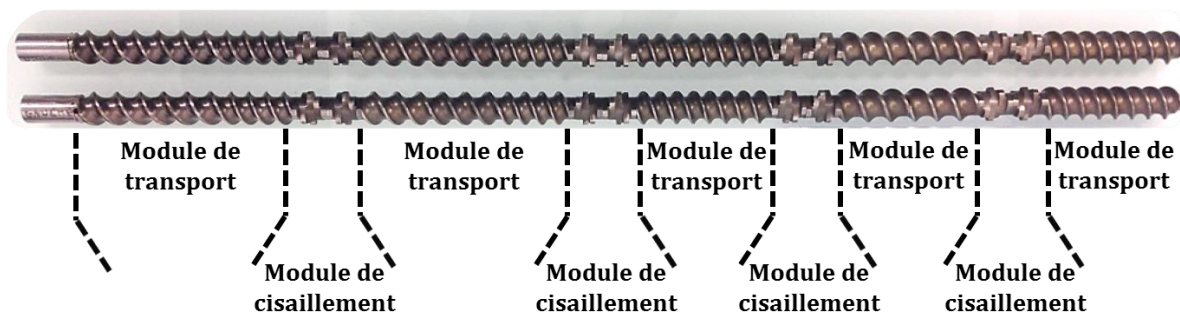


Figure IV.6 – Photographie de la configuration standard des vis de l'EBV, correspondant à une configuration favorisant le cisaillement.

Les deux micro-extrudeuses peuvent être chauffées jusqu'à 350°C et atteindre une vitesse de rotation des vis de 330 tours/min.

L'optimisation et donc la définition des paramètres « procédé » pour extruder un matériau (température et vitesse de rotation de la vis) sont établies en suivant la démarche ci-dessous:

- une première extrusion est effectuée avec une augmentation rapide de la température pour trouver la gamme permettant d'obtenir un extrudé, nommée T_{lim} ,
- au cours d'une seconde extrusion, une température inférieure à T_{lim} (-5 à -10°C) est incrémentée. La montée en température se fait de la manière suivante: la température d'une seule résistance est augmentée de 1°C. Une attente de 10 minutes est fixée pour que la température dans l'outil se stabilise. Dans le cas où le matériau en sortie de filière est produit de manière continue et se présente sous la forme d'extrudés stables dans le temps, la démarche d'optimisation est arrêtée. Par contre, dans le cas où l'extrudé en sortie d'outil n'est pas intègre (milieu réactionnel trop visqueux) pour être mise en forme, la procédure est répétée sur la résistance suivante et ainsi de suite.

La vitesse de rotation de la vis est plus sensible à définir. Il est préférable de rester le plus bas possible en température pour éviter (i) l'apparition d'un gradient de température au sein de l'outil et (ii) une augmentation non-contrôlée de la viscosité du milieu réactionnel, ce qui bloquerait l'outil. Cela implique une vitesse de vis lente pour que le solvant ait un maximum de temps pour s'évaporer. Cependant, une vitesse de rotation trop basse facilite la formation de blocs de gel immobile/non-mobile le long de la vis, qui forment des bouchons, empêchant ainsi la matière de circuler. Le choix d'une vitesse de rotation est donc dépendant de l'évolution de la rhéologie du système, en fonction de la température, des forces de cisaillements et de la cinétique de réaction.

La température d'extrusion d'un matériau est noté de la manière suivant: X1-X2-X3-X4-Xn... Ou « n » correspond au numéro des résistances thermo-régulée schématisées **figure II.2** et **figure II.5**. La résistance 1 étant la plus éloignée de la tête de l'outil (filière) et la résistance avec le numéro le plus élevé, la résistance la plus proche de la tête de l'outil.

II.C/ Outils d'analyse

Les matériaux obtenus sont analysés *via* différentes techniques afin de définir leurs caractéristiques physico-chimiques, structurales et texturales ainsi que leurs propriétés catalytiques.

Les caractéristiques physico-chimiques des matériaux ont été obtenues par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG), spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), Résonance Magnétique Nucléaire des noyaux ^1H , ^{13}C , ^{27}Al , ^{29}Si en phase solide, avec rotation à l'angle magique (RMN).

Les caractéristiques structurales et texturales des matériaux ont été analysées par Diffraction des Rayons X aux grands angles (DRX) et exploitation des données *via* l'équation de Scherrer (voir annexe I.A), par diffusion aux petits angles des rayons X (SAXS de l'anglais Small Angle x-rays Scattering), volumétrie par physisorption d'azote (voir annexe I.B) et exploitation

des données par le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET), le modèle Barrett, Joyner et Halenda (BJH) ainsi que la méthode t-plot, par Microscopie Electronique à Transmission (MET), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), et par test d'Ecrasement Grain à Grain (EGG).

Les propriétés acides (Lewis et Brønsted) des matériaux ont été évaluées par catalyse de la réaction d'isomérisation du m-xylène et par catalyse de la déshydratation de méthanol en éther méthylique.

Les appareils utilisés ainsi que les conditions expérimentales d'analyses sont données dans le **tableau II.1a** et **II.1b**. Certaines de ces techniques sont développées en annexe.

Techniques de caractérisation	Appareillage	Conditions expérimentales
ATG	STA 409 PC de NETZSCH®	1000°C, rampe de 5°C/min, sous flux d'air 25ml/min.
IRTF (ATR)	Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR Spectrometer de PerkinElmer®	Température ambiante
RMN en phase solide	spectromètre AVANCE III 700 MHz (Bruker)	Séquence d'impulsion High Power DEcoupling (hpdec) Rotation du rotor à l'angle magique ($\theta = 54,74^\circ$) Rotation de 20 kHz
DRX	Diffractomètre bas angles D8 ADVANCE (Bruker)	Raie $K\alpha$ du cuivre $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Configuration Bragg-Brentano (scan $\theta/2\theta$) Fente variable V12 $2\theta = 4$ à 80° Pas de 0,02 40 kV – 30 mA
SAXS	S-MAX 3000 RIGAKU	Mode: transmission
Volumétrie par physisorption d'azote	ASAP 2010 de Micromeritics® et BELSORP-max de MicrotracBEL®	Dégazage 6 heures sous vide dynamique à 110 °C (boehmite et aluminosilicates). Dégazage 3 heures sous vide dynamique à 250°C (alumine gamma).

Tableau II.1a – tableau regroupant les outils et techniques d'analyses.

Techniques de caractérisation	Appareillage	Conditions expérimentales
MET	CM-12 Philips	Tension de 120 kV. Préparation 1: matériaux broyés, ajoutés dans une solution d'éthanol et laissés dans un bain à ultrasons 15 min. Préparation 2: matériaux inclus dans une résine époxy et coupé à l'aide d'un ultramicrotome (coupe d'environ 100 nm)
MEB	Hitachi S-3400N équipé d'un EDX	Pas de préparation particulière des échantillons
E.G.G	☞	Voir annexe I.C
Isomérisation du m-xylène	☞	Voir annexe I.D
Déshydratation de méthanol	☞	Poudres tamisées entre 200 à 315 µm Mesure effectuée à 200°C le flux de N₂ saturé avec 10% en volume de méthanol.

Tableau II.1b – tableau regroupant les outils et techniques d'analyses.

Référence bibliographiques:

1. Pega, S., Boissière, C., Grosso, D., Azais, T., Chaumonnot, A., Sanchez, C. Direct Aerosol Synthesis of Large-Pore Amorphous Mesostructured Aluminosilicates with Superior Acid-Catalytic Properties. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **48**, 2784–2787 (2009).
2. Chaumonnot, A., Tihay, F., Coupé, A., Pega, S., Boissière, C., Grosso, D., Sanchez, C. New Aluminosilicate Materials with Hierarchical Porosity Generated by Aerosol Process. *Oil Gas Sci. Technol.-Rev. Ifp Energ. Nouv.* **64**, 681–696 (2009).

Chapitre III

**Extrusion réactive d'aluminosilicates
mésostructurés**

Notre objectif est de développer un procédé d'extrusion réactive pour la synthèse et la mise en forme d'oxyde métallique. Le choix du premier matériau, s'est porté sur les aluminosilicates amorphes mésostructurés à caractère zéolitique. Ces matériaux ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux entre IFP Energie Nouvelle (IFPEN) et le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) qui ont conduit au développement de formulations alumino-silicates comprenant des molécules tensioactives structurantes dont l'évaporation à chaud par atomisation-séchage conduit à des matériaux mésostructurés à acidité exaltée.^{1,2,3} Les microsphères ainsi obtenues nécessitent toutefois une mise en forme d'extrudés. Dans le cadre ce travail de thèse, nous avons donc exploré la possibilité d'utiliser le procédé d'extrusion réactive de formulations *sol-gel* pour produire des matériaux alumino-silicates à tensioactifs structurant, afin de générer par évaporation des matériaux à haute surface spécifique directement mis en forme.

Le travail effectué sur l'adaptation de ces formulations *sol-gel* à l'extrusion réactive est l'objet de ce chapitre.

III.A/ Bref rappel de la chimie sol-gel du silicium en solutions aqueuses.

Dans la chimie sol-gel, les précurseurs métalliques alcoxydes présentent des cinétiques d'hydrolyse et de condensation très rapides, à une exception près: le silicium. Ce manque de réactivité est dû à une charge partielle relativement faible ($\delta_{\text{Si}} \approx +0.30$) et un nombre de coordination saturé ($N = 4$).⁴ L'atome de silicium est donc peu sensible aux attaques nucléophiles. Les réactions d'hydrolyse et de condensation nécessitent donc d'être catalysées par voie acide ou basique.

La **figure III.1** résume les variations des cinétiques d'hydrolyse, de condensation et de dissolution en fonction du pH d'un précurseur de silice usuel utilisé au cours de la thèse: le tétraéthylorthosilicate (TEOS). Ce dernier est peu réactif vis-à-vis de l'hydrolyse à pH neutre (courbe H). De plus un autre facteur vient ralentir la cinétique d'hydrolyse: ce précurseur n'est pas miscible dans l'eau. Le problème de miscibilité peut être résolu par l'utilisation de certains (co)solvants comme agents homogénéisants (alcool, acétone, THF...). Dans le cas des synthèses en milieu purement aqueux, l'hydrolyse du précurseur génère petit à petit de l'alcool, qui aide à l'homogénéisation du milieu. Il est aussi possible d'utiliser un tensio-actif et une forte agitation pour obtenir une émulsion ce qui augmente la surface de contact eau/alcoxyde et donc la vitesse d'hydrolyse.

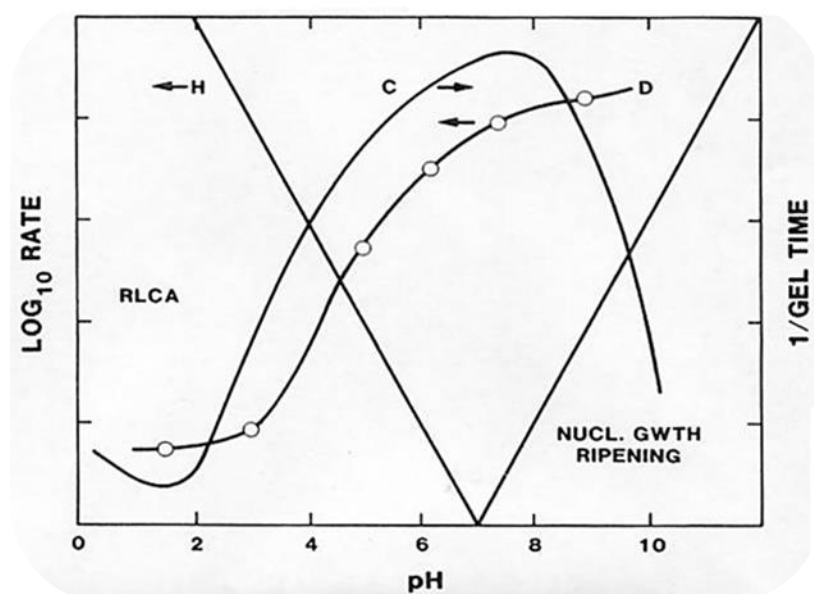


Figure III.1 - Cinétiques d'Hydrolyse (H), de Condensation (C) et de Dissolution (D) d'un système à base de TEOS pour une valeur arbitraire du taux d'hydrolyse r en fonction du pH.⁵

Après l'hydrolyse, le degré de condensation et la charge des espèces formées en solution dépendent du pH et de la présence éventuelle des cations présents en solution. La chimie des silicates en solution est difficile à explorer du fait du grand nombre d'espèces présentes et de la complexité leurs équilibres de dissolution/condensations.^{6,7}

A $\text{pH} \approx 12$ (pH correspondant aux solutions de précurseurs présentées dans ce chapitre) une vingtaine d'oligomères anioniques, allant du dimère au décimère prismatique, ont été caractérisés en solution par des techniques de RMN haute résolution.⁸ La majorité de ces oligomères sont cycliques. De plus, à $\text{pH} \approx 12$ un sol stable est obtenu. Cette stabilité est due, d'une part, à une charge de surface suffisante ($\text{pH} > 6$) qui assure la répulsion des particules entre elles, et d'autre part, à la cinétique élevée de dissolution/hydrolyse des silicates lorsque le $\text{pH} > 10$.⁷ Dans cette gamme de pH, lorsqu'une source d'aluminium est mélangée à une source de silicium, la formation d'anions aluminosilicates $(\text{HO})_3\text{AlOSiO}_x(\text{OH})_{3-x-(x+1)}$ est observée. A pH élevé, la cinétique d'échange des composantes siliciques de ces aluminosilicates avec les monomères (dissolution/recondensation) en solution est par ailleurs plus rapide.

III.B/ Formulation de référence

De précédents travaux^{1,2,3} IFPEN menés en partenariat avec l'équipe Matériaux Hybrides et Nano-matériaux (M.H.N) du LCMCP ont permis la synthèse d'aluminosilicates mésostructurés à caractère zéolithiques par un procédé d'atomisation. La formulation développée lors de ces travaux est issue d'une formulation pour la synthèse de zéolithe ZSM-5 en milieu basique (pH $\approx$ 12). Le mécanisme de mésostructuration s'effectue par Auto-Assemblage Induite par Evaporation (AAIE). Le procédé d'atomisation est un procédé qui consiste à atomiser de manière continue des gouttelettes d'une formulation dans un flux d'air chaud pour les sécher et produire ainsi de la poudre.

Ces travaux répondaient déjà à une problématique de réduction du nombre d'étapes de synthèse de matériaux de type aluminosilicates. La formulation couplée au procédé d'atomisation permet d'éliminer les étapes de synthèse en batch (avec murissement éventuel), de filtration, de lavage et d'échange ionique du catalyseur, un résultat très prometteur d'un point de vue industriel, d'autant plus que les matériaux présentent d'excellentes propriétés texturales et catalytiques en terme d'activités intrinsèques. Il se présente dans ce cas sous la forme de particules sphériques de quelques centaines de nanomètres de rayon. Ces propriétés texturales s'étendent sur une large gamme: une surface spécifique allant de 240 à 1000 m²/g, un volume poreux allant de 0,25 à 1 cm³/g (avec un volume microporeux pouvant dépasser 0,20 cm³/g), et une distribution monomodale de taille de pores avec un diamètre compris entre 5 à 26 nm. Ces matériaux présentent une acidité de Brønsted exacerbée. L'évaluation de l'acidité par isomérisation du m-xylène et par thermo-désorption de la 2,6-diméthylpyridine suivie par FTIR, a mis en avant l'importance de la microporosité vis-à-vis de l'activité catalytique du matériau pour la réaction d'isomérisation du m-xylène.

Cependant, l'utilisation de ce matériau en catalyse industrielle nécessite une étape de mise en forme (extrudés). Dans le but de minimiser au maximum le nombre d'étape nécessaire à la fabrication de ce matériau, l'effort de recherche s'est tourné vers le procédé l'extrusion réactive qui permet d'intégrer l'étape de synthèse et de mise en forme dans un même outil.

La préparation de la formulation de référence est décrite ci-dessous:

Réactifs:

- un précurseur moléculaire d'aluminium (III): le tri-sec-butoxyde d'aluminium (SBA), $Al[OCH(CH_3)C_2H_5]_3$.
- un précurseur moléculaire de la silice: tétraéthylorthosilicate (TEOS), $Si(OCH_2CH_3)_4$.
- un agent micro-structurant et base: l'hydroxyde de tetrapropylammonium (TPAOH), $N(C_3H_7)_4OH$.
- un méso-structurant non-ionique: le tensioactif pluronic F-127 (F127), $(C_2H_4O)_{100}-(C_3H_6O)_{70}-(C_2H_4O)_{100}$.
- des solvants: un mélange d'eau distillée (H_2O) et éthanol (EtOH)

Exemple d'une préparation d'une formulation d'environ 66 mL.

Composition de la formulation	TEOS	SBA	TPAOH	H ₂ O	EtOH	F127
fraction molaire par rapport à 1 mole de M (avec $M = n_{Si} + n_{Al}$)	0,92	0,08	0,23	57	20	0,005

Dans un flacon en polypropylène de 1L, nommé P1, sont introduits:

- 0,59 g de sec-butoxyde d'aluminium (SBA),
- 3,51 g d'hydroxyde de tetrapropylammonium (TPAOH),
- 8,26 g d'eau osmosée (H₂O).

La solution est laissée sous agitation à température ambiante 5 minutes. Sont ensuite ajoutés:

- 5,89 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS),

Le mélange bi-phasique est laissé sous agitation 16 h (une nuit) à température ambiante. Une seconde solution est préparée, dans un flacon en polypropylène nommé P2, sont ajoutés:

- 1,91 g de F127,
- 20,41 g d'H₂O,
- 22,52 g d'EtOH.

La solution est laissée sous agitation à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une phase limpide (15 min).

La solution du flacon P2 est ajoutée au goutte à goutte à la solution P1. Cette dernière est mélangée 5 minutes puis atomisée.

La poudre obtenue est consolidée 16 h (une nuit) dans une étuve à 95 °C, puis calcinée avec un palier à 200°C, 3 h pour monter à 550°C pendant 8 h (rampe de 5°C/min) sous flux d'air.

Les paramètres chimiques identifiés lors de ces travaux comme permettant de moduler les propriétés physico-chimiques et structurales du matériau sont les suivants:

- le rapport molaire Si/Al,
- le rapport molaire TPAOH/M (avec $M = n_{Si} + n_{Al}$),
- le rapport molaire F127/M (avec $M = n_{Si} + n_{Al}$),
- le mûrissement thermique de la solution précurseur.

Entre autres données de cette étude, les paramètres Si/Al et TPAOH/M influent fortement sur le type de structure poreuse obtenue par atomisation, et permettent de passer de matériaux bien mésostructurés à des matériaux macroporeux issus de séparations de phases. Un diagramme d'état reproduit ci-dessous a pu être tiré de ces données (**figure III.2**).

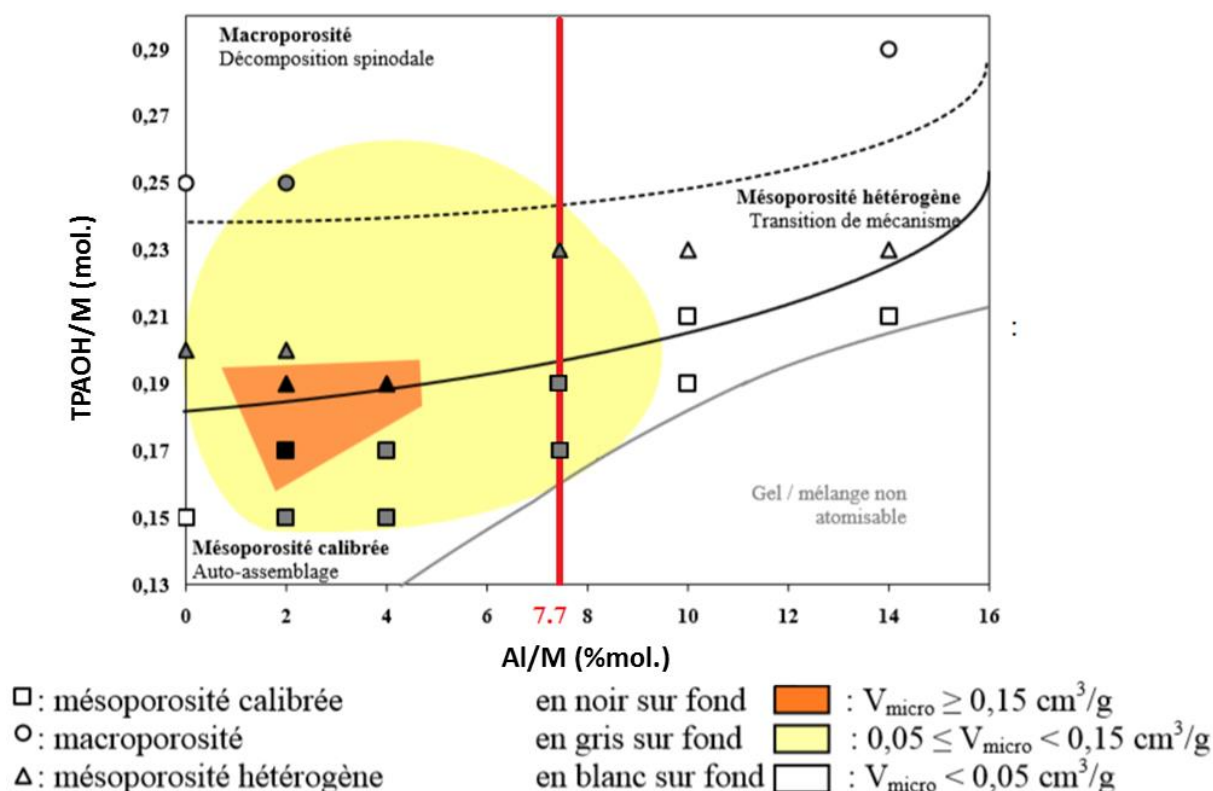


Figure III.2 - Diagramme d'état de différents matériaux obtenus par atomisation discriminés suivant leur micro- et/ou méso- et/ou macroporosité en fonction de TPAOH/M et Al/M. Les proportions molaires de TPAOH et d'aluminium sont données par rapport à la quantité $M = (Si + Al)$ totale ; la ligne noire continue traduit la limite pour laquelle le mécanisme de structuration commence à basculer vers une séparation de phase. La ligne verticale rouge correspond au taux d'aluminium $Si/Al = 12$ qui correspond à taux $Al/M = 7,7$.

Le rapport molaire Si/Al

Lorsque ce rapport diminue :

- le nombre de sites acides de Lewis et Brønsted de force faible et moyenne augmente mais le nombre de sites acides forts reste constant. Il y a donc un compromis à trouver entre le nombre de sites acides et leur force, en fonction des applications visées.⁹
- une diminution du volume microporeux et du diamètre poreux (sans corrélation entre eux) est également observée lorsque le taux d'aluminium s'accroît.¹ La présence croissante d'aluminium au sein du mur inorganique réduit la résistance thermomécanique du solide¹⁰ ce qui peut conduire à un écrasement plus ou moins important de la structure lors d'un traitement thermique. Ce phénomène est une cause possible de la réduction de volume microporeux décrite dans ces travaux.

Rapport molaire TPAOH/(Si+Al)

Lorsque ce rapport augmente le diamètre poreux augmente. Le TPA^+ peut, sous certaines conditions, migrer dans les micelles de tensioactif. La concentration en OH^- joue a priori un rôle dans la migration du TPA^+ , mais ce rôle reste à définir.

Rapport molaire F127/(Si+Al)

Lorsque la quantité de F127 augmente, une augmentation de la surface spécifique, du diamètre poreux et du volume mésoporeux (qui est proportionnel à la quantité F127), ainsi qu'une diminution du volume microporeux sont observées.¹

Murissement par traitement thermique de la solution précurseur

Pour une formulation avec un rapport molaire Si/Al = 12, un mûrissement à 80°C pendant plusieurs jours (jusqu'à 19 jours) conduit à l'augmentation de la surface spécifique, du volume microporeux et mésoporeux, ainsi que du diamètre poreux. Aucune formation de cristaux de zéolithe n'est observée pour ce rapport.¹

Bilan

Plusieurs leviers chimiques semblent donc disponibles pour moduler les propriétés texturales des catalyseurs aluminosilicates que nous souhaitons synthétiser et mettre en forme. La formulation présentée ci-dessus est adaptée au procédé d'atomisation, capable d'évaporer le solvant en quelques secondes. Il reste à explorer leurs influences dans un procédé d'extrusion réactive qui offre des opportunités de séchage, mais beaucoup plus lentement (de l'ordre de quelques minutes). De plus, le solvant, dans le cas du procédé d'extrusion réactive, ne doit pas être complètement évaporé afin d'obtenir un gel offrant une possibilité de mise en forme au travers d'une filière. Il est donc nécessaire d'adapter cette formulation, notamment la quantité de solvant, au procédé d'extrusion réactive. Ce travail est l'objet de la prochaine partie.

III.C/ Etude des formulations en batch: influence de la composition du solvant, du rapport molaire TPAOH/(Si+Al) et des conditions de séchage des matériaux.

Au début de ce projet, l'extrudeuse mono-vis étant indisponible, le temps d'attente a donc été mis à profit pour étudier l'influence du solvant, du séchage et du rapport molaire TPAOH/M sur la mésostructuration et les propriétés texturales du matériau. Lors des précédents travaux portant sur l'atomisation, les meilleures performances catalytiques ont été obtenues pour un rapport molaire Si/Al = 12. Les propriétés texturales suivantes ont été obtenues: une surface spécifique de 553 m²/g, un volume poreux de 0,53 cm³/g et un diamètre poreux à l'adsorption de 6 nm. Ces paramètres texturaux nous serviront de référence pour nos matériaux. Ces rapports seront donc ceux utilisés pour les formulations présentées dans la suite de ce manuscrit.

Ces études sont effectuées à l'aide de synthèses en batch dont le protocole type est le suivant:

Exemple d'une préparation pour une formulation d'environ 190 mL.

Composition de la formulation	TEOS	SBA	TPAOH	H ₂ O	F127
fraction molaire par rapport à 1 mole de M (avec $M = n_{Si} + n_{Al}$)	0,92	0,08	0,17	57	0,005

Dans un flacon en polypropylène de 250 mL, nommé P1, sont introduits:

- 2,56 g de sec-butoxyde d'aluminium (SBA),
- 16,48 g d'hydroxyde de tetrapropylammonium (TPAOH),
- 36,78 g d'eau osmosée (H₂O).

La solution est laissée sous agitation à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une phase limpide (soit environ 15 min). Sont ensuite ajoutés:

- 25,96 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS),
- Un grain de tensioactifs pluronic F127 (F127) (pour augmenter l'interface H₂O/TEOS et faciliter l'hydrolyse du TEOS)

La solution est laissée sous agitation à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une phase limpide (soit environ 1 h). Dans le cas où un murissement thermique est appliqué à la formulation, elle est mise en œuvre à ce stade de la préparation. Une seconde solution est préparée, dans un flacon en polypropylène nommé P2, sont ajoutés:

- 8,51 g de F127,
- 92,36 g d'H₂O (dans cet exemple le solvant est purement aqueux),

La solution est laissée sous agitation à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une phase limpide (15 min).

La solution du flacon P2 est ajoutée en entier directement à la solution P1. La solution est laissée sous agitation à température ambiante 5 minutes.

La formulation est prête à être utilisée. Les expériences en batch consistent à prélever 3,5 g de formulation et à les évaporer à chaud pour simuler l'évaporation qui se déroulera dans une extrudeuse. Différentes conditions d'évaporation ont été testées. Le solide récupéré est calciné 1 heure à 700°C avec une rampe de 1°C/min afin d'éliminer complètement la phase organique.

Le solide calciné est ensuite caractérisé par diffusion aux petits angles des rayons X (SAXS de l'anglais Small Angle X-rays Scattering) et volumétrie par physisorption d'azote pour observer respectivement la mésostructuration du matériau et connaître ses propriétés texturales.

III.C.1/ Influence du solvant

Un mélange final de solvant H₂O: 57/EtOH: 20 (mol) était utilisé dans la formulation pour l'atomisation. Cependant l'utilisation d'éthanol, un solvant inflammable, dans un procédé d'extrusion chauffé impose des conditions de sécurité sévères dont nous ne disposons pas au laboratoire. Réduire au maximum l'utilisation d'éthanol est donc devenu un objectif. Au cours de sa thèse, Stéphanie Pega a également atomisé une formulation pauvre en éthanol (H₂O: 109/EtOH: 3,69). Les résultats obtenus en termes de textures sont similaires à ceux obtenus pour une formulation avec un solvant standard (H₂O: 57/EtOH: 20). Toutefois, le séchage par atomisation conduit à l'évaporation complète des solvants, alors que le procédé d'extrusion que nous envisageons conservera du solvant au moment de la mise forme. La présence d'alcool résiduel étant entre autres capable d'augmenter significativement la concentration micellaire critique, et d'affecter les mécanismes d'auto-assemblage du système hybride, nous avons donc étudié l'influence de la proportion d'éthanol de notre solvant sur la mésostructuration et les propriétés texturales du matériau.

Trois formulations de précurseurs sont préparées. Chacune d'elle diffère de par la nature du solvant utilisé: H₂O pure (57 mol), un mélange H₂O: 57 mol/EtOH: 20 mol et un mélange plus concentré avec H₂O: 20 mol/EtOH: 20 mol.

Les solutions sont nommées de la manière suivante: "A-B-C", où A, B et C représentent respectivement le solvant (H₂O, 3H₂O/EtOH ou H₂O/EtOH), la température et la pression utilisées lors du séchage des solutions (pression atmosphérique « Patm » ou vide dynamique « vd »). Un matériau porte le même nom que la solution dont il est issu. Par exemple le matériau nommé H₂O-70-Patm est issu d'une formulation dont le seul solvant ajouté est l'eau, obtenu par évaporation à une température de 70°C à pression atmosphérique.

Les solutions, nommées H₂O-70-Patm, 3H₂O/EtOH-70-Patm et H₂O/EtOH-70-Patm sont évaporées à l'étuve à 70°C, à pression atmosphérique.

Les analyses SAXS des matériaux séchés et calcinés sont présentées sur la **figure III.3**. Un épaulement caractéristique d'une mésostructuration est observé aux bas angles, à la même abscisse $0,05 \text{ \AA}^{-1}$, pour les composés $3\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}-70\text{-Patm}$ et pour $\text{H}_2\text{O}-70\text{-Patm}$, ce qui correspond à une distance de corrélation de $12,5 \text{ nm}$ ($Q = 2\pi/d_{\text{corrélation}}$). Cependant, l'épaulement de ce dernier est plus fin. En l'absence d'autres pics de corrélation, ce type d'épaulement est caractéristique d'une organisation poreuse vermiculaire, c'est-à-dire, d'une organisation de mésopores à faible distance. Par contre, la courbe de SAXS du composé $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}-70\text{-Patm}$ ne présente pas d'épaulement. La référence aérosol de même composition décrite dans la thèse de S. Péga présentait une distance de corrélation de $11,4 \text{ nm}$ avec une porosité faiblement ordonnée également.

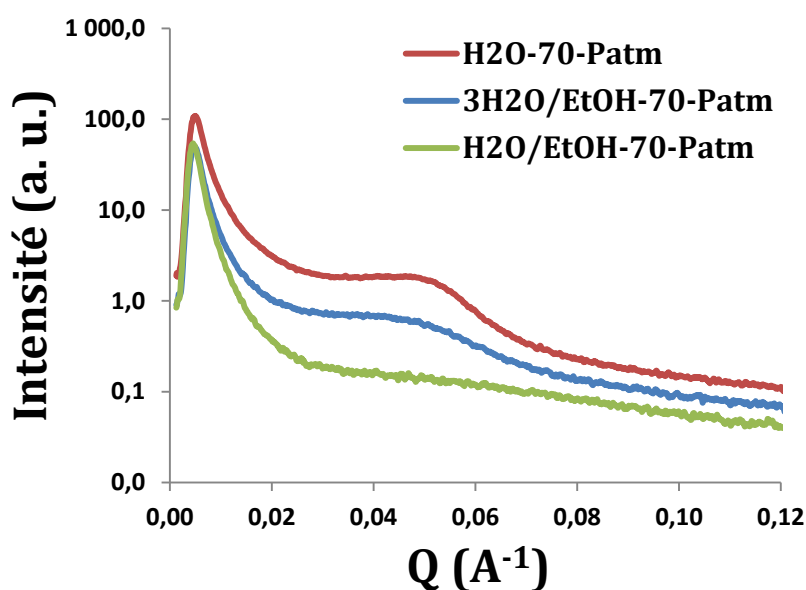


Figure III.3 – Courbes SAXS des matériaux $\text{H}_2\text{O}-70\text{-Patm}$, $3\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}-70\text{-Patm}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}-70\text{-Patm}$.

Une simple évaporation à l'étuve à 70°C de la solution purement aqueuse favorise donc la formation d'une mésostructure de meilleure qualité. La perte de mésostructuration observée lorsque la proportion d'éthanol augmente peut provenir du fait que la concentration micellaire critique (CMC) d'un tensioactif s'élève beaucoup en présence d'alcool par rapport à celle d'un milieu purement aqueux. Le chauffage et l'évaporation de la solution contenant 50% d'éthanol peut provoquer la condensation et la rigidification du réseau inorganique alors que les micelles ne se sont pas formées ou pas organisées. L'influence de l'éthanol sur les cinétiques d'hydrolyse et de condensation d'un réseau inorganique de silice en milieu basique doit cependant être considérée. En effet, si l'hydrolyse du TEOS et du SBA est achevée avant l'ajout d'éthanol et donc avant l'évaporation de la solution, la présence d'alcool fait chuter la solubilité des espèces silicates en solution. La concentration par évaporation d'une solution de silicates dissouts dans un solvant contenant 50% d'éthanol est donc susceptible de provoquer la précipitation et la condensation inorganique à plus basse concentration que dans un solvant purement aqueux, et peut donc se produire alors que la mésostructuration n'est pas achevée.

Les isothermes obtenues par physisorption d'azote ainsi que les propriétés texturales des matériaux sont données respectivement **figure III.4** et **tableau III.1**. Les matériaux $\text{H}_2\text{O}-70\text{-Patm}$

Patm et 3H₂O/EtOH-70-Patm présentent des isothermes de physisorption d'azote de type IV caractéristiques de matériaux mésoporeux, avec des hystérésis de type H2, caractéristique de la présence de restrictions dans le réseau poreux. Leurs surfaces spécifiques sont de 952 et 1161 m²/g respectivement, avec des volumes poreux supérieurs à 0,8 cm³/g. Le solide H₂O/EtOH-70-Patm possède lui une surface spécifique de 829 m²/g et un volume poreux nettement inférieurs (0,52 cm³/g) aux autres matériaux. Chacun des trois matériaux présente une hystérèse avec une chute brutale du volume de N₂ à la désorption observée à des pressions relatives P/P₀ proches de 0,45, qui peut être interprétée comme une désorption catastrophique (phénomène de cavitation). Ce phénomène est caractéristique de la présence de petites restrictions au sein du réseau poreux, de taille inférieure ou égale à 3,7 nm. Dans ces conditions, une mesure précise du diamètre des restrictions du matériau (BJH sur l'isotherme de désorption) est impossible.

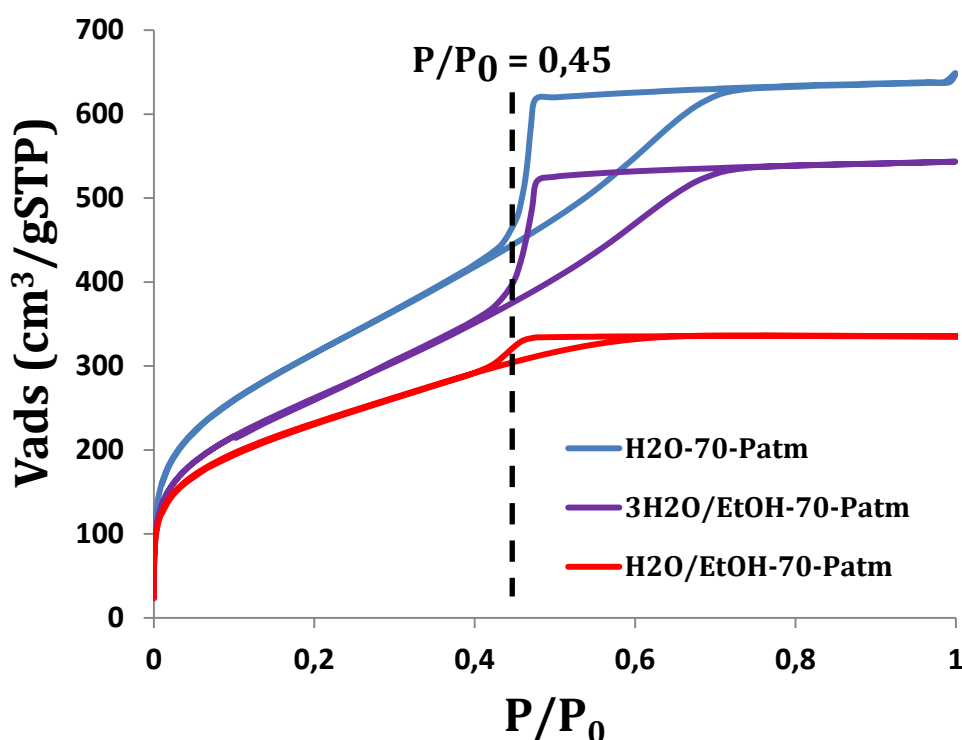


Figure III.4 – Isothermes de physisorption de N₂ des matériaux H₂O-70-Patm, 3H₂O/EtOH-70-Patm et H₂O/EtOH-70-Patm

Echantillon	Sp ±8% (m ² /g)	Vp total ± 0,05 (cm ³ /g)	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)
H ₂ O-70-Patm	1161	1,00	[3,7]	4,7
3H ₂ O/EtOH-70-Patm	952	0,84	[3,7]	4,7
H ₂ O/EtOH-70-Patm	829	0,52	[3,7]	2,5

Tableau III.1 - Propriétés texturales des matériaux H₂O-70-Patm, 3H₂O/EtOH-70-Patm et H₂O/EtOH-70-Patm

De telles restrictions sont potentiellement problématiques car elles peuvent limiter la diffusion des molécules dans nos matériaux et conduire à une baisse de l'activité catalytique. La distribution de taille de pores à la désorption, d'un matériau présentant une désorption catastrophique sera précisée par une valeur de 3,7 nm mise entre crochets: [3,7]. Dans un tel cas de figure, l'analyse de la distribution de taille de pores est prise sur la courbe d'adsorption (Modèle BJH). Ici, cette analyse montre que les matériaux issus des deux solutions les plus riches en eau ont une taille de mésopores moyenne de 4,7 nm. Les pores du matériau $H_2O/EtOH-70-Patm$ sont eux nettement plus petits (2,5 nm). Etant donné que l'agent mésostructurant utilisé (Pluronic F127) est un copolymère à blocs assez volumineux (masse molaire de 12,6 kD) qui produit habituellement des matériaux mésostructurés organisés avec une taille de mésopores supérieure à 4,5 nm, une taille de cavités de 2,5 nm suggère que les micelles n'ont pas été formées au cours de cette synthèse.

Au bilan, une formulation aqueuse semble plus intéressante puisqu'elle permet d'obtenir à la fois les meilleures propriétés texturales ainsi que la mésostructuration la mieux définie parmi les trois solvants testés. En outre, l'eau est un solvant plus simple à mettre en œuvre du point de vue sécurité.

III.C.2/ Influence des conditions de séchage des matériaux.

Les formulations contiennent une quantité importante de solvant, minimum 40 moles, qu'il est nécessaire d'éliminer partiellement pour déclencher l'auto-assemblage du F127, la polycondensation des espèces inorganiques, et obtenir une pâte malléable permettant une mise en forme. Or en début de thèse nous avons peu de recul sur la gamme de temps de séjour accessible dans l'outil et sur le temps de séjour nécessaire pour qu'une formulation soit réellement extrudée. Parmi les options permettant d'accélérer l'évaporation du solvant, la possibilité de mettre en place un vide dynamique au sein de l'outil apparaissait comme une solution attrayante. L'influence d'un séchage sous vide dynamique sur la mésostructuration et les propriétés texturales de nos matériaux a donc été étudiée.

Trois formulations sont préparées $H_2O-70-vd$, $3H_2O/EtOH-70-vd$ et $H_2O/EtOH-70-vd$. Elles sont évaporées à l'étuve à 70°C, sous vide dynamique.

Les courbes SAXS des matériaux calcinés sont présentées **figure III.5**. Un pic de corrélation bien défini est observable pour les trois solides $H_2O-70-vd$, $3H_2O/EtOH-70-vd$ et $H_2O/EtOH-70-vd$ respectivement à 0,063 Å⁻¹, 0,069 Å⁻¹ et 0,075 Å⁻¹. Cela correspond à des distances de corrélation respectives de 10,0 nm, 9,1 nm et 8,3 nm. Le décalage entre les pics suit une tendance qui est cohérent avec le fait que la présence d'alcool décale la *cmc* et donc génère potentiellement une méso-phase différente de celle obtenue dans un environnement purement aqueux. On note cependant que cette fois, le matériau issu de la solution la plus riche en éthanol est mésostructuré. Le vide dynamique a donc un effet bénéfique sur la structuration qui provient peut-être de la plus grande vitesse d'évaporation du solvant. On peut émettre l'hypothèse que si l'évaporation est suffisamment rapide, elle permet de concentrer les réactifs assez vite pour permettre de dépasser la *cmc* avant que le réseau inorganique soit devenu rigide.

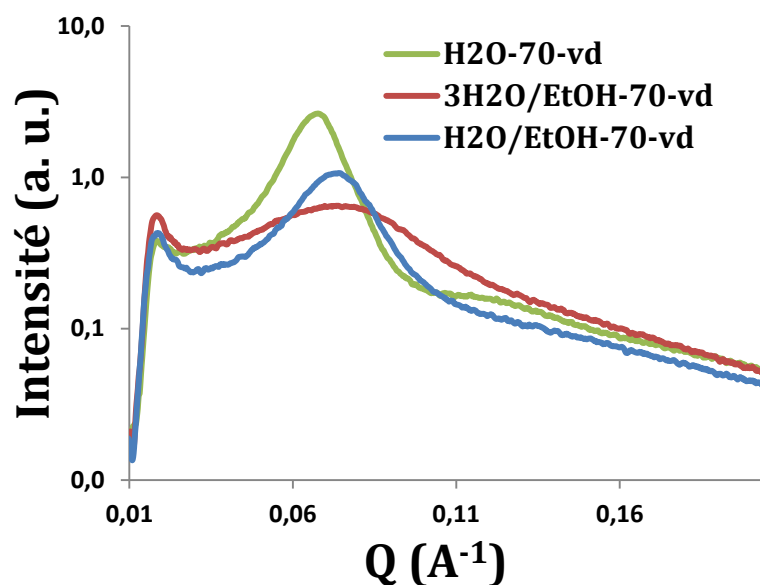


Figure III.5 – Courbes de SAXS des matériaux H_2O -70-vd, $3\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ -70-vd et $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ -70-vd.

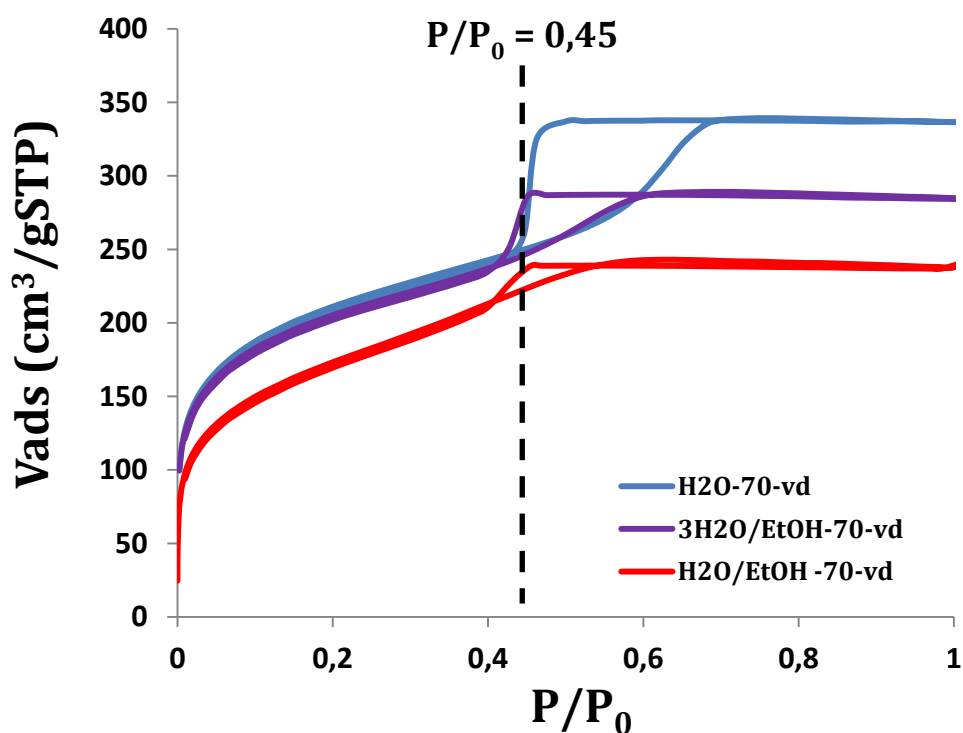


Figure III.6 – Isothermes de physisorption de N_2 des matériaux H_2O -70-vd, $3\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ -70-vd et $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ -70-vd.

Les isothermes ainsi que les propriétés texturales des matériaux obtenus sont données respectivement **figure III.6** et **tableau III.2**. Les matériaux H_2O -70-vd et $3\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ -70-vd présentent des propriétés texturales similaires, avec des surfaces spécifiques de 773 et 747 m^2/g , un volume poreux de 0,52 et 0,45 cm^3/g et des pores de 5,5 et 4,0 nm respectivement. Le matériau $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ -70-vd présente une surface spécifique, un volume poreux et une distribution de taille de pores à l'adsorption inférieure, comparé aux précédents matériaux. Un

faible volume microporeux est maintenant observé, de l'ordre de 0,03 cm³/g pour H₂O-70-vd et 3H₂O/EtOH-70-vd.

On constate donc ici qu'un séchage sous vide dynamique conduit à une dégradation des propriétés texturales des matériaux comparé aux matériaux obtenus par évaporation à pression atmosphérique avec une diminution de 27% de la surface spécifique et de 46% du volume poreux. Cependant, la structuration des matériaux est mieux définie. D'après ces expériences, l'accélération de la cinétique d'évaporation du solvant semble favoriser la cinétique d'auto-assemblage du tensio-actif vis-à-vis de celle de la polycondensation inorganique.

Echantillon	Sp ± 8% (m ² /g)	Vp total ± 0,05 (cm ³ /g)	Vp ± 0,005 (cm ³ /g)	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)
H ₂ O-70-vd	773	0,52	0,03	[3,7]	5,5
3H ₂ O/EtOH-70-vd	747	0,45	0,03	[3,7]	4,1
H ₂ O/EtOH-70-vd	625	0,38	0,03	[3,7]	3,0

Tableau III.2 – Propriétés texturales des matériaux évaporés sous vide dynamique.

III.C.3/ Influence du paramètre TPAOH/M

Les isothermes de physisorption de N₂ des matériaux H₂O-70-vd, H₂O-70-PAtm et 3H₂O/EtOH-70-PAtm données précédemment présentent une désorption catastrophique, un peu au-dessus P/P₀ = 0,45. Une désorption catastrophique est un phénomène qui implique une diffusion difficile des molécules volumineuses au sein des matériaux ce qui est problématique puisque l'on vise une application en catalyse dirigée vers le craquage des coupes lourdes de pétrole. Afin de résoudre ce problème et de produire des matériaux avec un diamètre poreux plus important, nous avons étudié l'influence du rapport TPAOH/M décrit dans les travaux passés comme capable de favoriser l'ouverture du réseau mésoporeux d'aluminosilicates mésostructurés.¹

Le rapport TPAOH/M des solutions est égal à 0,17. D'après le diagramme d'état (*figure III.2*), les matériaux atomisés pour lesquels TPAOH/M = 0,17 et Si/Al = 12 (équivalent à Al/M = 7,7; % mol) présentent un volume microporeux compris entre 0,05 et 0,15 cm³/g. Dans ces matériaux, le mécanisme de structuration de la porosité s'effectue par Auto Assemblage Induit par Evaporation (AAIE). On remarque que ce mécanisme est maintenu pour un rapport molaire TPAOH/M inférieur à 0,19. Lorsque le rapport molaire TPAOH/M est supérieur à 0,24 le mécanisme prédominant de structuration de la porosité est celui d'une séparation de phase. Ce mécanisme conduit à un matériau macroporeux. La zone comprise entre 0,19 < TPAOH/M < 0,24 qui correspond à une zone de transition du mécanisme de structuration de la porosité, évolue d'un AAIE vers une séparation de de phases. Nous avons donc fait varier le rapport molaire TPAOH/M de nos solutions pour nous placer dans cette zone de transition de mécanisme de structuration dans le but d'augmenter le diamètre poreux de nos matériaux. La présence du phénomène de désorption catastrophique servira d'indicateur pour évaluer la pertinence de cette stratégie.

Quatre rapports molaires TPAOH/M sont testés : 0,17 ; 0,19 ; 0,21 et 0,23. Ce qui donne lieu à 8 formulations: H₂O-70-Patm-0,17 ; 3H₂O/EtOH-70-Patm-0,17 ; H₂O-70-Patm-0,19 ; 3H₂O/EtOH-70-Patm-0,19 ; H₂O-70-Patm-0,21 ; 3H₂O/EtOH-70-Patm-0,21 ; H₂O-70-Patm-0,23 ; 3H₂O/EtOH-70-Patm-0,23. Elles sont évaporées à l'étuve à 70°C à pression atmosphérique.

Les isothermes d'adsorption des matériaux obtenus sont donnés **figure III.7** et **III.8**. Une désorption catastrophique est présente pour H₂O-70-P_{Atm}-0,17 et, de façon réduite, pour H₂O-70-P_{Atm}-0,19. Les autres matériaux n'en présentent pas. Leurs propriétés texturales sont données dans le **tableau III.3**.

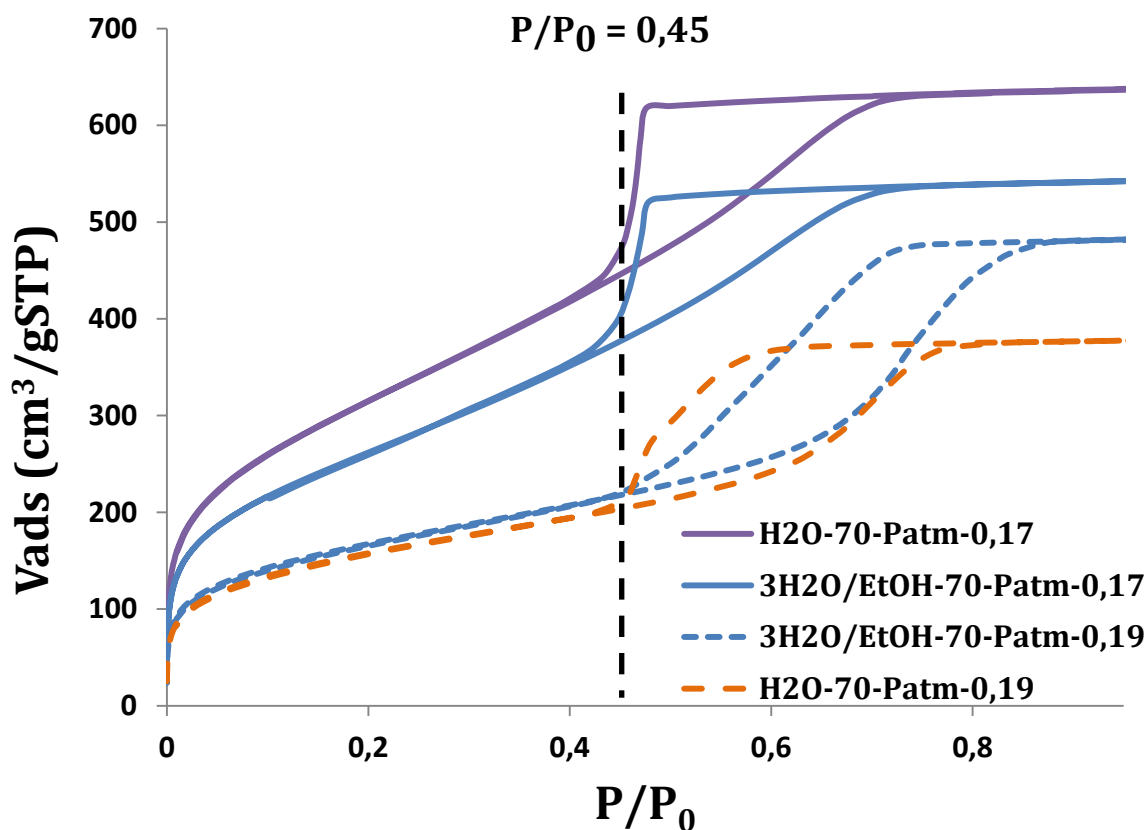


Figure III.7 – Isothermes de physisorption de N₂ des matériaux H₂O-70-Patm-0,17 ; 3H₂O/EtOH-70-Patm-0,17 ; H₂O-70-Patm-0,19 ; 3H₂O/EtOH-70-Patm-0,19.

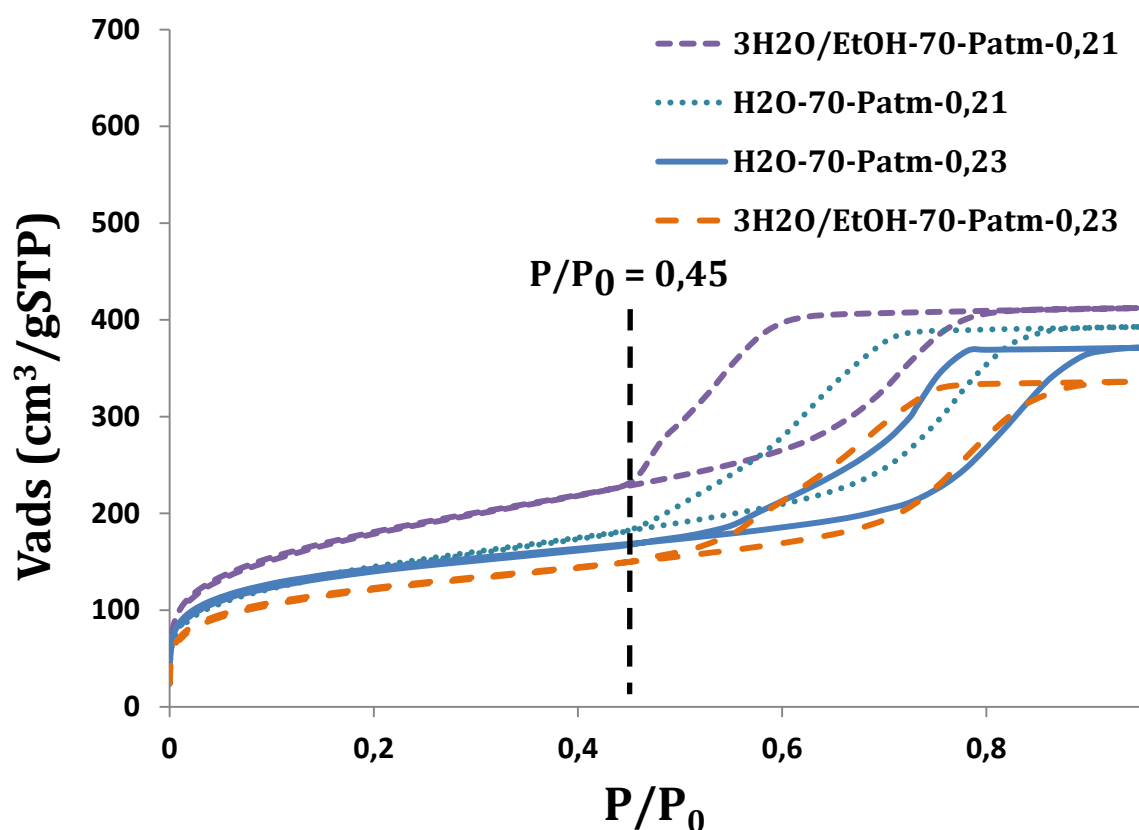


Figure III.8 – Isothermes de physisorption de N_2 des matériaux $H_2O-70-P_{atm-0,21}$; $3H_2O/EtOH-70-P_{atm-0,21}$; $H_2O-70-P_{atm-0,23}$; $3H_2O/EtOH-70-P_{atm-0,23}$.

Echantillon	Sp $\pm 8\%$ (m^2/g)	Vp total $\pm 0,05$ (cm^3/g)	Vp micro 0,005 (cm^3/g)	Désorption brutale	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)
$H_2O-70-P_{Atm-0,15}$	1161	1,00	0,00	oui	[3,7]	4,7
$3H_2O/EtOH-70-P_{Atm-0,15}$	952	0,84	0,00	oui	[3,7]	4,7
$H_2O-70-P_{Atm-0,19}$	574	0,58	0,00	réduite	[3,7] – 4,0	6,5
$3H_2O/EtOH-70-P_{Atm-0,19}$	607	0,75	0,01	non	5*	7,5
$H_2O-70-P_{Atm-0,21}$	526	0,61	0,01	non	4,0 – 5,0	9,0
$3H_2O/EtOH-70-P_{Atm-0,21}$	653	0,64	0,01	réduite	[3,7] et 4,0	7,0
$H_2O-70-P_{Atm-0,23}$	521	0,58	0,02	non	4,5 - 7,6	11,0
$3H_2O/EtOH-70-P_{Atm-0,23}$	450	0,52	0,01	non	5,5*	9,0

Tableau III.3 - Caractéristiques texturales des matériaux $H_2O-70-P_{atm-0,17}$; $3H_2O/EtOH-70-P_{atm-0,17}$; $H_2O-70-P_{atm-0,19}$; $3H_2O/EtOH-70-P_{atm-0,19}$; $H_2O-70-P_{atm-0,21}$; $3H_2O/EtOH-70-P_{atm-0,21}$; $H_2O-70-P_{atm-0,23}$; $3H_2O/EtOH-70-P_{atm-0,23}$. *: distribution de la taille des pores, large ou mal définie.

Lorsque le rapport molaire TPAOH/M augmente de 0,17 à 0,19 la surface spécifique ainsi que le volume poreux sont presque divisés par deux. Par exemple, dans le cas des formulations aqueuses, on passe respectivement de 1161 à 574 m²/g et de 1,00 à 0,58 cm³/g. Cependant, le diamètre des pores augmente et les courbes de désorption des matériaux s'adoucissent pour s'éloigner du profil type d'une désorption catastrophique. Pour les valeurs TPAOH/M > 0,19 la surface spécifique et le volume poreux continuent de diminuer, mais de manière douce. Cependant, le diamètre poreux est doublé, passant de 5 nm pour TPAOH/M = 0,17 à plus de 10 nm pour TPAOH/M = 0,23. Les mêmes tendances sont observées pour les formulations hydro-alcooliques. Cette évolution texturale est similaire à celle qui avait été observée pour les matériaux produits par aérosol. Au bilan, bien que les propriétés texturales soient moindres, elles restent dans une gamme intéressante pour une application catalytique. La variation du rapport molaire TPAOH/M comme solution au problème de restriction du réseau poreux est donc valide.

Les courbes SAXS des matériaux calcinés H₂O-70-Patm-0,19 et 3H₂O/EtOH-70-Patm-0,19 sont présentées **figure III.9** (les autres matériaux n'ont pas pu être analysés). La présence d'un pic de corrélation bien défini est observable dans le cas des deux solides. Il est à 0,06 Å⁻¹ dans le cas de H₂O-70-Patm-0,19 et à 0,05 Å⁻¹ dans le cas de 3H₂O/EtOH-70-Patm-0,19, ce qui correspond à des distances de corrélation respectives de 10,4 nm et 12,5 nm. Les pics de corrélation de ces matériaux indiquent que le mécanisme d'AAIE a bien eu lieu.

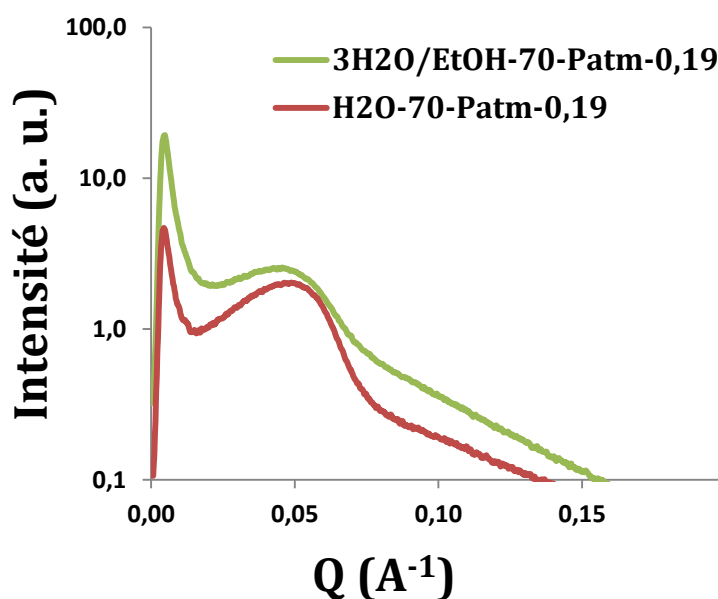


Figure III.9 – Courbes de SAXS des matériaux H₂O-70-Patm-0,19 et 3H₂O/EtOH-70-Patm-0,19.

III.C.4/ Conclusion des études par synthèses batch

L'étude de l'influence des trois paramètres suivants, le solvant, la pression d'évaporation et le rapport molaire TPAOH/M, a permis d'orienter notre choix vers des formulations adaptées aux conditions expérimentales d'une extrusion réactive.

Les propriétés texturales (haute surface spécifique et absence de désorption catastrophique signe de restrictions), et structurale (mésosstructuration) adaptées à nos besoins

se sont révélées être meilleures pour des formulations préparées avec un solvant purement aqueux et un **rapport molaire TPAOH/M égal à 0,19**. De plus, si l'on considère une mise en œuvre industrielle, l'usage de l'eau comme solvant représente moins de contrainte d'emploi et de sécurité comparé à un solvant hydro-alcoolique. Nous avons donc choisi de travailler uniquement en **solvant aqueux** par la suite.

Un vide dynamique permet d'obtenir une meilleure mésostructuration ainsi qu'une faible microporosité. Cependant une baisse de la surface spécifique et du volume poreux est parallèlement observée. De plus, un vide dynamique ajoute des contraintes techniques supplémentaires. Les résultats obtenus par évaporation à pression atmosphérique répondent à nos attentes. Par conséquent, nous ne chercherons pas à mettre en place un vide dynamique dans l'extrudeuse (bien que cela reste techniquement possible).

Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'une cinétique d'évaporation rapide semble privilégier (i) une meilleure mésostructuration et (ii) générer de la microporosité.

Pour finir, il est important de noter qu'au cours de l'étude en batch, le séchage des formulations se fait en une seule étape. Or dans le cas de la transposition d'une formulation à l'extrusion réactive, le séchage s'effectue (i) dans un premier temps dans l'extrudeuse et (ii) dans un deuxième temps en post-traitement. Les propriétés texturales du matériau dépendent donc de ces deux étapes. L'influence du post-traitement des extrudés n'a pas pu être étudiée. Vu les quantités importantes mais variables de matière générées lors des expériences d'extrusion (parfois plusieurs dizaines de grammes à la fois), nous avons opté pour un séchage des extrudés sous vide dynamique de 14 heures à température ambiante (T_{amb}), afin d'assurer un séchage homogène quelle que soit la quantité de matière à sécher. Une fois secs, les extrudés sont calcinés.

III.D/ Extrusion réactive d'aluminosilicates mésostructurés « proto-zéolithiques »

III.D.1/ Protocole

La composition de la formulation nommée ER-standard est donnée dans le tableau ci-dessous. Le protocole suit le même ordre d'ajout décrit au début de ce chapitre, cependant le temps d'attente entre l'ajout du TEOS et celui du F127 a été réduit à 1 heure car ce temps est suffisant pour obtenir une solution limpide.

Composition de la formulation	TEOS	SBA	TPAOH	H ₂ O	F127
fraction molaire par rapport à 1 mole de M (avec $M = n_{Si} + n_{Al}$)	0,92	0,08	0,19	57	0,005

La formulation est préparée à Tamb. La formulation est ensuite ajoutée à l'extrudeuse à l'aide d'une pompe péristaltique (débit 2 ml/min). Les paramètres procédé sont optimisés pour obtenir des extrudés. Ces derniers sont ensuite séchés à l'étuve sous vide dynamique à Tamb pendant 14 heures. Ils sont ensuite calcinés à 200°C pendant 3 heures puis à 550°C 8 heures sous flux d'air avec une rampe de montée en température de 1°C/min.

III.D.2/ Extrusion réactive sur extrudeuse mono-vis.

Les premiers essais sont effectués sur une Extrudeuse Mono-Vis (EMV). Nous nous sommes rapidement aperçus que le produit obtenu par évaporation avec cet outil manquait de plasticité. En effet, au cours de l'extrusion réactive, la formulation évoluait brutalement d'une phase liquide à une phase solide (poudre). Plusieurs tentatives infructueuses pour trouver un set de paramètres procédé permettant d'obtenir un gel et de l'extruder nous ont conduits à modifier la formulation. Le choix a été fait de réduire la quantité d'eau présente dans la formulation pour passer de 57 moles d'H₂O pour une mole de métaux, à 20 moles d'H₂O pour une mole de métaux. Il y a ainsi moins de solvant à éliminer, ce qui présente deux avantages. D'une part, la quantité d'eau à éliminer pour arriver à un gel est réduite, ce qui permet d'abaisser la température du procédé. La gamme de température d'extrusion correspondant à l'obtention d'un gel dans l'outil est ainsi élargie. D'autre part, la synthèse est plus économe en atome et en énergie, ce qui est toujours intéressant dans le cadre d'une application industrielle.

A partir de cette nouvelle formulation, des extrudés ont été obtenus (*figure III.10*) pour une vitesse de rotation de la mono-vis de 125 tours/min et le set de température suivant: R1 = 91°C/ R2 = 91°C / R3 = 91°C / R4 = 91°C / R5 = 20°C. Le temps de séjour de la matière dans l'outil est d'environ 12 minutes et 30 secondes. Les extrudés obtenus sont nommés EMV-AlSi.

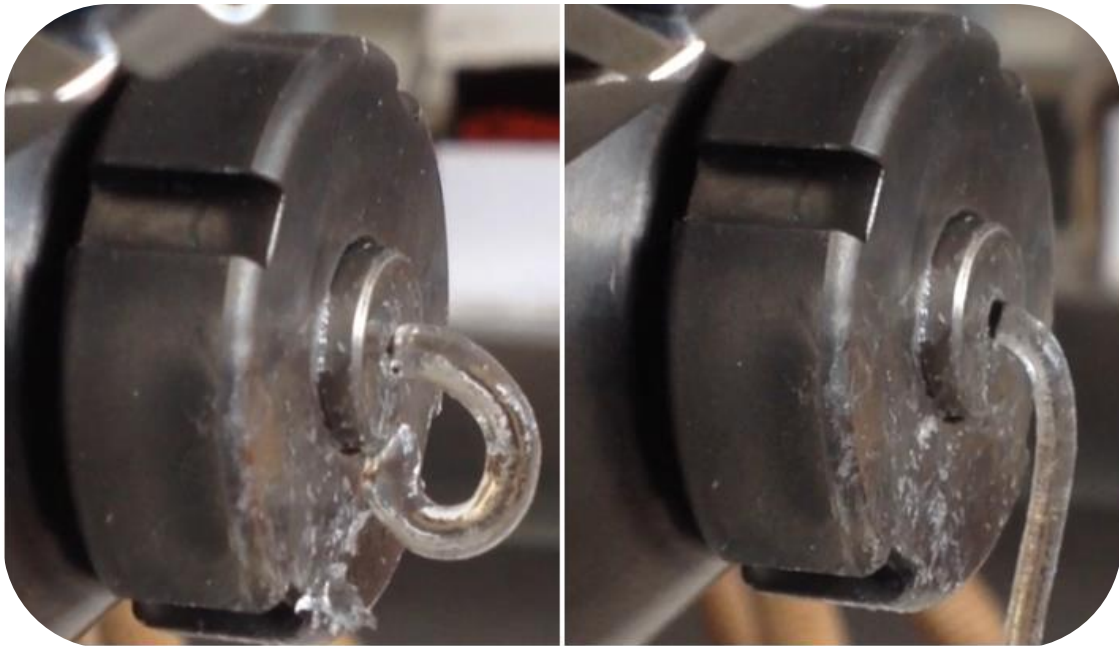


Figure III.10- Mise en forme des extrudés EMV-ALSi sur Extrudeuse Mono-Vis (EMV).

A ce stade, les extrudés sont gorgés d'eau, le système peut donc potentiellement évoluer tant qu'il n'est pas calciné. Les extrudés frais ont un diamètre d'environ 2 mm. Après calcination ce diamètre est réduit à 1 mm (**figure III.11**). La tenue mécanique des extrudés est faible, une simple pression des doigts les réduit en poudre. L'isotherme et les propriétés texturales des extrudés sont données dans la **figure III.12** et le **tableau III.4**.

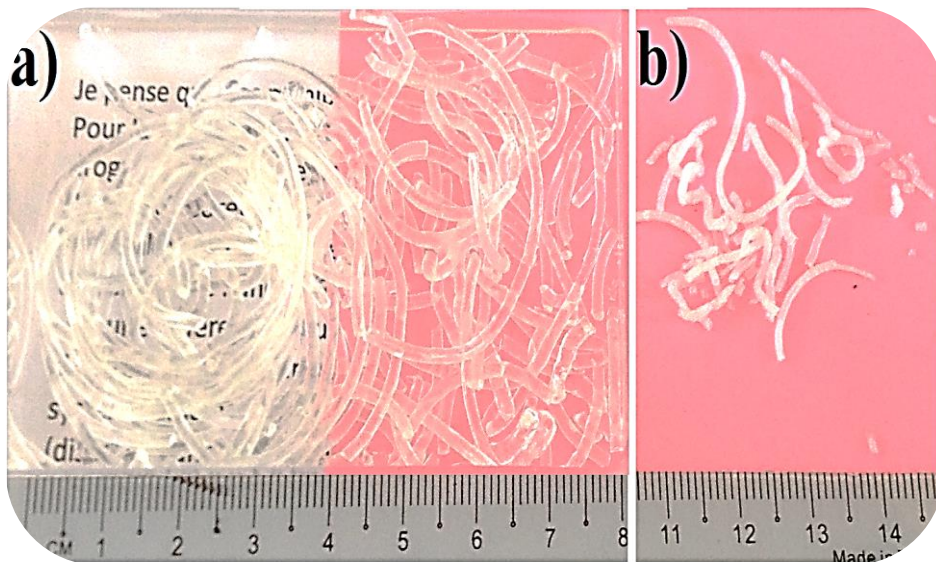


Figure III.11 – Photographies des extrudés obtenus par EMV issus de la formulation ALSi a) fraîchement extrudés b) après calcination.

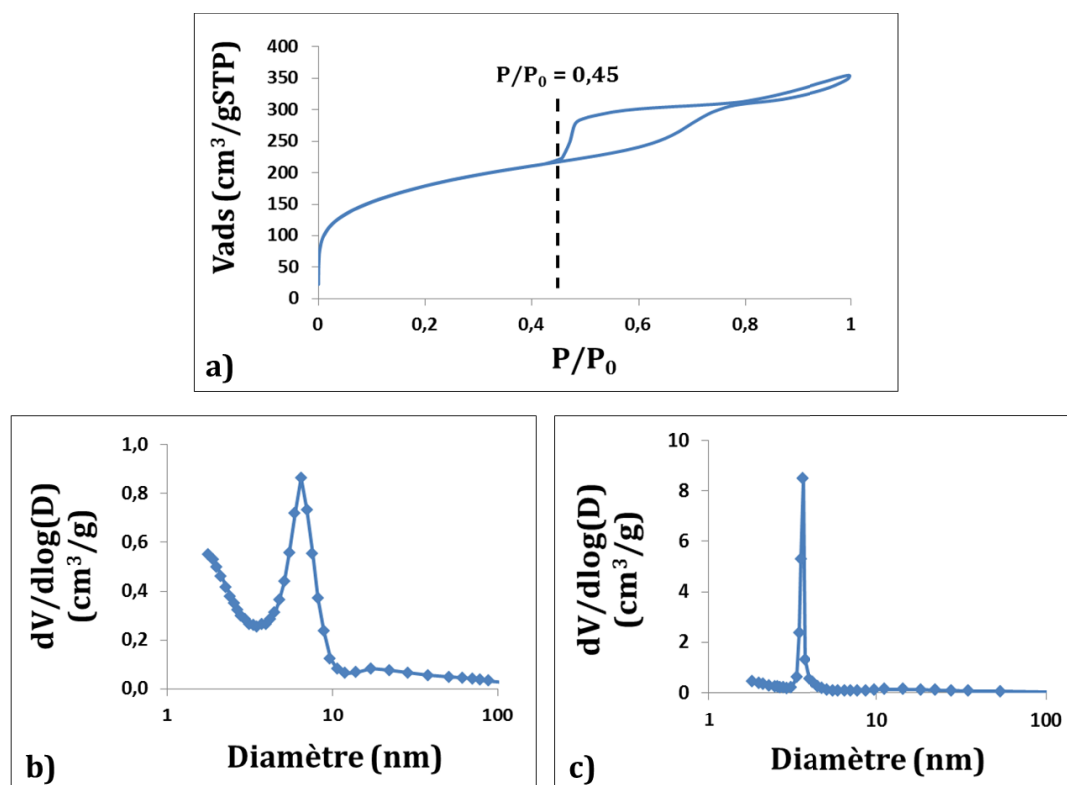


Figure III.12 – a) Isotherme de physisorption de N_2 , distribution de la taille des pores b) à l'adsorption et c) à la désorption, des extrudés EMV-AlSi.

Echantillon	S_p $\pm 8\%$ (m ² /g)	V_p total $\pm 0,05$ (cm ³ /g)	Désorption brutale	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)
EMV-AlSi	653	0,55	oui	[3,7]	6,5 - 17
$H_2O-70-P_{Atm}-0,19$	574	0,58	réduite	[3,7] – 4,0	6,5

Tableau III.4 – Propriétés texturales des extrudés EMV-AlSi et de la poudre $H_2O-70-P_{Atm}-0,19$.

L'isotherme d'adsorption de ce matériau ne présente pas de plateau à haute pression. Une désorption catastrophique est observée entre $0,45 < P/P_0 < 0,48$. De plus, une deuxième hystérésis est visible à haute pression partielle. Ce matériau a donc une porosité hiérarchique bimodale. A l'adsorption une distribution de la taille des pores autour de 6,5 nm est visible, ainsi qu'une faible et large distribution autour de 17 nm.

Les matériaux EMV-AlSi et, $H_2O-70-P_{Atm}-0,19$ présentent des surfaces spécifiques et des volumes poreux assez proches. Par contre, le matériau séché à 70°C ne présente qu'une seule distribution de taille de pores. Cette différence peut-être due à la différence de température, qui augmente de 20 °C dans l'extrudeuse et/ou au mélange (malaxage/cisaillement) de matière induit par l'outil. Cette distribution de taille de pores bimodale pourrait suggérer le début d'une transition du mécanisme de mésostructuration par AAIE vers une séparation de phase. Le fait que le rapport molaire TPAOH/M employé soit de 0,19 (situé dans la zone de mésostructuration

du diagramme d'état de la **figure III.2**) renforce l'hypothèse que le phénomène à l'origine de la séparation de phase provient du procédé employé.

La synthèse et la mise en forme par extrusion réactive d'aluminosilicates est démontrée. La présence de petites restrictions de 4 nm environ reste potentiellement problématique. Cependant, l'adaptation de la formulation développée pour l'atomisation au procédé d'extrusion réactive a généré l'apparition d'une porosité hiérarchique d'une part, et a permis, d'autre part, d'atteindre un diamètre poreux légèrement plus grand. A ce stade, il n'est pas possible de dire si la température est le seul paramètre responsable de ces effets.

Entre temps, l'Extrudeuse Bi-Vis (EBV) a été livrée. La présence de deux vis interpénétrées sur cet outil permet d'éviter la formation de bouchon le long de la vis, qui conduisent généralement à l'arrêt de l'expérience sur l'EMV. Dans l'EBV, les synthèses sont donc d'une part, plus simples à mettre en œuvre (trouver et optimiser un set de paramètres procédé est plus aisé) et, d'autre part, la reproductibilité des expériences est meilleure. Les synthèses par EBV ont donc été privilégiées. L'ensemble des extrusions réactives présentées dans la suite de ce manuscrit sont effectuées à l'aide de l'EBV.

III.D.3/ Extrusion réactive sur extrudeuse bi-vis.

III.D.3.a/ Influence d'un mûrissement thermique

Les résultats obtenus sur EMV sont encourageants, mais nous souhaitons éliminer la présence de la désorption catastrophique observée sur nos matériaux. Lors de ces travaux de thèse, Stéphanie Péga a montré qu'un vieillissement thermique de la formulation à 80°C avant ajout du F127 permet d'augmenter le diamètre poreux moyen et de générer des germes de zéolites permettant d'accroître l'acidité des matériaux calcinés. Une formulation sans F127, après une heure sous agitation, a donc été mise à l'étuve 3 jours à 80°C. Le F127 a ensuite été ajouté. Une fois ce dernier dissout, la formulation est extrudée.

La formulation est insérée à partir de la seconde trémie d'alimentation de l'EBV. Elle est extrudable à une vitesse de rotation des vis de 100 tours/min, pour un set de température suivant: R1 = 20°C / R2 = 96°C / R3 = 96°C / R4 = 95°C / R5 = 95°C / R6 = 20°C. Les extrudés obtenus sont nommés EBV-AlSi-mûrie.

L'isotherme d'adsorption du matériau est donnée **figure III.13** et ses propriétés texturales dans le **tableau III.5**.

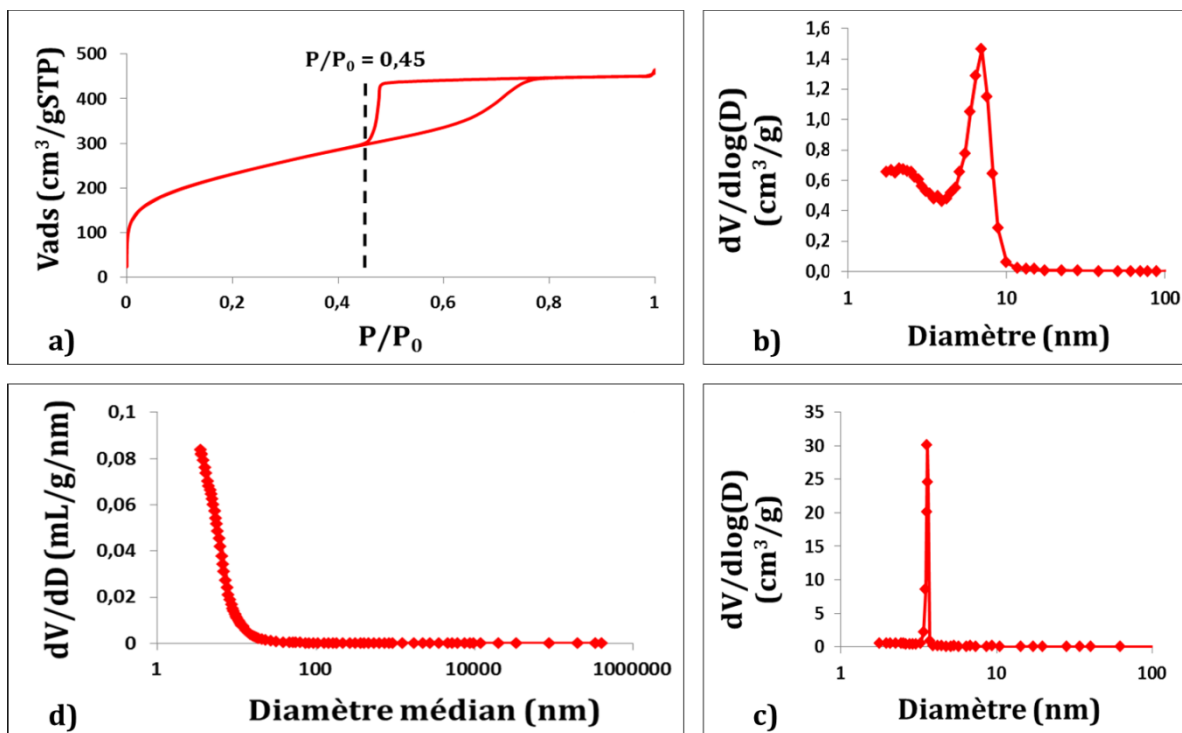


Figure III.13 – Propriétés texturales des extrudés EBV-AlSi-mûrie a) isotherme de physisorption de N_2 , b) distribution de la taille des pores à l'adsorption, c) distribution de la taille des pores à la désorption, d) porosimétrie par intrusion de Hg.

Echantillon	Sp $\pm 8\%$ (m^2/g)	Vp total $\pm 0,05$ (cm^3/g)	Vp micro $\pm 0,005$ (cm^3/g)	Désorption brutale	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)
EBV-AlSi-mûrie	845	0,70	0,01	oui	[3,7]	7,0
EMV-AlSi	653	0,55	0,01	oui	[3,7]	6,5 – 17,0

Tableau III.5 – Propriétés texturales des extrudés EBV-AlSi-mûrie et EMV-AlSi.

L'isotherme d'adsorption de ce matériau présente une seule hystérésis, ainsi qu'une désorption catastrophique du même type que celle rencontrée lors des études préliminaires, pour les échantillons séchés à 70°C pour un rapport molaire TPAOH/M = 0,17. La surface spécifique et le volume poreux, respectivement égal à 845 m^2/g et 0,7 cm^3/g , excèdent d'environ 30% les valeurs obtenues pour les extrudés EMV-AlSi. Par contre, EBV-AlSi-mûrie possède une mésoporosité monomodale contrairement au matériau EMV-AlSi qui possède une distribution de taille de pores mésoporeuse et bimodale. Une analyse de la porosimétrie par intrusion de mercure confirme l'absence de macroporosité dans les extrudés EBV-AlSi-mûrie.

Il semblerait que dans le cas du matériau EBV-AlSi-mûrie, le mécanisme de structuration soit resté de type AAIE. Comment expliquer le fait qu'il n'y ait pas eu de transition de mécanisme cette fois ci ? Les deux facteurs de changement entre les deux synthèses sont:

- Le changement de l'EMV à l'EBV (surface d'échange thermique et le profil de vis est différent d'un outil à l'autre, le profil de vis de l'EMV favorise le transport alors que celui de l'EBV favorise le cisaillement),
- Le murissement thermique de la formulation avant ajout du F127.

Afin de déterminer si l'outil est la cause du retour à un mécanisme de type AAIE pur, la formulation AlSi est extrudée sans murissement thermique préalable avec l'EBV. Des extrudés sont obtenus pour une vitesse de 100 tours/min et pour un set de température suivant: R1 = 20°C / R2 = 91°C / R3 = 91°C / R4 = 91°C / R5 = 91°C / R6 = 20°C.

On remarque que la température permettant l'extrusion d'un gel est la même sur EMV et sur EBV. Par contre, sur l'EBV, la température permettant d'obtenir un gel extrudable à partir de la formulation mûrie est plus élevée que pour la formulation non-mûrie (plus 4 à 5 °C). Le murissement thermique de la solution a donc un impact sur les propriétés viscoélastique de notre formulation.

L'isotherme et les propriétés texturales du matériau sont données *figure III.14* et *tableau III.6*.

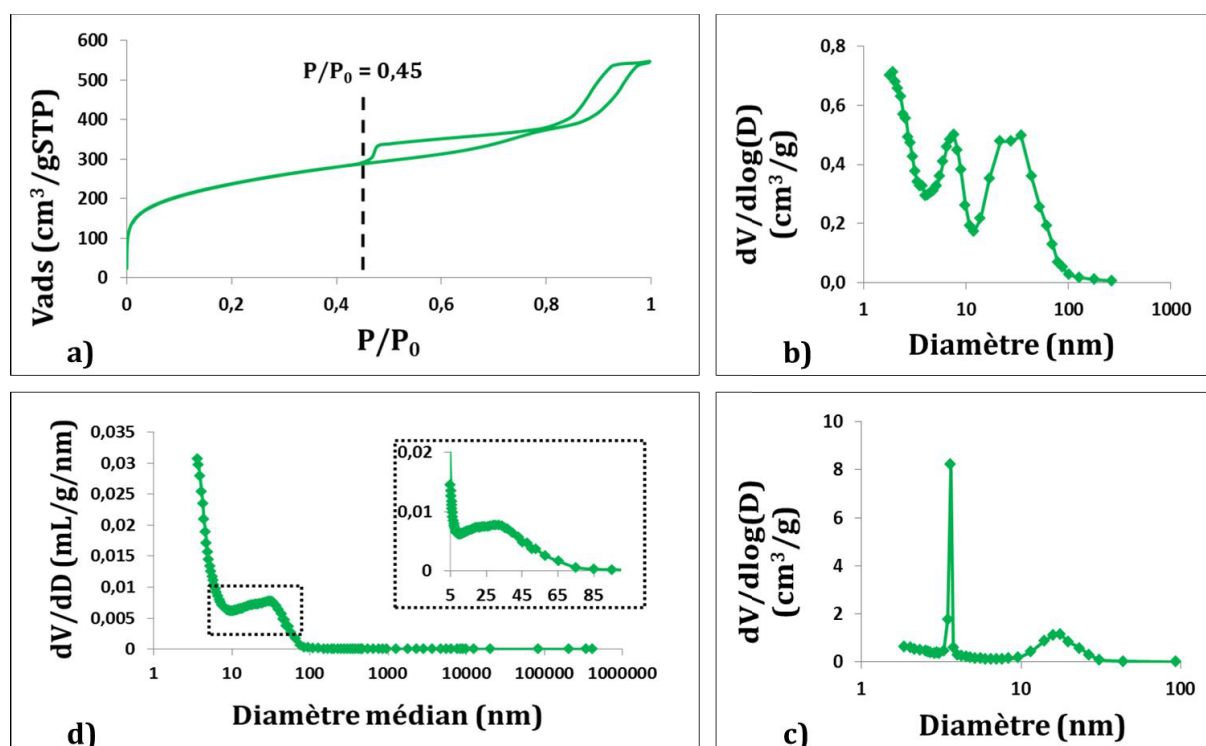


Figure III.14 – Propriétés texturales des extrudés EBV-AlSi a) isotherme de physisorption de N_2 , b) distribution de la taille des pores à l'adsorption, c) distribution de la taille des pores à la désorption, d) porosimétrie par intrusion de Hg.

Echantillon	Sp ± 8% (m ² /g)	Vp total ± 0,05 (cm ³ /g)	Vp micro ± 0,005 (cm ³ /g)	Désorption brutale	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)
EBV-AlSi	863	0,84	0,02	oui	[3,7] – 17,7	7,6 – 27,5
EBV-AlSi-mûrie	845	0,70	0,01	oui	[3,7]	7,0
EMV-AlSi	653	0,55	0,01	oui	[3,7]	6,5 – 17,0

Tableau III.6 – Propriétés texturales des extrudés EBV-AlSi-mûrie, EBV-AlSi et EMV-AlSi. *: distribution de la taille des pores, large ou mal définie.

La surface spécifique du matériau EBV-AlSi est élevée (863 m²/g) et légèrement meilleure que celle d'EBV-AlSi-mûrie. Son volume poreux est également plus élevé de 20 % (0,84 contre 0,70 cm³/g). Une faible proportion de micropore est mesurée (0,02 cm³/g) par t-plot. Une mésoporosité bimodale est visible avec une distribution de la taille de pores à l'adsorption, centrée autour de 7,6 nm et une seconde distribution, large, centrée autour 27,5 nm. Deux hystérésis sont observables et une désorption catastrophique est visible, signe que les extrudés comportent toujours des restrictions. Cependant, le volume de gaz desorbé lors de la cavitation est très restreint si on le compare au volume perdu par EBV-AlSi-mûrie (40 cm³ au lieu de 130 cm³ d'N₂). Rapporté au volume total des deux matériaux (mesurés par les isothermes), cela signifie que seulement 7,4% du volume mésoporeux de EBV-AlSi a une accessibilité limitée par des restrictions, alors que cette valeur monte à 28,7% pour EBV-AlSi-mûrie. Enfin, une analyse de la porosimétrie par intrusion de mercure confirme la présence d'une macroporosité de diamètre ne dépassant pas 100 nm. Nous sommes donc en présence d'extrudés à porosité hiérarchique micro/méso/macro de haute surface spécifique. Ce type de texture est très inhabituel pour des matériaux préparés par AAIE.

Comparons maintenant EBV-AlSi et EMV-AlSi pour déterminer l'impact de l'outil sur les matériaux produits. Les conditions d'extrusion sont similaires (même température d'extrusion à 4 degrés prêt), par contre une vitesse de vis légèrement supérieure est nécessaire pour l'extrusion de EMV-AlSi (130 tours/min contre 100 tours/min). Les propriétés texturales sont cependant très différentes. Le décalage est encore plus prononcé qu'entre EBV-AlSi-mûrie et EMV-AlSi. Dans ce dernier cas, la différence du mécanisme de structuration pouvait expliquer les différences de texture, mais EBV-AlSi et EMV-AlSi se structurent *a priori* tous les deux de manière similaire, peut-être par une séparation de phase. Si nous sommes bien en présence de ce phénomène, le temps dont dispose le système chimique pour évoluer avant qu'il ne se fige est important et influe directement sur la structure finale du solide. Le temps de séjour de la matière dans l'EBV est d'environ 12 minutes et 30 secondes alors qu'il est de 10 minutes dans l'EMV. De plus, la surface d'échange thermique est plus importante dans l'EBV, ce qui implique une thermalisation plus homogène et surtout plus rapide. Un temps de séjour plus long dans l'outil semblant favoriser les grands méso/macropores, le phénomène provoquant l'apparition des grands pores est donc sensible à la cinétique: l'hypothèse d'une séparation de phase est donc cohérente avec les données expérimentales.

III.D.3.b/ Influence du F127

Une formulation contenant deux fois plus de tensioactif F127 est préparée et a pu être extrudée à une vitesse de 100 tours/min et pour un set de température suivant: R1 = 20°C / R2 = 89°C / R3 = 89°C / R4 = 90°C / R5 = 90°C / R6 = 20°C. On note que la température d'extrusion de ce matériau est très légèrement inférieure à celle du matériau EBV-ALSi.

L'isotherme et les propriétés texturales du matériau sont données *figure III.15* et *tableau III.7*.

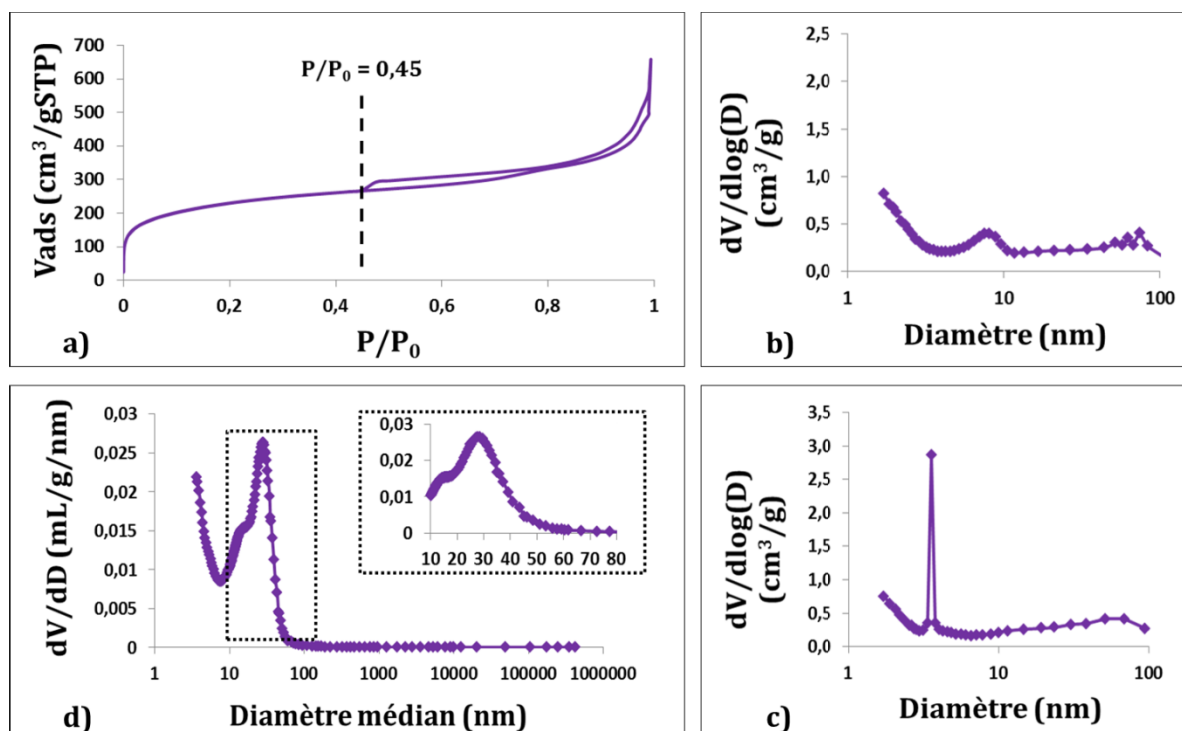


Figure III.15 – Propriétés texturales des extrudés EBV-ALSi-2xF127 a) isotherme de physisorption de N_2 , b) distribution de la taille des pores à l'adsorption, c) distribution de la taille des pores à la désorption, d) porosimétrie par intrusion de Hg.

Echantillon	Sp ± 8% (m ² /g)	Vp total ± 0,05 (cm ³ /g)	Vp micro ± 0,005 (cm ³ /g)	Désorption brutale	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)
EBV-ALSi-2xF127	846	0102	0,03	oui	[3,7] – 60,4*	8,2 – 70,9*

Tableau III.7 – Propriétés texturales des extrudés EBV-ALSi-2xF127. *: distribution de la taille des pores, large ou mal définie.

L'isotherme présente deux sauts d'adsorption, un premier à moyenne pression et un second à haute pression. Deux hystérésis sont observables et une désorption catastrophique est visible.

La surface spécifique obtenue est de 846 m²/g et le volume poreux total mesuré atteint 1,02 cm³/g. Un faible volume microporeux (0,03 cm³/g) est toujours mesuré. Le diamètre poreux à l'adsorption est centré sur 8,2 nm et une faible mais large contribution est aussi

observée dans le domaine macroporeux centré à 70,9 nm environ. Une analyse de la porosimétrie par intrusion de mercure confirme la présence d'une faible macroporosité n'excédant pas des diamètres de pores de 100 nm.

Le matériau EBV-AlSi-2xF127 présente une désorption catastrophique moins marquée que celle du matériau EBV-AlSi. En effet, si l'on se réfère au volume de gaz désorbé par cavitation (30 cm³), 4,5% du volume total de ce matériau (mesuré par l'isotherme) à une accessibilité limitée. L'extrudé EBV-AlSi-2xF127 présente donc une triple distribution de taille de pores micro/méso/macroporeuse avec une macroporosité plus large que celle des extrudés EBV-AlSi. Ce matériau est donc a priori intéressant pour permettre la diffusion des molécules réactives dans un monolithe de taille millimétrique comme nos extrudés. Il sera intéressant de voir les performances de ce matériau en catalyse.

Nous avons souhaité observer à plus petite échelle un extrudé EBV-AlSi-2xF127 sans avoir à le broyer. Pour ce faire, un extrudé est enrobé dans une résine. Puis, à l'aide d'un ultra microtome UC7, des coupes épaisses d'une centaine de nanomètres sont réalisées et déposées sur des grilles en cuivre. Deux images prises lors de l'observation de ces grilles sont données **figure III.16**. Le matériau s'est avéré difficile à découper ce qui a conduit à une coupe désagrégée difficile à observer par MET. Sur ces images, il est possible d'observer différents domaines dans lesquels prédomine un diamètre poreux de 9 nm environ. Une transformée de Fourier de ces zones montre un anneau de corrélation correspondant à une distance de 13,8 nm.

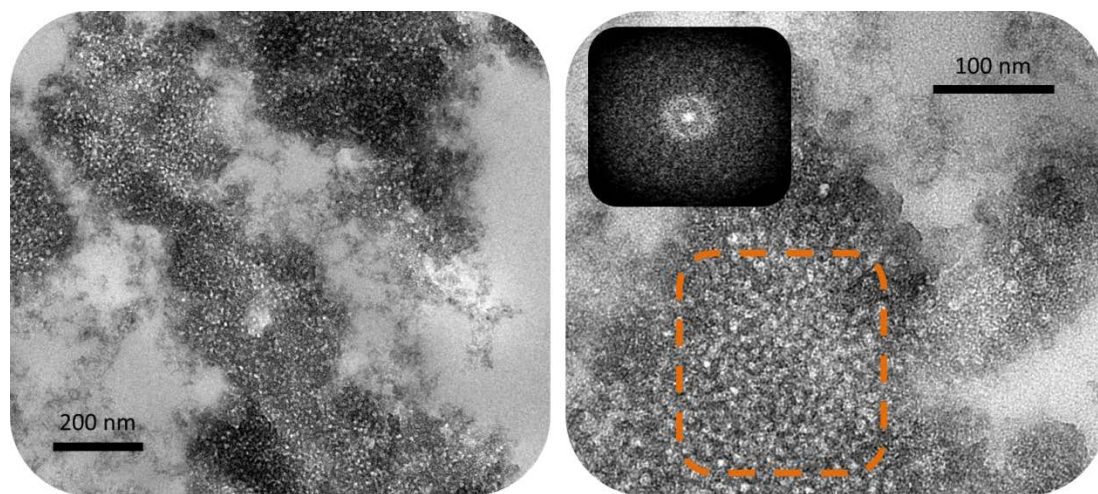


Figure III.16 – Images d'une coupe histologique du matériau EBV-AlSi-2xF127 prise par MET. Les pointillés en orange indique la zone sélectionné pour appliquer la transformée de Fourier.

Nous souhaitons observer par SAXS l'éventuelle organisation de nos matériaux et vérifier les hypothèses émises à partir de leurs propriétés texturales. Cependant, un problème technique a rendu hors service l'outil d'analyse par SAXS. Nous avons donc réalisé une diffusion des rayons X aux petits angles des matériaux EBV-AlSi-mûrie, EBV-AlSi et EBV-AlSi-2xF127 sur un appareil de diffraction des rayons X (Bruker advanced D8 - $\lambda=0,154$ nm). Les diagrammes sont donnés **figure III.17**.

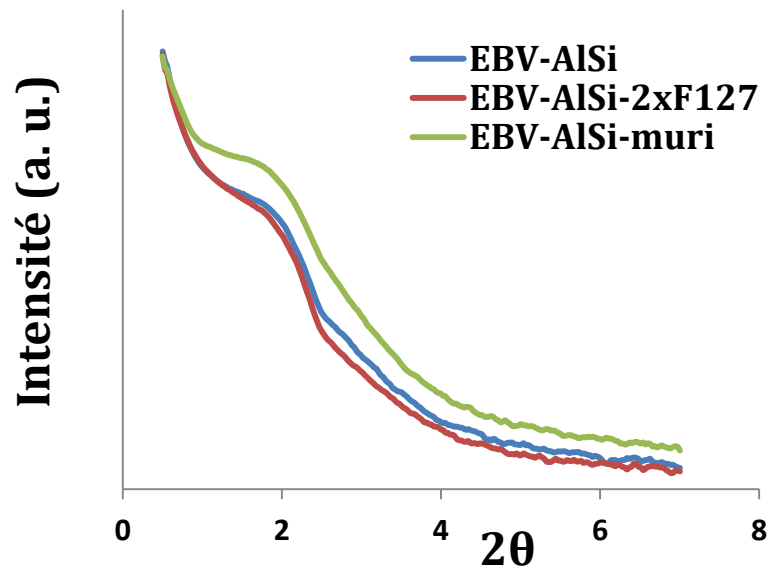


Figure III.17 – Diagrammes de diffusion des rayons X des matériaux EBV-AlSi-mûrie, EBV-AlSi et EBV-AlSi-2xF127.

Les courbes des matériaux EBV-AlSi-mûrie, EBV-AlSi et EBV-AlSi-2xF127 présentent des épaulements aux environ de $2\theta = 1,64$, correspondant à une distance de corrélation de 5,4 nm. Nos matériaux présentent donc une organisation de petits objets pouvant correspondre à des particules de petites tailles présentant une distribution homogène en taille ou, bien à une distance « diamètre poreux + épaisseur de mur » régulière. Les analyses de physisorption d'azote ne montrent aucune distribution de taille de pores inférieure ou égale à 5,4 nm. Par conséquent, nous pouvons émettre l'hypothèse que nos matériaux sont constitués au moins en partie de petits grains nanométriques de cette taille.

Afin de détecter d'éventuels gradients macroscopiques de matières ou de défauts macroscopiques, nous avons réalisé des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) (**figures III.18, III.19 et III.20**). Pour la préparation, les extrudés calcinés ont été fracturés afin d'exposer leur aspect du bord au cœur. A l'échelle de la centaine de micromètres, les extrudés EBV-AlSi et EBV-AlSi-2xF127 présentent un aspect homogène. Lorsque l'on augmente la résolution, on voit que le matériau fracturé expose à l'analyse des grains dont la taille varie de la dizaine de micromètres à une centaine de nanomètres. Un faible nombre de grandes fractures de plusieurs centaines de microns de long sont visibles ici.

Après fracture, l'extrudé EBV-AlSi-mûrie présente un aspect plus homogène que les extrudés EBV-AlSi, EBV-AlSi-2xF127. En effet, à l'échelle du micromètre il est difficile de distinguer la présence de grains sur certaine zone. Les grandes fractures macroscopiques semblent absentes de cet extrudé.

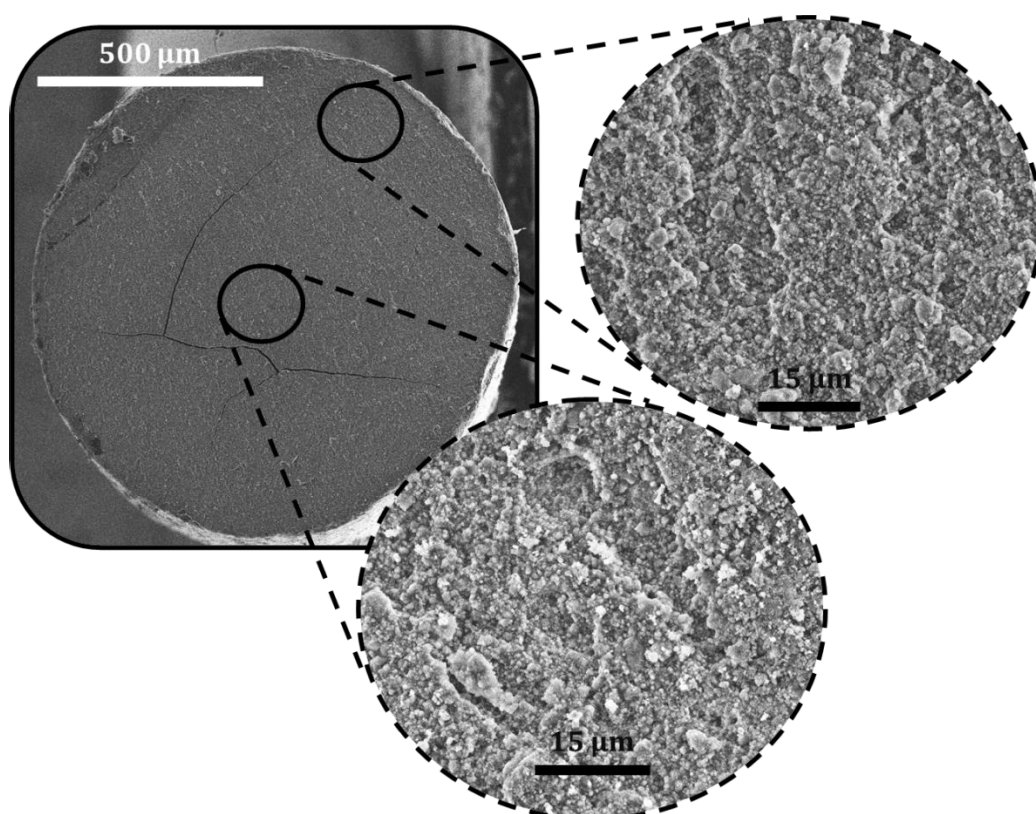


Figure III.18 – Images prises par MEB d'un extrudé EBV-AlSi.

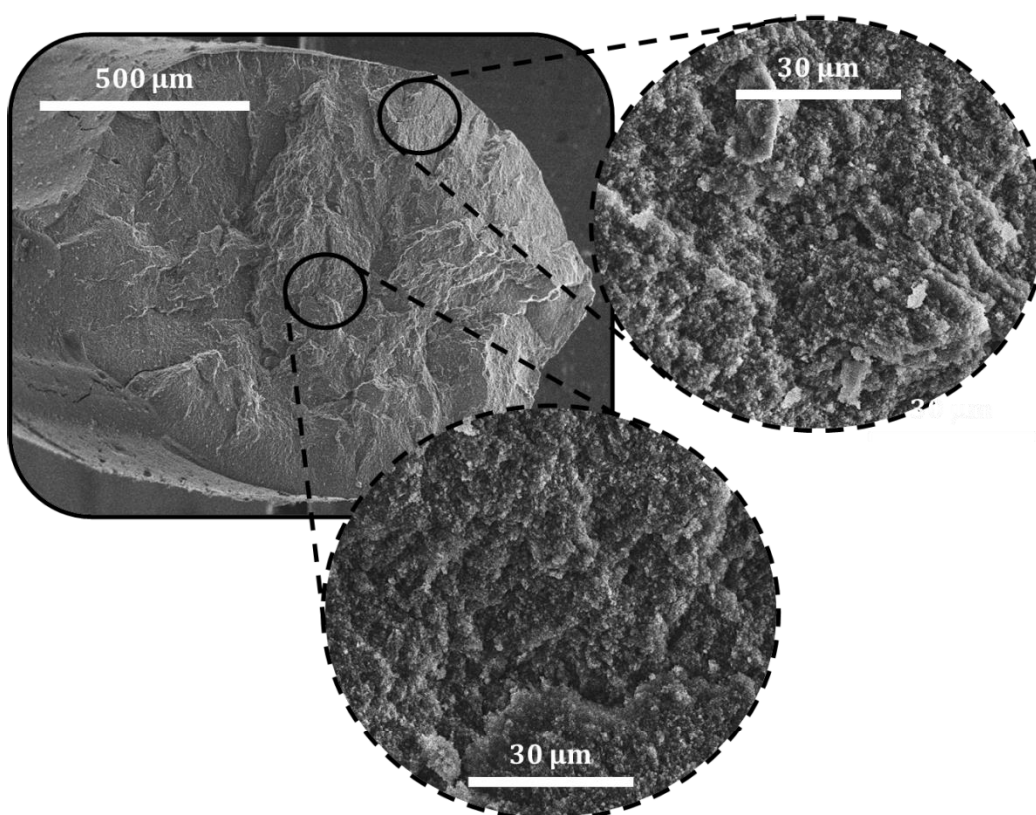


Figure III.19 – Images prises par MEB d'un extrudé EBV-AlSi-2xF127.

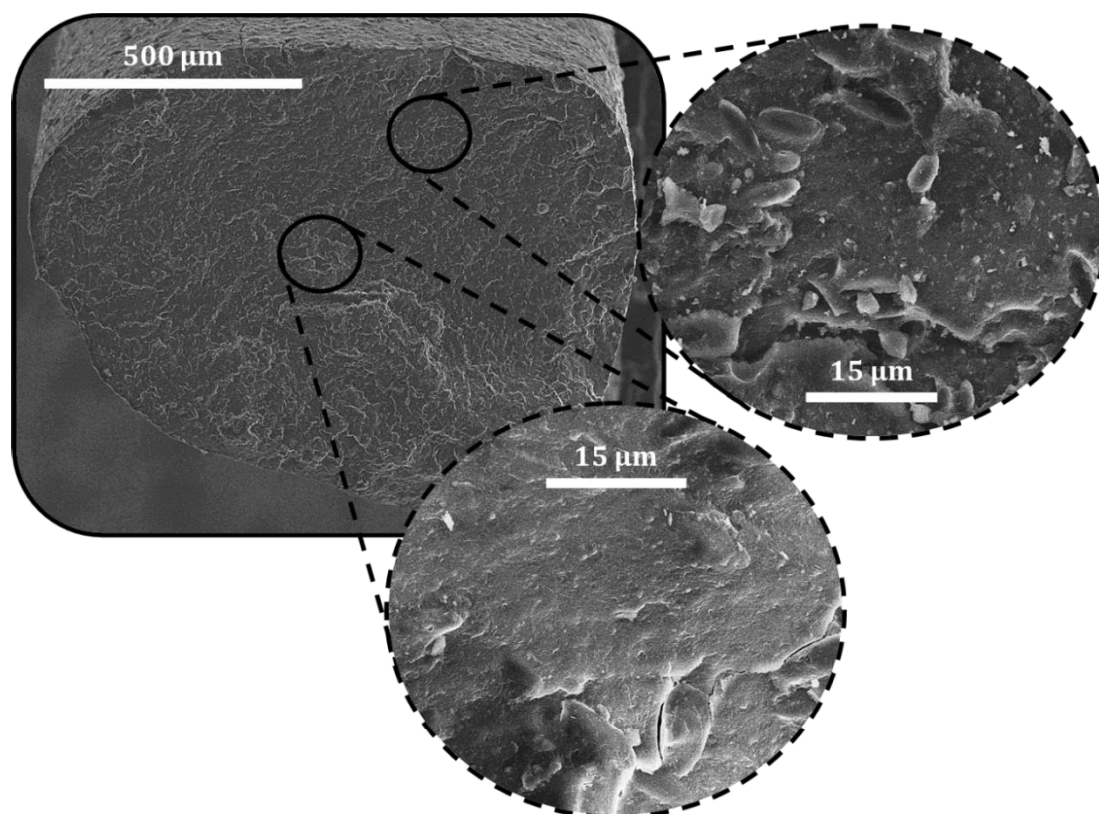


Figure III.20 – Images prises par MEB d'un extrudé EBV-AlSi-mûrie.

Globalement, les trois types d'extrudés présentent des aspects homogènes du bord de l'extrudé jusqu'au cœur de l'extrudé. Aucune bulle macroscopique remarquable n'a pu être détectée sur une gamme de taille allant de la dizaine de micron au millimètre. Cependant on observe quelques fractures macroscopiques très allongées sur les extrudés issus de solutions non mûries. En sortie de filière, les matériaux sont encore des gels déformables. Ces fractures se forment donc soit lors du séchage sous vide dynamique, soit lors de la calcination des matériaux, probablement à cause des contraintes mécaniques produites lors de la rigidification et de la contraction du réseau inorganique.

III.D.4/ Caractérisation des propriétés acides (de Brønsted) des matériaux extrudés

Dans cette partie, nous avons cherché à caractériser la physico-chimie des réseaux inorganiques de nos extrudés par spectroscopie RMN du solide ^1H et ^{27}Al . L'acidité de nos matériaux est évaluée indirectement par des tests catalytiques, en l'occurrence la réaction d'isomérisation du m-xylène et celle de déshydratation du méthanol.

III.D.4.a/ RMN ^1H et ^{27}Al

Les matériaux EBV-AlSi, EBV-AlSi-2xF127 et EBV-AlSi-mûrie sont analysés par RMN ^{27}Al à l'état hydraté et à l'état déshydraté. L'état hydraté correspond au matériau n'ayant subi aucun prétraitement avant analyse. L'état déshydraté est obtenu par un prétraitement avant analyse: le matériau est laissé sous vide dynamique une nuit à 75°C , puis la température est augmentée à

200°C pendant 4 heures. Le matériau est ensuite introduit dans un rotor en boîte à gants et analysé. La déshydratation permet de simuler un état de surface *a priori* plus approprié pour décrire celui d'un catalyseur lors de son utilisation en réacteur catalytique.

La spectroscopie RMN ^{27}Al en phase solide permet de sonder la nature des aluminiums et ainsi de connaître leur coordinence dans le matériau. L'aluminium peut prendre 3 coordinances, il peut être :

- en coordinance 4, un déplacement chimique est alors observé autour de 55 ppm
- en coordinance 5, un déplacement chimique autour de 30 ppm est observé,
- en coordinance 6, un déplacement chimique autour de 0 ppm est observé

Les aluminiums tétraédriques sont parfaitement intégrés au réseau silicique alors que les aluminiums pentaédriques ou octaédriques peuvent être des aluminiums intégrés au réseau silicique mais coordonnés respectivement à une et deux molécules d'eau, ou, des espèces extra-réseaux.

Les spectres RMN ^{27}Al MAS des extrudés hydratés et déshydratés EBV-AlSi, EBV-AlSi-2xF127 et EBV-AlSi-mûrie ont été obtenus selon une séquence d'impulsion High Power DEcoupling (hpdec) sur un spectromètre AVANCE III 700 MHz (Bruker). Du fait de la nature quadripolaire du noyau ^{27}Al , le pulse appliqué est de $\pi/12$ afin de se placer dans des conditions d'excitation quantitative de tous les sites aluminiques. La rotation du rotor à l'angle magique ($\theta = 54,74^\circ$) pendant l'acquisition permet d'affiner les signaux en moyennant l'interaction quadripolaire au premier ordre ainsi qu'une partie de l'interaction quadripolaire au second ordre. La fréquence de rotation à l'angle magique est de 20 kHz.

Les proportions relatives en Al(IV), Al(V) et Al(VI) des matériaux hydratés et déshydratés EBV-AlSi, EBV-AlSi-2xF127 et EBV-AlSi-mûrie sont données **figure III.22**. Ces proportions ont été obtenues par décomposition des spectres, dans le cas des matériaux hydratés, par 3 raies du modèle pseudoVoigt, et dans le cas des matériaux déshydratés, par 3 raies du modèle CzSimple. Les spectres du matériau AlSi-EBV hydraté et déshydraté, ainsi que leur dé-convolution sont donnés **figure III.21** (les spectres RMN ^{27}Al des autres matériaux ainsi que leur dé-convolution sont donnés en **annexe II**). Les spectres obtenus manquent de résolution. Par conséquent, il existe une incertitude conséquente sur leur décomposition/dé-convolution. L'incertitude sur l'intégration des raies et les proportions en Al(IV), Al(V), Al(VI) qui en résultent est estimée à 20%. Des expériences MQ-MAS ^{27}Al auraient été nécessaires pour affiner la décomposition des spectres et réduire l'incertitude.

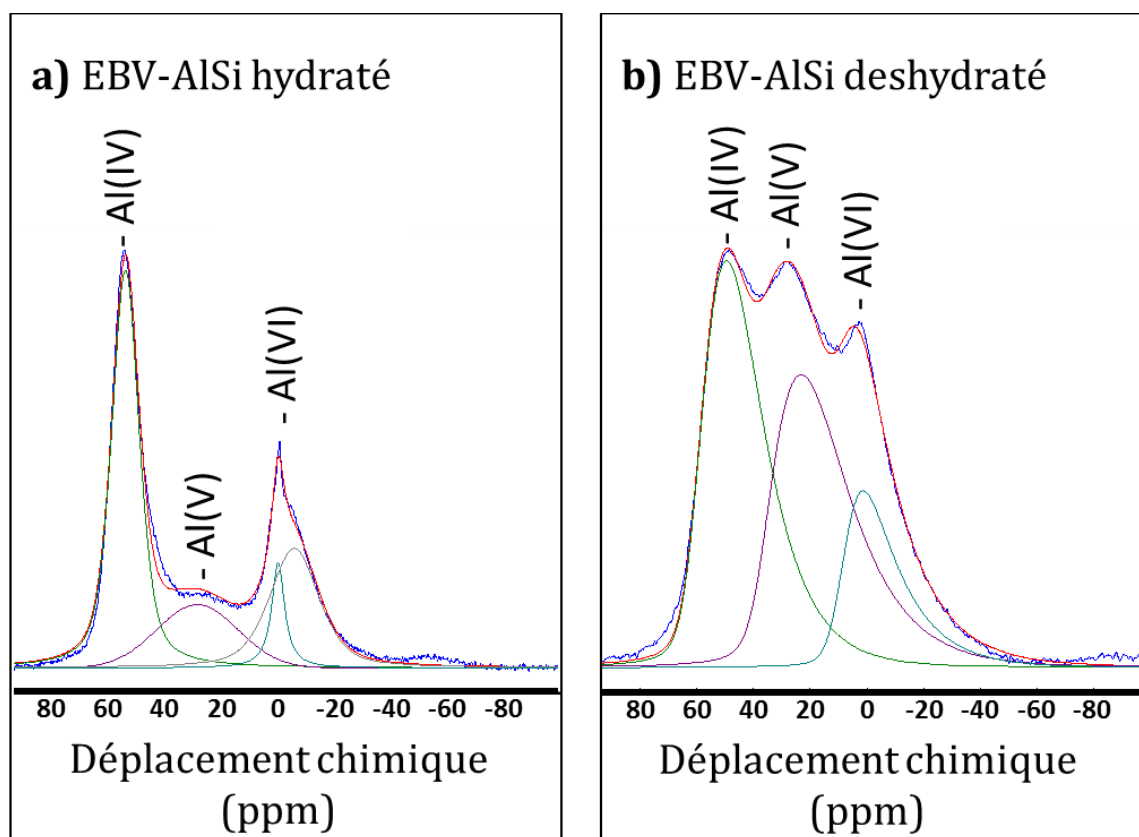


Figure III.21 – Spectres RMN ^{27}Al et dé-convolutions des spectres EBV-AlSi hydraté et deshydraté.

La proportion d'Al(VI) dans nos trois matériaux est similaire à l'état hydraté et de l'ordre de 33%. Elle chute à moins de 20% après déshydratation. La proportion d'Al(V) dans les matériaux hydratés est de 19% pour les extrudés EBV-AlSi et EBV-AlSi-mûrie, et de 9% pour EBV-AlSi-2xF127. Après déshydratation, cette proportion augmente de manière conséquente dans nos trois matériaux, pour atteindre 31% dans EBV-AlSi-2xF127, 39% dans EBV-AlSi et 45% dans EBV-AlSi-mûrie. La proportion d'Al(IV) est majoritaire dans nos trois échantillons. Avant déshydratation, les matériaux EBV-AlSi et EBV-AlSi-mûrie présentent plus de 40% d'Al(IV) et EBV-AlSi-2xF127 plus de 50%. Après déshydratation, une chute de la proportion en Al(IV) est observée pour nos trois matériaux. EBV-AlSi-mûrie présente 37% d'Al(IV), EBV-AlSi 44% et EBV-AlSi-2xF127 54%.

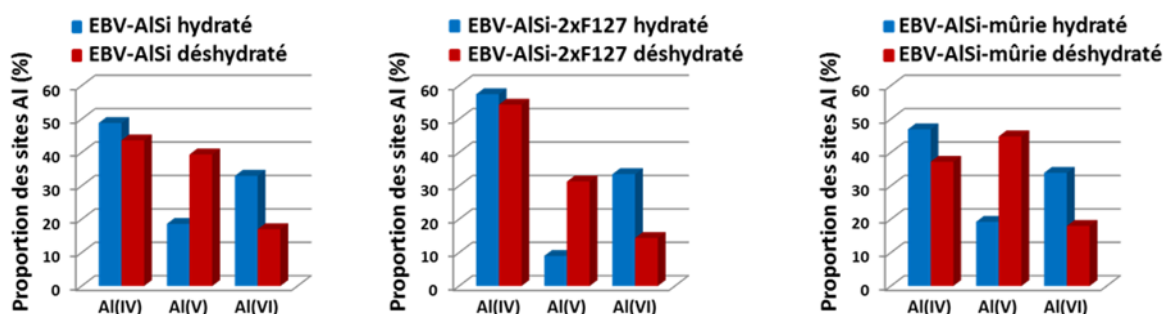


Figure III.22 – Proportion en Al(IV), Al(V) et Al(VI) dans les matériaux EBV-AlSi, EBV-AlSi-2xF127 et EBV-AlSi-mûrie, hydratés et déshydratés.

Nos matériaux contiennent en moyenne une proportion d'Al (IV) et d'Al (V) supérieur à 80% à l'état déshydraté. Lors de la déshydratation, une augmentation de la proportion d'Al(V) est observée en parallèle de la chute d'Al (VI). Il est donc fort probable que la déshydratation élimine une molécule d'eau coordonnée à l'aluminium octaédrique pour donner un aluminium pentaédrique. Cela démontre le caractère acide (de Lewis) des Al présents dans nos matériaux. En fonction de leur environnement ces acides de Lewis peuvent se coordonner à l'oxygène d'une molécule d'H₂O ou d'un silanol situé à proximité et généré ainsi un site acide de type Brønsted. Il n'est donc pas possible de quantifier l'acidité de type Brønsted d'un matériau directement à partir de ses proportions en Al (IV) et en Al(V). Cependant, leur présence dans le réseau inorganique conditionne l'existence de ces sites acides de Brønsted. Ces résultats indiquent donc que nos matériaux présentent une acidité de type Lewis et potentiellement une acidité de type Brønsted.

Les matériaux EBV-AlSi, EBV-AlSi-2xF127 et EBV-AlSi-mûrie sont aussi analysés par RMN ¹H à l'état hydraté et à l'état déshydraté. Les spectres des matériaux EBV-AlSi hydraté, EBV-AlSi déshydraté et EBV-AlSi-mûrie déshydraté sont donnés **figure III.23**. Les spectres RMN ¹H MAS des échantillons hydratés sont similaires. Ils présentent un déplacement chimique large à environ 4,90 ppm correspondant à de l'eau physisorbée à la surface des matériaux, ce signal occulte tout autre déplacement chimique. Après déshydratation, les spectres se présentent sous la forme de larges massifs asymétriques avec une contribution principale à 2,08 ppm environ, correspondant aux protons de silanols isolés. Les massifs s'étalent jusqu'à 9 ppm environ. On remarque pour les extrudés EBV-AlSi qu'un pic se démarque du massif à 4,14 ppm. Il en va de même pour les extrudés EBV-AlSi-mûrie, à 4,42 ppm. Dans la littérature, la zone comprise entre 3,6 et 5,6 ppm est attribuée aux signaux de protons de type Brønsted, plus particulièrement les sites acides de Brønsted de la zéolithe ZSM-5 présentent un signal à 4,2 ppm. Les signaux observés pour les matériaux EBV-AlSi et EBV-AlSi-mûrie, respectivement à 4,14 et 4,42 ppm, peuvent donc correspondre à des protons acides de Brønsted.

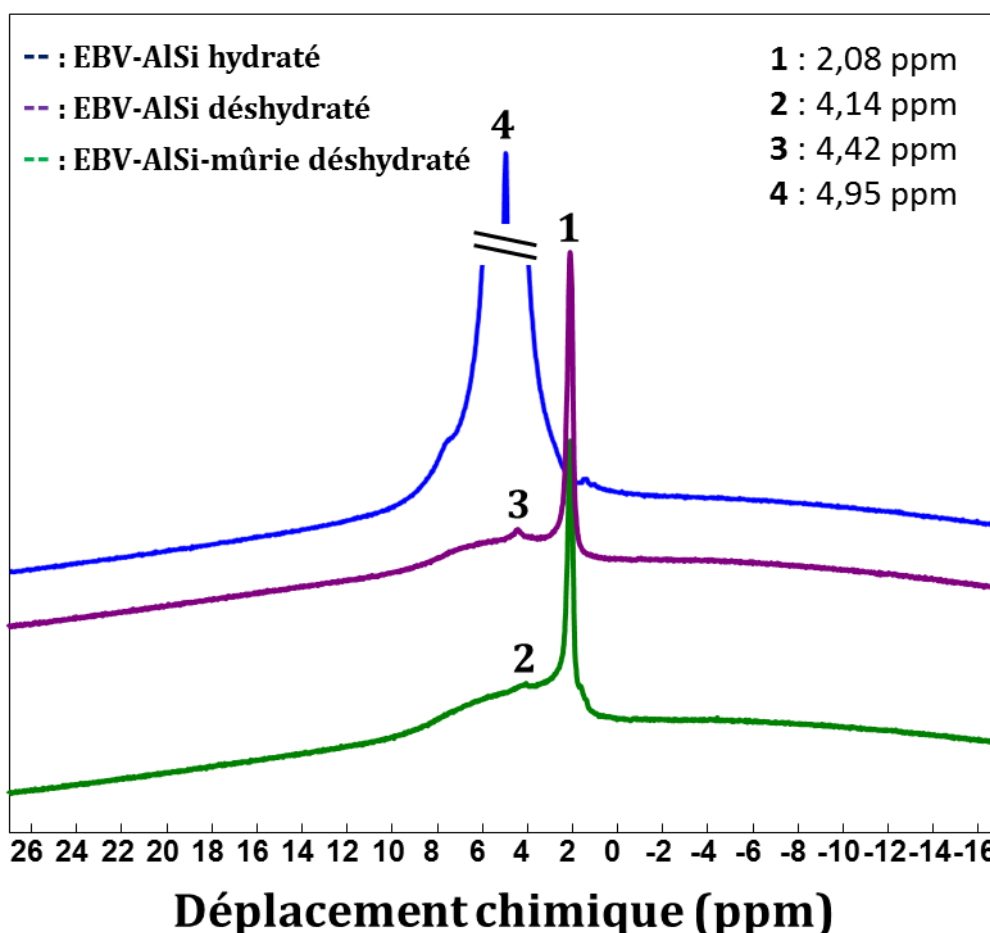


Figure III.23 – Spectres RMN ^1H des extrudés EBV-AlSi hydraté, EBV-AlSi déshydraté et EBV-AlSi-mûrie déshydraté

L'acidité de nos matériaux a été évaluée par thermodésorption d'ammoniaque programmée. Cependant, la découverte d'un problème technique lié à l'appareillage du test catalytique a invalidé ces analyses. Le problème est en cours de résolution.

L'acidité de nos matériaux a aussi été évaluée indirectement grâce à la réaction d'isomérisation du m-xylène.

III.D.4.b/ Catalyse de la réaction d'isomérisation du m-xylène

L'isomérisation du m-xylène est un test catalytique servant de référence au sein de IFPEN pour évaluer l'acidité d'un matériau de type aluminosilicate mésoporeux amorphe. La mise en œuvre de ce test est décrite en **annexe I.D**. Ce test est effectué pour chacun de nos matériaux EBV-AlSi, EBV-AlSi-2xF127 et EBV-AlSi-mûrie. Trois références sont ajoutées, la « grade 135 », un aluminosilicate amorphe commercial standard (non-mésoporeux et sans caractère zéolithique) de rapport molaire Si/Al = 12, un matériau résultant d'un mélange de zéolithe Y (10 % en masse) et d'alumine gamma, nommée ZY- Al_2O_3 , qui nous sert de référence interne IFPEN pour simuler le comportement d'un zéolite diluée, et un aluminosilicate mésoporeux de rapport molaire Si/Al = 12 et TPAOH/M = 0,19 obtenu par atomisation au cours de la thèse de S. Pega, nommé AlSi-atomisé. Les courbes de conversion du m-xylène en

fonction du temps sont données dans la **figure III.24**. Les propriétés texturales ainsi que les activités catalytiques des matériaux sont données dans le **tableau III.8**.

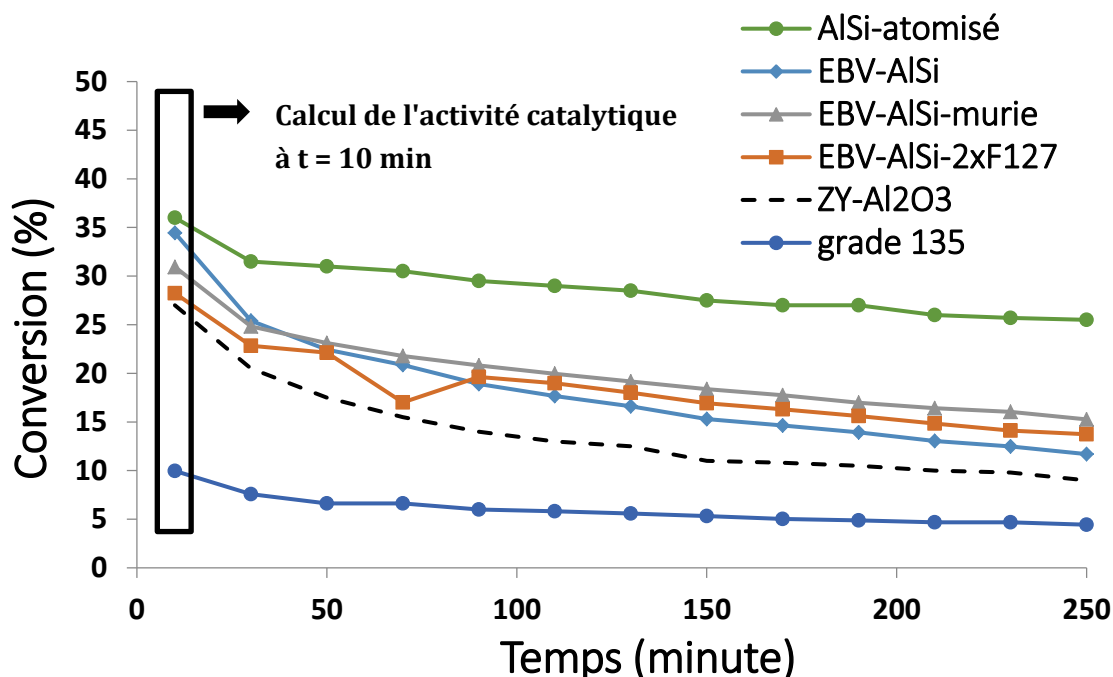


Figure III.24 – Courbes de conversion du m-xylène en fonction du temps pour les matériaux AlSi-atomisé, EBV-AlSi, EBV-AlSi-mûrie, EBV-AlSi-2xF127, ZY-Al₂O₃, grade 135.

La référence grade 135 présente une conversion du m-xylène faible, inférieure à 10%, sur l'ensemble du test, ce qui est attendu car il s'agit d'un aluminosilicate standard, c'est-à-dire non-mésosstructuré et sans caractère zéolitique. Les trois matériaux présentent sur toute la durée du test une conversion supérieure à la référence grade 135, légèrement supérieure à la référence ZY-Al₂O₃, mais légèrement inférieure au matériau AlSi-atomisé. Lorsque l'on compare les trois matériaux extrudés entre eux, on voit que EBV-AlSi présente initialement un taux de conversion le plus élevé (34%) mais au cours du temps, une désactivation importante de ce matériau est observé et l'amène au plus faible taux de conversion des 3 matériaux extrudés en fin de test à 11%. Une désactivation du même ordre est observée pour les deux autres matériaux extrudés. En effet, EBV-AlSi-2xF127 et EBV-AlSi-mûrie présentent des taux de conversion initiaux respectifs de 28 et 31 % qui chutent en fin de test à 13 et 15 %. Une désactivation aussi importante (la perte entre le taux initiale, pris à t = 10 minutes et le taux finale, pris à t = 250 min, est comprise entre 50 et 66 % pour les matériaux extrudés) fait penser à une désactivation par formation de coke qui est habituellement observée dans le cas de matériaux à base de zéolithe comme ZY-Al₂O₃ (la perte entre le taux initial et le taux finale est égale à 66%).

Le matériau AlSi-atomisé est similaire aux matériaux extrudés en termes de composition (rapport molaire Si/Al = 12, rapport molaire TPAOH/M = 0,19). Par contre la formulation dont il est issu contient de l'alcool, et son procédé de synthèse est différent (atomisation). AlSi-atomisé présente un taux de conversion initiale de 36%, ce qui est légèrement supérieur à nos matériaux. De plus, il se désactive très peu au cours du test. En effet, la perte entre le taux initiale, pris à t = 10 minutes et le taux finale, pris à t = 250 min, est de 30 %, soit environ deux fois moins importante que pour les matériaux extrudés.

Lorsque l'on compare l'activité à iso-masse des matériaux, on voit que le matériau AlSi-atomisé présente l'activité la plus forte à 3,5 mmol.h⁻¹.g⁻¹. Les matériaux EBV-AlSi et EBV-AlSi-2xF127 sont légèrement inférieurs à environ 3,3 mmol.h⁻¹.g⁻¹. Le solide EBV-AlSi-mûrie, bien que proche, n'atteint pas la barre des 3,0 mmol.h⁻¹.g⁻¹. Ces matériaux présentent une activité à iso-masse qui est au minimum 3 fois supérieure à celle de l'aluminosilicate standard grade 135, et plus élevée que référence ZY-Al2O3 qui contient de la zéolithe Y (1,1 et 1,3 fois plus actif). Nos matériaux présentent donc des activités massiques élevées, proches d'un matériau équivalent atomisé.

Cependant, les matériaux extrudés développent une grande surface spécifique, de l'ordre de 850 m²/g, comparées à AlSi-atomisé, 550 m²/g, et ZY-Al2O3, 310 m²/g. Lorsque l'activité est calculée à iso-surface spécifique, les différences apparaissent entre les matériaux extrudés, celui atomisé et la référence ZY-Al2O3. Les matériaux EBV-AlSi et EBV-AlSi-2xF127 présentent une activité à iso-surface équivalente de 3,8 mmol.h⁻¹.m⁻². EBV-AlSi-mûrie est légèrement inférieur avec une activité égale à 3,4 mmol.h⁻¹.m⁻². Les matériaux extrudés restent nettement supérieurs à la référence grade 135. Par contre, une fois l'activité rapportée à la surface spécifique, la référence ZY-Al2O3 est environ 2,3 fois plus active que les matériaux extrudés. Il en va de même pour le matériau AlSi-atomisé qui présente une activité iso-surface égale 6,29 mmol.h⁻¹.m⁻², soit 1,5 fois plus actif que nos matériaux extrudés. Ces différences d'activité à iso-surface viennent probablement du fait que la réaction d'isomérisation du m-xylène semble être favorisée par la présence de microporosité.¹ Or les matériaux extrudés présentent une très faible microporosité, ce qui les rend moins actifs à iso-surface.

Echantillon	Sp ± 8% (m ² /g)	Vp total ± 0,05 (cm ³ /g)	Vp micro ± 0,005 (cm ³ /g)	activité iso-masse (mmol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	activité iso-surface (mmol.h ⁻¹ .m ⁻²)
AlSi-atomisé	553	0,53	0,08	3,48	6,29
EBV-AlSi	863	0,84	0,02	3,33	3,86
EBV-AlSi-2xF127	846	1,02	0,03	3,25	3,84
EBV-AlSi-murie	845	0,7	0,01	2,94	3,48
ZY-Al2O3	309	-	-	2,64	8,64
grade 135	470	0,66	-	0,97	1,99

Tableau III.8 – Propriétés texturales et activités catalytiques des matériaux. *: distribution de la taille des pores, large ou mal définie.

Les matériaux EBV-AlSi et EBV-AlSi-2xF127 présentent des activités iso-masses et iso-surfaces similaires et légèrement supérieures au matériau EBV-AlSi-mûrie. Il est possible que les structures poreuses hiérarchiques des extrudés EBV-AlSi et EBV-AlSi-2xF127 permettent une meilleure diffusion des molécules au sein du solide. Cependant, le méta-xylène est une petite molécule qui diffuse assez facilement. On ne peut donc pas attribuer avec certitude l'amélioration d'activité de nos extrudés au réseau poreux hiérarchique. Il sera donc très intéressant dans le futur de réaliser des tests avec des substrats plus volumineux pour évaluer l'impact réel de la hiérarchie de ces matériaux.

Le changement des conditions expérimentales lié à la transposition d'une synthèse par atomisation à une synthèse par extrusion réactive a réduit l'acidité des aluminosilicates obtenus. La très faible microporosité de nos extrudés et l'absence de mesures de thermo-desorption programmée d'ammoniaque (ou d'adsorption d'analyses par adsorption CO) nous empêchent de pousser plus avant l'analyse. En effet, les propriétés acides résultent d'une distribution de sites de forces différentes et d'effets de confinement. Au stade actuel des caractérisations, on peut simplement dire que l'acidité des matériaux extrudés est supérieure à celle d'un aluminosilicate amorphe standard (grade 135), mais assez éloignée des zéolithes. A masse équivalente, l'importante surface spécifique développée par nos matériaux leur permet de surpasser la référence contenant de la zéolithe Y. Nous avons donc montré que la stratégie consistant à obtenir des aluminosilicates amorphes présentant une acidité exacerbée à partir d'une formulation issue de la synthèse de zéolithe ZSM-5 peut être mise en œuvre par un procédé d'extrusion réactive. Un travail futur intéressant pourra consister à améliorer le caractère zéolitique de ces matériaux, soit en travaillant la formulation de départ, soit en effectuant un post traitement de « steaming » par exemple.

Afin d'évaluer l'activité catalytique de nos extrudés sur une réaction qui n'est pas sensible aux effets de confinement microporeux, nous avons contacté le Dr. D. Debecker de l'Université Catholique de Louvain pour effectuer des tests de déshydratation du méthanol en diméthyléther.

III.D.4.c/ Catalyse de la réaction de déshydratation du méthanol

Le diméthylether (DME) est une molécule d'intérêt dans l'industrie. Il permet de conduire à des molécules à hautes valeurs ajoutées comme des oléfines à bas poids moléculaire, du sulfate de diméthyle ou de l'acétate de méthyle. Par ailleurs, il est utilisé comme agent propulseur d'aérosol. De plus, une certaine attention lui est portée comme potentiel remplaçant au carburant diesel.

Le DME peut être obtenu par déshydratation du méthanol catalysé par des solides acides comme les aluminosilicates, ou des alumines (modifiées ou non).^{11,12,13} Nous avons donc évalué les performances de nos matériaux sur cette réaction. Les courbes de conversions du méthanol à iso-masse de catalyseur en fonction du temps sont données **figure III.25**.

La réaction de déshydratation du méthanol en DME ($2 \text{ CH}_3\text{-OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-O-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) est effectuée à 200°C. Les catalyseurs sont utilisés sous la forme de poudre tamisée entre 200 à 315 μm , le volume de poudre est constant d'un test à l'autre (temps de contact constant pour tous les échantillons). Le catalyseur est chauffé d'une température ambiante à 200°C avec une rampe de montée en température de 10°C/min, sous un flux de N_2 de 30mL/min. Le test commence lorsque le flux de N_2 est saturé avec 10% en volume de méthanol.

Les quatre matériaux testés ont une sélectivité en DME de 98%.

Le matériau EBV- AlSi -mûrie présente le taux de conversion du méthanol à iso-masse le plus élevé à 0,23 %/g. Cependant, le matériau subit une désactivation au cours du temps. Tout d'abord, une forte désactivation est observée jusqu'à 1h30 après le début du test où le taux de

conversion du méthanol chute à 0,15 %/g, puis une désactivation plus douce est observée jusqu'à la fin du test pour atteindre 0,14 %/g. Le matériau EBV-AlSi-2xF127 présente la plus importante désactivation. En effet, initialement le taux de conversion du méthanol pour ce catalyseur est légèrement inférieur à EBV-AlSi-mûrie, à 0,2 %/g. Après environ 1h 30, ce taux chute à 0,1 %/g. A la fin du test, ce taux est à 0,04 %/g. Le matériau EBV-AlSi est au début du test le moins actif de nos matériaux extrudés, avec un taux de conversion du méthanol initial de 0,15 %/g. Cependant, contrairement aux matériaux EBV-AlSi-mûrie et EBV-AlSi-2xF127, EBV-AlSi se désactive peu au cours du test, après 1h30, son taux de conversion est à 0,13 %/g et le même taux de conversion est observé à la fin du test. La référence grade 135 présente un faible taux de conversion du méthanol à iso-masse comparé aux matériaux extrudés. Par contre il subit une faible désactivation au cours du temps. En effet, en début de test le taux de conversion du méthanol est à 0,09 %/g, en fin de test ce taux est à 0,07 %/g.

Par ailleurs, on remarque que les matériaux extrudés présentent une importante fluctuation du taux de conversion de méthanol au cours du temps, fluctuation qui est très réduite pour le matériau grade 135.

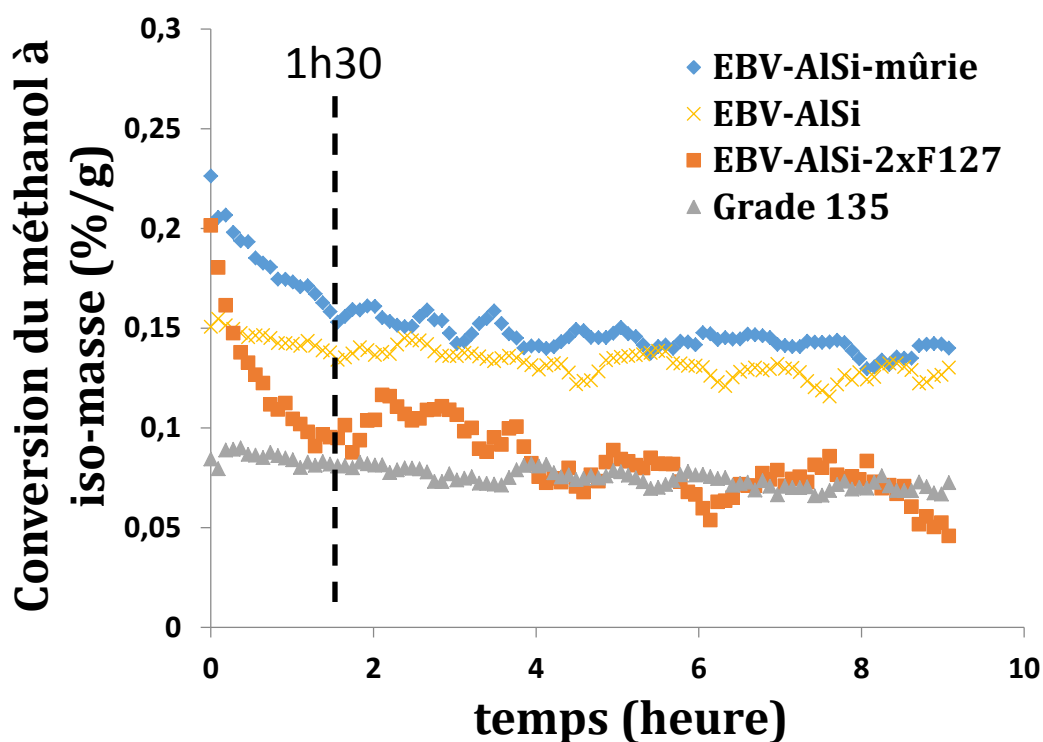


Figure III.25 – Graphique de conversion du méthanol à iso-masse en fonction du temps pour les EBV-AlSi-mûrie, EBV-AlSi et EBV-AlSi-2xF127.

Les valeurs de taux de conversion du méthanol à iso-masse de catalyseur issues de la littérature sont données dans le **tableau III.9**. On peut voir que nos matériaux extrudés présentent des taux de conversion à iso-masse comparables ou proches de ceux que l'on peut trouver dans la littérature, malgré une différence importante de la température de réaction dans certain cas. En effet, le matériau DME-FCAT, une alumine gamma industrielle, présente un taux de conversion de 0,16 %/g à 300 °C. Ce taux est légèrement supérieur à nos matériaux extrudés dont la réaction est effectuée à 200°C. Il en est de même pour le matériau AL-HMS-5, un aluminosilicate à mésostructure hexagonale dont les surfaces spécifiques sont similaires à nos

matériaux. Ce dernier présente un taux de conversion similaire à nos extrudés à une température de réaction de 250°C.

Echantillon	$n_{\text{Si/Al}}$	Sp (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Température de réaction (°C)	Conversion en méthanol iso-masse (%/g)
DME-FCAT*	-	168	0,5	300	0,16
DME-AIS1**	0,02	252	0,4	300	0,17
Al-HMS-10***	10	1109	2,0	250	0,10
CBV5020(NH ₃)****	25	-	-	190	0,13

*: alumine gamma commerciale de chez Haldor Topsøe A/S.¹²

** : aluminosilicate amorphe de rapport molaire Si/Al = 0,3.¹²

***: aluminosilicate mésotruituré (hexagonale) de rapport molaire Si/Al = 10.¹³

****: zéolithe ZMS-5 traité avec du NH₃, de rapport molaire Si/Al = 25.¹¹

Tableau III.9 – Rapport molaire Si/Al, propriétés texturales, température de déshydratation du méthanol et conversion à iso-masse de matériaux issus de la littérature.

Nous avons montré ici les premiers résultats d'une série d'expériences en cours. En effet, l'influence de la température sur le taux de conversion du méthanol et la sélectivité en DME de nos matériaux est en cours. De plus, d'autres propriétés sont à évaluer, comme par exemple la stabilité de nos matériaux sur une plus longue durée. A première vue, nos matériaux sont comparables à ce que l'on peut lire dans la littérature, pour une température de réaction plus faible. Cependant, ces résultats sont à modérer car les conditions expérimentales d'un test catalytique ont tendance à différer d'une publication à l'autre, ce qui peut avoir un impact sur le taux de conversion des matériaux testés. Cependant, l'acidité modérée de nos matériaux couplée à leur importante surface spécifique semble a priori prometteur pour la catalyse de la réaction la déshydratation du méthanol en DME.

Au bilan des tests catalytiques, il apparaît nécessaire de caractériser plus avant les matériaux extrudés que nous avons obtenus, notamment en étudiant plus finement le nombre, le type et la force des sites acides. De telles études nous permettront de comparer et, nous l'espérons, de corrélérer les résultats des tests catalytiques.

III.D.5/ Renforcement de la tenue mécanique des extrudés

La tenue mécanique des extrudés EBV-AlSi et EBV-AlSi-mûrie a été évaluée par un test d'écrasement grain à grain. Les matériaux présentent une résistance similaire de l'ordre de 0,35 daN/mm, ce qui est trop faible pour une application industrielle. La question du renforcement de la tenue mécanique des extrudés s'est donc posée. Nous avons choisi de suivre une stratégie de renforcement des solides basée sur l'ajout de charges inorganiques (nano-argile, poudre d'aluminosilicate...) dans les formulations de nos matériaux.

Afin de garder constante la composition de nos extrudés renforcés, nous avons choisi d'utiliser une charge faite à partir d'extrudés secs broyés. Notre choix de charge s'est porté sur le

matériau EBV-ALSi (non calciné mais sec). Nous espérons ainsi réduire l'impact de la charge sur les propriétés texturales du matériau et son acidité puisque, *in fine*, cela revient à concentrer notre formulation.

La poudre est obtenue de la manière suivante:

la formulation EBV-ALSi est tout d'abord séchée à température ambiante dans un large bac pendant 14 h, puis un séchage sous vide dynamique pendant 14 h est effectué. Les solides obtenus sont réduits en poudre à l'aide d'un broyeur à billes métalliques. La poudre obtenue est ensuite tamisée à 63 μm .

Des synthèses en batch sont effectuées dans le but de définir un taux de charge suffisant pour augmenter la tenue mécanique de nos extrudés, ces synthèses sont effectuées comme décrit ci-dessous:

*Un certain taux de charge inorganique est ajouté à la formulation. Ce taux correspond au rapport de la **masse de poudre tamisée ajoutée dans la formulation**, divisée par la **masse de formulation utilisée sans la poudre**), fixée à 10 g. Différents taux de charge sont testés: 0%, 10%, 30%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% et 100%. Après ajout de la poudre, la mixture « *formulation+charge* » est mélangée 5 minutes à l'aide d'une spatule. Le mélange suit ensuite la même procédure que les extrudés d'aluminosilicate: ils subissent un séchage sous vide dynamique à température ambiante pendant 14 h, puis une calcination en four tubulaire sous flux d'air, à 200 °C pendant 3 heures puis à 550 °C pendant 8 heures avec une montée en température de 1°C/min. Les solides obtenus sont nommés B-ALSi-X%, ou X = 0, 10, 30, 50, 60, 70, 80, 90 ou 100.*

L'ajout de la charge inorganique dans la solution conduit à une augmentation des propriétés viscoélastiques. Pour un taux de charge inorganique supérieure à 60%, une pâte suffisamment malléable pour maintenir une forme est obtenue. Après calcination, un test qualitatif de tenue mécanique montre que pour un taux de charge inorganique inférieur 70%, les solides se brisent sous une pression exercée par des doigts. Au-dessus de ce taux, les solides restent intacts.

L'ajout d'une charge inorganique dans la formulation précurseur peut fortement influencer les propriétés texturales du matériau. Nous avons observé l'influence du taux de charges sur ces propriétés. Des analyses de volumétrie par physisorption d'azote sont effectuées sur la charge inorganique et les solides B-ALSi-0%, B-ALSi-50%, et B-ALSi-100%. Les isothermes de physisorption d'azote ainsi que les distributions de tailles de pores sont présentées sur la **figure III.26**, les propriétés texturales sont résumées dans le **tableau III.10**.

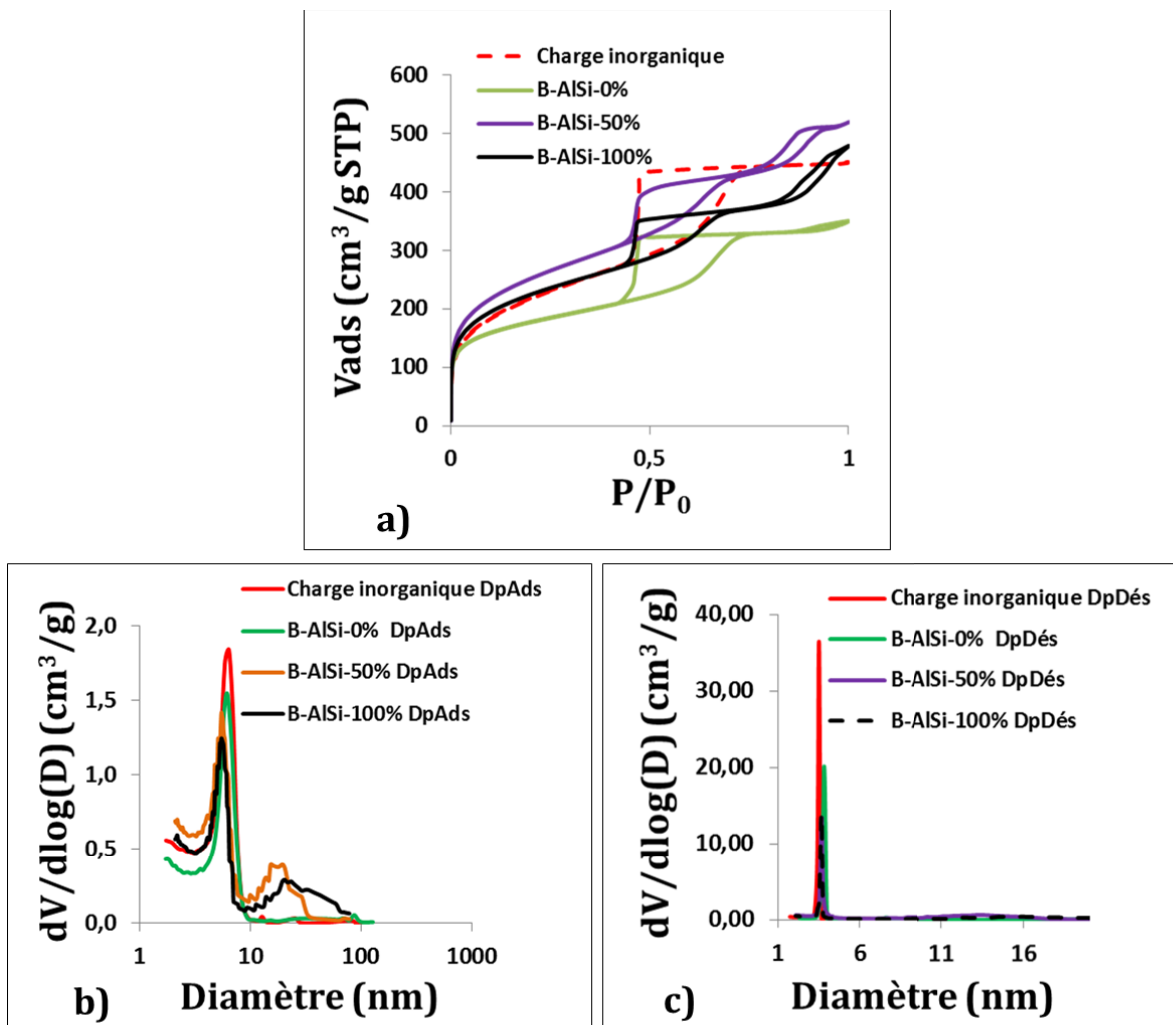


Figure III.26 – a) isothermes de physisorption d'azote, b) distribution de la taille des pores à l'adsorption et c) distribution de la taille des pores à la désorption des matériaux B-AlSi-0%, B-AlSi-50%, et B-AlSi-100% et de la charge inorganique utilisée pour les renforcer.

Echantillon	Sp ± 8% (m ² /g)	Vp total ± 0,05 (cm ³ /g)	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)
B-AlSi-0%	647	0,54	[3,7]	6,1 – 49,5**
B-AlSi-50%	918	0,80	[3,7] – 14,6**	5,5 – 17,7
B-AlSi-100%	815	0,74	[3,7]	5,7 – 22,5
Charge Inorganique	797	0,69	[3,7]	5,9

Tableau III.10 – Propriétés texturales des matériaux B-AlSi-0%, B-AlSi-50%, et B-AlSi-100% et de la charge inorganique utilisée pour renforcer ces matériaux. *: distribution de taille de pores, large ou mal définie. **: pic faible comparé au pic principal

Le solide B-AlSi-0% développe une surface spécifique de 647 m²/g, un volume poreux 0,54 cm³/g. La distribution de la taille des pores à la désorption et à l'adsorption montre

respectivement une désorption catastrophique, et des pores centrés autour de 6 nm et de 50 nm. Cependant, cette seconde distribution de taille de pores représente un faible volume poreux. La poudre ajoutée présente des propriétés texturales supérieures en termes de surface spécifique, 797 m²/g, de volume poreux, 0,69 cm³/g. Une désorption catastrophique est observée. A l'adsorption, la porosité est aussi centrée autour de 6 nm et 50 nm.

En premier lieu, il est intéressant d'observer l'influence de la cinétique d'évaporation sur les propriétés texturales de nos matériaux. Des formulations de même composition conduisent:

- dans le cas d'une extrusion réactive, à une porosité bimodale et à une désorption catastrophique nettement réduite,
- dans le cas d'une évaporation à température ambiante, à une porosité monomodale présentant une importante désorption catastrophique.

L'ajout d'une charge de 50% conduit à une augmentation globale des propriétés texturales. Ce résultat n'est pas surprenant car la charge inorganique présente de meilleures propriétés texturales que B-AlSi-0%. Néanmoins, une surface spécifique de plus de 900 m²/g est atteinte, ce qui est étonnant car la poudre ajoutée n'excède pas les 800 m²/g. Le volume poreux atteint 0,8 cm³/g. De plus, une seconde distribution de taille de pores est aussi observée à l'adsorption, à 18 nm, mais elle est bien plus importante que dans le cas de B-AlSi-0%. Une augmentation de la charge, 100%, conduit à une surface spécifique et un volume poreux légèrement inférieur à B-AlSi-50%, plus proche de ceux de la charge inorganique. La seconde distribution de taille de pores à la désorption est plus large et décalée à 22 nm. Une désorption catastrophique est observée pour tous les matériaux. Au bilan, on n'observe pas de comportement linéaire des paramètres texturaux compris entre ceux des deux matériaux utilisés. A la place, on observe que le mélange formulation et charge améliore les propriétés et favorise l'apparition de grands mésopores. Par manque de temps pour pousser les investigations, nous n'avons pu explorer en détail les raisons de cette évolution structurale. Cependant, lors d'un mélange à la spatule les cisaillements sont peu importants. On peut donc supposer que la physico-chimie joue un grand rôle, peut-être une re-dissolution partielles des grains de charge au sein de la formulation basique qui crée des gradients de concentrations.

Les résultats obtenus pour les tests en batch montrent qu'une quantité importante de charge inorganique doit être ajoutée à la formulation pour observer une amélioration nette de la tenue mécanique de nos matériaux (une masse minimum de charge ajoutée de 70% de la masse de formulation avant mélange). Les propriétés structurales du matériau final sont grandement influencées par celles des charges inorganiques.

La stratégie employée semble donc viable pour renforcer la tenue mécanique de nos extrudés. Vu les évolutions texturales et mécaniques qualitatives, il semble qu'un compromis soit à trouver entre tenue mécanique et propriétés texturales.

En toute fin de thèse, cette stratégie a été mise en œuvre dans la synthèse et la mise en forme d'aluminosilicate par extrusion réactive (**figure III.27**). La formulation est insérée à partir de la trémie T2 à l'aide d'une pompe péristaltique (débit fixé 2,0 mL/min). La charge inorganique est insérée à partir de la trémie T3 à l'aide d'un doseur (débit fixé à 1,4 g/min

correspondant à un taux de charge d'environ 70%). La vitesse de rotation des vis est fixée à 100 tours/min, et la température du procédé est initialement à température ambiante.

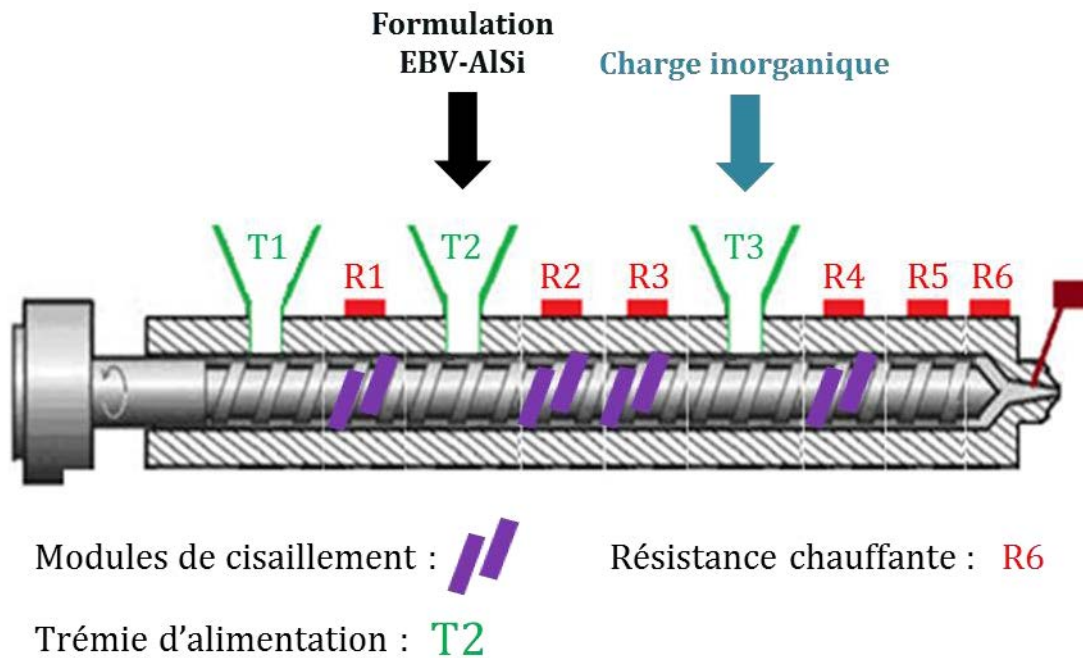


Figure III.27 – Schéma de la mise en œuvre d'un ajout de charge inorganique lors d'une synthèse et mise forme d'aluminosilicate par extrusion réactive.

Le cisaillement conduit à une baisse des propriétés viscoélastiques du milieu réactionnel. Le produit en sortie d'extrudeuse est trop liquide pour une mise en forme. La température est augmentée afin de réduire la quantité de solvant présent dans le milieu réactionnel et accroître ainsi les propriétés viscoélastiques. Cependant, cela a conduit à une extrusion discontinue avec la formation de bouchons qui bloquent l'outil à trop haute température. Une optimisation des paramètres procédé est nécessaire pour obtenir des extrudés mais elle n'a pas pu être réalisée par manque de temps.

III.E/ Conclusion

La synthèse et la mise en forme par extrusion réactive d'oxydes métalliques, en l'occurrence, des aluminosilicates mésostructurés à caractère zéolitique, ont été réalisées avec succès. Pour y arriver, nous nous sommes inspirés de précédents travaux réalisés par IFPEN en partenariat avec le LCMCP. Ces travaux concernaient la synthèse d'aluminosilicates mésostructurés à caractère zéolitique par un procédé d'atomisation. Ce procédé permet d'économiser un certain nombre d'étape par rapport à une synthèse traditionnelle. Cependant une étape de mise en forme était quand même nécessaire. Nous avons donc repris la formulation développée lors de ces travaux et l'avons adaptée au procédé d'extrusion réactive. Après optimisation des paramètres chimiques et des paramètres procédé, des extrudés ont pu être obtenus de manière continu en grande quantité.

Nous avons montré qu'en fonction du prétraitement de la formulation extrudée, il est possible d'altérer le mécanisme de structuration d'AAIE classique de la porosité du matériau, et de moduler ainsi ses propriétés texturales. En particulier, une formulation extrudée directement, sans vieillissement thermique, conduit à ce que nous pensons être une séparation de phase. Ce mécanisme permet de conduire à des matériaux présentant des structures hiérarchiques micro/méso/macroporeuse potentiellement intéressantes dans le cadre d'une application dans le domaine de la catalyse. Les structures peuvent être modulées en fonction de la quantité de tensioactif F127 présent dans la formulation. Les objectifs arbitraires fixés en termes de propriétés texturales ($550 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$ et diamètre poreux à l'adsorption de 6 nm) sont dépassés puisque l'on atteint des surfaces spécifiques qui excèdent les $800 \text{ m}^2/\text{g}$, des volumes poreux supérieurs à $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ et diamètre mésoporeux à l'adsorption de 8 nm et plus.

L'évaluation de l'acidité de nos matériaux grâce à des réactions nécessitant d'être catalysées par des solides acides a confirmé que les matériaux extrudés présentent une acidité nettement supérieure à celle d'un aluminosilicate standard. Si la très bonne activité massique observée est légèrement meilleure que celle de matériaux de référence très acides, comme un catalyseur contenant de la zéolithe Y dans le cas de la réaction d'isomérisation du m-xylène, l'acidité intrinsèque (iso-surface) est cependant nettement inférieure à celle des zéolithes de même rapport Si/Al. Par comparaison avec des matériaux issus d'un procédé d'atomisation, les matériaux extrudés sont globalement moins actifs. Cependant, une grande surface spécifique couplée à une acidité modérée est un compromis qui peut être valorisé dans des réactions d'intérêt, comme la déshydratation du méthanol par exemple, où nos matériaux extrudés ont montré des performances intéressantes dans des conditions peu favorables en température.

Ces résultats sont prometteurs car ils démontrent pour la première fois que la synthèse directe d'extrudés de catalyseurs nanoporeux de haute surface spécifique par un couplage *sol-gel*/extrusion est possible. En matière d'intérêt industriel, une telle intégration remplace les étapes de synthèse en batch (avec murissement éventuel), de filtration, de lavage, d'échange ionique, et de mise en forme du catalyseur. De plus, une seule étape de chauffe permet une intégration thermique également très intéressante d'un point de vue énergétique et donc un

meilleur bilan écologique. Par conséquent, l'approche développée ici semble être une voie de recherche intéressante, voire souhaitable, pour le futur.

Du point de vue de la recherche académique, des études et des optimisations sont encore à réaliser pour expliquer, par exemple, le phénomène de désactivation observé lors des tests catalytiques ou pour augmenter la tenue mécanique de nos extrudés.

Nous allons maintenant aborder le matériau principal que nous avons cherché à extruder au cours de cette thèse: la boehmite.

Apport de cette étude:

- **Première fois que des aluminosilicates amorphes mésostructés à caractère zéolitique (AAMCZ) sont synthétisés et mis en forme par un procédé d'extrusion réactive en une seule étape.**
- **Procédé permettant de réduire le bilan économique et écologique de fabrication d'AAMCZ.**
- **Propriétés texturales excellentes: S_p qui excèdent les $800 \text{ m}^2/\text{g}$, V_p supérieurs à $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ et D_p à l'adsorption de 8 nm et plus.**
- **Porosité hiérarchique: micro/méso/macroporeux.**
- **Matériaux présentant une acidité de Lewis et Brønsted modérée.**

Références bibliographiques:

1. Pega, S. Développement et caractérisation de matériaux fonctionnels à base d'aluminosilicates micro et mésoporeux : application à la catalyse acide. (Université Pierre et Marie Curie, 2008).
2. Pega, S., Boissière, C., Grosso, D., Azais, T., Chaumonnot, A., Sanchez, C. Direct Aerosol Synthesis of Large-Pore Amorphous Mesostructured Aluminosilicates with Superior Acid-Catalytic Properties. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **48**, 2784–2787 (2009).
3. Chaumonnot, A., Tihay, F., Coupé, A., Pega, S., Boissière, C., Grosso, D., Sanchez, C. New Aluminosilicate Materials with Hierarchical Porosity Generated by Aerosol Process. *Oil Gas Sci. Technol.-Rev. Ifp Energ. Nouv.* **64**, 681–696 (2009).
4. Livage, J., Sanchez, C. Sol-Gel Chemistry. *J. Non-Cryst. Solids* **145**, 11–19 (1992).
5. Brinker, C., Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (Academic Press, 2013).
6. Baes, C., Mesmer, R. *The hydrolysis of cations*. (John Wiley & Sons, 1976).
7. Iler, R. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. (Wiley, 1979).
8. Knight, C. A Two-Dimensional Si-29 Nuclear Magnetic-Resonance Spectroscopic Study. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* 1457–1460 (1988). doi:10.1039/dt9880001457
9. Marcilly, C. *Catalyse acido-basique: application au raffinage et à la pétrochimie*. (Editions Technip, 2003).
10. Stein, A., Holland, B. Aluminum-Containing Mesostructural Materials. *J. Porous Mater.* **3**, 83–92 (1996).
11. Xu, M., Lunsford, J., Goodman, D., Bhattacharyya, A. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. *Appl. Catal. -Gen.* **149**, 289–301 (1997).
12. Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I., Perregaard, J. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Catal. Commun.* **6**, 147–152 (2005).
13. Sabour, B., Peyrovi, M., Hamoule, T., Rashidzadeh, M. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Al-HMS catalysts. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 222–227 (2014).

Chapitre IV

**Extrusion de boehmites à partir de sels
d'aluminium**

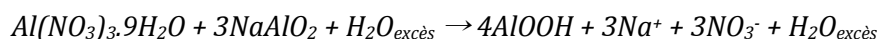
IV.A/ Réaction chimique de référence

Dans ce chapitre la compatibilité d'une réaction standard de précipitation de boehmite avec le procédé d'extrusion réactive a été évaluée. Nous nous sommes inspirés d'un procédé interne à IFPEN.¹ Il consiste en la co-précipitation d'une solution acide et basique de précurseurs aluminiques à pH constant.

Protocole standard IFPEN de précipitation de la boehmite:

dans un réacteur de 3L sont introduit 1185 mL d'eau distillée. La température est réglée à 30°C. Le réacteur est maintenu sous agitation à 392 tours/min pendant toute la durée de la synthèse. Une solution à 40 g/L ($\approx 0,18$ mol/kg) de nitrate d'aluminium est préparée par dissolution de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ dans de l'eau distillée. Une solution à 84 g/L ($\approx 0,95$ mol/kg) d'aluminate de sodium est préparée par dissolution de $NaAlO_2$ dans de l'eau distillée. La synthèse se déroule ensuite en 3 étapes:

- *étape 1: 64 mL de la solution de $Al(NO_3)_3$ sont ajoutés directement au pied d'eau dans le réacteur. Celui-ci est maintenu sous agitation pendant 5 min.*
- *étape 2: la solution $NaAlO_2$ est ensuite additionnée à l'aide d'une pompe péristaltique (débit 6,4 mL/min) pendant environ 10 min jusqu'à alcalinisation du mélange (pH proche de 8). Le mélange est alors laissé sous agitation pendant 5 minutes.*



- *étape 3: les solutions de précurseurs aluminiques acide et basique sont additionnées au mélange réactionnel à l'aide de pompes. Le débit de la pompe débitant l' $Al(NO_3)_3$ est fixé à 40 g/min. Le débit de la pompe de $NaAlO_2$ est ajusté pour maintenir un pH ≈ 9 tout au long de la précipitation. Cette étape dure 30 minutes.*

Pour finir, le milieu réactionnel est filtré puis lavé avec environ 12 L d'eau à 70°C pour éliminer la plupart des ions NO_3^- et Na^+ . Le gâteau de filtration est ensuite séché à l'étuve à 120°C, une nuit, puis broyé sur un broyeur à couteaux.

Ce protocole permet d'obtenir de la boehmite présentant une surface spécifique de 328 m²/g (le volume poreux et le diamètre poreux ne sont pas donnés dans le protocole).

La quantité d'eau utilisée ainsi que le temps de synthèse de ce protocole standard sont incompatibles avec notre outil de laboratoire. La quantité de solvant sera réduite autant que possible, notamment en concentrant les solutions contenant les précurseurs d'aluminium. La cinétique réactionnelle ne sera pas un problème car une synthèse par précipitation est une réaction rapide, compatible avec la durée limitée imposée par la longueur de vis de notre outil de travail. D'autres acides aluminiques existent comme par exemple le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, qui est également utilisé pour la synthèse de boehmite.² Cependant, les anions sulfates générés sont très corrosifs envers certains métaux. Par conséquent, ce précurseur a été écarté pour préserver autant que possible l'extrudeuse.³

Bien que les concentrations des solutions de sels d'aluminium utilisées dans ce protocole soient faibles, une étape de lavage est nécessaire après la synthèse de boehmite pour éliminer

les ions Na^+ et NO_3^- . La présence de ces ions nuit à la qualité globale du matériau extrudé (propriétés catalytiques et tenue mécanique). Or nous souhaitons concentrer nos solutions en précurseurs, ce qui augmentera parallèlement la quantité de contre ions. Dans ces conditions, il y aura une importante formation de nitrate de sodium NaNO_3 . Le lavage des extrudés après une mise en forme n'est pas souhaité car cela se fera au détriment de la tenue mécanique des extrudés. Le lavage du produit doit donc se faire au sein de l'extrudeuse. A notre connaissance, aucune information concernant le lavage d'objets nanométriques au sein d'une extrudeuse n'est présente dans la littérature. IFPEN a donc lancé des actions pour examiner la possibilité de développer une technologie permettant de laver les sels au sein de l'outil. L'étude de cette réaction chimique de co-précipitation de sels aluminiques pour obtenir de la boehmite est donc conditionnée au développement d'un module de lavage pour extrudeuse.

Afin d'adapter cette réaction chimique aux contraintes de notre procédé, l'influence de divers paramètres sur les caractéristiques du produit a été évaluée grâce à des synthèses en batch.

IV.B/ Etude de l'influence de cinq paramètres expérimentaux via des synthèses en batch

Des synthèses en batch sont réalisées au préalable pour discriminer les paramètres expérimentaux nécessaires à l'obtention des 4 critères suivants (i) une cinétique de réaction rapide, (ii) l'obtention d'une phase unique de boehmite, (iii) une viscosité compatible avec l'outil et (iv) des propriétés texturales répondant à nos objectifs. Pour ce faire, nous avons étudié l'influence de 5 paramètres physico-chimiques: la concentration en précurseurs aluminiques, le rapport molaire $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, la température de synthèse, l'état physique des précurseurs (en solution ou solide), la température de calcination.

Le protocole suivi pour une synthèse en batch est le suivant: les deux solutions aqueuses de sels d'aluminium de concentration variable sont ajoutées simultanément dans un réacteur. Les quantités importantes de sels métalliques dissociées dans l'eau conduisent à une modification du volume total, par conséquent les concentrations de nos solutions sont exprimées par le rapport Δ (en mol/kg). Δ est égal à la quantité molaire de sels métalliques dissociée en solution, divisée par la masse totale du milieu réactionnel (solvant + sels métalliques). Le volume total est d'environ 45 mL $\pm$ 15 mL (selon la concentration des solutions). Le mélange est laissé 10 minutes sous agitation magnétique puis le pH est mesuré (certains milieux réactionnels sont à des niveaux de concentration trop élevés pour qu'une mesure du pH par électrode soit pertinente, le pH est donc donné à titre indicatif). La phase solide obtenue est isolée par centrifugation à température ambiante (11000 tours/min pendant 15 minutes). Le surnageant est éliminé et la phase solide séchée sous flux d'air sec, une nuit, à température ambiante. La poudre est ensuite analysée par DRX et par physisorption d'azote. Elle est ensuite calcinée à 500°C, 1 heure avec une rampe de 5°C/min, puis caractérisée par DRX.

IV.B.1/ Influence de la concentration en précurseurs

La mise en forme par extrusion nécessite une certaine viscosité du mélange, afin que la forme imposée au matériau soit maintenue en sortie de vis. Les faibles concentrations en précurseurs utilisées dans le protocole IFPEN conduisent à un milieu réactionnel trop liquide pour notre projet (fraction massique théorique de boehmite précipitée inférieure à 2%). En premier lieu, les solutions de sels d'aluminium ont donc été concentrées afin de maximiser la viscosité du milieu réactionnel et de minimiser ainsi la quantité de solvant à éliminer par la suite.

Les solutions de NaAlO_2 ont été concentrées jusqu'à 2,10 mol/kg (ce qui équivaut à 2,46 mol/L soit environ 2 fois plus concentrée que dans le protocole IFPEN), les solutions de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ jusqu'à 1,00 mol/kg (ce qui équivaut à 1,18 mol/L soit environ 5 fois plus concentrée que dans le protocole IFPEN). Ces concentrations maximales sont proches des limites de solubilité de chacun des réactifs. Les co-précipitations sont effectuées à température ambiante avec des solutions de sels métalliques à différentes concentrations. Le rapport molaire $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (rapport SAI/NAL) est fixé à environ 2,8 ce qui correspond à un pH final $\approx$ 9. La référence d'un échantillon

correspond aux concentrations en NaAlO_2 (noté SAl) et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (noté NAl) utilisées lors de la synthèse. Par exemple, l'échantillon NAl(0,44)/SAl(2,10) correspond à une boehmite obtenue par co-précipitation d'une solution aqueuse de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à 0,44 mol/kg et d'une solution aqueuse de NaAlO_2 à 2,10 mol/kg.

Dans le cas des synthèses NAl(0,76)/SAl(2,10) et NAl(1,00)/SAl(2,10), il y a formation quasi-instantanée d'un gel nécessitant d'être brisé à la spatule pour que le mélange par agitation magnétique puisse se faire par la suite.

Le **tableau IV.1** donne le rapport SAl/NAl, le pH du milieu réactionnel ainsi que la concentration totale en ions Al^{3+} ($[\text{Al}^{3+}]_{\text{sol}}$) dans le milieu réactionnel lors des synthèses des matériaux SAl(0,95)/NAl(0,10) ; SAl(2,10)/NAl(0,44) ; SAl(2,10)/NAl(0,76) ; SAl(2,10)/NAl(1,00). Pour un rapport SAl/NAl fixe, le pH est stable autour de 9. Toutefois, dans le cas du solide SAl(2,10)/NAl(1,00), milieu réactionnel le plus concentré, le pH final est plus basique et égal à 10. Par ailleurs, l'augmentation des concentrations des solutions NAl et SAl permet d'atteindre une concentration en $[\text{Al}^{3+}]_{\text{sol}}$ de 1,6 mol/kg, soit une concentration $[\text{Al}^{3+}]_{\text{sol}}$ 5 fois plus élevée que celle du protocole IFPEN. La quantité de produits précipités est ainsi augmentée de manière conséquente. La masse de produits précipités augmente de 1,9 g, lorsque les solutions les moins concentrées sont utilisées, à 20,3 g pour les solutions les plus concentrées.

Echantillon	Rapport SAl/NAl	pH	$[\text{Al}^{3+}]_{\text{sol}}$ (mol/kg)	Masse de produit sec (g)
SAl(0,95)/NAl(0,10)	2,7	8,8	0,3	1,9
SAl(2,10)/NAl(0,44)	2,9	9,2	1,1	9,5
SAl(2,10)/NAl(0,76)	2,8	8,7	1,4	12,6
SAl(2,10)/NAl(1,00)	2,8	10,0	1,6	20,3

Tableau IV.1 – pH, concentration totale en ions Al^{3+} dans le milieu réactionnel et masse de produit sec des solides obtenus pour différentes concentrations en solution SAl et NAl pour un même rapport SAl/NAl $\approx 2,8$.

Les diffractogrammes de rayons X des solides sont donnés **figure VI.1**. La phase solide obtenue pour SAl(2,10)/NAl(0,10) et SAl(2,10)/NAl(0,76) correspond à de la boehmite peu cristalline. Quatre massifs larges sont observés aux distances caractéristiques des principaux pics de la boehmite montrant un début de structuration des feuilletts boehmitiques. En revanche, les matériaux synthétisés pour SAl(2,10)/NAl(0,44) et SAl(2,10)/NAl(1,00) présentent les pics caractéristiques d'une boehmite cristallisée: $2\theta = 14,48^\circ$; $28,18^\circ$... Ces résultats sont cohérents avec la littérature,⁴ à noter qu'il est possible d'obtenir une phase de bayerite en plus de celle de boehmite lors d'une réaction de précipitation de boehmite par alcalinisation d'une solution aqueuse de nitrate d'aluminium à faibles concentrations.⁵

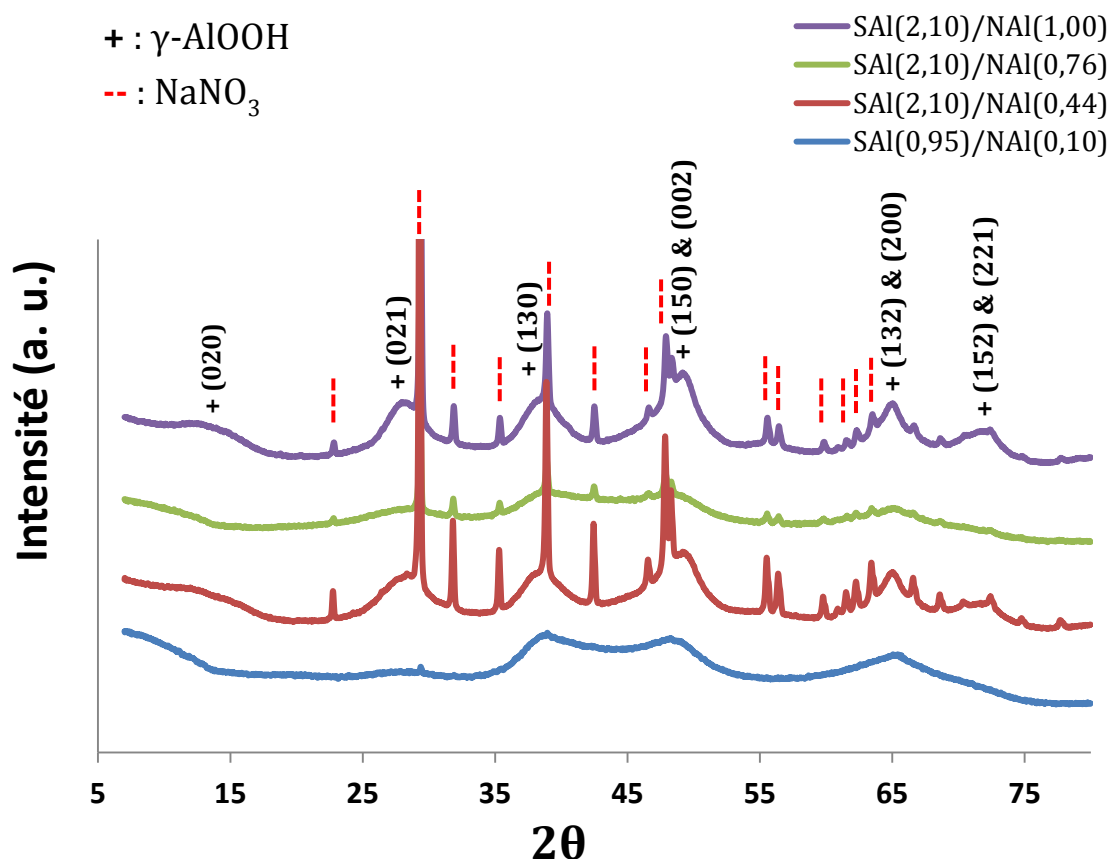


Figure IV.1 - Diffractogrammes des rayons X des solides synthétisés à partir de solutions aqueuses de sels d'aluminium de différentes concentrations.

On remarque, par ailleurs, la présence de pics fins et intenses correspondants à la présence d'un sous-produit, le sel NaNO_3 . La présence de ce sous-produit est attendue puisque les précurseurs de boehmite utilisés sont des sels d'aluminium, et que les produits ne sont pas lavés.

Il est difficile d'expliquer à ce stade les différences de cristallinité observées. La cristallisation dépend de paramètres tels que la force ionique, la température, le pH... La force ionique augmente avec la concentration des solutions SAl et NAl, par conséquent si elle est suffisante pour favoriser la cristallisation de la boehmite pour le solide SAl(2,10)/NAl(0,44), cela devrait être aussi le cas pour le solide SAl(2,10)/NAl(0,76). Cependant, ce dernier est peu cristallin. Il en va de même si l'on considère la température. La réaction d'acidification de la solution SAl par la solution NAl, ainsi que la précipitation de la boehmite et du NaNO_3 , sont des réactions exothermiques. Plus les solutions NAl et SAl utilisées sont concentrées, plus la quantité de chaleur générée par ces réactions augmente. Par conséquent, à l'instar de la force ionique, si la température est suffisante pour favoriser la cristallisation de la boehmite pour le solide SAl(2,10)/NAl(0,44), cela devrait être aussi le cas pour le solide SAl(2,10)/NAl(0,76). La température et la force ionique ne sont donc pas des paramètres pertinents pour expliquer les différences de cristallinité observées. Par contre, on remarque que les milieux réactionnels des deux solides présentant une phase peu cristallisée sont à un $\text{pH} < 9$, d'une part, et d'autre part, que la présence du sel NaNO_3 est plus importante lorsque de la boehmite bien cristallisée est obtenue (rappel: les solides ne sont pas lavés). Il est possible que pour un $\text{pH} < 9$, le gel

emprisonne les ions Na^+ et NO_3^- , qui interagissent avec la surface des feuillets peu cristallisés par des interactions électrostatiques, ce qui réduit la quantité de sel NaNO_3 précipité et inhibe la formation des feuillets boehmitiques.

Les dimensions des particules $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(0,44)$ et $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$ selon les plans cristallographiques (020), (021) et (130) ont été calculées à partir de la formule de Scherrer (**tableau IV.2**). Les cristallites du solide $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(0,44)$ présentent une épaisseur de 1,1 nm, une longueur moyenne de 2,0 nm selon les directions (021) et (130). Les cristallites du solide $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$ sont plus grandes de 0,7 nm en moyenne selon les 3 directions calculées.

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)
$\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(0,44)$	1,1	2,0	2,1
$\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$	1,9	2,6	2,8

Tableau IV.2 – Dimensions des cristallites $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$ et $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(0,44)$ selon les plans (020), (021), (130). L'incertitude sur les distances cristallographique calculées est de $\pm 0,2$ nm.

Le travail dans un milieu réactionnel plus concentré permet de diminuer la quantité de solvant utilisé et, parallèlement, d'augmenter la fraction massique de boehmite précipitée. La viscosité du milieu réactionnel est ainsi augmentée de manière conséquente, comme il est possible de l'observer **figure IV.2**. Pour la synthèse $\text{NAI}(1,00)/\text{SAI}(2,10)$, correspondant à l'ajout des solutions présentant une concentration en sels d'aluminium proche de leur solubilité maximum respective, on obtient une pâte et un simple test qualitatif à la spatule permet de voir que l'empreinte laissée par cette dernière est conservée dans le temps. Cette viscosité est encore insuffisante pour une mise en forme mais représente une nette amélioration comparée au protocole initial. La viscosité peut encore être augmentée au sein de l'extrudeuse par évaporation du solvant.



Figure IV.2 - a) Photographie de la boehmite $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$ fraîchement synthétisée b) test de viscosité qualitatif (à la spatule) de la boehmite synthétisée pour un rapport $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$.

IV.B.2/ Influence du rapport molaire $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Le rapport $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (rapport SAI/NAL) fixe la valeur du pH. Différents rapport SAI/NAL ont donc été étudiés pour connaître l'influence du pH sur la nature du produit formé et sur la viscosité du milieu réactionnel. Trois rapports ont été testés:

- $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 1,4$ qui correspond à un $\text{pH} \approx 3$,
- $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 2,1$ qui correspond à un $\text{pH} \approx 5$,
- $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 2,8$ qui correspond à un $\text{pH} \approx 9$.

Ces synthèses ont été effectuées à température ambiante, à partir d'une solution de NaAlO_2 à 2,10 mol/kg et d'une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à 1,00 mol/kg. Le chiffre à la fin du nom d'un échantillon correspond à la mesure du pH du milieu réactionnel.

Dans le cas des synthèses $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 2,1$ et 2,8, il y a formation quasi-instantanée d'un gel lors du mélange des deux solutions. Il est alors nécessaire de briser ce gel à l'aide d'une spatule pour que l'agitation à l'aide d'un barreau magnétique puisse se réaliser par la suite. Néanmoins, après mélange, seul l'échantillon de rapport $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 2,8$ présente une viscosité jugée compatible avec l'extrusion que nous exploiterons par la suite.

Les diffractogrammes par DRX des phases solides obtenues sont donnés **figure IV.3**. Dans le cas des échantillons correspondants aux rapports $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 1,4$ et 2,1, des phases quasi-amorphes sont obtenues. L'absence de pics correspondants au sel NaNO_3 est remarquée pour l'échantillon $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 1,4$. L'échantillon de rapport $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 2,8$ permet d'obtenir une phase solide présentant des pics caractéristiques d'une boehmite cristallisée et de la cristallisation du sel de NaNO_3 . Ces résultats sont cohérents avec la description faite par Jolivet⁶ ou Euzen⁴ de la précipitation d'oxyde d'aluminium à différent pH.

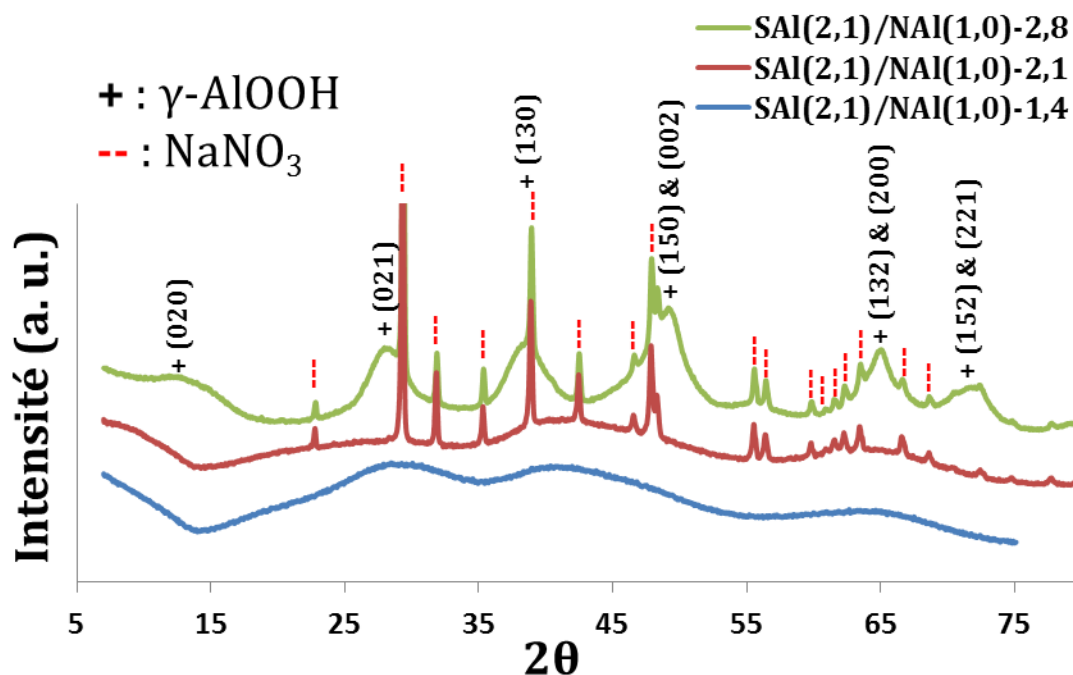


Figure IV.3 - Diffractogrammes de rayons X des solides synthétisés à température ambiante pour différents rapports molaires $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

IV.B.3/ Influence de la température de synthèse

L'augmentation de la température favorise la formation de boehmite⁷ en particulier pour un pH < 5 et un pH > 9 dès 50°C. Nous souhaitons voir s'il est possible de favoriser l'obtention d'une phase γ -AlOOH par des synthèses à 70°C (au bain marie) à partir d'une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à 1,0 mol/kg et d'une solution de AlNaO_2 à 2,1 mol/kg pour les rapports molaires $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ suivants: 1,4 ; 2,1 et 2,8.

Les diffractogrammes de rayons X des solides obtenus sont donnés **figure IV.4**. L'échantillon $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$ -2,8 présente les pics caractéristiques d'une boehmite. Lorsque l'on compare les boehmites $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$ -2,8-Tamb et $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$ -2,8-70°C, aucune différence notable n'est observée. Les solides correspondants aux rapports $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 1,4$ et 2,1 présentent un profil de raies mieux défini qu'à température ambiante. Par contre, ils restent peu cristallins. Les dimensions des cristallites $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$ -2,8-Tamb et $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$ -2,8-70°C selon les plans cristallographiques (020), (021) et (130) ont été calculées (**tableau IV.3**). Les deux solides présentent des cristallites de tailles similaires, soit une épaisseur moyenne de 1,8 nm, une longueur moyenne de 2,7 nm selon la direction (021) et de 2,6 nm selon la direction (130).

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)
$\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$ -10-Tamb	1,9	2,6	2,8
$\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$ -9,4-70°C	1,7	2,8	2,4

Tableau IV.3 – Dimensions des cristallites $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$ -10-Tamb et $\text{SAI}(2,10)/\text{NAI}(1,00)$ -9,4-70°C selon les plans (020), (021), (130). L'incertitude sur les distances cristallographique calculées est de $\pm 0,2$ nm.

La température, dans la gamme étudiée, n'est donc pas un paramètre pertinent pour améliorer la cristallinité dans des milieux concentrés.. Cette information peut sembler incohérente avec la littérature qui tend à observer une augmentation de la taille des cristallites, et donc une amélioration de la cristallinité, lorsque la température du milieu réactionnel est augmentée. Cependant, dans la littérature, la température est accompagnée d'un temps de murissement de l'ordre de l'heure minimum. Dans notre cas, le milieu réactionnel est chauffé avant précipitation puis, après mélange jusqu'au moment où le pH est mesuré, soit dix minutes après le mélange. Un temps aussi court ne permet pas d'observer une croissance des cristallites.

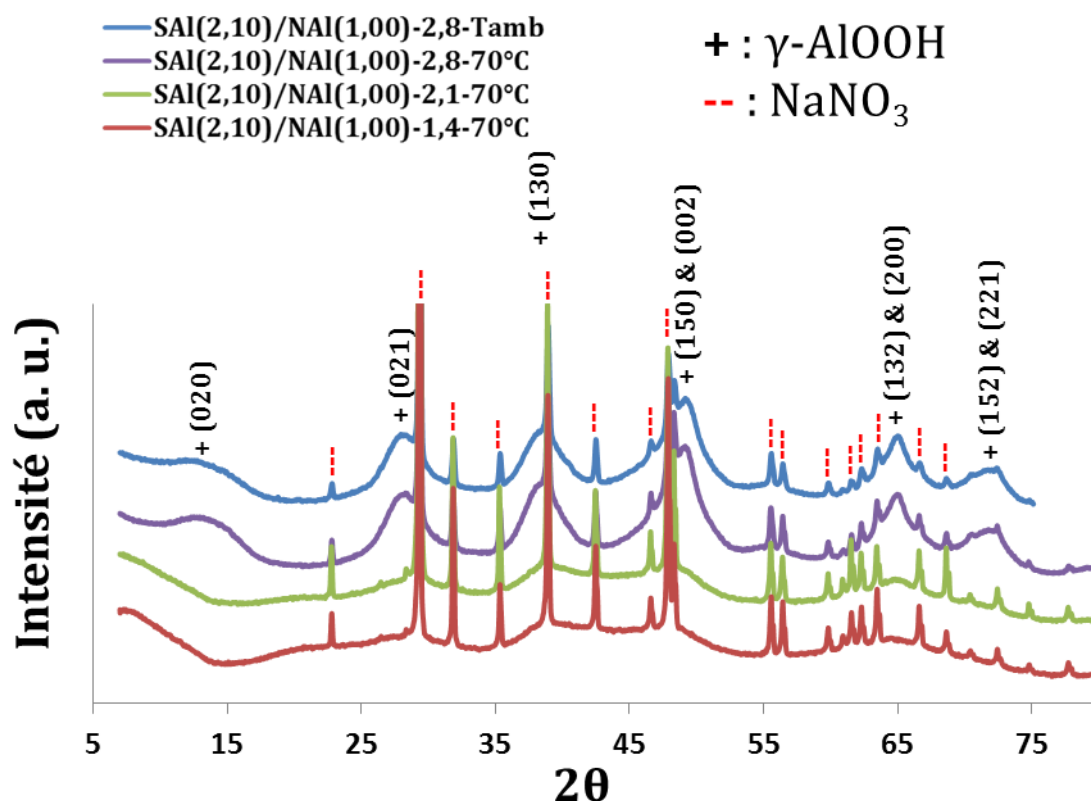


Figure IV.4 - Diffractogrammes de rayons X des solides synthétisés à 70°C et à température ambiante avec différents rapports $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

IV.B.4/ Influence de l'état physique du précurseur

La dissolution de NaAlO_2 dans l'eau est exothermique. Si le NaAlO_2 est mélangé directement sous forme solide à une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, l'énergie thermique générée par la dissolution du NaAlO_2 devrait permettre d'accélérer la cinétique de la réaction. De plus, l'utilisation d'un précurseur à l'état solide diminue drastiquement la quantité de solvant utilisée et donc contribue à élever la viscosité. Par contre, on rappelle que la transposition d'une réaction chimique à l'extrusion réactive nécessite une cinétique de réaction inférieure à 15 min à T_{Amb} . Or la cinétique de formation de la boehmite sera dans ce cas dépendante de la vitesse de dissolution du NaAlO_2 qui ne sera pas instantanée dans les conditions de concentrations avec lesquelles nous travaillons.

Ces synthèses sont effectuées à température ambiante à partir d'une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à 1,00 mol/kg et de $\text{NaAlO}_2(\text{s})$ pour obtenir les rapports $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ suivants: 1,4 ; 2,1 ; 2,8. Le solide est ajouté directement en une seule fois. Après ajout du NaAlO_2 (s), il y a formation d'un gel solide au bout d'une minute pour les rapports $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 2,1$ et 2,8. Il est nécessaire de briser le gel à l'aide d'une spatule pour que le mélange par agitation d'un barreau magnétique puisse se faire. Après 10 minutes, le pH est mesuré. Une viscosité favorable à l'extrusion, c'est-à-dire élevée, est obtenue.

Les diffractogrammes de rayons X des solides synthétisés sont donnés **figure IV.5**. De la boehmite faiblement cristallisée est obtenue pour les trois rapports $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. De plus, il

Il y a apparition de pics à $2\theta = 18,9^\circ$; $20,4^\circ$; $40,7^\circ$ et $53,3^\circ$ qui ne correspondent pas à NaNO_3 , comme observé lors des précédentes synthèses (*figure IV.6*), mais à l'aluminate de sodium hydraté $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La dissolution de ce dernier n'est donc pas complète.

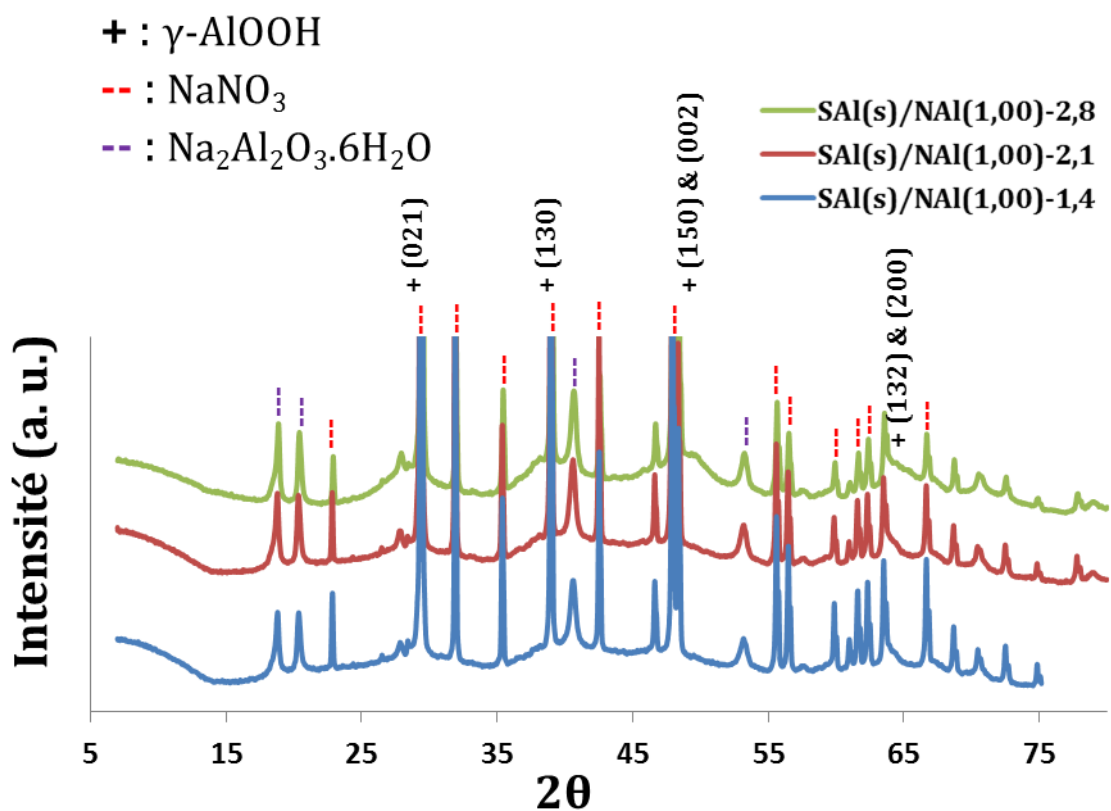


Figure IV.5 - Diffractogrammes de rayons X des solides synthétisés à température ambiante par l'ajout direct de $\text{NaAlO}_2(s)$ pour différents rapport $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Cette dissolution partielle de l'aluminate de sodium dépend de plusieurs paramètres (température, stœchiométrie, viscosité, intensité du mélange) difficilement maîtrisables dans les conditions d'extrusion. De plus, la boehmite formée est peu cristalline. L'ajout de NaAlO_2 sous forme solide n'est donc pas une solution envisageable pour réduire la quantité de solvant.

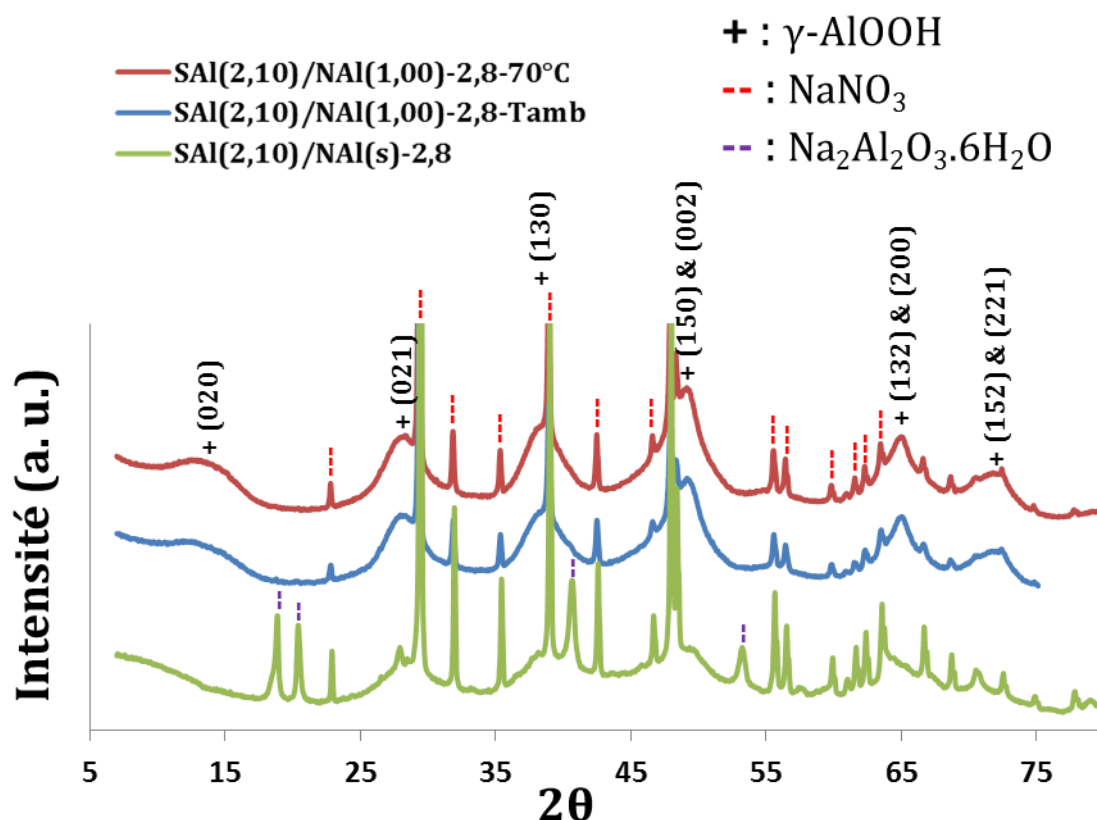


Figure IV.6 – Diffractogrammes de rayons X des solides synthétisés à rapport $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ constant, à T_{amb} , 70°C et par ajout direct de NaAlO_2 (s). Comparaison des synthèses « tout en solution » et des synthèses par ajout du NaAlO_2 (s).

IV.B.5/ Influence des conditions de calcination

Les boehmites obtenues pour le rapport $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 2,8$ sont calcinées une heure à 500°C (rampe à $5^\circ\text{C}/\text{min}$). Les produits obtenus par ce protocole de calcination correspondent à de l'alumine gamma (**figure IV.7**).

L'alumine gamma est un solide peu ordonné, ce qui rend l'analyse du diffractogramme par rayon X peu aisée. Nous nous focaliserons principalement sur 3 distances:

- $d_{[311]}$ à $2\theta = 37^\circ$,
- $d_{[400]}$ à $2\theta = 46^\circ$,
- $d_{[440]}$ à $2\theta = 67^\circ$.

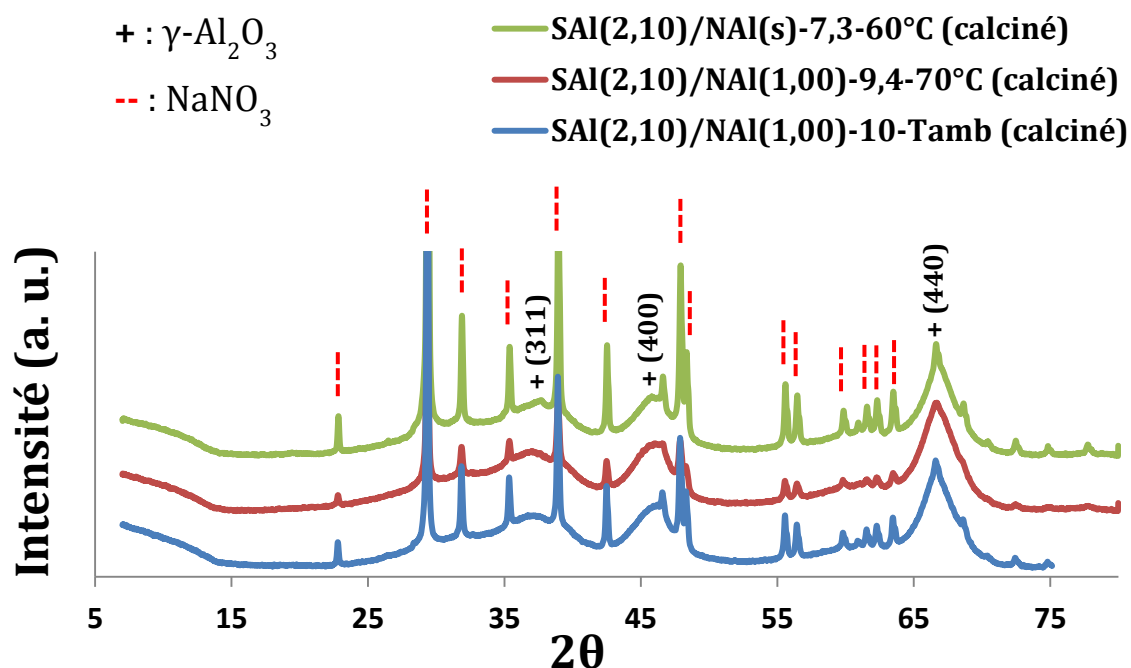


Figure IV.7 - Diffractogrammes de rayons X après calcination des échantillons SAI(2,10)/NAL(1,00)-0,35 ; SAI(2,10)/NAL(1,00)-0,35(70°) et SAI(s)/NAL(1,00)-0,35.

La température de décomposition du NaNO_3 est à plus de 700°C ,^{8,9} par conséquent les pics caractéristiques de ce sel sont encore observables dans notre matériau après calcination.

Avant calcination, la boehmite SAI(2,10)/NAL(1,00)-2,8 présente une surface spécifique de $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Après calcination l'alumine gamma issue de cette boehmite présente une surface de $6 \text{ m}^2/\text{g}$. Si ces mêmes solides subissent un lavage à l'eau distillée, la boehmite et l'alumine gamma présentent alors respectivement des surfaces spécifiques de 337 et $304 \text{ m}^2/\text{g}$, surfaces cohérentes avec les données que l'on peut trouver dans la littérature.^{4,6,10,11} La présence de NaNO_3 obstrue donc la porosité du matériau brut de synthèse. La nécessité d'un module de lavage au sein de l'extrudeuse pour éliminer le NaNO_3 est donc confirmée.

En conclusion, la formation de boehmite en milieu concentré est donc possible et même favorisée. Les expériences en batch ont permis de définir un set de paramètres expérimentaux, répondant au mieux aux 4 critères de sélection établis au début de ce chapitre. Le set de paramètre de départ pour transposer la réaction chimique de co-précipitation de boehmite à l'extrusion réactive est le suivant:

- concentration de la solution $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: $1,00 \text{ mol/kg}$,
- concentration de la solution AlNaO_2 : $2,10 \text{ mol/kg}$,
- rapport $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 / \text{NaAlO}_2 = 2,8$,
- température de synthèse: T_{Amb} .

IV.C/ Extrusion de boehmites issues des synthèses batch via une extrudeuse mono-vis

Dans un premier temps, nous avons testé la mise en forme par extrusion, en introduisant directement dans l'outil le mélange frais obtenu via les paramètres déterminés dans la section précédente.

1 litre de solution est préparé de la manière suivante: 300 g d'une solution de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à 1,00 mol/kg et 283 g d'une solution de NaAlO_2 à 2,10 mol/kg sont versés directement dans un réacteur, sous agitation. L'agitation est assurée par une ancre tournant à 1100 tours/min pendant 10 minutes. Le mélange obtenu est ensuite directement extrudé dans une extrudeuse mono-vis.

La suspension de boehmite obtenue dans le réacteur est thixotrope. Elle gélifie progressivement au repos et se liquéfie sous cisaillement. Ce comportement est problématique. En premier lieu, il est nécessaire de secouer vigoureusement et régulièrement le mélange pour éviter une gélification irréversible de ce dernier (une agitation magnétique est insuffisante et le phénomène est irréversible après deux ou trois liquéfactions sous contrainte). En parallèle, il faut introduire régulièrement de la matière dans l'extrudeuse et contrôler à tout instant la température et la pression de la matière en sortie pour éviter de bloquer l'outil. De plus, la viscosité du milieu de synthèse, proche du seuil compatible pour une mise en forme, chute brutalement lorsque le produit subit un cisaillement dans l'extrudeuse. La force de compression en fin de vis est donc très affaiblie du fait de la liquéfaction. Or, l'élimination d'une partie du solvant et l'absence de cisaillement conduisent à une augmentation brutale de la viscosité du mélange dans la chambre de compression en tête de vis. Il y a formation d'un bouchon qui bloque rapidement l'outil. Les paramètres procédés permettant une extrusion continue n'ont pas été trouvés. Cependant, des extrudés ont pu être obtenus de manière discontinue (*figure IV.8.a*) pour les paramètres procédé suivants:

- température: R1 = 115°C / R2 = 115°C / R3 = 115°C / R4 = 115°C / R5 = 115°C,
- vitesse: 150 à 300 tours/min.

Les extrudés sont séchés sous vide dynamique une nuit (*figure IV.8.b*). Une analyse par DRX confirme le fait que les solides sont constitués de boehmite et de sel NaNO_3 (*figure IV.9*). La surface spécifique des extrudés, 1 m²/g, est faible car obstruée par le NaNO_3 . Les extrudés sont ensuite calcinés une heure à 500°C avec une rampe de 5°C/min pour la transformation en alumine gamma. Après calcination, l'apparition d'une "croûte" en surface des extrudés est observée (*figure IV.8.d*). Il s'agit d'une migration du NaNO_3 vers la surface (ce phénomène est aussi observé si la boehmite est laissée au repos plusieurs jours *figure IV.10*).

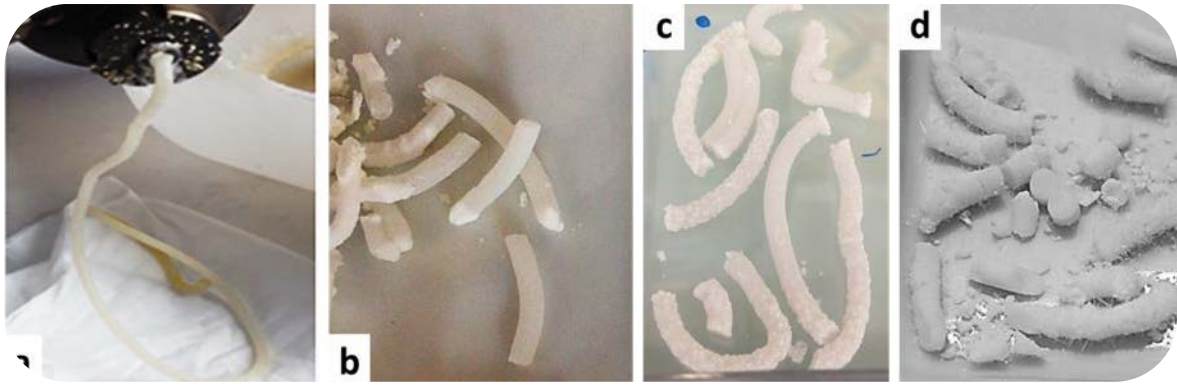


Figure IV.8 - Photographies a) du mélange fraîchement extrudé b) des extrudés après un séchage sous vide dynamique, c) des extrudés laissés au repos quelques heures d) des extrudés après une calcination d'une 1 h à 500°C.

Les extrudés d'alumine gamma présentent une surface spécifique faible de 5m²/g. En outre, un test qualitatif "au doigt" pour évaluer la tenue mécanique des extrudés montre que cette dernière est faible. Lors d'un lavage à l'eau distillée pour tenter de dissoudre le sel de NaNO₃. Les extrudés se désagrègent en quelques secondes.

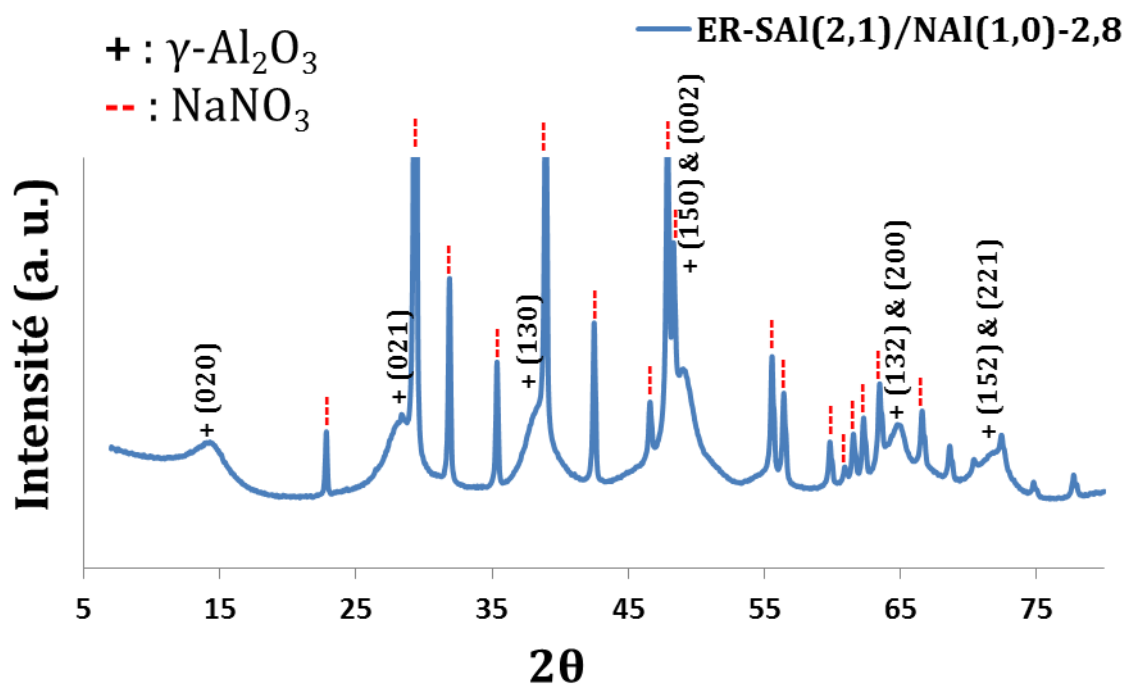


Figure IV.9 – Diffractogramme des rayons X des extrudés obtenus à partir du mélange SAl(2,10)/NaI(1,00)-2,8

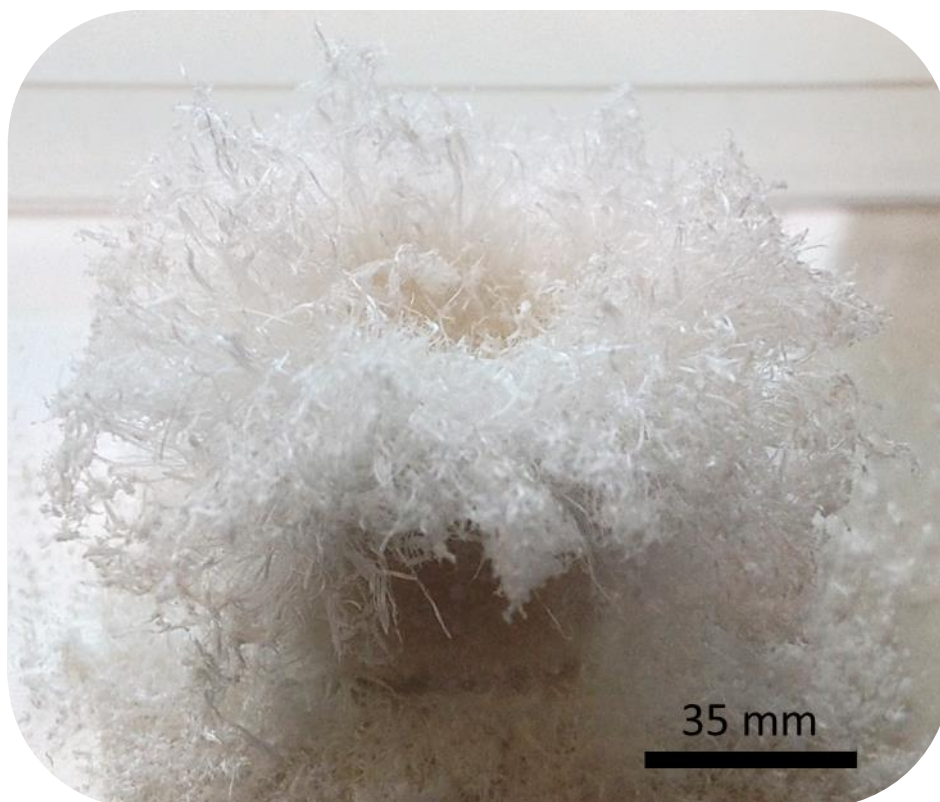


Figure IV.10 – Photographie des excroissances de NaNO_3 lorsque la boehmite est laissée au repos quelques jours.

Devant ces résultats peu concluants, un second set de paramètres a été testé: T_{Amb} , $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 1,00 \text{ mol/kg}$, $[\text{NaAlO}_2] = 2,10 \text{ mol/kg}$, rapport $\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 1,4$. Ces paramètres expérimentaux conduisent à une boehmite mal cristallisée. En outre, le fait que l'on soit cette fois en milieu acide ($\text{NaAlO}_2/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 1,4$ équivaut à $\text{pH} \approx 2$) conduit à une plus grande diversité des espèces chimiques en solution, par rapport au milieu basique (chapitre bibliographique, **figure I.2**). Ces espèces, lors de la calcination, peuvent potentiellement servir de liant et contribuer à améliorer la résistance mécanique des extrudés.

Des extrudés de boehmite ont été obtenus mais les résultats sont similaires à ceux obtenus pour le précédent set de paramètres. Après calcination, ils se transforment en alumine gamma, le NaNO_3 n'est pas éliminé lors du traitement thermique et les surfaces spécifiques obtenues pour la boehmite et l'alumine gamma sont faibles. La résistance mécanique des extrudés reste faible et le lavage à l'eau distillée conduit, là encore, à leur désagrégation.

IV.D/ Conclusion

La présence de NaNO_3 nuit aux propriétés du matériau (propriétés texturales et tenue mécanique). Son élimination est nécessaire et doit se faire avant la mise en forme du solide. D'autre part, les recherches pour aboutir au développement du module de lavage pour extrudeuse, qui conditionnait l'étude de cette réaction chimique de co-précipitation, n'ont, à ce jour, pas abouti. Dans ce contexte, l'utilisation de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ et de NaAlO_2 , et plus généralement l'utilisation de sel métalliques, comme précurseurs moléculaires pour l'extrusion réactive de boehmite est un verrou technologique difficile à résoudre à l'échelle de cette thèse.

L'impossibilité d'utiliser des précurseurs usuels de la boehmite a placé cette thèse dans un nouveau contexte. Deux nouvelles stratégies ont été suivies. La première consiste à utiliser des précurseurs qui génèrent des sous-produits de réaction pouvant être éliminés par calcination, en remplaçant par exemple le NaAlO_2 par des précurseurs possédant un contre-ion de type ammonium. Le sous-produit généré sera, dans ce cas, du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . Cependant, une grande quantité de ce sel sera présente dans l'extrudé et son élimination conduira très probablement à une tenue mécanique faible des extrudés. De plus, il s'agit d'un produit dangereux car potentiellement explosif. A l'échelle du laboratoire les dangers sont limités car une quantité faible de ce sel est produite lors des synthèses et ce sel est très hydraté. Bien que ce ne soit pas problématique à l'échelle de notre étude, une production à l'échelle industrielle génère beaucoup plus de risques. Par conséquent, cette stratégie a été écartée. Une seconde stratégie, que nous avons choisi de suivre et qui est l'objet du prochain chapitre, consiste à utiliser des précurseurs qui ne génèrent pas de sous-produits, comme les alcoxydes d'aluminium.

Apport de cette étude:

- **L'utilisation de sels métalliques est incompatible avec le procédé d'extrusion réactive dans le cadre d'une mise en forme d'oxydes métalliques (sans module de lavage).**

Références bibliographiques:

1. Koerin, R. Influence du mode de synthèse de la boehmite sur l'état de surface de l'alumine gamma mise en forme : application au reformage catalytique. (Université de Caen Basse-Normandie, 2014).
2. Karouia, F., Boualleg, M., Digne, M., Alphonse, P. Control of the textural properties of nanocrystalline boehmite (γ -AlOOH) regarding its peptization ability. *Powder Technol.* **237**, 602–609 (2013).
3. Yang, L., Xu, Y., Zhu, Y., Liu, L., Wang, X., Huang, Y. Evaluation of Interaction Effect of Sulfate and Chloride Ions on Reinforcements in Simulated Marine Environment Using Electrochemical Methods. *Int. J. Electrochem. Sci.* **11**, 6943–6958 (2016).
4. Euzen, P., Raybaud, Pascal., Krokidis, Xénophon., Toulhoat, Hervé., Loarer, J., Jolivet, J., Froidefont, C. Alumina. in *Handbook of Porous Solids* 1591–1677 (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002)
5. Froidefond, C. Contrôle morphologique et dimensionnel de particules d'(oxydr)oxyde d'aluminium. (Université Pierre et Marie Curie, 2001).
6. Jolivet, J., Henry, M. *De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxyde.* (EDP Sciences, 2012).
7. Vanstraten, H., Debruyne, P. Precipitation from Supersaturated Aluminate Solutions .2. Role of Temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **102**, 260–277 (1984).
8. Bartos, H., Margrave, J. The Thermal Decomposition of Nano3. *J. Phys. Chem.* **60**, 256–256 (1956).
9. Bauer, T., Dörte, L., Ulrike, K., Tamme, R. Sodium nitrate for high temperature latent heat storage. in (2009).
10. Hellgardt, K., Chadwick, D. Effect of pH of precipitation on the preparation of high surface area aluminas from nitrate solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 405–411 (1998).
11. Hocheplé, J., Nortier, P. Influence of precipitation conditions (pH and temperature) on the morphology and porosity of boehmite particles. *Powder Technol.* **128**, 268–275 (2002).

Chapitre V

Extrusion réactive de boehmites à partir d'alcoxydes d'aluminium

V.A/ Réaction chimique de référence

L'utilisation de précurseur de type sels métalliques s'est avérée problématique dans le cadre de la synthèse et de la mise en forme de boehmite par extrusion réactive. En effet, la présence du sous-produit de réaction NaNO_3 qui ne peut être éliminé par une calcination standard (540°C , 4 heures), nuit grandement aux propriétés texturales du matériau extrudé.

Le choix a été fait de suivre une autre stratégie, utilisant comme précurseurs des alcoxydes d'aluminium. Les seuls sous-produits générés par ces derniers après hydrolyse et condensation sont de l'alcool, et de l'eau qui peuvent être facilement éliminés par évaporation au sein de notre outil. Bien qu'il existe une littérature importante sur l'utilisation de ces précurseurs pour former de la boehmite, à notre connaissance, seul deux auteurs ont abordé leur utilisation en milieu sans solvant, Teichner en 1954, avec la réaction du méthoxyde d'aluminium par de la vapeur d'eau, et Huang *et al.* qui ont publié à partir de 2013 trois articles^{1,2,3} concernant une nouvelle voie d'obtention de boehmite sans solvant à partir d'alcoxydes d'aluminium par mécano-synthèse. La synthèse tirée de l'article de 2013 est effectuée dans les conditions décrites ci-dessous:

Les réactifs:

- Précurseur moléculaire de l'alumine: le tri-sec-butoxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (SBA) ou le tri-isopropoxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ (IPA).
- Solvant/réactif: H_2O distillée.

A température ambiante, une quantité d'alcoxyde d'aluminium pur est introduite dans un mortier. De l'eau est ensuite ajoutée afin d'obtenir un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{OR})_3 = 5$. Le mélange est broyé/mélangé à l'aide d'un pilon pendant 20 minutes, au cours desquelles se déroulent l'hydrolyse des alcoxydes et la condensation de boehmite selon la réaction suivante.



Un gel est obtenu. Il est calciné à 700°C , 2 heures, dans un four à moufle. Les analyses par DRX du gel, et de la poudre obtenue après calcination du gel, correspondent respectivement à de la boehmite et de l'alumine gamma sans impuretés cristallines. L'alumine-gamma présente des propriétés texturales suivantes: une surface spécifique d'environ $300 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux d'environ $1,65 \text{ cm}^3/\text{g}$, un diamètre poreux à l'adsorption et à la désorption de 29 nm et 18 nm respectivement (la taille des pores est obtenue par l'équation de Kelvin en considérant une géométrie en fente des pores).

L'originalité de cette approche de synthèse vient du fait que l'on effectue l'hydrolyse/condensation d'un alcoxyde d'aluminium sans solvant et que cette condition particulière conduit à une phase cristalline de boehmite pure. Les rapports molaires $\text{H}_2\text{O}/\text{Alcoxyde}$ utilisés sont compris entre 2 et 15 alors que ce rapport généralement supérieur à 50 dans la littérature.⁴ Une telle synthèse est d'un grand intérêt dans le cadre de cette thèse car la quantité de solvant à éliminer sera minime.

D'un point de vue de la réactivité chimique, les conditions expérimentales de ce système sont très particulières pour plusieurs raisons:

- (i) dans la littérature, ces réactions sont généralement effectuées dans un solvant en présence d'une grande quantité d'eau (ce qui favorise les réactions d'oxolation). Par contre, la stratégie que nous explorons ici est une synthèse sans solvant dans laquelle l'eau est ajoutée en tant que réactif qui est consommé. Dans de telles conditions (viscosité élevée du mélange et réaction en masse), l'hydrolyse des alcoxydes peut être incomplète de par la petite quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel. De telles conditions favorisent les réactions d'alcoxolation définies dans le chapitre I. A ce stade il est donc difficile de prédire le comportement réactionnel en extrudeuse.
- (ii) l'eau est consommée et de l'alcool est généré lors de l'hydrolyse. De l'eau peut ensuite réapparaître lors de la condensation de deux fonctions Al-OH. De plus, le système chimique est ouvert. Par conséquent, il y a évaporation constante de l'eau et de l'alcool au cours de la réaction. L'évolution de la viscosité au sein du milieu réactionnel est donc difficile à prédire.
- (iii) l'absence ou la quantité réduite de solvant présent dans le milieu réactionnel conduit à une concentration élevée en précurseur Al^{3+} . Cette forte concentration est susceptible de favoriser un taux de nucléation très élevé qui conduirait à la formation de cristallites élémentaires de petites tailles et donc à une boehmite de haute surface spécifique. Par ailleurs, la croissance des particules sera plus lente du fait de la faible diffusion des atomes dans ce milieu de forte viscosité.
- (iv) Enfin, des tests préliminaires de réaction en batch dans ces conditions montrent que la réaction d'hydrolyse (fortement exothermique) est achevée en moins de 15 minutes à température ambiante et peut conduire à la formation de boehmite. L'exothermicité de la réaction d'hydrolyse est importante à prendre en compte, notamment lors d'un changement d'échelle de production car il affecte fortement les cinétiques des réactions chimiques.

En résumé, ce système chimique répond à nos critères de sélection puisque la cinétique de réaction est assez rapide pour être gérée en extrudeuse, que l'usage de précurseurs de type alcoxyde d'aluminium ne produit que des molécules volatiles et que l'obtention de boehmite est possible. Enfin, étant donné son excellent pouvoir de thermalisation, l'extrudeuse semble un outil de production parfaitement adapté pour gérer l'exothermicité du mode de synthèse par hydrolyse d'alcoxydes métalliques en masse.

Dans les parties suivantes, nous avons choisi de présenter l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la structure et la texture des matériaux en explorant trois modes différents de mélange des réactifs. Nous présenterons dans un premier temps des synthèses en batch (proches du protocole expérimental décrit par Huang *et al.*). La deuxième série de synthèse en batch a été réalisée avec un mode de mélange mécanique reproductible et adapté aux fortes viscosités des produits. Enfin, nous présenterons les synthèses effectuées en extrusion réactive avec un choix plus restreint de compositions afin d'explorer spécifiquement l'influence

des paramètres du procédé (températures et efficacité d'une configuration de vis favorisant le cisaillement, le mélange ou le transport).

V.B/ Etude de l'influence du taux d'hydrolyse h et de la nature de l'alcoxyde d'aluminium sur la structure cristalline et les propriétés texturales des solides synthétisés.

L'influence de 2 paramètres est étudiée à l'aide de synthèses en batch:

- Le taux d'hydrolyse h, sur une gamme comprise entre 3 (taux d'hydrolyse théorique minimum pour hydrolyser complètement l'isopropoxyde d'aluminium, appelé IPA dans la suite de ce manuscrit, ou le sec-butoxyde d'aluminium, appelé SBA dans la suite de ce manuscrit) et 10 afin de moduler la cinétique de la réaction sans pour autant observer d'effet de solvant. Cependant, un excès d'eau nécessitera son élimination dans le cadre d'une extrusion réactive. Idéalement, un compromis doit donc être trouvé.
- la nature de l'alcoxyde d'aluminium, qui se limitera à ceux utilisés dans la réaction de référence, c'est à dire l'IPA (solide) et le SBA (liquide), car il s'agit de réactifs très courants dans la littérature, et bon marché par ailleurs.

V.B.1/Généralités

Une synthèse en batch, est effectuée de la manière suivante: 0,05 mole d'alcoxyde d'aluminium (soit une dizaine de grammes environ) est placée dans un réacteur. Une quantité variable d'eau distillée est ensuite ajoutée en fonction du taux d'hydrolyse h désiré. Le mélange est fait à l'aide d'une spatule pendant 5 minutes, temps au cours duquel se forme une pâte. Après 20 minutes d'attente, le solide est mis à sécher sous vide dynamique 14 heures à température ambiante pour éliminer l'eau résiduelle et l'alcool produit sans risquer d'influencer la ou les phases cristallines du solide obtenu. Le matériau obtenu est analysé par DRX et physisorption d'azote. Il est ensuite calciné 4 heures à 540°C, sous flux d'air, avec une rampe de montée en température de 5°C/min. Il est de nouveau analysé par DRX et par physisorption d'azote après calcination.

Les deux alcoxydes d'aluminium utilisés dans ce travail se distinguent assez fortement.

Le SBA est un liquide visqueux transparent dont les cinétiques d'hydrolyse et de condensation sont rapides. La réaction d'hydrolyse est exothermique et le milieu réactionnel peut atteindre en l'espace de 20 secondes une température de 60°C lors du mélange. Après ajout d'une certaine quantité d'eau, et quel que soit le taux d'hydrolyse h appliqué, un gel blanc est obtenu en moins de 15 secondes. Ce gel est solide et se casse à la spatule pour donner une pâte plus ou moins visqueuse. Lorsqu'elles sont extrudées à travers une seringue plastique de 20 cm³, les pâtes obtenues pour un taux d'hydrolyse h = 4 et 6 sont capables de maintenir une forme cylindrique sans s'écrouler sous leur propre poids. Ces compositions semblent donc favorables à une mise en forme par extrusion réactive. Une fois séchée, une poudre fine est obtenue.

L'IPA se présente sous la forme d'un solide blanc, si bien que les cinétiques d'hydrolyse et de condensation sont plus lentes que dans le cas d'un mélange liquide-liquide avec le SBA. La réaction d'hydrolyse est exothermique et le réacteur peut atteindre 60°C avec les quantités testées. La formation de la boehmite n'est pas observable visuellement du fait de l'état et de la couleur du précurseur. Il y a formation d'un gel solide environ 15 minutes après introduction de l'eau. Le gel se casse sous cisaillement pour donner une pâte plus ou moins visqueuse en fonction du taux d'hydrolyse. Il est possible de mettre en forme les pâtes obtenues pour $h = 4, 6$ et 8 à partir d'une seringue de 20 cm^3 , ces gels semblent donc favorables à une mise en forme par extrusion. Après séchage, la poudre se présente sous la forme de grains pouvant atteindre 2 mm .

Les échantillons sont nommés comme suit: nature de la synthèse (B pour « batch » ou ER pour « extrusion réactive ») - nature de l'alcoxyde (*sec* pour le SBA ou *iso* pour l'IPA) – taux d'hydrolyse h . Par exemple, l'échantillon B-iso-6 correspond au matériau obtenu par une synthèse en batch, à partir d'IPA, pour un taux d'hydrolyse $h = 6$.

V.B.2/ Influence du taux d'hydrolyse h et de la nature du précurseur sur la cristallinité des solides obtenus par synthèse en batch.

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus sont donnés **figure V.1**. Les poudres issues de l'IPA présentent un diffractogramme correspondant à de la boehmite pure, le taux d'hydrolyse $h = 3$ conduisant à un échantillon peu cristallin. Dans les cas des poudres issues du SBA, les pics caractéristiques de la boehmite sont observés pour tous les échantillons. Le taux d'hydrolyse $h = 3$ conduit encore une fois à l'échantillon le moins cristallin. L'échantillon B-sec-10, synthétisé avec la plus grande quantité d'eau, présente en plus de la boehmite, les pics caractéristiques de l'hydroxyde d'aluminium $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (bayerite): $2\theta = 18,82^\circ ; 20,40^\circ ; 40,57^\circ ; 53,11^\circ$.

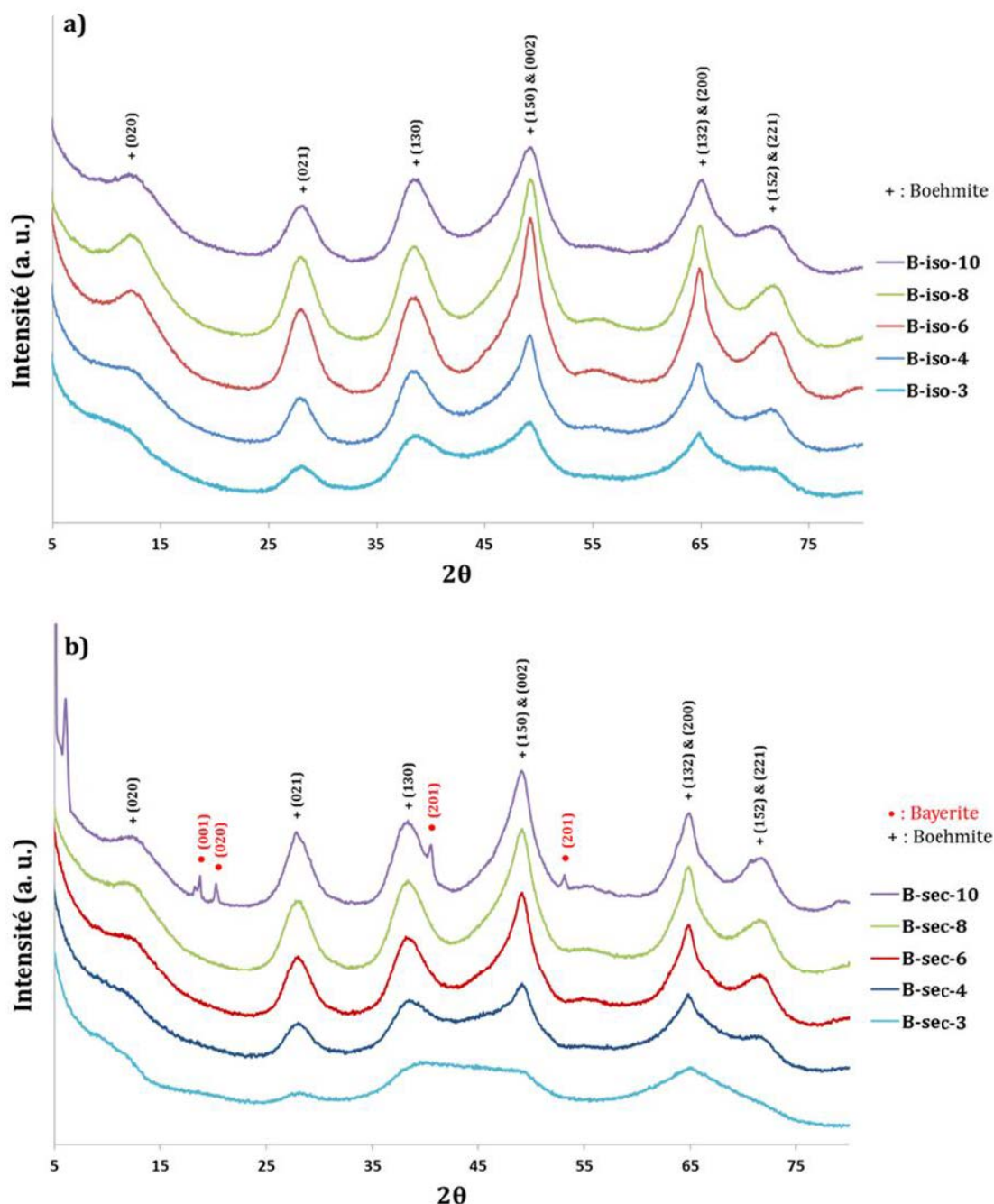


Figure V.1 - Diffractogrammes des rayons X des échantillons a) B-iso-h et b) B-sec-h, avec $h = 3, 4, 6, 8, 10$.

Le temps de gélification est nettement supérieur au temps de mélange dans le cas des synthèses utilisant l'IPA. Une expérience conduisant à l'obtention du matériau B-iso-10 a été de nouveau effectuée, mais cette fois le milieu réactionnel est **mélangé à la spatule 20 minutes au lieu de 5 minutes**. Le solide obtenu est nommé B-iso-10-vm. Lors de cette expérience, l'exothermicité de la réaction d'hydrolyse est peu marquée. De plus, il n'y a pas formation d'un gel solide. Enfin, lorsque le matériau est analysé par DRX, une phase moins bien cristallisée que celle de B-iso-10 est observée (**figure V.2**). Cette différence de cristallinité entre B-iso-10 et B-iso-10-vm peut provenir de la différence du temps d'agitation, qui peut modifier la quantité d'interfaces H_2O/IPA et/ou dissiper de l'énergie thermique produite par l'hydrolyse de l'IPA.

lorsque le mélange dure 20 minutes. La synthèse de boehmite étant connue pour être sensible à la température, il est possible que l'exothermicité de la réaction soit le principal paramètre en cause ici.⁵

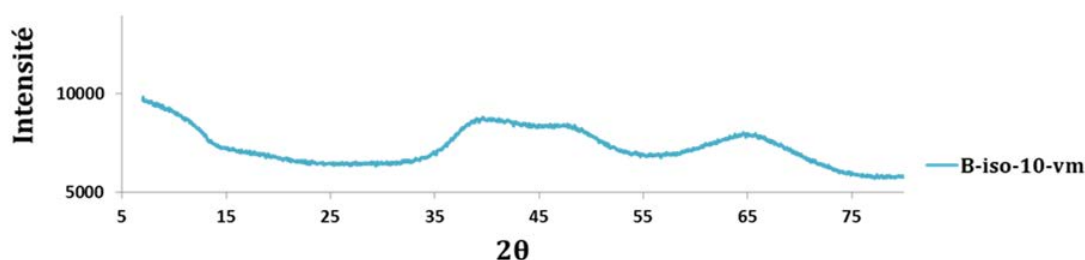


Figure V.2 - Diffractogramme des rayons X de l'échantillon B-iso-10-vm.

Les dimensions des cristallites selon les plans cristallographiques (020), (021) et (130) ont été calculées à partir de la formule de Scherrer (**tableau V.1**). Les tailles des cristallites, selon les dimensions considérées, sont très proches pour les deux précurseurs utilisés. Elles évoluent peu en fonction du taux d'hydrolyse h . L'épaisseur moyenne, selon la direction (020) est d'environ 1,8 nm ($\pm 0,2$). Les longueurs moyennes selon les directions (021) et (130) sont respectivement de 2,8 nm ($\pm 0,2$) et 2,6 nm ($\pm 0,2$).

a)

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)	$d_{(020)}/d_{(021)}$
B-iso-3	-	-	-	-
B-iso-4	1,8	3,0	2,6	0,62
B-iso-6	1,6	2,8	2,6	0,57
B-iso-8	1,8	2,6	2,6	0,69
B-iso-10	1,5	2,6	2,6	0,58

b)

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)	$d_{(020)}/d_{(021)}$
B-sec-3	-	-	-	-
B-sec-4	2,0	3,1	2,5	0,64
B-sec-6	1,8	2,9	2,6	0,62
B-sec-8	1,6	2,7	2,5	0,61
B-sec-10	1,9	2,5	2,5	0,78

Tableau V.1– Dimensions selon les plans cristallographiques (020), (021) et (130) calculées à partir de l'équation de Scherrer, des cristallites de a) B-iso- h et b) B-sec- h , avec $h = 3, 4, 6, 8$ et 10.

L'incertitude sur les distances cristallographiques calculées est de $\pm 0,2$ nm.

On constate immédiatement d'après ces chiffres que les cristallites de boehmite sont extrêmement petites. Les épaisseurs moyennes de cristaux, de 1,8 nm ($\pm 0,2$), correspondent à l'empilement de seulement trois feuillets de boehmite, qui est la limite de détection en DRX de

tels cristaux pour le plan (020). Malgré ces petites tailles, nous pouvons qualitativement évaluer le caractère plaquettaire des cristaux en calculant le rapport ($d_{(020)}/d_{(021)}$) des cristallites le long des axes (020) et (021), cf. tableau IV.1. Un rapport proche de 1 est habituellement considéré comme caractéristique d'une morphologie isotrope. Plus l'écart à cette valeur est important, plus les cristaux sont anisotropes (la littérature qualifie alors les cristaux de « plaquettaire »).⁶ Pour les matériaux des séries B-iso et B-sec décrits ci-dessus, le rapport moyen ($d_{(020)}/d_{(021)}$) est de à 0,62 ($\pm 0,07$) en excluant le matériau B-sec-10 qui présente un rapport bien plus élevé de 0,78. La majorité de nos cristallites sont donc anisotropes. Nous les qualifierons de « plaquettes » dans la suite de ce manuscrit.

Les images obtenues par MET **figure V.3** montrent des d'agrégats sur lesquels il est difficile de distinguer des morphologies spécifiques. La largeur et la longueur des amas varient d'une particule à l'autre, et peuvent atteindre un maximum d'environ 30 nm.

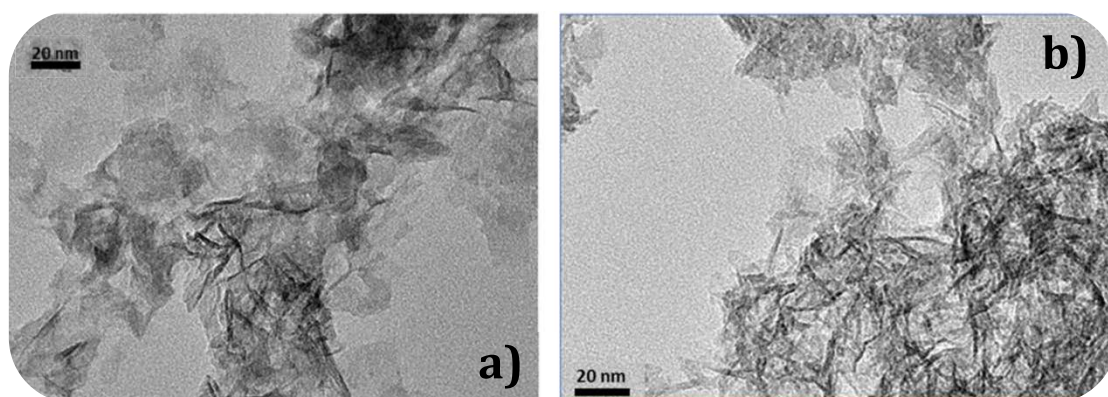


Figure V.3 - Images MET des échantillons a) B-iso-4 et b) B-sec-6.

L'étape de calcination transforme l'ensemble des solides en alumine gamma (**figure V.4**). La morphologie des amas est conservée suite à la transformation topotactique, en bon accord avec la littérature.⁷ Des exemples d'images obtenues par MET des échantillons B-iso-4 calciné et B-sec-6 calcinés sont donnés en **figure V.5**.

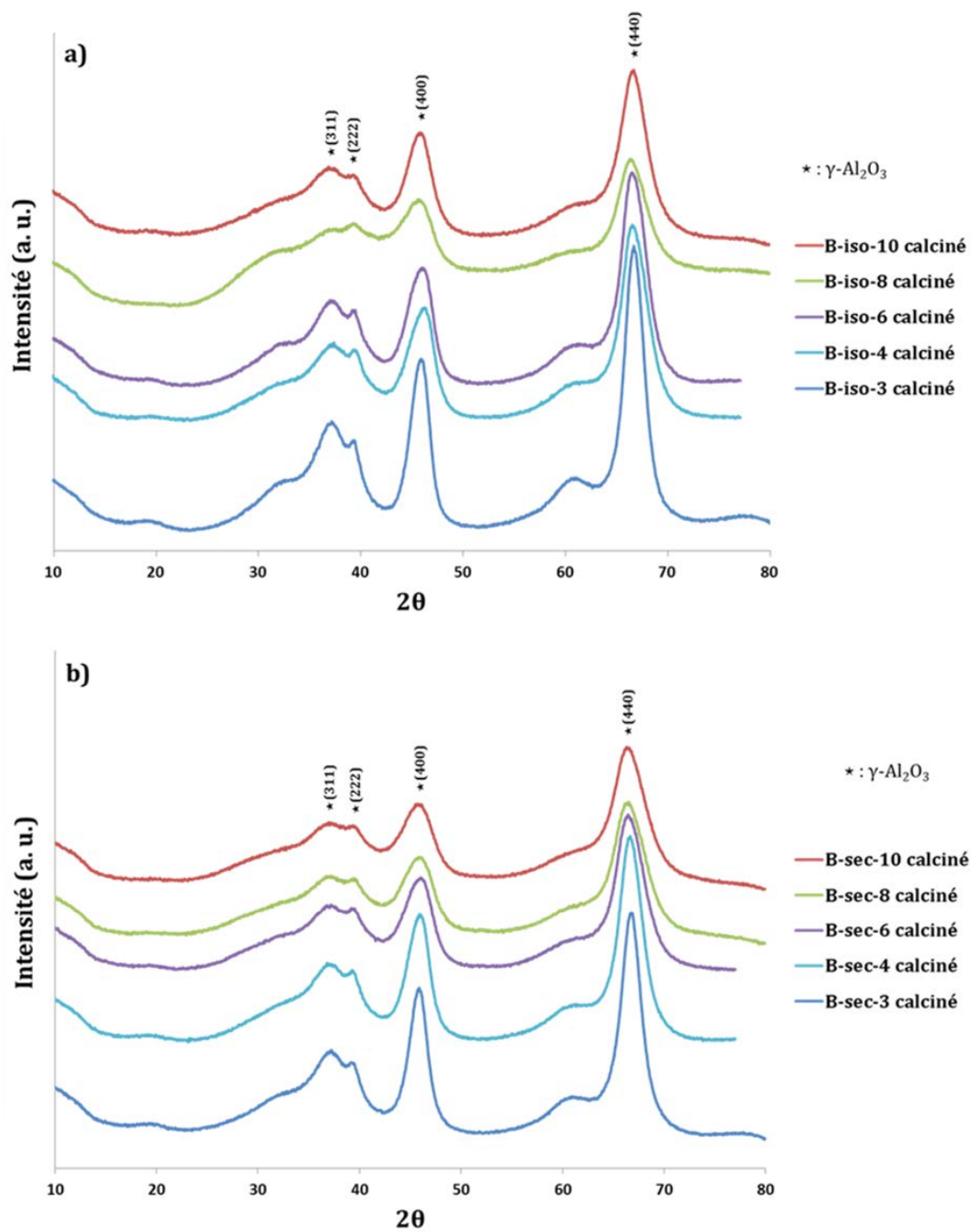


Figure V.4 - Diffractogrammes des rayons X des échantillons a) B-iso-h calciné et b) B-sec-h calciné avec $h = 3, 4, 6, 8$ et 10 .

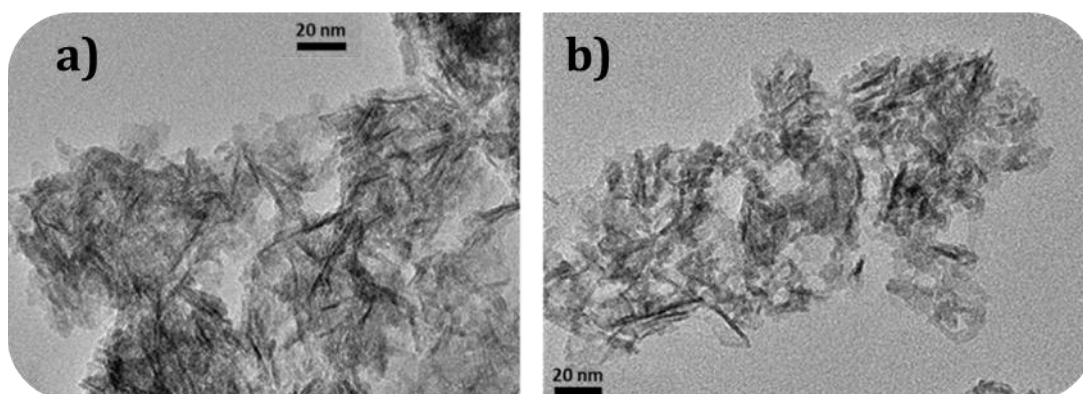


Figure V.5 - Images MET des échantillons a) B-iso-4 calciné et b) B-sec-6 calciné.

V.B.3/ Influence du taux d'hydrolyse h et de la nature du précurseur sur les propriétés texturales des solides obtenus par synthèses batch.

Les isothermes de physorption d'azote des boehmites synthétisée en batch sont données **figure V.6**. Les isothermes présentent une hystérésis caractéristique de matériaux mésoporeux (isotherme de type IV d'après la classification de l'IUPAC). L'hystérésis des isothermes présente une composante majeure de type H3 (classification de l'IUPAC) caractéristique d'agrégats de particules présentant une morphologie de type plaquettaire. Ceci est cohérent avec les observations par MET des matériaux.

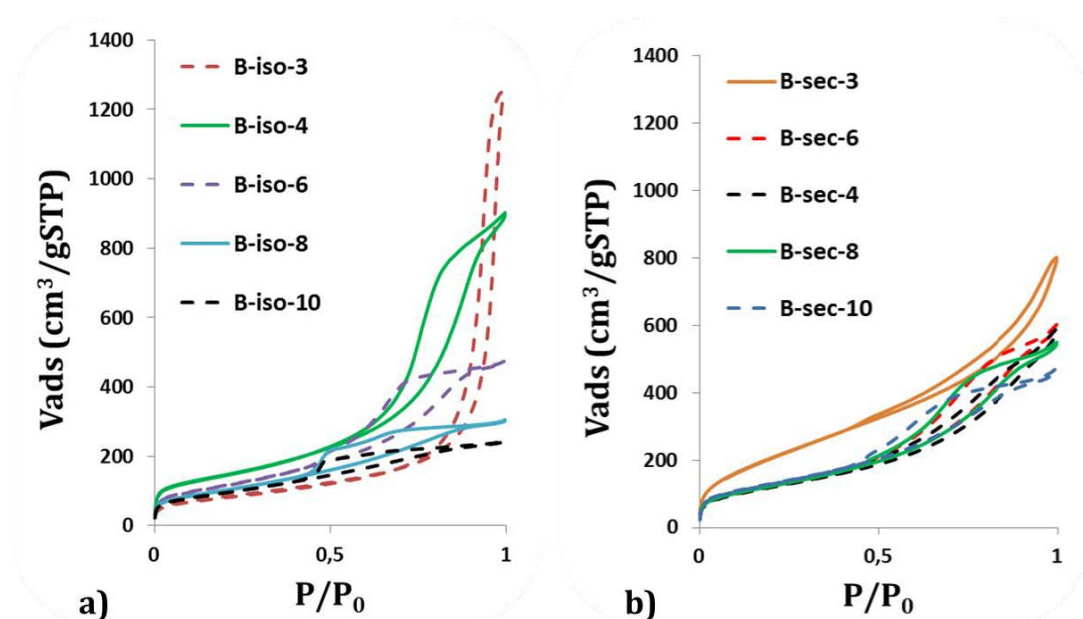


Figure V.6 – Isothermes de physorption d'azote des matériaux B-iso- h et B-sec- h , avec $h = 3, 4, 6, 8, 10$.

Les propriétés texturales des poudres de boehmite sont données dans le **tableau V.2**. Les distributions de taille de pores des solides analysés sont parfois large et/ou males définies, dans ce cas, une valeur moyenne du diamètre poreux est donnée, symbolisée par un astérisque « * » (les distributions des tailles de pores sont données en annexe III.A).

Les propriétés texturales des poudres de boehmite issues de l'IPA sont influencées par le taux d'hydrolyse h . Lorsque ce taux augmente de 4 à 10, la surface spécifique chute de 521 à 345 m^2/g , le volume poreux s'effondre de 1,4 à 0,4 cm^3/g et le diamètre poreux se réduit de 8 à un diamètre de 6 nm à la désorption. On remarque la présence d'une distribution en taille de pore de l'ordre 3,7 nm pour les échantillons B-iso-6, B-iso-8 et B-iso-10.

A la différence des boehmites issues de l'IPA, celles issues du SBA sont peu sensibles au taux d'hydrolyse h sur la gamme étudiée. En effet, la surface spécifique est centrée autour de 462 m^2/g (± 12). Les matériaux obtenus pour un taux $h = 4, 6$ et 8 présentent un volume poreux d'environ 0,9 cm^3/g et une porosité bimodale avec une distribution en taille de pores à 3,7, commune à toute la série B-sec, et une seconde distribution en taille comprise entre 6 et 7 nm. Pour un taux d'hydrolyse $h = 10$, une légère baisse du volume poreux (0,7 cm^3/g) et du diamètre des pores (5 nm) est observée.

a)

Echantillon	h	S_p $\pm 8\%$ (m^2/g)	V_p $\pm 0,05$ (cm^3/g)	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)
B-iso-3	3	304	1,9	29,2*	60,6*
B-iso-4	4	521	1,4	8,1	14,4
B-iso-6	6	423	0,7	3,7 – 5,7	9,6
B-iso-8	8	375	0,5	3,7 – 5,4*	5,7*
B-iso-10	10	345	0,4	3,7	3,8*

b)

Echantillon	h	S_p $\pm 8\%$ (m^2/g)	V_p $\pm 0,05$ (cm^3/g)	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)
B-sec-3	3	806	1,24	3,7 – 6,3*	4,6* - 97,0*
B-sec-4	4	449	0,9	3,7 – 7,4*	10,7*
B-sec-6	6	463	0,9	3,7 – 7,2	9,0
B-sec-8	8	458	0,9	3,7 – 6,2	8,5
B-sec-10	10	478	0,7	3,7 – 4,7	7,5 – 73,4

Tableau V.2 - Propriétés texturales des échantillons a) B-iso- h et b) B-sec- h avec $h = 3, 4, 6, 8$ et 10. (*) distribution large de taille de pores. [3,7]: restriction du réseau mésoporeux égal ou inférieur à 3,7 nm.

L'utilisation de l'IPA conduit à l'obtention de boehmite sur une plus large gamme de taux d'hydrolyse h , contrairement aux produits issus du SBA, pour lesquels de la bayerite est observée pour un taux d'hydrolyse $h = 10$. Cependant, les propriétés texturales de la boehmite

issue de l'IPA sont plus impactées par le taux d'hydrolyse h et donc plus sensibles aux conditions de mélange, ce qui laisse présager une influence forte du procédé sur la texture des matériaux extrudés.

Une boehmite issue d'une synthèse de type Yoldas, c'est-à-dire en milieu dilué, sans ajout de template,⁸ présente les propriétés texturales suivantes: une surface spécifique de $360 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux de $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un diamètre poreux de 5 nm (calculé par la théorie de la fonctionnelle non-locale de la densité). La synthèse en batch des matériaux en milieu concentré nous permet donc d'atteindre des propriétés texturales plus élevées. En moyenne les surfaces spécifiques, les volumes poreux ainsi que les diamètres poreux présentent un gain respectif de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ et 2 nm comparé à une synthèse de boehmite de type Yoldas. Nous ne pouvons pas comparer les propriétés texturales de nos boehmites avec celles de Huang *et al.*, auteurs de la synthèse en milieu sans solvant dont nous nous sommes inspirés, car ces derniers n'ont pas analysé les propriétés texturales de leurs matériaux avant calcination.

Les propriétés texturales des matériaux calcinés sont données dans le **tableau V.3** (les isothermes ainsi que les distributions de taille de pores des alumines gamma issues des synthèses en batch sont données en annexe III.A). Dans le cas des alumines gamma issues de l'IPA, la surface spécifique ne suit pas la tendance des boehmites dont elles sont issues et semble se stabiliser autour de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ (± 30) pour les taux d'hydrolyse $h = 4, 6$ et 8 . Elle chute à environ $254 \text{ m}^2/\text{g}$ (± 8) pour les taux $h = 3$ et 10 . La calcination entraine une chute importante et inégale de la surface spécifique en fonction du taux h . Cette perte peut atteindre $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (cas de la poudre B-iso-4). En revanche, le volume et le diamètre poreux des alumines suivent la tendance des boehmites dont elles sont issues. Lorsque le taux d'hydrolyse h augmente de 3 à 10 , le volume poreux des alumines chute de $2,3$ à $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ et le diamètre poreux de 30 à 15 nm . Les alumines gamma issues du SBA, suivent la même tendance que les poudres de boehmite dont elles sont issues. Les surfaces spécifiques des matériaux issus d'un taux d'hydrolyse $h = 4, 6, 8, 10$ sont centrées autour de $357 \text{ m}^2/\text{g}$ (± 35). Bien que moindre par rapport aux poudres issues de l'IPA, une perte de surface spécifique est observée lors de calcination. Cette perte est globalement la même pour l'ensemble des échantillons B-sec, soit de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Les alumines gamma obtenues pour un taux $h = 4, 6, 8$ présentent des volumes poreux d'environ $1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ et une distribution de pores d'environ de 10 nm .

a)

Echantillon	h	Sp ± 8% (m ² /g)	Vp ± 0,05 (cm ³ /g)	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)	ΔSp _{AlOOH/Al₂O₃} (m ² /g)
B-iso-3 calciné	3	246	2,3	30,0	50,0	58
B-iso-4 calciné	4	328	2,1	21,0	35,0	194
B-iso-6 calciné	6	277	1,3	12,0	20,0	145
B-iso-8 calciné	8	330	1,2	6,5 – 14,0	20,0	45
B-iso-10 calciné	10	262	0,9	10,0 – 14,0	17,0	83

b)

Echantillon	h	Sp ± 8% (m ² /g)	Vp ± 0,05 (cm ³ /g)	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)	ΔSp _{AlOOH/Al₂O₃} (m ² /g)
B-sec-3 calciné	3	257	1,1	6,0	8,0	549
B-sec-4 calciné	4	322	1,4	10,0	14,0	126
B-sec-6 calciné	6	360	1,4	10,0	14,0	103
B-sec-8 calciné	8	389	1,3	9,0	11,0	69
B-sec-10 calciné	10	357	1,0	8,5	9,0	122

Tableau V.3 - Propriétés texturales des échantillons B-iso-h et B-sec-h avec h = 3, 4, 6, 8 et 10.

L'analyse de l'évolution des propriétés texturales au cours de la calcination montre que la perte de surface spécifique est systématiquement accompagnée d'une augmentation importante de volume poreux allant de 50 à 140% du volume poreux original pour les alumines issues d'IPA. Cet effet est plus prononcé pour les taux d'hydrolyse plus élevés. Les alumines issues du SBA voient également leur volume poreux s'accroître à la calcination, mais toutes présentent une augmentation similaire de 49% (+/- 5%).

Dans la littérature, les synthèses d'alumines gamma en milieu réactionnel moins concentré, à partir d'alcoxydes d'aluminium et sans ajout d'agents structurants, conduisent à des propriétés texturales suivantes: une surface spécifique comprise entre 130 et 420 m²/g, un volume poreux compris entre 0,5 et 1,7 cm³/g et des diamètres poreux de l'ordre de 20 nm.^{9,10} Les alumines gamma obtenues par des synthèses en batch en milieu concentré atteignent ces valeurs, voire les excèdent dans certains cas: le volume poreux des matériaux B-iso-3 calciné et B-iso-4 calciné dépasse les 2,0 cm³/g.

Par rapport aux articles de Huang *et al.* nos alumines présentent des propriétés texturales du même ordre de grandeur. Nos matériaux présentent une surface spécifique légèrement supérieure mais un volume poreux légèrement inférieur, ces écarts peuvent

s'expliquer par la différence de traitement thermique entre nos solides (540°C, 4 heures) et ceux de Huang *et al.* (700°C, 2 heures).

V.B.3/ Conclusion

L'obtention de boehmite à partir de précurseurs moléculaires de type alcoxyde d'aluminium est une méthode de synthèse très prometteuse. Son étude par des synthèses en batch a permis l'obtention rapide d'un certain nombre d'informations.

Tout d'abord, les synthèses peuvent s'effectuer sans solvant et avec des quantités quasi-stœchiométriques de réactifs. Par conséquent, il n'y a pas ou peu d'eau à éliminer pour arriver à une viscosité adaptée au procédé de mise en forme par extrusion. De plus, les sous-produits générés au cours de la synthèse, de l'alcool et de l'eau, s'éliminent facilement par calcination. Les étapes de lavage et de séchage de la boehmite, nécessaires lorsque des sels d'aluminium sont utilisés, sont donc inutiles dans ce cas.

De plus, le comportement des deux précurseurs alcoxyde d'aluminium vis-à-vis du taux d'hydrolyse a pu être étudié. L'IPA conduit à l'obtention de boehmite dont les propriétés texturales chutent lorsque le taux d'hydrolyse augmente. Après calcination cette tendance est conservée pour le volume poreux et le diamètre des pores, mais elle n'est pas suivie par la surface spécifique qui est centrée autour de 300 m²/g. L'utilisation du SBA conduit à une boehmite présentant des propriétés texturales assez similaires sur la gamme de taux d'hydrolyse étudiée. Après calcination, cette similitude est conservée. En termes de propriétés texturales, l'alumine gamma issue du SBA présente une surface spécifique légèrement plus élevée que celle issue de l'IPA. En contrepartie, ces dernières permettent l'obtention de volumes poreux plus élevés et de plus grand diamètre de pores. D'après ces données, on peut émettre l'hypothèse que les modulations des texturales observées sont très dépendantes de l'état physique des précurseurs alcoxydes. En effet, le précurseur SBA est liquide. Il se mélange facilement à l'eau lors de l'hydrolyse et produit des alumines gamma de texture assez proche. L'IPA est quant à lui un précurseur solide qui se présente sous forme de grains millimétriques. Son hydrolyse totale nécessite donc des temps plus long pour que l'eau parvienne à diffuser jusqu'au cœur des grains. Cette spécificité rend les réactions utilisant de l'IPA sensibles aux cisaillements (capacité à briser les grains et donc à accroître la surface de contact eau/IPA), à la température, et à la diffusion de l'eau (et de l'alcool produit). Il est probable que la cinétique d'hydrolyse, le taux de nucléation et la composition de l'environnement de croissance des nucléis soient capables d'impacter la texture des boehmite produites. La maîtrise et la reproductibilité de ces matériaux passeront donc nécessairement par l'usage d'un procédé de mélange bien contrôlé.

Il est intéressant de noter les surfaces spécifiques importantes atteintes par les boehmites obtenues lors de cette réaction. Dans la littérature, elles sont habituellement atteintes grâce à l'utilisation de tensio-actifs et/ou d'agents porogènes.¹¹ L'hypothèse avancée par Huang *et al.* pour expliquer une telle surface est la suivante: l'alcool, généré lors de l'hydrolyse de l'alcoxyde d'aluminium, s'adsorbe sur la cristallite et inhibe sa croissance.^{12,13} Le fait que le milieu réactionnel contienne peu ou pas de solvant permet de favoriser un taux de nucléation

très élevé qui conduit à la formation de cristallites de très petites tailles. Enfin, un possible effet thermique, qui dépend de la quantité de matière impliquée et du taux d'hydrolyse, n'est pas à exclure à ce stade de l'étude. Bien que les textures obtenues pour les solides soient compatibles avec une application en tant que support catalytique, la perte importante de surface spécifique au cours de la calcination est un problème qu'il est nécessaire de comprendre. Comme on le verra pas la suite, la mise en place d'un procédé de mélange maîtrisé parviendra à résoudre cette difficulté.

Afin de disposer de références de matériaux mis en forme, nous décrivons dans la partie suivante la réalisation d'extrudés à partir de nos poudres de boehmites. Dans ce cas, un procédé industriel classique de mise en forme par malaxage/extrusion a été utilisé.

V.C/ Mise en forme de boehmites obtenues par des synthèses en batch en milieu concentré par un procédé standard de malaxage-extrusion.

En nous basant sur les résultats précédents, deux poudres ont été réalisées en batch. Nous avons fait le choix de taux d'hydrolyse moyens permettant d'obtenir des boehmites de surfaces spécifiques et volumes poreux assez proches.

- de la boehmite obtenue à partir de l'IPA, pour un taux $h = 5$,
- de la boehmite obtenue à partir du SBA, pour un taux $h = 6$.

La mise en forme de poudre de boehmite par un procédé de malaxage-extrusion n'est pas triviale. Un savoir-faire important est nécessaire, c'est pourquoi ces mises en forme ont été effectuées à IFPEN.

V.C.1/ Protocole de synthèse

Du fait des outils utilisés, la quantité de poudre minimum utilisée lors d'une mise en forme par malaxage-extrusion est plus importante (30 g) que celle produite lors de nos synthèses en batch. Une synthèse plus importante a donc été réalisée afin de produire en une fois les 30 g de boehmite nécessaires. Le mélange des réactifs est réalisé à l'aide d'une ancre mécanique afin que l'intensité du mélange soit constante et reproductible.

Le protocole de mélange s'effectue de la manière suivante:

L'alcoxyde d'aluminium est ajouté dans un réacteur. La quantité d'eau appropriée est ajoutée d'un coup. Le mélange mécanique à l'aide d'une ancre est ensuite activé. Il dure 10 minutes, à température ambiante. La poudre froide est ensuite séchée sous vide dynamique une nuit. Les deux poudres obtenues à partir de l'IPA et du SBA sont respectivement appelées BAM-iso-5 et BAM-sec-6.

V.C.2/ Mise en forme par malaxage-extrusion

La poudre sèche est ajoutée à un malaxeur. Une solution aqueuse d'acide nitrique est ensuite ajoutée progressivement pour atteindre un rapport molaire $\text{HNO}_3 / \text{AlOOH} = 0,05\%$ (étape de peptisation). Une fois la transition d'une poudre sèche vers une phase pâteuse observée, le malaxage est continué 10 minutes. Une solution aqueuse d'ammoniaque est ensuite ajoutée pour atteindre un rapport molaire $\text{NH}_4\text{OH} / \text{HNO}_3 = 0,2\%$ (étape de neutralisation/floculation). La pâte est malaxée 10 minutes pour être ensuite insérée dans une extrudeuse à piston et extrudée.

Les extrudés obtenus sont séchés une nuit à 80°C , puis calcinés en four à moufle sous flux d'air, 4 heures à 540°C (*figure V.7*). Les poudres « Mises En Forme » (MEF) issues de l'IPA et du

SBA sont appelées respectivement BAM-iso-5-MEF et BAM-sec-6-MEF. Le diamètre final des extrudés est de 1mm.



Figure V.7 – Photo des extrudés BAM-iso-5-MEF.

V.C.3/ Analyse des matériaux à différentes étape de leur mise en forme.

Les diffractogrammes de rayons X des poudres utilisées, des extrudés crus et calcinés sont donnés sur la **figure V.8** Les dimensions des cristallites selon les directions cristallographiques (020), (021) et (130) calculées à partir des diffractogrammes sont données dans le **tableau V.4**.

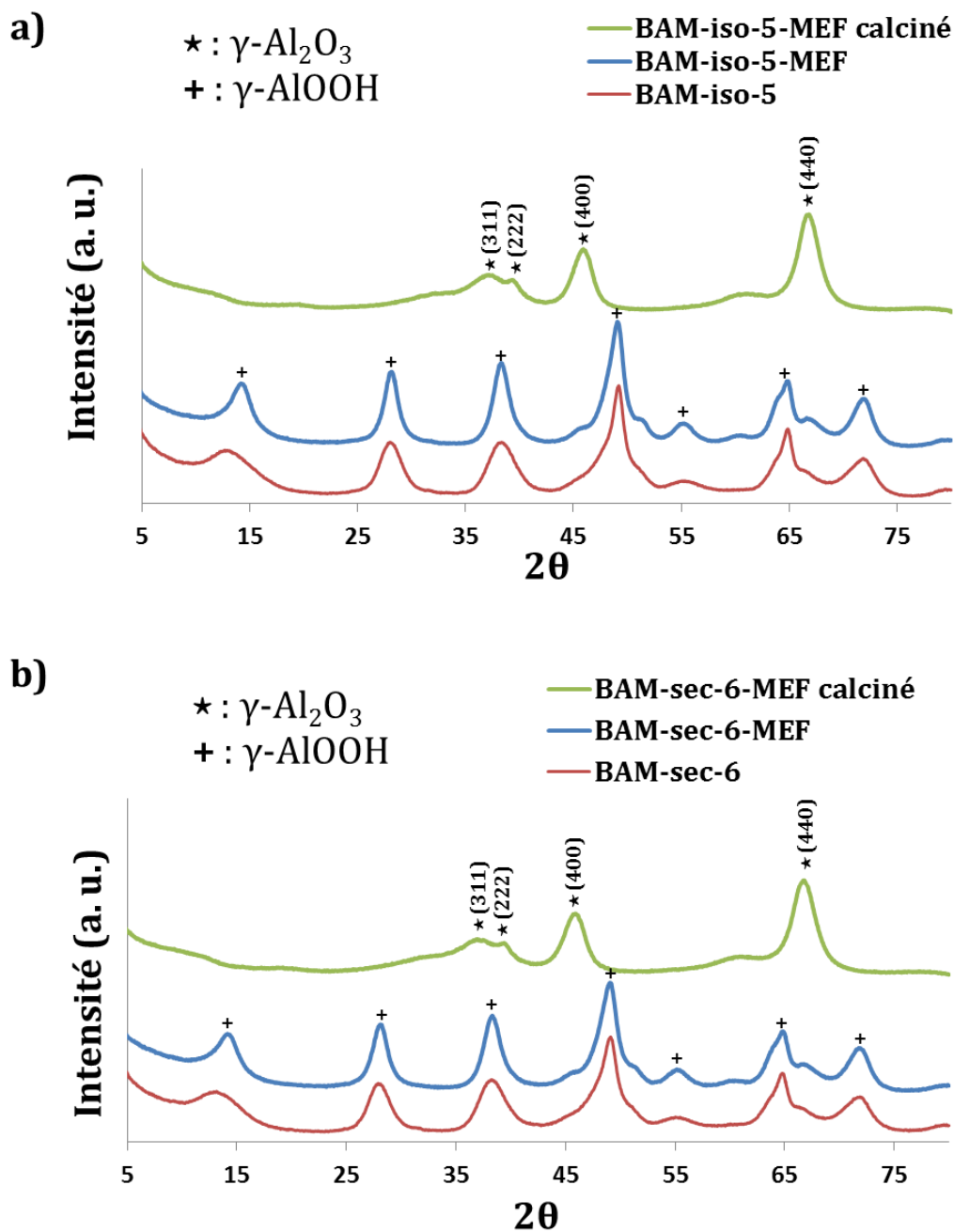


Figure V.8 - Diffractogrammes des rayons X de la poudre initiale avant mise en forme, des extrudés crus et des extrudés calcinés issus a) de l'IPA et b) du SBA.

Des différences sont observées entre les diffractogrammes des poudres de boehmite et ceux des extrudés obtenus à partir de ces mêmes poudres. D'une part, on remarque un affinement des pics, ce qui traduit une meilleure cristallinité du solide. En effet, l'épaisseur moyenne des cristallites est quasiment doublée passant de 2,0 nm ($\pm 0,2$) à 3,6 nm ($\pm 0,2$). Les rapports $d(020)/d(021)$ passent également d'environ 0,6 à 0,7, signe que les plaquettes deviennent moins anisotropes.

a)

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)	$d_{(020)}/d_{(021)}$
BAM-iso-5	2,0	3,4	2,9	0,57
BAM-iso-5-MEF	3,7	5,3	4,6	0,69

b)

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)	$d_{(020)}/d_{(021)}$
BAM-sec-6	2,1	3,5	3,0	0,59
BAM-sec-6-MEF	3,5	4,9	4,4	0,70

Tableau V.4 – Dimensions des cristallites selon les plans cristallographiques (020), (021) et (130) de la poudre ainsi que des extrudés crus et calcinés issus a) de l'IPA et b) du SBA. L'incertitude sur les distances cristallographiques calculées est de $\pm 0,2$ nm.

La calcination des extrudés conduit à l'obtention d'alumine gamma (**figure V.8**). Les isothermes de physisorption d'azote sont donnés **figure V.9**. Les isothermes des poudres présentent un isotherme similaire aux poudres obtenues par synthèse en batch (isotherme de type IV avec une hystérésis de type H3 caractéristique d'agrégats de particules présentant une morphologie de type plaquettaire d'après l'IUPAC). Après mise en forme, l'hystérésis de nos matériaux devient de type H2 d'après l'IUPAC, soit correspondant à des matériaux dont la taille et la morphologie des pores sont mal définies.

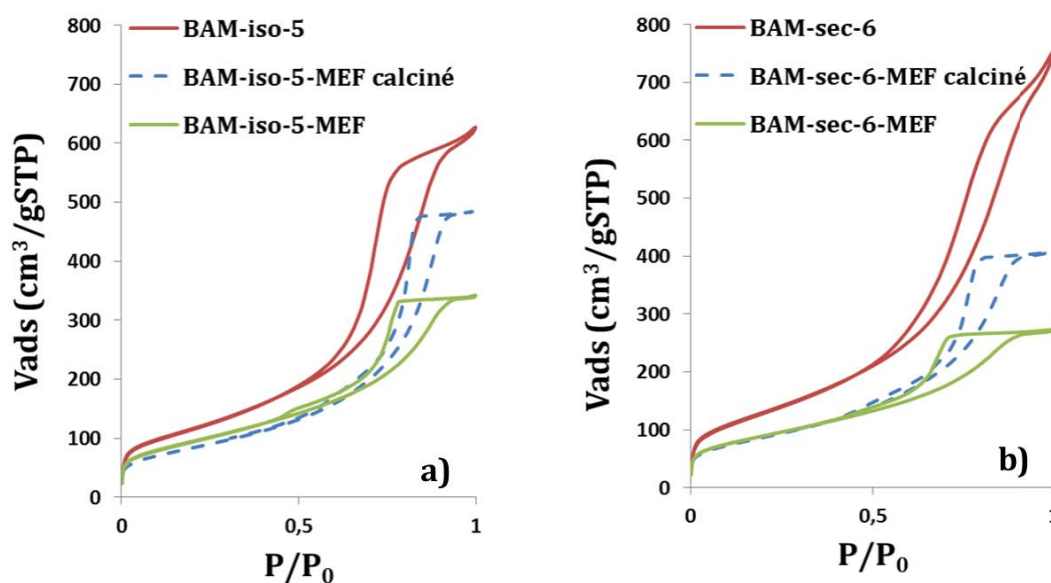


Figure V.9 – Isotherme de physisorption d'azote des de la poudre ainsi que des extrudés crus et calcinés issus a) de l'IPA et b) du SBA.

Les propriétés texturales des poudres ainsi que des extrudés crus et calcinés sont données dans le **tableau V.5**. La poudre BAM-iso-5 présente une surface spécifique égale à la poudre B-iso-6, soit $423 \text{ m}^2/\text{g}$. Cependant le volume poreux ainsi que les diamètres des pores à

l'adsorption et à la désorption correspondent à une moyenne des valeurs des poudres B-iso-4 et B-iso-6, soit respectivement 1,0 cm³/g, 11,0 nm et 7,0 nm, résultats que nous souhaitons obtenir. La poudre BAM-sec-6, quant à elle, présente une légère amélioration de l'ensemble des propriétés texturales comparée à son équivalent obtenu par un mélange à la spatule. Les poudres BAM-iso-5 et BAM-sec-6 ont des propriétés texturales proches. L'étape de mise en forme des poudres conduit à une diminution de la surface BET et du volume poreux des matériaux comparée aux poudres dont ils sont issus. La surface spécifique du matériau BAM-iso-5-MEF est respectivement réduite de 18% et celle de BAM-sec-6-MEF de 33%. Leur volume poreux respectif est réduit de 50% et 67%. Enfin, La calcination des extrudés conduit à une faible réduction de leur surface spécifique (12% pour BAM-iso-5-MEF et 3% pour BAM-sec-6-MEF) qui atteignent environ 300 m².g⁻¹. Le volume poreux quant à lui augmente d'environ 45% après calcination pour les deux matériaux. De manière surprenante, une porosité bimodale apparaît dans les extrudés calcinés

a)

Echantillon	Sp ± 8% (m ² /g)	Vp ± 0,05 (cm ³ /g)	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)
B-iso-4	521	1,4	8,1	14,4
B-iso-6	423	0,7	[3,7] – 5,7	9,6
BAM-iso-5	423	1,0	7,0	11,0
BAM-iso-5-MEF	343	0,5	[3,7] – 8,4	3,1 - 14,0
BAM-iso-5-MEF calciné	302	0,7	4,9 – 11,3	6,4 – 13,5

b)

Echantillon	Sp ± 8% (m ² /g)	Vp ± 0,05 (cm ³ /g)	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)
B-sec-6	463	0,9	[3,7] – 7,2	9,0
BAM-sec-6	484	1,2	7,6*	10,4
BAM-sec-6-MEF	325	0,4	[3,7] – 6,1	3,7* - 10,0*
BAM-sec-6-MEF calciné	314	0,6	3,8 – 8,6	4,8 – 10,0

Tableau V.5 - Propriétés texturales des poudres ainsi que des extrudés crus et calcinés issus de a) l'IPA et b) du SBA. () distribution large de taille de pores. [3,7]: restriction du réseau mésoporeux égal ou inférieur à 3,7 nm.*

On remarque qu'avant l'étape de mise en forme, les poudres BAM-iso-5 et BAM-sec-6 présentent une porosité bimodale. Après l'étape de mise en forme, les extrudés crus présentent une porosité bimodale qui est conservée après calcination. L'origine de cette bimodalité n'est

pas déterminée. Elle est peut être due à une dés-agglomération partielle des amas de cristallites. Le procédé de mise en forme a donc un impact important sur les propriétés texturales finales.

La tenue mécanique des extrudés a été évaluée par analyse d'écrasement grain à grain (E.G.G). Les matériaux BAM-iso-5-MEF calciné et BAM-sec-6-MEF calciné présentent respectivement une force de rupture moyenne de 0,7 et 0,5 daN/mm (199 des extrudés issus de l'IPA et 166 des extrudés issu du SBA sur les 200 extrudés testés pour chaque précurseur ont conduit à une mesure, les **figures III.A11** et **III.A12** regroupant l'ensemble des informations sont présentées en annexe III.B). A titre de référence, une force de rupture de l'ordre de 1daN/mm est considérée comme suffisante pour une application industrielle. La tenue mécanique des extrudés est essentiellement liée à (i) l'absence de défauts d'agrégation ou fissures que l'étape de mise en forme permet normalement d'éliminer, et (ii) une bonne cohésion des éléments constitutants.

Afin d'obtenir une source d'information sur la présence possible de fissures macroscopiques, les extrudés BAM-iso-5-MEF et BAM-sec-6-MEF sont observés par MEB (**figures V.10 et V.11**). L'extrudé BAM-iso-5-MEF présente après rupture une surface où des grains et empreintes de grains sont visibles. Ces grains peuvent atteindre un diamètre supérieur à 60 μm . Un agrandissement nous permet de constater que le matériau comporte également de nombreux grains dont le diamètre peut être inférieur à 1 μm . Les images MEB de l'extrudé BAM-sec-6-MEF sont similaires à celles de l'extrudé BAM-iso-5-MEF.

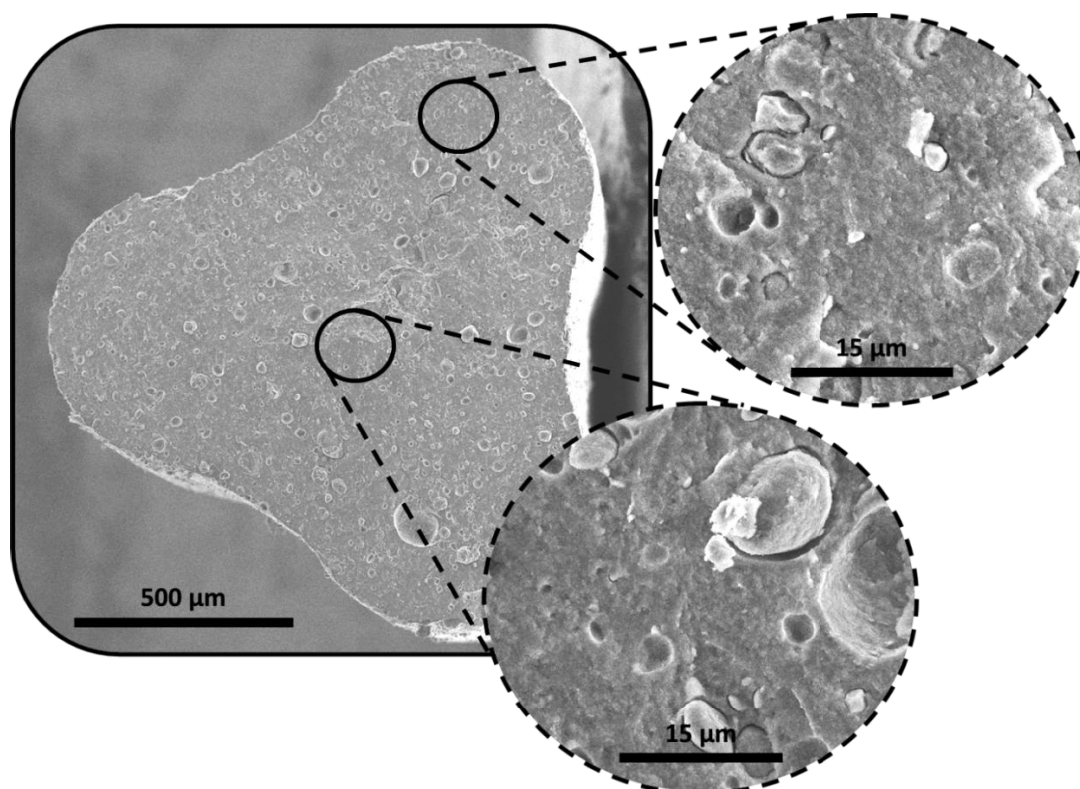


Figure V.10 – Images d'un extrudé BAM-iso-5-MEF prise par MEB.

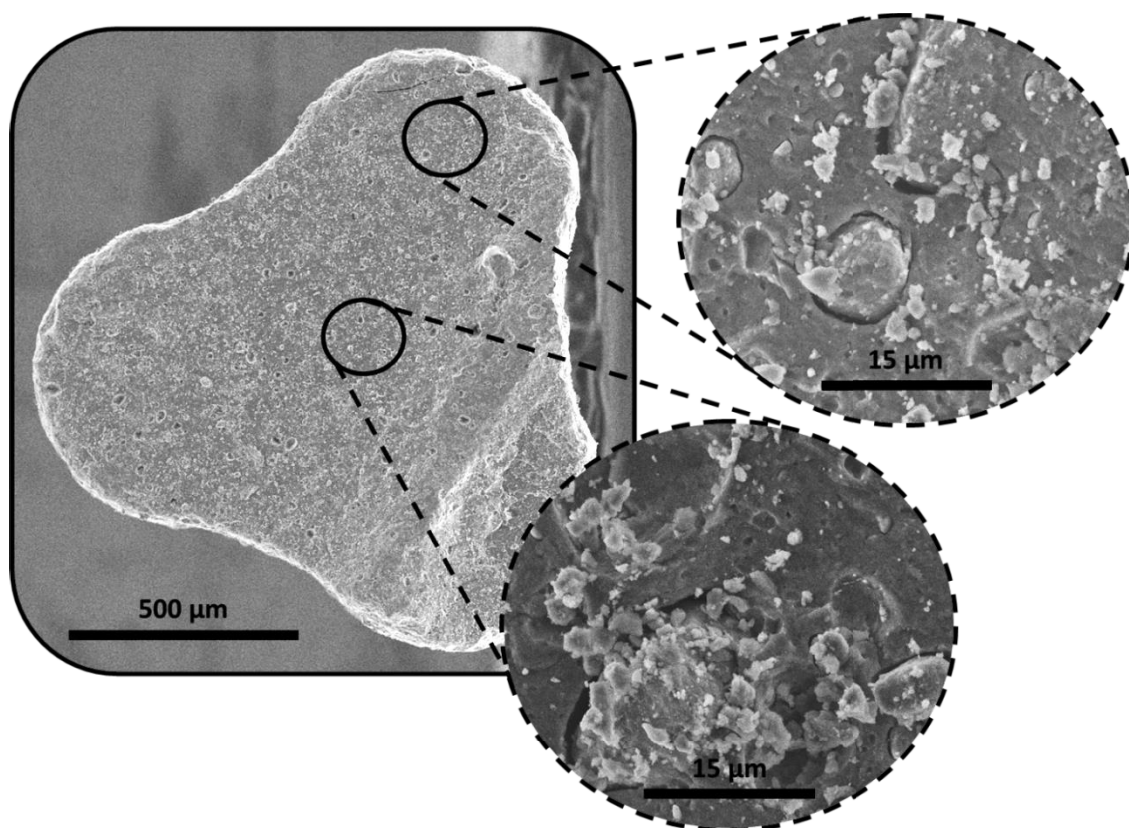


Figure V.11 – Images d'un extrudé BAM-sec-6-MEF prise par MEB.

Les extrudés ont également été observés par MET. Afin de conserver autant que possible la structure fine des extrudés, ces derniers n'ont pas été soumis à un broyage mais à une technique de découpe. Pour ce faire, ils sont enrobés dans une résine. Puis, à l'aide d'un ultra microtome UC7, des coupes d'une centaine de nanomètres sont réalisées et déposées sur des grilles en cuivre.

Les images des extrudés BAM-iso-5-MEF et BAM-sec-6-MEF, obtenues par MET, sont données **figures V.12 et V.13**. Ces images permettent d'observer des amas de plaquettes d'une longueur apparente moyenne de 50 nm. Ces feuillettes forment une phase homogène à l'échelle de la centaine de nm où il est possible d'observer ponctuellement des empilements orientés sur une dizaine de nanomètres. Ces empilements sont très probablement dus à l'étape de malaxage/peptisation/neutralisation qui favorise un empilement des feuillettes selon la direction (020). Aucune différence évidente n'a été notée entre les deux types d'extrudés à cette échelle.

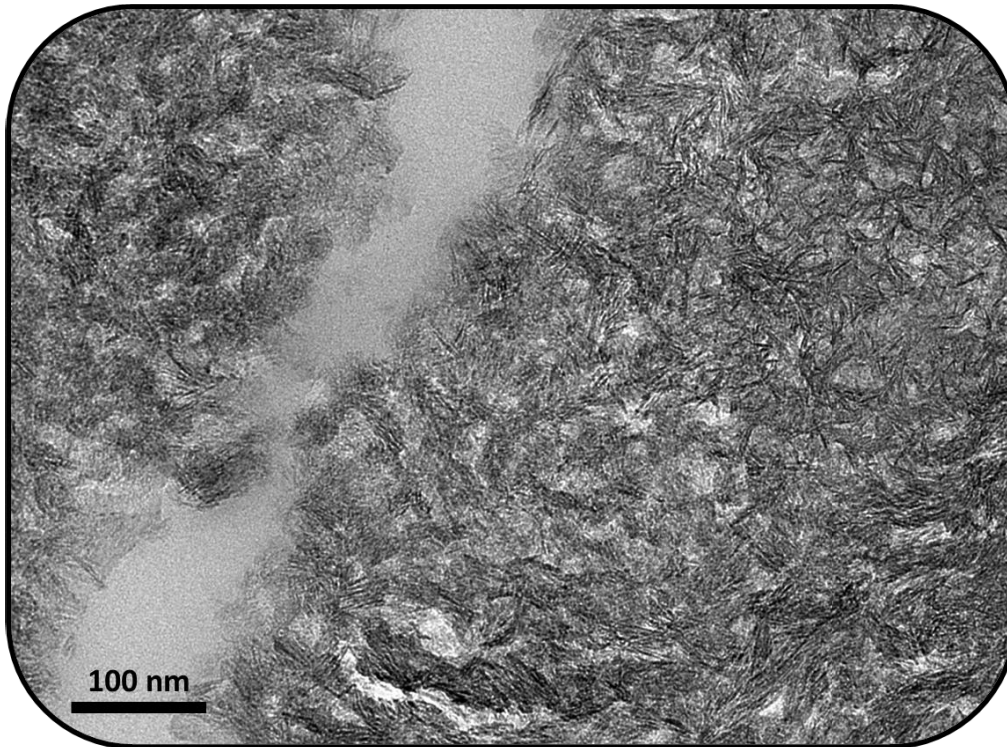


Figure V.12 – Image d'une coupe d'extrudé BAM-iso-5-MEF prise par MET.

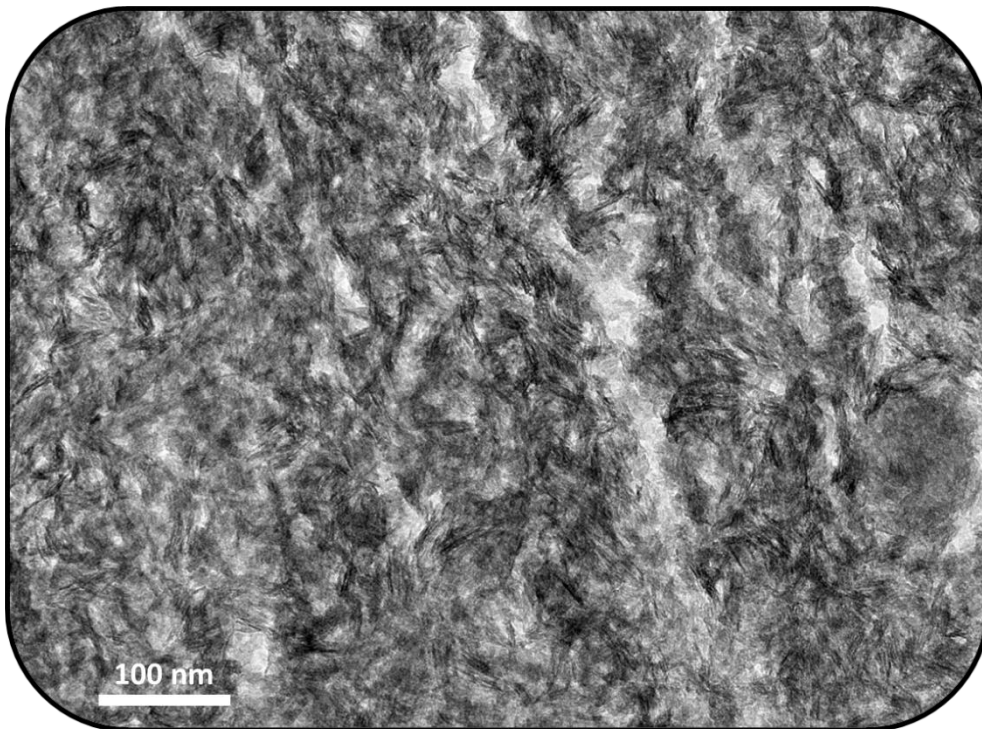


Figure V.13 – Image d'une coupe d'extrudé BAM-sec-6-MEF prise par MET.

Au bilan des observations de microscopie électronique, la présence de nombreux grains microniques faiblement cohésifs à la matrice environnante ont été observés. Sans caractérisation plus poussée, on peut seulement émettre l'hypothèse que la faible tenue mécanique des extrudés BAM-sec-6-MEF et BAM-iso-5-MEF provient de leurs défauts

structuraux macroscopiques. Ces extrudés servant uniquement de référence de matériaux mis en forme, nous n'avons pas poussé plus avant nos analyses. Etant donné que seuls deux essais ont été réalisés, il est évident qu'une amélioration des conditions de peptisation/neutralisation (qui permettent d'améliorer la mécanique des extrudés finaux) est encore possible.

V.C.4/ Discussion

Une augmentation d'échelle de la synthèse (quantité molaire multiplié par 10) et un changement de procédé de mélange des réactifs (ancrage mécanique) conduit à des poudres présentant des surfaces spécifiques et des volumes poreux proches de celles synthétisées en batch en plus petite quantité par un mélange à la spatule.

Ces poudres se prêtent, a priori, au procédé de malaxage-extrusion et permettent l'obtention d'extrudés. Cependant, une perte importante de la surface spécifique et du volume poreux est observée après la mise en forme. L'influence de la réorganisation des cristallites sur le volume poreux et la distribution de taille de pores était attendue, à défaut d'être maîtrisée. De plus, il est possible que le volume poreux soit réduit par l'étape d'extrusion. En effet, les pâtes obtenues par malaxage étaient sèches et une forte pression (120 bar) a été nécessaire pour les extruder, ce qui peut avoir contribué à diminuer le volume poreux. Par contre, l'influence de la réorganisation des cristallites sur la surface spécifique de nos matériaux n'est pas habituelle. Le calcul des tailles de cristallites à partir des analyses de DRX révèle une croissance des cristallites, ce qui met en cause un phénomène probablement important de dissolution/précipitation lors de l'étape de mise en forme.

La calcination des extrudés mis en forme par malaxage-extrusion n'entraîne pas une perte importante de la surface spécifique comme cela était le cas pour les poudres issues des synthèses en batch (partie **V.B.2**). De plus, les surfaces spécifiques des extrudés calcinés sont similaires à leurs homologues non mis en forme après calcination. Ce résultat est surprenant car les tailles des plaquettes de boehmite ont doublé lors des étapes de peptisation/neutralisation.

Les propriétés texturales des solides issus de réactions sans solvant sont donc probablement dues à une organisation particulière et visiblement inhomogène des cristallites. Sous réserve de la reproductibilité des résultats présentés dans cette partie, nos boehmites semblent présenter un comportement différent des boehmites issues de synthèse par précipitation, une optimisation du procédé de malaxage-extrusion (taux d'acide, temps de malaxage...) ainsi que du post-traitement (température de calcination, temps de calcination...) est donc nécessaire pour éviter la perte conséquente de propriétés texturales observées, d'une part, et, d'autre part, augmenter la tenue mécanique des extrudés afin d'atteindre le seuil des 1daN/mm défini dans le cahier des charges.

Les extrudés obtenus présentent, malgré tout, des propriétés texturales égales ou supérieures aux objectifs fixés ($S_p = 200 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p = 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ et D_{pBJH} , désorption = 10 nm) ce qui laisse présager des résultats intéressants concernant l'extrusion réactive de boehmite à partir d'une réaction sans solvant. La transposition de cette réaction à l'extrusion réactive est abordée dans la prochaine partie.

V.D/Extrusion réactive de boehmite sans mise en forme

La transposition de la réaction sans solvant d'une synthèse batch vers une synthèse par extrusion réactive a nécessité une optimisation. Le procédé de synthèse optimisé fait l'objet de la prochaine partie.

V.D.1/ Mise en œuvre

Le protocole le plus aisé pour la mise en œuvre d'une synthèse sans solvant de boehmite par l'extrusion réactive est le suivant (**figure V.14**):

- l'eau est ajoutée au niveau de la trémie T2, à l'aide d'une pompe péristaltique,
- l'alcoxyde d'aluminium est ajouté au niveau de la trémie T3:
 - l'IPA (solide) est ajouté à l'aide d'un doseur, le débit d'ajout est fixé à 2,1 g/min (la poudre est préalablement broyée à l'aide d'un mortier),
 - le SBA (liquide) est ajouté à l'aide d'une pompe péristaltique, le débit d'ajout est fixé à 2,0 ml/min.

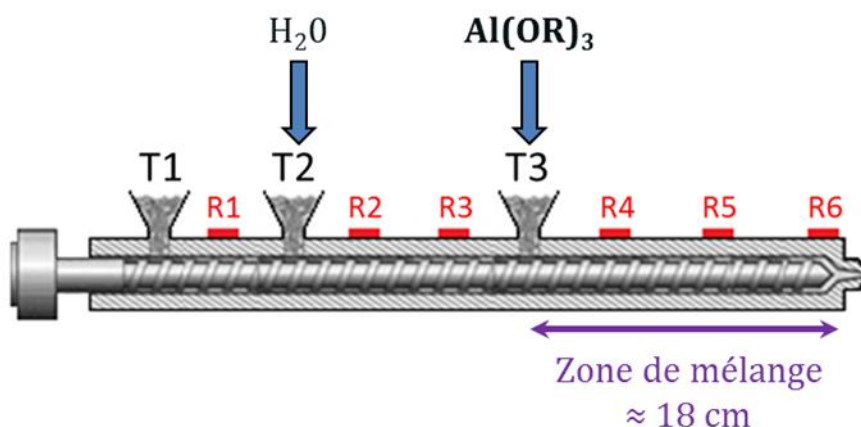


Figure V.14 – représentation schématique de la mise en œuvre d'une synthèse de boehmite par extrusion réactive.

Le mélange des réactifs s'effectue entre la trémie T3, où l'alcoxyde d'aluminium est ajouté, et la sortie de l'extrudeuse, ce qui représente une longueur d'environ 18 cm. Ces 18 cm de bi-vis sont décomposés en 3 zones (**figure V.15**), une zone de transport, une zone de cisaillement puis une seconde zone de transport. La pâte sort de l'outil sans compression ni extrusion car la tête de l'extrudeuse a été retirée (ce choix est expliqué sur la page suivante).

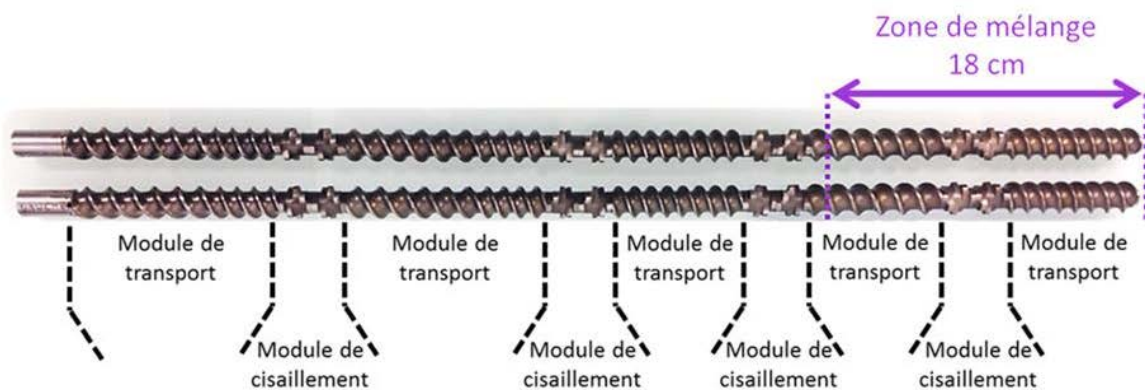


Figure V.15 – Photographie de la configuration « Cisaillement » des vis. La zone de mélange des réactifs est localisée par la double flèche violette.

V.D.2/ Influence des paramètres expérimentaux

Dans cette partie, l'influence de 4 paramètres expérimentaux est étudiée:

- le taux d'hydrolyse et la nature de l'alcoxyde d'aluminium utilisé (paramètres chimiques et physique),
- la température et la configuration des vis (paramètres « procédé » décrit en **V.D.2.b**).

Quelques tentatives d'extrusion réactive de boehmite ont rapidement montré que l'extrusion d'un matériau nécessite souvent une optimisation de la température, de la vitesse de rotation des vis, voire du taux d'hydrolyse h . Afin de faciliter l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés des solides synthétisés, nous avons décidé, dans un premier temps, de ne pas mettre en forme les solides obtenus. Pour ce faire, la tête de l'outil a été retirée lors des séries expériences n°1, n°2 et n°3 (**figure V.16**). De cette façon, les solides étudiés ont été obtenus sur une gamme large de paramètres. Par défaut, la vitesse de rotation des vis est fixée à 100 tours/min, une vitesse suffisamment élevée pour éviter la formation de bouchon mais pas trop rapide pour économiser l'outil (frottement de la vis sur le fourreau à haute vitesse).

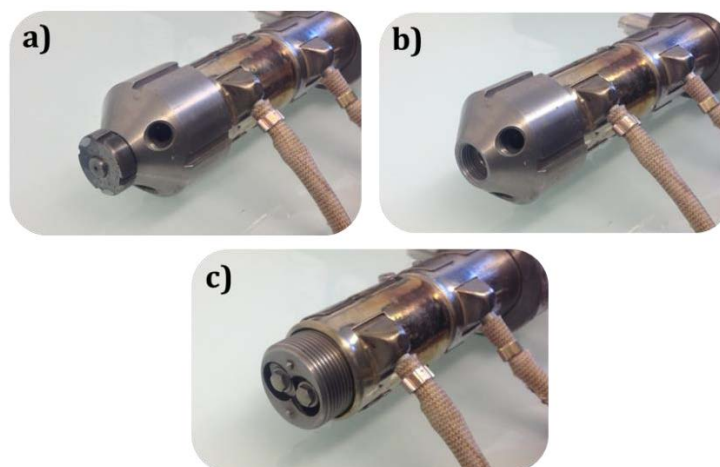


Figure V.16 – Photographie de la sortie de l'extrudeuse bi-vis a) avec la tête de vis et la filière, b) avec la tête de vise et c) sans tête de vis.

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux est faite en 3 séries d'expériences. Tous d'abord, une première série d'expériences (série n°1) est effectuée. Le but de cette série de synthèses est d'observer l'influence de la température et du taux d'hydrolyse h sur la structure cristalline et la surface spécifique (uniquement) des matériaux extrudés non mis en forme.

Une seconde série d'expériences est ensuite réalisée (série n°2) pour évaluer la reproductibilité des résultats obtenus lors de la série d'expérience n°1. En fonction des résultats obtenus lors des séries d'expériences n°1 et n°2, des sets de paramètres expérimentaux (taux h , température, nature de l'alcoxyde) sont définis. Le choix de ces sets de paramètres expérimentaux est basé sur la structure cristalline et la surface spécifique des matériaux extrudés non mis en forme.

Lors d'une troisième série d'expériences (série n°3), les sets de paramètres expérimentaux définis auparavant sont utilisés pour évaluer l'influence de la configuration des vis sur la structure cristalline et les propriétés texturales des solides extrudés non mis en forme.

V.D.2.a/ Influence de la température et du taux d'hydrolyse (séries d'expériences n°1 et n°2)

Les gammes de valeurs des différents paramètres expérimentaux testés lors des séries d'expériences n°1 et n°2. Afin de limiter le nombre d'échantillons, nous avons limité l'exploration de l'effet du taux d'hydrolyse à trois valeurs de h :

- Taux d'hydrolyse h : 4, 6 et 10.
- Température de l'extrudeuse: 30°C, 50°C et 70°C
- Alcoxyde d'aluminium:
 - IPA, (débit d'ajout dans l'extrudeuse fixé à 2,1 g/min)
 - SBA (débit d'ajout dans l'extrudeuse fixé à 2,0 ml/min)

Structure cristalline

Les diffractogrammes de rayons X des solides obtenus sont présentés en annexe sur les **figures III.A13 et III.A14**. De façon générale, l'augmentation de la température ainsi que l'augmentation du taux d'hydrolyse favorisent la cristallisation de la boehmite.

Dans le cas des solides issus de l'IPA, tous les matériaux obtenus sont constitués de boehmites. On note cependant, l'apparition de pics de faibles intensités correspondant à de la bayerite pour les solides ER-iso-10-T30 (n°2) et ER-iso-10-T50 (n°2), ce qui n'était pas le cas des poudres produites en synthèses batch dont la température générée par l'hydrolyse n'était pas régulée.

Dans le cas des solides issus du SBA, tous les matériaux obtenus sont constitués de boehmites. Des matériaux très mal cristallisés sont cependant observés pour un taux d'hydrolyse $h = 4$ à 30°C. Pour un taux $h = 10$, la présence de bayerite est également observée (pour la série n°2), ce qui était le cas pour les poudres produites par des synthèses en batch à taux d'hydrolyse équivalent mais sans régulation de température.

Dans le cas des synthèses en extrudeuse, on observe donc une tendance similaire aux synthèses en batch. Les tailles de cristallites selon les directions cristallographiques (020), (021) et (130) sont données dans le **tableau V.6**. Etant données les erreurs d'estimations de taille de cristallites (0,2 nm) aucune tendance significative ne peut être dégagée en fonction du taux d'hydrolyse h ou de la température. Quel que soit le précurseur, l'épaisseur moyenne des cristallites se situe autour de 2,1 nm ($\pm 0,2$), la taille selon la direction (021) est en moyenne légèrement inférieure à 4 nm ($\pm 0,2$), et la taille selon la direction (130) est en moyenne légèrement supérieure à 3 nm ($\pm 0,2$). Une exception est à noter pour les échantillons ER-sec-10-T30 qui présentent des épaisseurs de cristallites $d(020)$ inférieures ou égales à 1 nm. Si on compare cette valeur à la taille de la maille de boehmite (1,22 nm dans cette direction), on se rend compte que les valeurs de $d(020)$ sont incompatibles avec un phénomène de diffraction tel qu'il est utilisé dans l'équation de Scherrer. Nous nous trouvons donc probablement face à des poudres à l'extrême limite de l'amorphe.

Enfin, une comparaison entre les deux séries montre que des échantillons préparés en conditions similaires ne présentent pas toujours des tailles de cristallites strictement identiques. En comparant ces 28 poudres de boehmites deux à deux, on observe une variation expérimentale de taille selon les directions (020) (130) et (021) ne dépassant pas 0,5 nm ($\pm 0,2$) (l'échantillon ER-sec-6-T50 mis à part). Ces variations expérimentales masquent probablement les variations de distances induites par les variations du taux d'hydrolyse et de température.

a)

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)
ER-iso-4-T30 (n°1)	-	-	-
ER-iso-4-T50 (n°1)	-	-	-
ER-iso-4-T70 (n°1)	1,4	3,1	2,9
ER-iso-6-T30 (n°1)	1,3	3,5	2,9
ER-iso-6-T50 (n°1)	1,6	2,9	2,8
ER-iso-6-T70 (n°1)	1,7	3,0	2,8
ER-iso-10-T30 (n°1)	2,0	3,7	3,2
ER-iso-10-T50 (n°1)	1,9	3,5	2,9
ER-iso-10-T70 (n°1)	-	-	-

b)

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)
ER-iso-4-T30 (n°2)	-	-	-
ER-iso-4-T50 (n°2)	1,5	3,1	2,7
ER-iso-4-T70 (n°2)	2,1	3,4	3,1
ER-iso-6-T30 (n°2)	-	-	-
ER-iso-6-T50 (n°2)	1,8	2,8	2,9
ER-iso-6-T70 (n°2)	2,0	3,2	2,9
ER-iso-10-T30 (n°2)	2,3	3,1	2,6
ER-iso-10-T50 (n°2)	1,8	3,0	2,8
ER-iso-10-T70 (n°2)	1,6	3,1	2,7

c)

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)
ER-sec-4-T30 (n°1)	-	-	-
ER-sec-4-T50 (n°1)	-	-	-
ER-sec-4-T70 (n°1)	-	-	-
ER-sec-6-T30 (n°1)	-	-	-
ER-sec-6-T50 (n°1)	1,7	3,4	2,8
ER-sec-6-T70 (n°1)	2,2	2,9	2,6
ER-sec-10-T30 (n°1)	1,9	3,7	3,1
ER-sec-10-T50 (n°1)	0,6	3,3	2,8
ER-sec-10-T70 (n°1)	1,8	2,8	2,7

d)

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)
ER-sec-4-T30 (n°2)	-	-	-
ER-sec-4-T50 (n°2)	-	-	-
ER-sec-4-T70 (n°2)	0,9	3,1	2,7
ER-sec-6-T30 (n°2)	-	-	-
ER-sec-6-T50 (n°2)	0,7	2,3	2,9
ER-sec-6-T70 (n°2)	3,8	2,8	3,2
ER-sec-10-T30 (n°2)	10,0	2,7	3,0
ER-sec-10-T50 (n°2)	1,7	-	-
ER-sec-10-T70 (n°2)	1,7	-	-

Tableau V.6 – Tailles des cristallites selon les directions cristallographiques (020), (021) et (130) pour a) la série n°1 à partir de l'IPA, b) la série n°2 à partir de l'IPA, c) la série n°1 à partir du SBA, d) la série n°2 à partir du SBA. L'incertitude sur les distances cristallographiques calculées est de $\pm 0,2$ nm.

Après calcination à 540°C, une phase d'alumine gamma bien définie est obtenue pour la majorité des échantillons (les diffractogrammes des rayons X des solides calcinés issus de l'IPA et du SBA sont présentés **figures III.A15 et III.A16** en annexe **III.C**. Quatre solides conduisent cependant à une phase très mal cristallisée: ER-iso-4/6-T30 n°2 calciné, ER-iso-10-T30 n°1 calciné et ER-sec-10-T30 n°2. On remarque que ces 4 solides ont été synthétisés à une température de 30°C, température à laquelle les boehmites étaient en moyenne moins bien cristallisées. L'alumine gamma provenant de la transformation topotactique des cristaux de boehmites, ce résultat semblent cohérent. On note ici que, encore une fois, une certaine

variabilité expérimentale (difficulté à reproduire les résultats) existe lorsque de l'IPA est utilisé comme précurseur à basse température.

Etude des textures poreuses

Afin de prendre du recul sur l'ensemble de ces résultats, nous avons regroupé sur les **figures V.18 et V.19** les valeurs de surface spécifique en fonction du taux d'hydrolyse, de la température (matérialisée par la couleur des points expérimentaux) et du précurseur alcoxyde utilisé (matérialisé par la forme des points expérimentaux) des boehmites et des aluminas gamma obtenues

Les surfaces spécifiques des boehmites sont comparées **figure V.18**. Les surfaces spécifiques des solides contenant de la bayerite ne sont pas représentées sur la figure (les surfaces spécifiques de tous les matériaux obtenus sont données **figures III.A17 et III.A18** en annexe **III.C**). Les boehmites issues de l'IPA présentent clairement des surfaces spécifiques plus faibles que les boehmites issues du SBA, avec des surfaces spécifiques comprises entre 252 et 415 m²/g. Les valeurs les plus hautes ($S_p \geq 400$ m²/g) sont obtenues pour une température de 70°C et/ou un taux d'hydrolyse h intermédiaire égale à 6. La répétabilité de surface spécifique entre deux boehmites obtenues à partir du même set de paramètres (précurseur, taux h et température) montre des variations des valeurs comprises entre 14 et 100 m²/g, ce qui constitue une répétabilité avec un écart maximum de 32%. Nous sommes donc à la limite d'une reproductibilité acceptable dans le cadre de recherches académiques sur le développement d'un nouveau procédé.

Dans le cas des boehmites issues du SBA, des surfaces spécifiques comprises entre 415 et 580 m²/g sont obtenues. La variation de surface spécifique entre deux boehmites des séries n°1 et n°2 évolue avec des écarts de valeurs entre 6 et 136 m²/g, ce qui constitue une répétabilité de propriété avec un écart maximal de 28%. Nous sommes de nouveau à la limite d'une reproductibilité acceptable dans le cadre de recherches académiques sur le développement d'un nouveau procédé.

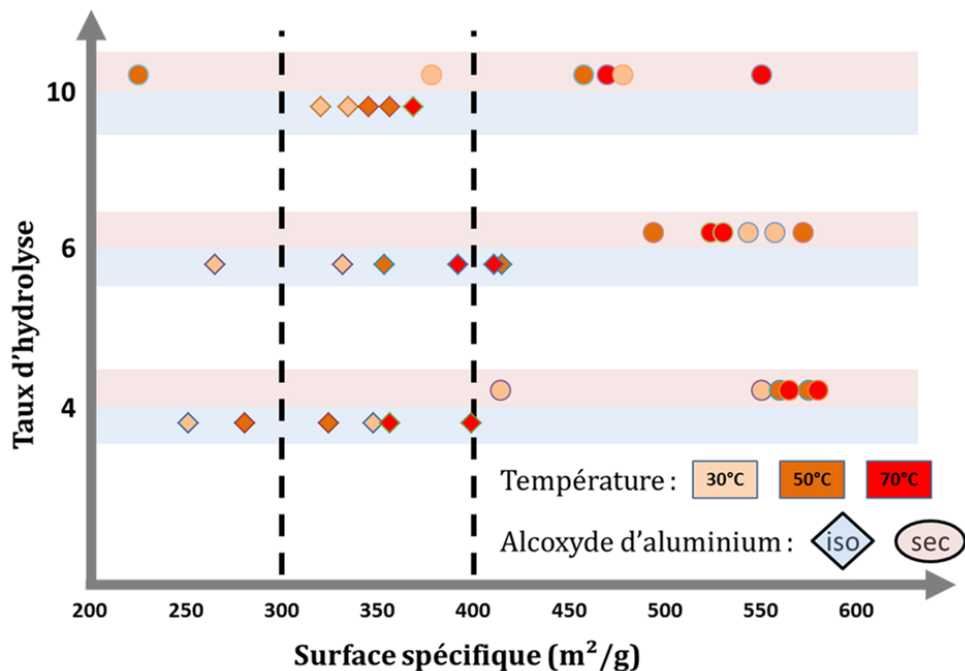


Figure V.18 – Graphique de comparaison de la surface spécifique des boehmites obtenues par extrusion réactive sans mise en forme en fonction du taux d'hydrolyse, de la température et du précurseur utilisé.

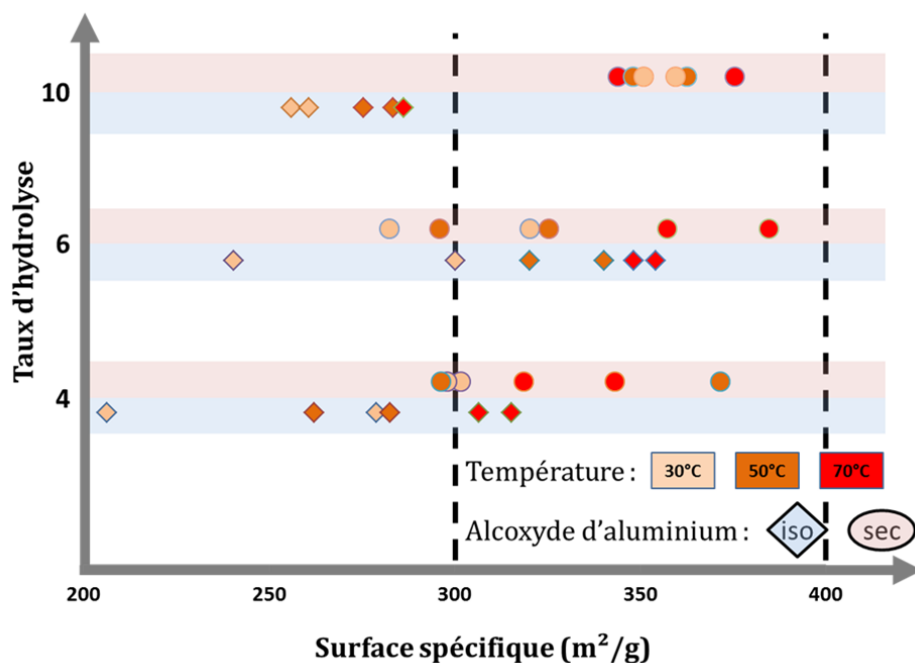


Figure V.19 – Graphique de comparaison de la surface spécifique des alumines gamma obtenues par calcination de boehmite pure synthétisée par extrusion réactive sans mise en forme, en fonction du taux d'hydrolyse, de la température et du précurseur utilisé.

Les surfaces spécifiques des boehmites calcinées sont comparées **figure V.19** (les surfaces spécifiques de l'ensemble des matériaux calcinés sont données **figures III.A19 et III.A20** en annexe **III.C**). Les tendances observées dans le cas des boehmites sont conservées après calcination. Les alumines gamma issues de l'IPA, présentent des surfaces spécifiques

inférieures à celles issues du SBA, avec une surface spécifique comprise entre 200 et 350 m²/g. Les valeurs les plus hautes ($Sp \geq 300$ m²/g) sont encore obtenues pour les solides synthétisés à une température de 70°C et/ou avec un taux d'hydrolyse $h = 6$. La variation des valeurs de surface spécifique entre les alumines gamma ayant le même set de paramètres de synthèse est comprise entre 5 et 73 m²/g. Dans le cas des solides calcinés issus du SBA, les surfaces spécifiques obtenues varient entre 300 et 385 m²/g, sans tendance observable. La variation des valeurs de surface spécifique entre les alumines gamma des séries n°1 et n°2 est comprise entre 5 et 75 m²/g.

Après calcination, les différences de surface spécifique entre les matériaux issus des deux précurseurs sont réduites. En effet, la variation de surface entre les meilleurs résultats obtenus pour chacun des précurseurs chute de 200 m²/g avant calcination, à 30 m²/g après calcination. Par ailleurs, la perte de surface spécifique après calcination est plus marquée pour les solides issus du SBA, pour lesquels une perte de 20 à 50% est observée, contre 5 à 25% pour les solides issus de l'IPA. Cette réaction permet de synthétiser de la boehmite avec une surface spécifique élevée, mais après calcination, sur les 7 échantillons présentant une surface spécifique supérieure à 450 m²/g, aucun ne conserve une surface spécifique supérieure à 400m²/g. Une calcination standard ne permet donc pas de conserver une très haute surface spécifique. Malgré cette perte importante de surface, la majorité des alumines gamma obtenues à partir des deux précurseurs présentent une gamme de surface spécifique comprise entre 300 et 400 m²/g qui est intéressante dans le cadre d'une utilisation en tant que support catalytique. Enfin, si on compare les pertes de surface spécifique des matériaux préparés par batch et des matériaux préparés dans une extrudeuse (section **V.B.2**) on observe que les boehmites produites se comportent de manière très similaires. La synthèse en extrudeuse sans filière (absence de compression finale de matière) ne semble donc pas impacter fortement les textures des matériaux produits.

Ces premières séries de synthèse de boehmite par extrusion réactive sans mise en forme nous ont permis de réduire la gamme d'étude. En premier lieu, une température de 30°C tend à former une phase moins bien cristallisée (en particulier lorsque le précurseur est le SBA). Par conséquent nous nous limiterons pour la prochaine étude aux températures plus élevées: 50 et 70°C. Un taux $h = 10$ peut conduire à la formation d'un mélange de boehmite et de bayerite pour les deux précurseurs, nous nous limiterons donc aux d'hydrolyse = 4 et 6. Les deux précurseurs conduisent à des résultats intéressants par conséquent nous continuerons à les utiliser tous les deux.

Nous allons maintenant aborder l'influence du mélange mise en œuvre dans l'extrudeuse sans filière sur les propriétés physiques de nos solides (série d'expériences n°3).

V.D.2.b/ Influence de la configuration des vis de l'extrudeuse (série d'expérience n°3)

Le mélange au sein de l'extrudeuse peut être modulé par le profil des vis. Trois configurations ont été évaluées:

- une qui favorise le cisaillement (*figure V.20.a*) notée **configuration C**, qui est la configuration utilisée par défaut sur la vis (configuration utilisée lors des séries d'expérience n°1 et n°2),
- une qui favorise le fractionnement du flux, aussi appelé module de Mélange (*figure V.20.b*), notée **configuration M**,
- Et une qui favorise le transport (*figure V.20.c*) (faible intensité du mélange), notée **configuration T**.

La mise en œuvre de ces expériences est la même que celle effectuée lors des séries d'expériences n°1 et n°2.

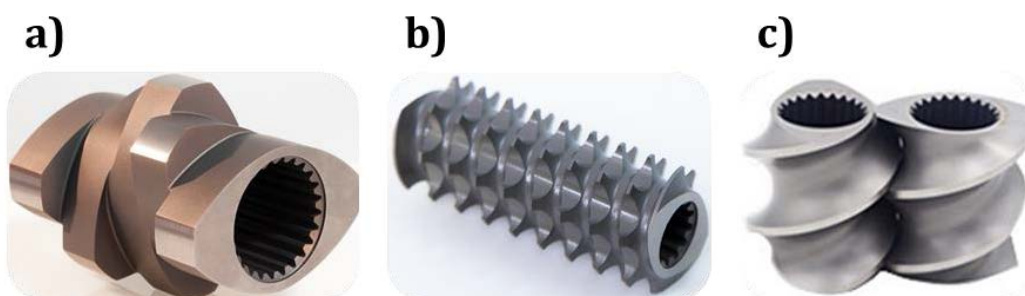


Figure V.20 – a) module de cisaillement, b) module de mélange (ou de fractionnement de flux), c) module de transport.

Temps de séjour de la matière dans l'outil

Le temps de séjour de la matière dans l'outil est obtenu de la manière suivante:

de la rhodamine B est ajoutée par la trémie T3, trémie d'alimentation par laquelle est ajouté l'alcoxyde d'aluminium. Le temps entre le moment où la rhodamine B est ajoutée et le moment où une coloration rougeâtre apparaît en sortie d'outil est chronométré. Le temps obtenu correspond au temps de séjour minimum de la matière dans l'outil.

Le temps de séjour de la matière est chronométré pour les deux alcoxydes d'aluminium, pour un taux d'hydrolyse $h = 4$ et 6 à une température de 70°C et pour les trois configurations de vis. Ces temps sont donnés sur la *figure V.21*. En premier lieu, on observe que l'influence du taux d'hydrolyse h sur le temps de séjour est négligeable. De plus, on remarque que le classement des configurations de vis en fonction du temps de séjour est le même pour les deux précurseurs: la configuration T permet d'obtenir le temps de séjour le plus court, puis par ordre croissant, vient la configuration C et enfin la configuration M. Cette dernière conduit à un temps de séjour en moyenne deux fois plus long que celui obtenu pour la configuration C. Enfin, si l'on compare les deux précurseurs, on remarque que les temps de séjours de la matière sont plus longs lorsque le SBA est utilisé.

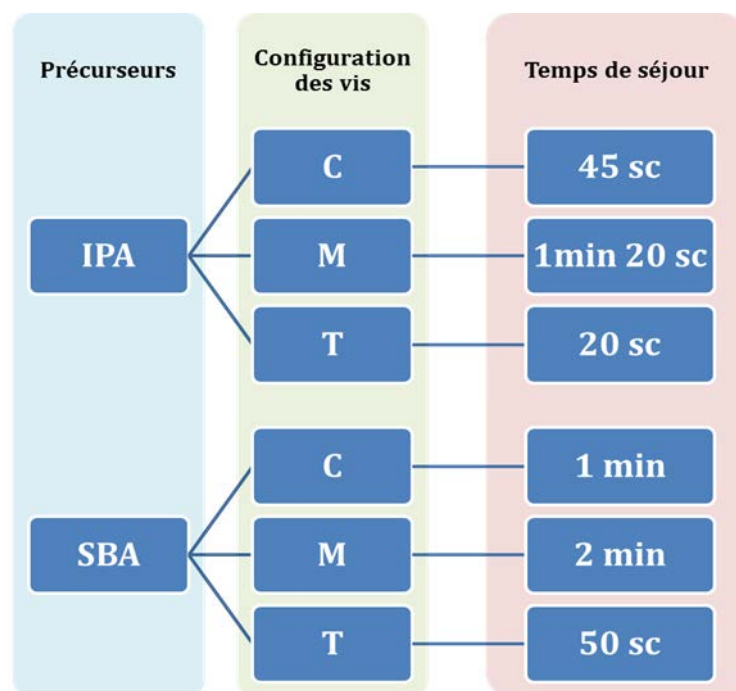


Figure V.21 – Temps de séjour de la matière dans l'outil en fonction de l'alcoxyde d'aluminium utilisé, de la configuration des vis, pour une température de 70°C.

Structure cristalline

Les diffractogrammes de rayons X des solides obtenus sont présentés en annexe sur les **figures III.A21** et **III.A22**. Une phase de boehmite est obtenue systématiquement pour les 3 profils de vis dans le cas des solides issus de l'IPA. Par contre, les poudres issues du SBA se montrent plus sensibles au profil des vis. Une phase mal cristallisée est systématiquement obtenue pour un taux $h = 4$, à une température de 50°C. Pour un taux d'hydrolyse $h = 6$, le profil de vis C (cisaillement plus efficace des réactifs) produit les boehmites les mieux cristallisées.

Les dimensions des particules de boehmite calculées selon les directions cristallographiques (020), (021) et (130) sont données en annexe III.C, **figures III.A23** et **III.A24**. Les boehmites issues de l'IPA ont une épaisseur de 2,0 nm ($\pm 0,2$), et une taille selon la dimension (021) égale à 4,0 nm ($\pm 0,2$) et selon la dimension (130) égale à 3,5 nm ($\pm 0,2$). Les boehmites issues du SBA sont légèrement plus petites, avec une épaisseur très variable comprise entre 1,0 et 3,0 nm ($\pm 0,2$), signe probable que le taux de nucléation est plus élevé avec ce précurseur. Les tailles selon (021) et (130) sont similaires aux boehmites issues de l'IPA. La structure cristalline des poudres issues de l'IPA ne semble pas être affectée par un changement du profil des vis. En effet les 3 configurations conduisent à de la boehmite, et les tailles calculées selon les dimensions (020), (021) et (130) ne permettent pas d'observer une tendance au regard de la configuration des vis utilisées. Par contre, les solides obtenus à partir du SBA sont sensibles aux conditions de mélange. En effet, à taux d'hydrolyse h et température équivalents, l'obtention de boehmite plus cristalline est favorisée par la configuration C, comparée à la configuration T (la configuration M se situant entre la C et la T). Ce résultat semble logique car un séjour plus long dans l'outil chaud, et le brassage des réactifs, favorisent les réactions d'hydrolyse et de condensations des précurseurs.

Les diffractogrammes de rayons X des solides obtenus après calcination sont présentés en annexe sur les **figures III.A25** et **III.A26**. Après calcination, les boehmites obtenues à partir de l'IPA sont transformées en alumine gamma. Il en va de même pour les solides issus du SBA, cependant les phases de boehmite mal cristallisées conduisent à une alumine gamma elle aussi mal cristallisée.

Etude des textures poreuses.

Les propriétés texturales des boehmites ont été regroupées sur la **figure V.24** (les propriétés texturales de l'ensemble des solides crus et calcinés obtenus par extrusion réactive pour différentes configurations de vis sont données en annexe III.D, **figures III.A27 à III.A38**). Les boehmites obtenues à partir de l'IPA présentent clairement des surfaces spécifiques inférieures aux boehmites issues du SBA, avec des surfaces spécifiques comprises entre 280 et 390 m²/g (la quasi-totalité des surfaces spécifiques étant au-dessus de 300 m²/g). Par contre, les plus hauts volumes poreux, supérieur à 1,6 cm³/g, sont atteints pour les boehmites issues de l'IPA, notamment pour une température de 70°C couplée à une configuration T des vis. Le diamètre des pores est compris entre 8 et 26 nm.

Les boehmites issues du SBA possèdent des surfaces spécifiques comprises entre 380 et 590 m²/g, (la majorité des surfaces spécifiques étant supérieures à 400 m²/g). Le volume poreux est compris entre 1,1 et 1,5 cm³/g et le diamètre des pores évolue entre 4 et 8 nm.

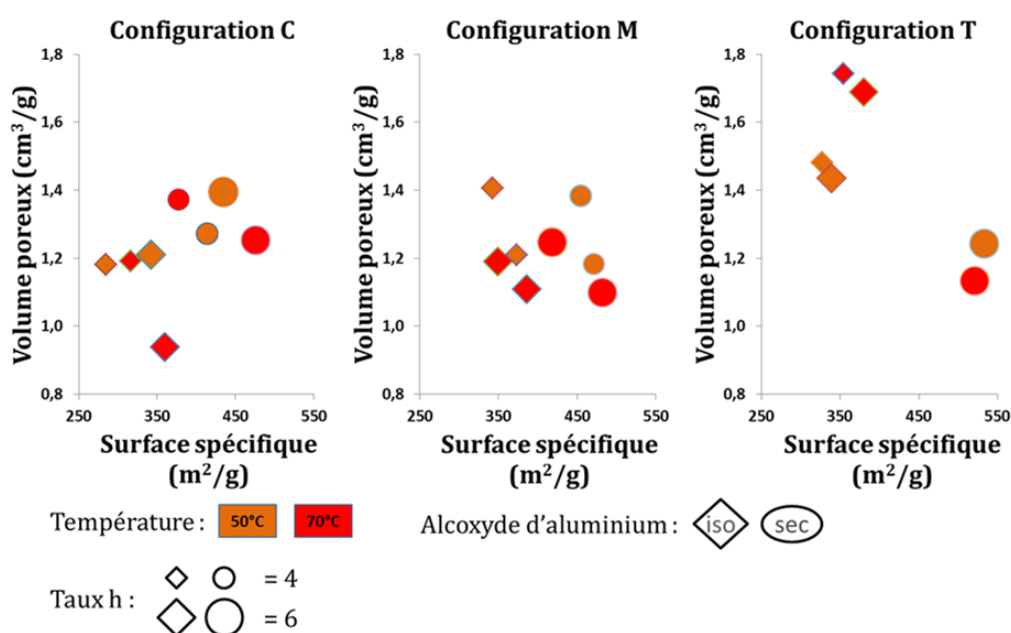


Figure V.24 – Graphiques représentant le volume poreux en fonction de la surface spécifique des boehmites pures obtenues par extrusion réactive sans mise en forme pour une configuration C, M et T des vis (de gauche à droite sur la figure).

Les propriétés texturales des boehmites calcinées sont présentées sur la **figure V.25**. Les alumines gamma issues de SBA présentent encore une fois les plus hautes surfaces spécifiques, comprises entre 320 et 480 m²/g, avec la majorité des solides se situant au-delà de 400 m²/g. Cependant l'écart de surface spécifique avec les solides issus de l'IPA est moins important après

calcination. Le volume et le diamètre poreux des alumines gamma issues du SBA sont respectivement compris entre 1,0 à 1,4 cm³/g et 4 à 12 nm. Les boehmites calcinées issues de l'IPA, présentent encore les meilleurs volumes poreux, compris entre 1,1 et 1,9 cm³/g. Cependant, l'écart de volume poreux avec les alumines gamma issues du SBA se réduit après calcination. La surface spécifique et le diamètre poreux des alumines gamma issues de l'IPA sont respectivement compris entre 310 et 385 m²/g et 9 et 20 nm, avec la majorité des solides présentant une distribution de taille de pores autour de 11 nm.

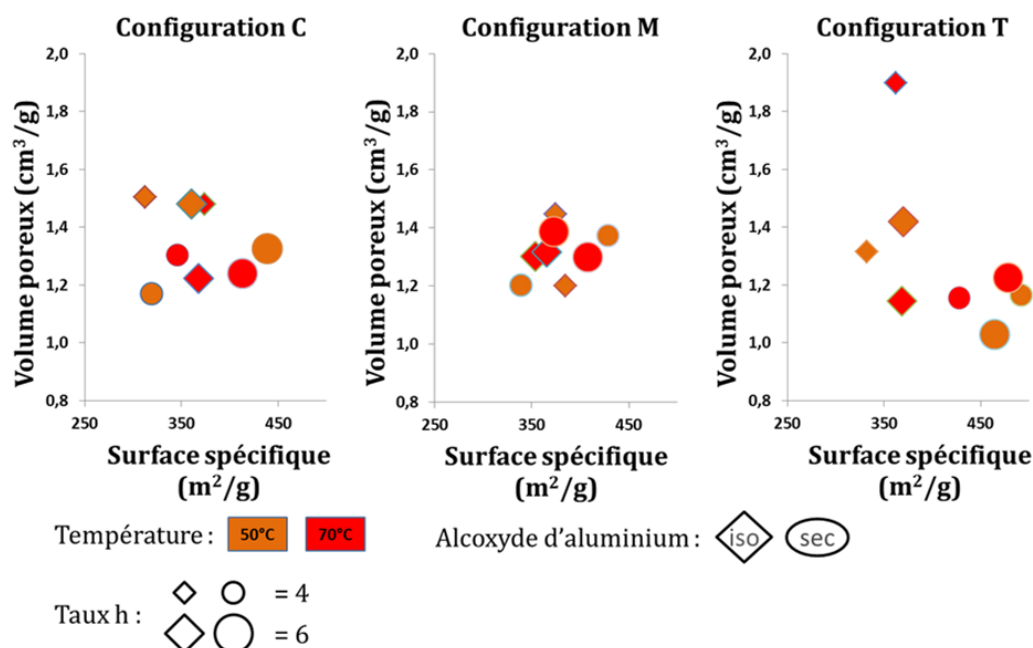


Figure V.25 – Graphiques représentant le volume poreux en fonction de la surface spécifique des alumines gamma obtenues par calcination de boehmite pure synthétisée extrusion réactive sans mise en forme pour une configuration en C, M et T des vis (de gauche à droite sur la figure).

Il est possible d'observer des tendances liées à l'utilisation d'une configuration de vis particulière. Les boehmites obtenues à partir de la configuration « Mélange » sont assez homogènes en termes de propriétés texturales vis-à-vis de la température et du taux d'hydrolyse, comparées aux autres configurations. Les textures d'alumines obtenues après calcination sont remarquablement groupées. Cette observation tend à montrer qu'un module de mélange met efficacement en contact les phases liquide/liquide (H₂O/SBA) et solide/liquide (IPA/H₂O). Les réactions d'hydrolyse et de condensation s'effectuent donc dans des temps comparables pour les précurseurs IPA et SBA ce qui permet ainsi d'« effacer » la différence d'état physique des précurseurs alcoxydes (solides ou liquides).

La configuration « Transport » permet d'obtenir des boehmites qui présentent des volumes poreux très élevés lorsque de l'IPA est utilisé. Cette configuration est très peu efficace pour briser les grains d'IPA. Avec ce précurseur, les cinétiques d'hydrolyse et de condensation débutent probablement en surface des grains, puis se propagent ensuite au cœur des grains. Dans le cas où cette hypothèse serait vérifiée, nous nous trouverions dans le cas où chaque grain d'IPA constituerait un microréacteur. Cette configuration de réactivité peut être à l'origine des très hauts volumes poreux observés. En effet, si le volume du grain est conservé au cours de la

réaction, le départ de l'alcool dû à l'hydrolyse permet de libérer le volume occupé par les fonctions alcoxy au sein du grain. Les boehmites ainsi produites présentent un important volume poreux. On note que si tel est bien le mécanisme réactionnel, on peut s'attendre à ce que la distribution en taille des grains d'IPA puisse avoir une influence sur la texture des matériaux finaux.

La configuration « Cisaillement » est également assez efficace pour fragmenter les précurseurs alcoxydes lors de la réaction sol-gel. Les textures des alumines obtenues à l'issue de la calcination sont plus homogènes que celles obtenues avec la configuration Transport, mais moins que celles obtenues avec la configuration Mélange.

Afin de mieux cerner la réactivité de nos systèmes, nous avons cherché à déterminer le degré l'avancement de la réaction d'hydrolyse en sortie d'extrudeuse. Pour répondre à cette question nous avons analysé par spectroscopie infrarouge (FTIR) des produits en sortie d'extrudeuse.

V.D.2.c/ Etude de la cinétique d'hydrolyse des précurseurs

L'avancement de la réaction en sortie de vis est évalué grâce à l'observation en FTIR d'un pic de référence correspondant au mode d'étirement de la liaison (Al-)O-C(-R) du ligand alcoxy, situé à 1033 cm^{-1} pour l'IPA et à 1058 cm^{-1} pour le SBA (*figure V.26*).⁹

La disparition de ce pic nous permet donc de suivre l'état d'hydrolyse du précurseur alcoxyde en sortie de vis.

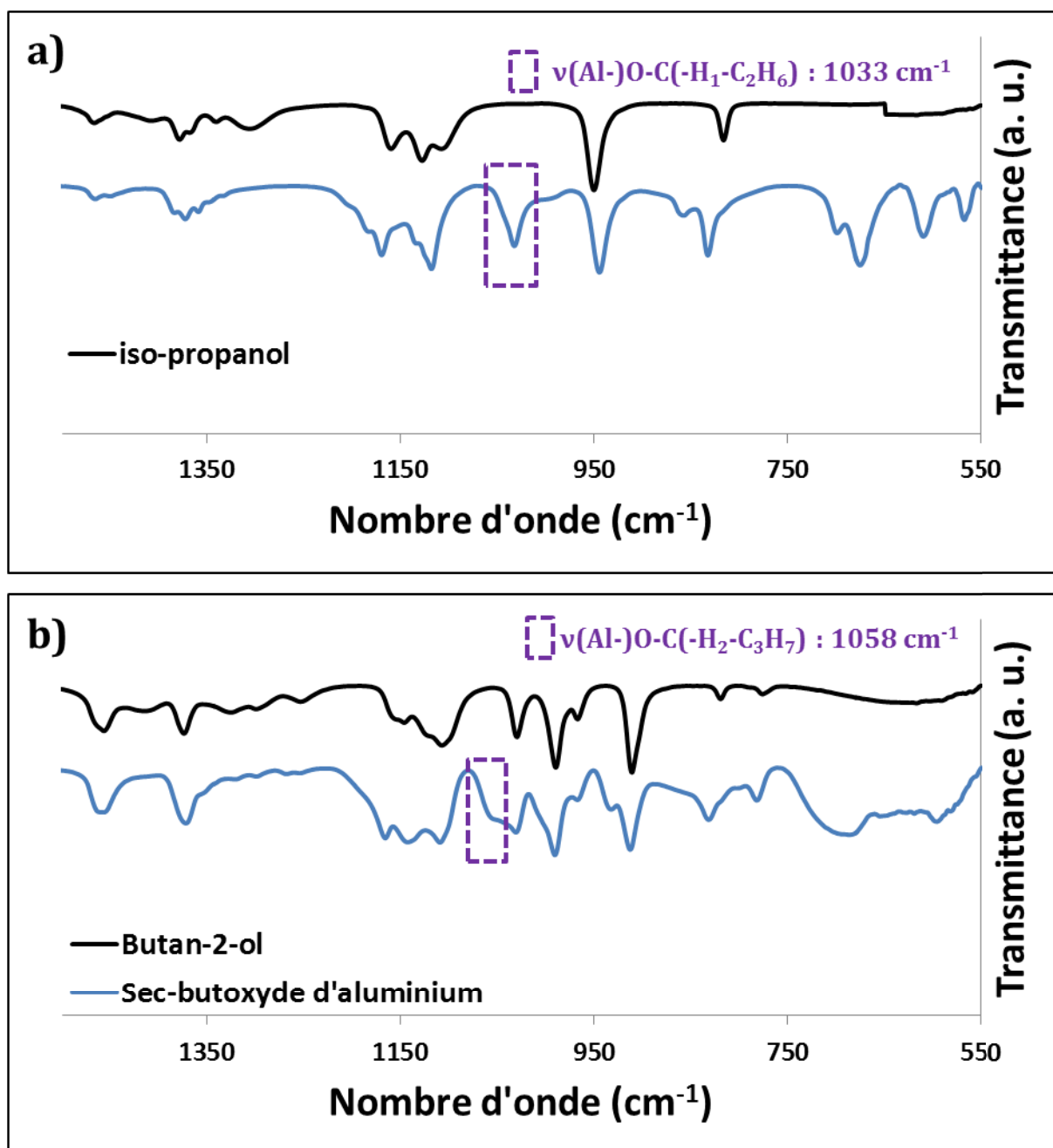


Figure V.26 – Spectres IR a) de l'IPA et de l'iso-propanol. b) du SBA et du butan-2-ol. Les pics de références correspondant au mode d'étirement de la liaison (Al-)O-C(-R) du ligand alcoxy sont encadrés en violet.

Une première étude de la cinétique d'hydrolyse portant sur les synthèses en batch (non donnée dans ce manuscrit) a montré que cette réaction est, comme on pouvait s'y attendre, rapide. Par conséquent il a été nécessaire de stopper la réaction en sortie d'extrudeuse pour que l'impact du temps de transport et celui d'analyse soit aussi faible que possible. Les échantillons en sortie d'extrudeuse sont donc récupérés dans un bain de d'azote liquide et analysés directement par FTIR. Par ailleurs, le temps de séjour de la matière dans l'outil est mesuré pour chaque configuration de vis à une température de 70°C. Cette mesure est effectuée en chronométrant le temps écoulé entre l'insertion de rhodamine dans l'extrudeuse au même

niveau que l'alcoxyde d'aluminium (trémie d'alimentation T3) et l'apparition d'une coloration en sortie de vis.

Lorsque l'IPA est utilisé comme précurseur, le pic observé à 1033 cm^{-1} disparaît complètement lorsqu'une configuration Cisaillement est en place, quelle que soit la température ou le taux d'hydrolyse testé. Cependant lorsqu'on passe à une configuration Mélange (**figure V.27**), ce pic est encore discernable, bien que très réduit. On se situe probablement à une dizaine de seconde d'une hydrolyse complète. Le spectre infrarouge des échantillons obtenus avec une configuration Transport montrent un pic encore bien présent (**figure V.28**), excepté pour la synthèse effectuée à 70°C avec un taux d'hydrolyse $h = 6$ où le pic de référence n'est plus observé en sortie d'outil. L'étude portant sur les solides issus du SBA montre que le précurseur est entièrement hydrolysé en sortie d'extrudeuse, quel que soit le taux d'hydrolyse h , la température et la configuration de vis testée (une vérification a été effectuée par spectroscopie RMN ^1H , présentée en **annexe III.E**) (les spectres FTIR de la configuration Cisaillement des vis lorsque l'IPA est utilisé, ainsi que ceux des configurations Cisaillement, Mélange et Transport lorsque le SBA est utilisé, sont donnés en **annexe III.E**).

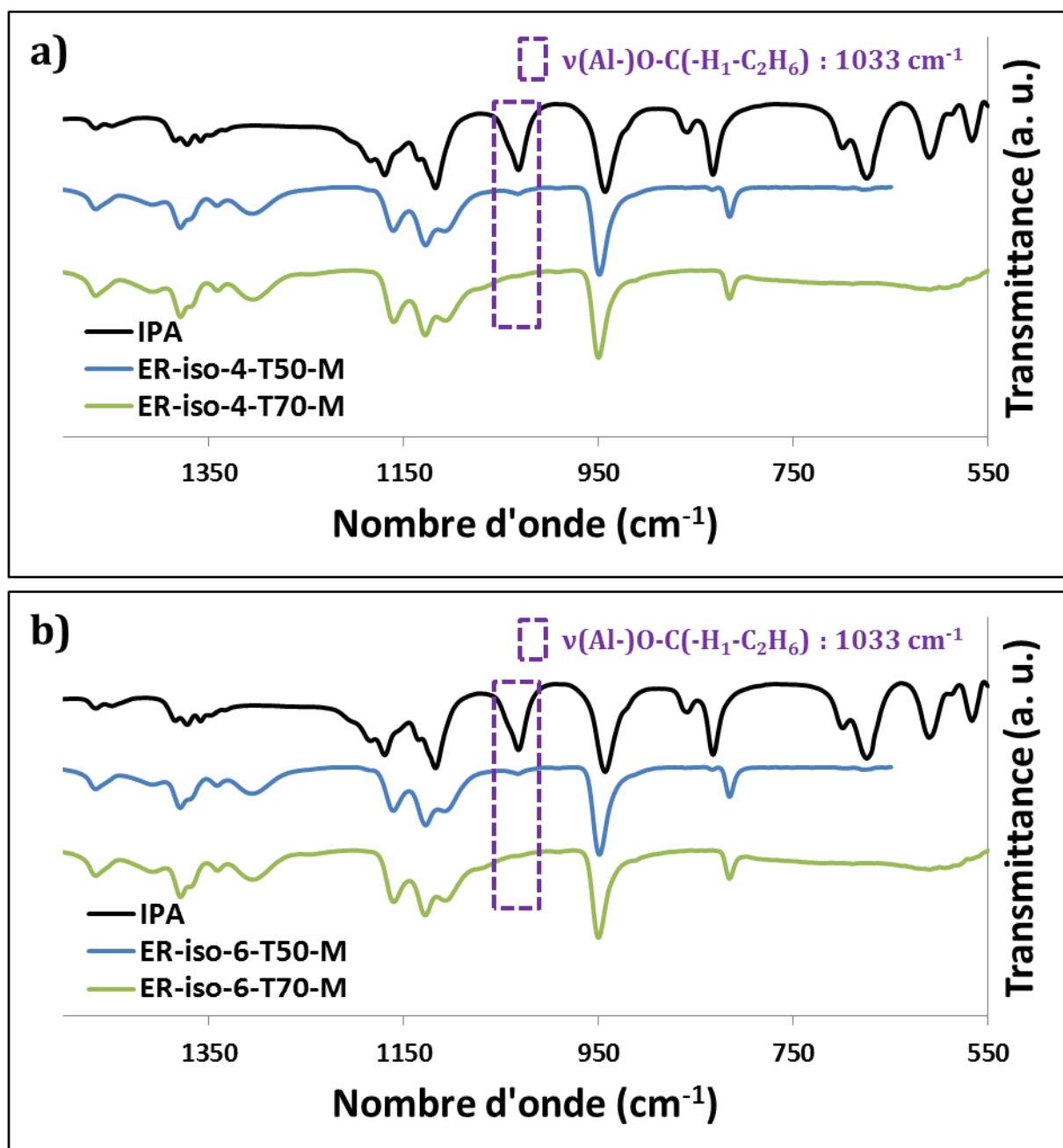


Figure V.27 - Spectres IR des pâtes a) ER-iso-4-T50-M, ER-iso-4-T70-M b) ER-iso-6-T50-M, ER-iso-6-T70-M, en sortie d'outil. Le spectre IR de l'IPA est donné en référence pour observer la disparition du mode d'étirement de la liaison $(\text{Al-})\text{O-C}(-\text{H}_1-\text{C}_2\text{H}_6)$ encadrée en violet.

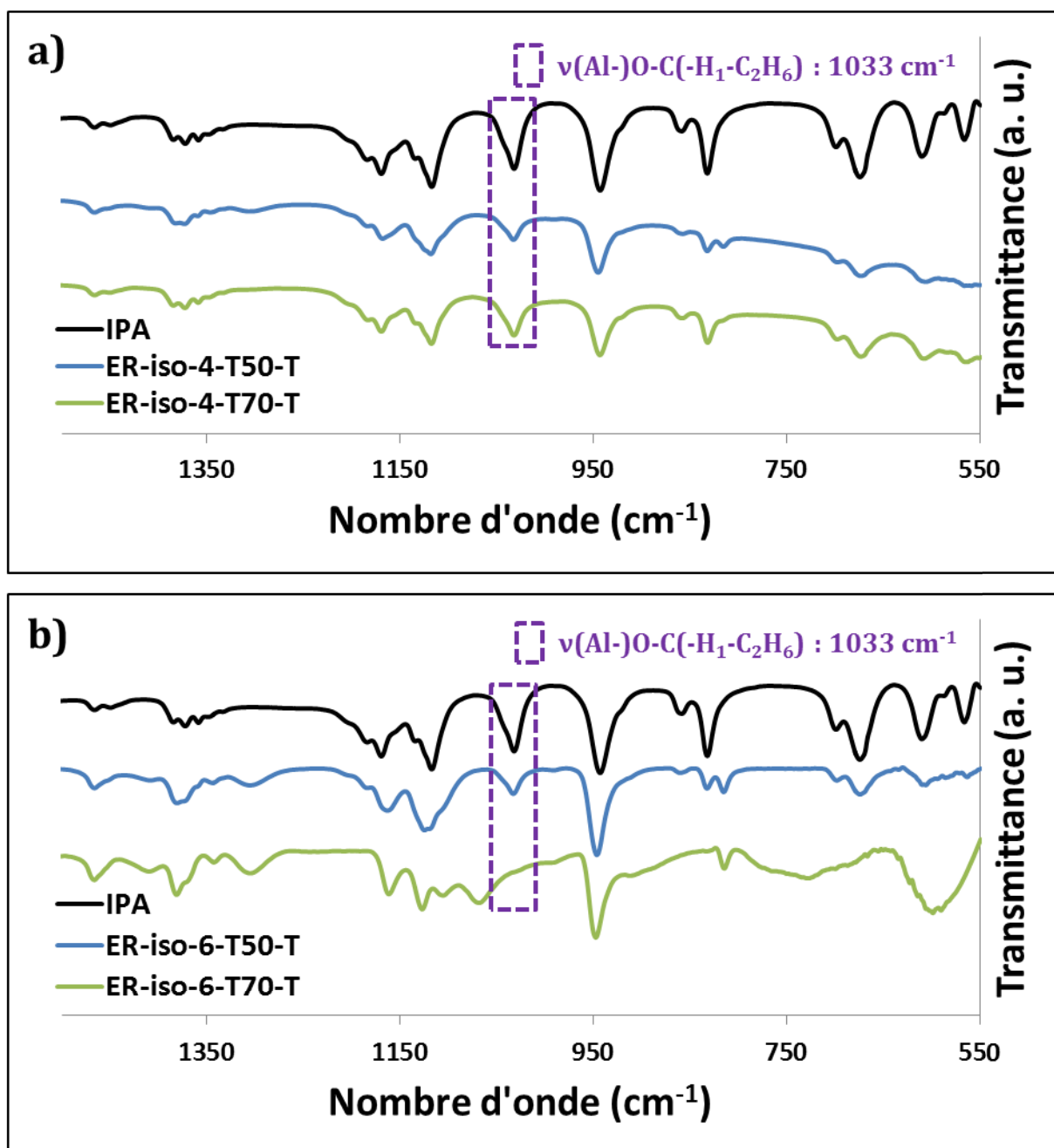


Figure V.28 - Spectres IR des pâtes a) ER-iso-4-T50-T, ER-iso-4-T70-T b) ER-iso-6-T50-T, ER-iso-6-T70-T, en sortie d'outil. Le spectre IR de l'IPA est donné en référence pour observer la disparition du mode d'étirement de la liaison $(\text{Al-})\text{O-C}(-\text{H}_1-\text{C}_2\text{H}_6)$ encadrée en violet.

Outre l'influence du taux d'hydrolyse h et de la température, qui lorsqu'ils augmentent, accélèrent la cinétique d'hydrolyse, une influence de la configuration des vis sur le mélange est aussi observée. Cette influence est en partie due à la modification du temps de séjour de la matière. Ce dernier est, entre autre, dépendant du profil des vis. Les expériences montrent que l'on peut classer par ordre croissant de temps de séjour les trois profils de vis:

configuration T << configuration C < configuration M.

Cependant, lorsque l'IPA est utilisé comme précurseur, le pic de référence est encore discernable pour une configuration Mélange alors qu'il ne l'est plus pour une configuration C. Or

le temps de séjour de la matière lorsqu'une configuration C est utilisée est inférieure à celui d'une configuration M (la moitié). Le mode de mélange des réactifs influence donc aussi la cinétique d'hydrolyse de l'IPA. En effet, la même étude effectuée sur des synthèses batch montre qu'il faut un minimum de 6 minutes dans le meilleur des cas lorsque le mélange se fait à l'aide d'une spatule, pour arriver à une hydrolyse complète de l'IPA.

Etude des matériaux par microscopie électronique

Les poudres de boehmite issues des précurseurs IPA et SBA, à 70°C, pour les trois configurations de vis C, M et T sont observées par MET (*figure V.29*). A première vue, les poudres issues de l'IPA semblent plus denses, cependant la densité des amas de plaquettes observés est très probablement influencée par la méthode de préparation des échantillons. Outre, cette observation, les 6 poudres présentent des amas similaires, d'une longueur moyenne de 50 nm.

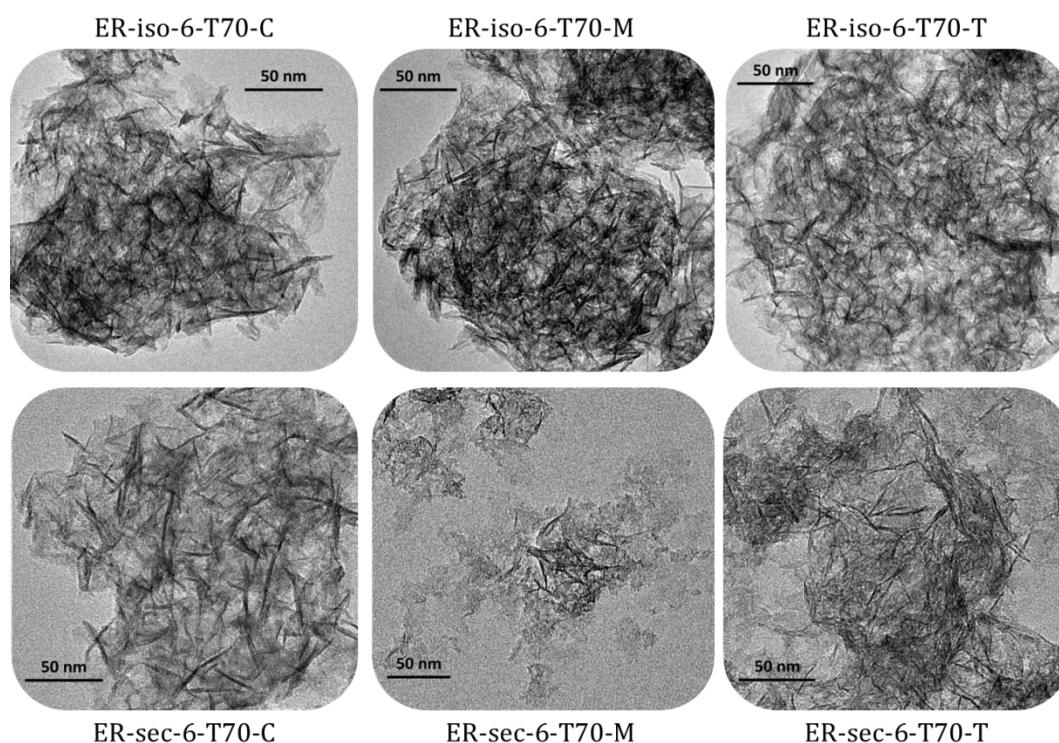


Figure V.29 – Images par MET des poudres de boehmite ER-iso-6-T70-C, ER-iso-6-T70-M, ER-iso-6-T70-T, ER-sec-6-T70-C, ER-sec-6-T70-M, ER-sec-6-T70-T, obtenues par extrusion réactive sans mise en forme.

Les analyses thermogravimétriques des échantillons ER-iso-6-T70-C, ER-iso-6-T70-M, ER-iso-6-T70-T, ER-sec-6-T70-C, ER-sec-6-T70-M, ER-sec-6-T70-T (figures données en annexe III.F), montrent 3 domaines de pertes de masse cohérentes avec la littérature: ^{15,16}

- Une perte de masse centrée autour de 75 °C, correspondant à l'élimination de l'eau physisorbée.
- Une seconde perte centrée à 370 °C, correspondant à la transformation de la boehmite (déshydroxylation des feuillets) en alumine gamma.

- Une troisième perte, faible, qui s'étend d'environ 600°C à 1000°C correspondant à l'élimination d'eau liée aux étapes de transformations successives des aluminés de transition.

V.D.3/ Conclusion

La synthèse de poudre de boehmite par extrusion réactive est possible et donne des résultats intéressants en termes de propriétés texturales. Cependant, l'influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés texturales de la boehmite peut être variable. Cela peut s'expliquer en partie par les conditions expérimentales. En effet, le milieu réactionnel n'est pas homogène localement. A cette échelle, le taux d'hydrolyse peut potentiellement varier de manière importante entre les molécules de surface du précurseurs et celles situées au cœur de ce dernier. Il y a donc apparition probable d'un gradient de taux d'hydrolyse h , dépendant du mode de mélange et de l'énergie mécanique déployée.

In fine, les évolutions de propriétés texturales des matériaux obtenus par ce mode de synthèse sans solvant sont difficiles à prédire dans l'état actuel des connaissances, mais elles semblent maîtrisables par l'emploi d'un outil tel qu'une extrudeuse bi-vis. Contrairement aux synthèses en batch dont la température dépend de la masse de précurseur alcoxyde employé, et qui produisent des poudres dont les surfaces spécifiques s'effondrent à la calcination, l'emploi d'une extrudeuse offre une bonne capacité de thermalisation et de mélange/fractionnement des milieux très visqueux. L'extrudeuse permet de produire des boehmites de haute surface spécifique (supérieure à 350 m²/g avec un maximum à 570 m²/g) et de haut volume poreux (supérieur à 1,2 cm³/g avec un maximum à 1,75 cm³/g) en fonction des conditions expérimentales (choix de l'alcoxyde, taux d'hydrolyse entre 4 et 6, et différents modules). Lors de la transformation topotactique de la boehmite en alumine gamma, les matériaux obtenus conservent une haute surface spécifique (supérieure à 350 m²/g avec un maximum à 470 m²/g) et de haut volume poreux (supérieur à 1,2 cm³/g avec un maximum à 1,9 cm³/g).

Les poudres obtenues, crues ou calcinées, présentent donc des propriétés texturales très intéressantes, comparables à celles obtenues par des synthèses multi-étapes compliquées et/ou utilisant des agents structurants sacrificiels. L'étape logique suivante a donc été d'implémenter la mise en forme finale dans notre procédé de synthèse de boehmite en rajoutant une filière en bout d'extrudeuse.

V.E/ Extrusion réactive de boehmite avec mise en forme

Nous avons cherché en premier lieu à synthétiser et mettre en forme par extrusion réactive de la boehmite issue du SBA. Ce choix est motivé par les hautes surfaces spécifiques observées dans la partie précédente, couplées aux volumes poreux important potentiellement accessibles avec ce précurseur.

V.E.1/ Extrusion réactive de boehmite avec mise en forme à partir du précurseur SBA

L'expérience est effectuée pour un taux d'hydrolyse $h = 6$, une température de 70°C et une configuration Cisaillement des vis qui allie une bonne capacité de fractionnement et de mélange des réactifs, ainsi qu'un temps de séjour assez court au sein de l'extrudeuse. La mise en œuvre est similaire à celles des synthèses n°1, 2 et 3 (partie **V.D**), à la différence près que cette fois la tête de vis est présente, ainsi qu'une filière.

Au cours de cette expérience, le produit en sortie s'avère trop liquide pour une mise en forme. L'augmentation progressive de la température jusqu'à 85°C conduit à la formation d'un bouchon bloquant l'extrusion. Après un second essai conduisant aux mêmes résultats, cette stratégie a été reconsidérée. En effet, lors des synthèses sans mise en forme, ces boehmites donnent après séchage une poudre très fine. Une mise en forme effectuée sans liant, et qui plus est, à basse pression (inférieure à 3 bars) d'une part, nécessitera un temps important d'optimisation des paramètres procédés et, d'autre part, conduira probablement à un extrudé dont la tenue mécanique sera faible. Dans le cadre d'une mise en forme industrielle, les poudres de boehmite subissent une étape de peptisation et de neutralisation qui permet de moduler la viscosité, les propriétés texturales (si besoin), d'éliminer les défauts d'agrégation qui fragilisent un extrudé et de générer un liant grâce à la dissolution partielle de la boehmite. Le choix a donc été fait de travailler sur la mise en œuvre d'une peptisation/neutralisation au sein de notre extrudeuse.

La mise en œuvre d'une étape de peptisation et de neutralisation de boehmite dans un outil tel qu'une extrudeuse, qui plus est, sur des poudres tout juste synthétisées, implique deux différences majeures par rapport à une mise en œuvre standard effectuée dans un malaxeur:

- La boehmite utilisée: nos boehmites synthétisées par extrusion réactive contiennent une certaine quantité d'alcool et d'eau qui diminuent (évaporation) en fonction de l'avancement le long des vis. Il est difficile de quantifier l'eau et l'alcool présents dans le milieu réactionnel. Or cette information est nécessaire pour déterminer les volumes et les concentrations des solutions acide et basique utilisées pour la peptisation et la neutralisation. De plus, la présence d'alcool dans le milieu peut potentiellement impacter l'étape de mise en forme mais nous n'avons pas trouvé d'information concernant l'influence de la présence d'alcool sur la viscosité d'un tel milieu réactionnel.

- Le temps disponible: Une peptisation/neutralisation dure en moyenne 25 minutes dans un malaxeur. Dans le cas de notre extrudeuse de laboratoire, le temps de séjour de la matière (pour une vitesse de rotation des vis à 100 tours/min) est inférieur à 3 minutes quand l'on introduit l'alcoxyde d'aluminium au niveau de la dernière trémie. Nous sommes donc limités en temps.

Une première mise en œuvre consiste à suivre le plus fidèlement possible le protocole standard d'une peptisation/neutralisation, et à l'effectuer dans notre extrudeuse bi-vis, comme illustré **figure V.30**. L'eau est ajoutée par la trémie d'alimentation T1 et l'alcoxyde d'aluminium par la trémie d'alimentation T2. La réaction d'hydrolyse/condensation s'effectue alors entre la trémie T2 et T3. La solution acide est ajoutée par la trémie T3. Si l'on suit ce protocole, la pâte de boehmite peptisée sera directement extrudée sans passer par une étape de neutralisation.

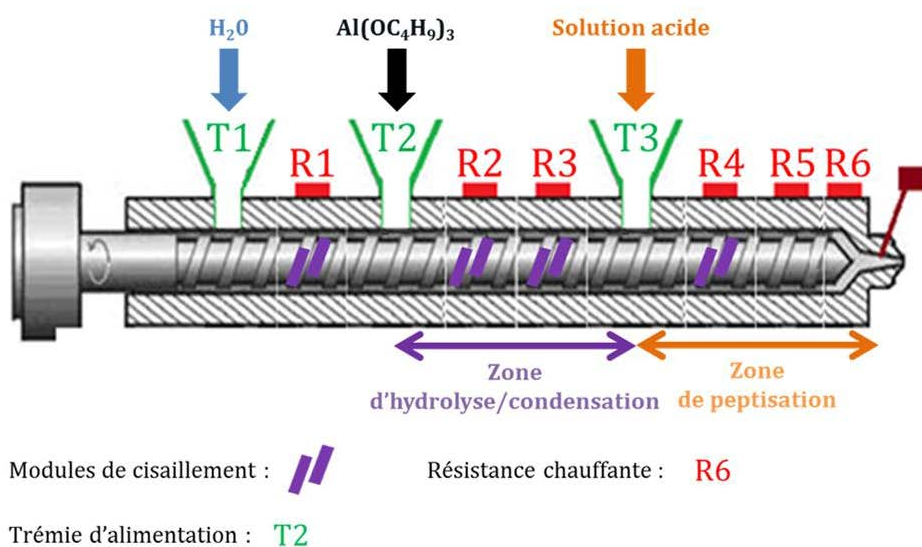


Figure V.30 – Représentation schématique de la mise en œuvre d'une synthèse de boehmite suivie d'une étape de peptisation, dans une extrudeuse bi-vis.

Une seconde mise en œuvre envisagée consiste à hydrolyser l'alcoxyde d'aluminium à partir d'une solution acide et de former ainsi directement, ou du moins plus rapidement ensuite, une pâte de boehmite peptisée. Cela permet d'économiser une étape par rapport à la première mise en œuvre présentée ci-dessus et de permettre l'ajout d'une étape de neutralisation dans l'outil (**figure V.31**).

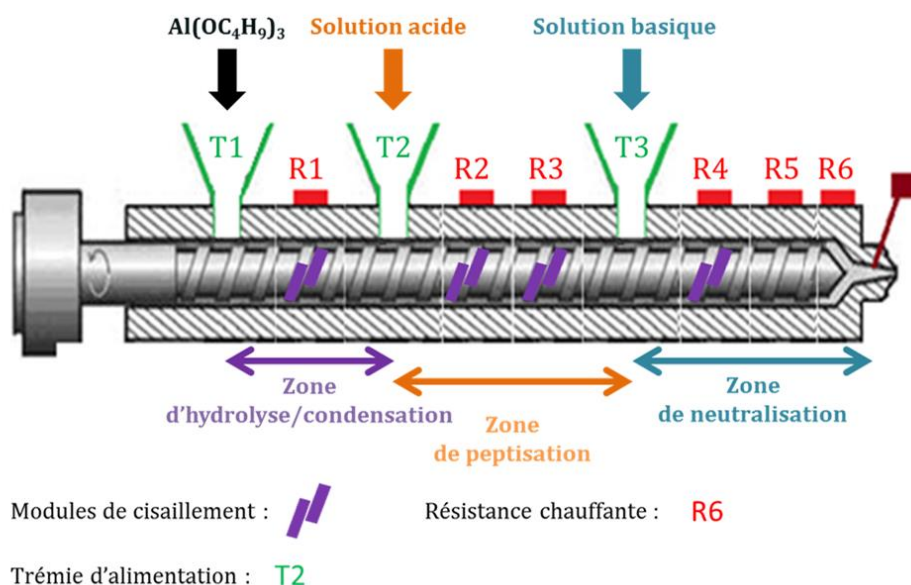


Figure V.31 – Représentation schématique de la mise en œuvre d’une synthèse de boehmite suivie d’une étape de peptisation, puis d’une étape de neutralisation dans une extrudeuse bi-vis.

La mise en œuvre n°1 a été réalisée. Le détail des résultats n’est pas donné dans ce manuscrit, mais, à l’instar de l’extrusion réactive de boehmite sans étape de peptisation, la viscosité du milieu réactionnel est difficile à moduler. Cette dernière est trop basse à 70°C, et lorsque la température est augmentée, des bouchons se forment rapidement et conduisent à l’arrêt de l’expérience. L’optimisation des paramètres expérimentaux, en l’occurrence, la température, la vitesse de rotation des vis, le taux d’hydrolyse et la concentration de la solution acide, permettraient probablement d’atteindre une viscosité permettant une mise en forme. Cependant, une telle optimisation nécessite un temps d’expérimentation important, de par la taille limitée de notre extrudeuse et du nombre importants de paramètres à tester. Le choix a été fait de ne pas investir plus de temps sur la stratégie de mise en œuvre d’une étape de peptisation/neutralisation dans notre extrudeuse bi-vis, pour se concentrer sur une stratégie originale impliquant l’IPA et sa cinétique d’hydrolyse plus lente que celle du SBA.

V.E.2/ Extrusion réactive de boehmite avec mise en forme à partir du précurseur IPA

Les poudres obtenues lors des synthèses de boehmite non mise en forme par extrusion réactive (V.D.2.b) présentent des différences d’aspect liées au précurseur utilisé. Les poudres issues du SBA sont fines et présentent rarement des blocs de poudre. Ces derniers sont facilement détruits par une faible pression des doigts ou d’une spatule. Les poudres issues de l’IPA se présentent sous une déclinaison de forme allant de la poudre au bloc de plusieurs centimètres. Ces derniers sont difficiles à briser à l’aide d’une spatule, certains grains nécessitent même l’usage du mortier pour être réduits en poudre. Après broyage au mortier, on constate au doigt une nette augmentation de la résistance mécanique des grains lorsque le taux d’hydrolyse augmente.

La solidité des grains de boehmite obtenus à partir de l'IPA s'explique probablement par la cinétique d'hydrolyse plus lente de ce dernier comparé au du SBA. En effet lorsque l'hydrolyse/condensation d'un précurseur est rapide, elle a lieu au sein de l'extrudeuse (cas du SBA). Dans l'outil, les grains de boehmite formés sont soumis à un cisaillement suffisant pour être brisés. Le solide obtenu en sortie d'extrudeuse est donc un bloc de poudre compactée à faible pression, maintenu par des liaisons faibles, d'où l'absence de tenue mécanique des grains de boehmite issue du SBA.

Dans le cas où la cinétique d'hydrolyse est plus lente (cas de l'IPA), la pâte extrudée contient une certaine proportion de précurseurs encore non-hydrolysés. Cette hydrolyse tardive permet potentiellement de former des liaisons covalentes entre les blocs de boehmite, à différentes échelles, permettant ainsi d'obtenir des blocs solides plus résistants d'un point de vue mécanique.

Si l'on suit le raisonnement présenté ci-dessus, il semble possible d'obtenir des extrudés relativement résistants si l'on arrive à extruder le milieu réactionnel avant l'hydrolyse complète du précurseur IPA. Il est donc nécessaire de ralentir la cinétique d'hydrolyse et/ou de réduire le temps de séjour de la matière dans l'extrudeuse. Les paramètres expérimentaux à cibler sont donc:

- un taux d'hydrolyse bas a priori,
- une température faible,
- une vis en configuration cisaillement qui mélange bien et extrude vite,
- une vitesse de rotation des vis élevée afin de faire sortir la matière rapidement.

V.E.2.a/Mise en œuvre de l'extrusion « réactive » de boehmite à partir de l'IPA

Après plusieurs essais, non décrits ici, qui ont conduit à des matériaux trop liquides ou bien des bouchons solides, nous avons convergé vers les paramètres expérimentaux suivants:

- taux d'hydrolyse = 6 et 8,
- la température = ambiante,
- la configuration C des vis,
- la vitesse de rotation des vis 330 tours/min.

Un taux d'hydrolyse = 6 conduit à l'obtention d'extrudés de manière discontinue (formation ponctuelle de bouchons durs au niveau de la tête de vis). La viscosité des extrudés en sortie varie de manière conséquente allant d'une pâte trop liquide pour être mise en forme à une pâte presque rigide. L'évaluation de la tenue mécanique de ces extrudés par pression des doigts montre une résistance faible après séchage, il en va de même après calcination. Ces extrudés crus sont nommés ER-iso-6-C-MEF (où ER signifie « Extrusion Réactive » et MEF signifie « Mis En Forme »), et présentent après séchage un diamètre moyen de 4 mm (*figure V.32*).



Figure V.32 – Photographie des extrudés ER-iso-6-C après séchage.

Afin d'obtenir une extrusion plus uniforme et continu, un essai est effectué pour un taux d'hydrolyse $h = 8$. Cependant, ces extrudés sont également obtenus de manière discontinue (**figure V.33**). Par contre, ces derniers matériaux montrent une nette augmentation de la résistance mécanique, comparés aux extrudés obtenus pour $h = 6$. Afin de s'assurer de la reproductibilité de ces matériaux, une seconde expérience identique est effectuée, conduisant à un résultat similaire. Après séchage, les extrudés présentent un diamètre moyen de 4 mm. Ces extrudés crus sont aisément séparables en deux catégories: ceux présentant les tenues mécaniques les plus faibles nommés ER-iso-8-C-MEF-SOFT et ceux présentant les meilleurs tenues mécaniques, nommés ER-iso-8-C-MEF-HARD.



Figure V.33 – Photographie des extrudés ER-iso-8-C-MEF-SOFT et HARD après séchage.

La stratégie consistant à éliminer étapes de peptisation/neutralisation et consistant à jouer sur la cinétique d'hydrolyse de l'IPA pour permettre la synthèse et la mise en forme directe de boehmite par extrusion réactive est donc réalisable. Le fait que l'on ait dû recourir à des taux d'hydrolyse de 6 et 8 (qui ne sont pas bas) pose la question de l'état réel du degré d'avancement de la réaction d'hydrolyse à la sortie de la filière. Idéalement, il faudrait refaire une étude de suivi FTIR complète dans ces conditions de synthèse mais par manque de temps nous n'avons pas pu la réaliser. Nous n'avons donc pas pu tester si les hypothèses à l'origine de cette étude sont avérées.

V.E.2.b/Propriétés physiques des extrudés obtenus par extrusion réactive de boehmite à partir de l'IPA

Les extrudés sont analysés par DRX et physisorption d'azote. La tenue mécanique est évaluée par un test d'Ecrasement Grain-à-Grain (EGG). La structure des extrudés est observée à différentes échelles par MEB et MET.

Les diffractogrammes de rayons X des extrudés ER-iso-6-C-MEF, ER-iso-8-C-MEF-SOFT et ER-iso-8-C-MEF-HARD crus et après calcination sont présentés **figure V.34**.

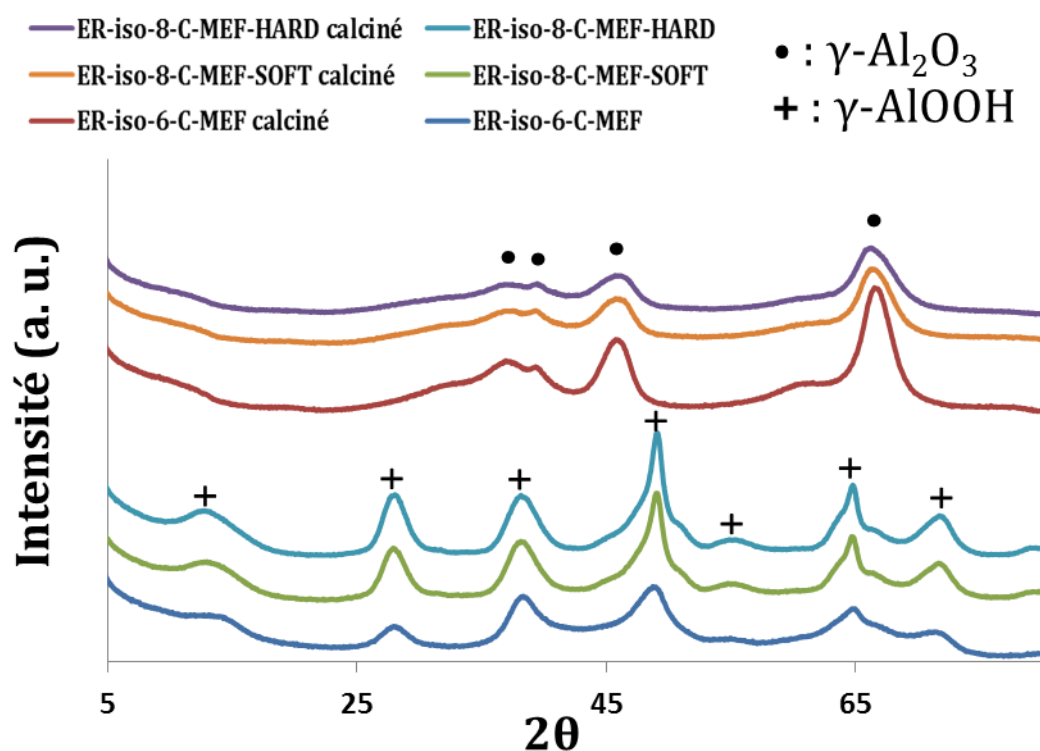


Figure V.34 – Diffractogrammes des rayons des extrudés ER-iso-6-C-MEF, ER-iso-8-C-MEF-SOFT et ER-iso-8-C-MEF-HARD, ER-iso-6-C-MEF calciné, ER-iso-8-C-MEF-SOFT calciné et ER-iso-8-C-MEF-HARD calciné.

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)	$d_{(020)}/d_{(021)}$
ER-iso-6-C-MEF	2,9	4,1	3,9	0,72
ER-iso-8-C-MEF-SOFT	2,5	4,7	3,8	0,53
ER-iso-8-C-MEF-HARD	2,4	4,7	3,7	0,51

Tableau V.7 - Dimensions des cristallites des extrudés ER-iso-6-C-MEF, ER-iso-8-C-MEF-SOFT et ER-iso-8-C-MEF-HARD selon les plans cristallographiques (020), (021) et (130). L'incertitude sur les distances cristallographiques calculées est de $\pm 0,2$ nm.

Les extrudés non-calcinés présentent les pics de diffraction caractéristiques de la boehmite. On remarque que les boehmites ER-iso-8-C-MEF sont mieux cristallisées que les ER-iso-6-C-MEF, probablement dû au fait que leur taux d'hydrolyse est plus élevé. Après calcination, les boehmites sont transformées en alumine gamma. Le calcul des tailles des cristallites de nos matériaux (**tableau V.7**) montre que les cristallites des extrudés ER-iso-6-C-MEF sont plus épais, que ceux de ER-iso-8-C-MEF. Aucune différence significative n'existe par contre entre les cristallites des extrudés ER-iso-8-MEF-SOFT et ER-iso-8-MEF-HARD. Le calcul des anisotropies de cristallites, obtenu par le rapport $d(020)/d(021)$, montre par contre clairement que les plaquettes des extrudés ER-iso-8-MEF ($d(020)/d(021)=0,5$) sont plus anisotropes que celles de ER-iso-6-MEF ($d(020)/d(021)=0,7$).

Les isothermes de physisorption d'azote des extrudés ER-iso-6-C-MEF crus et calcinés, ainsi que leurs distributions de taille de pores sont données **figure V.35**. Les propriétés texturales de ces solides, ainsi que celles des extrudés ER-iso-8-C-MEF-SOFT et ER-iso-8-C-MEF-HARD crus et calcinés sont données dans le **tableau V.8**. Les extrudés ER-iso-6-C-MEF possèdent une surface spécifique de 308 m²/g, un volume poreux de 1,0 cm³/g, et un diamètre poreux de 13,0 nm à la désorption. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues lors des synthèses ER-iso-6-C-T50 et ER-iso-6-C-T70 (partie **V.D.2.b**) en matière de surface spécifique. Par contre, le volume et le diamètre poreux à la désorption sont similaires. Après calcination, une perte importante de surface spécifique est observée: elle chute à 228 m²/g, cependant le volume et le diamètre poreux évoluent peu.

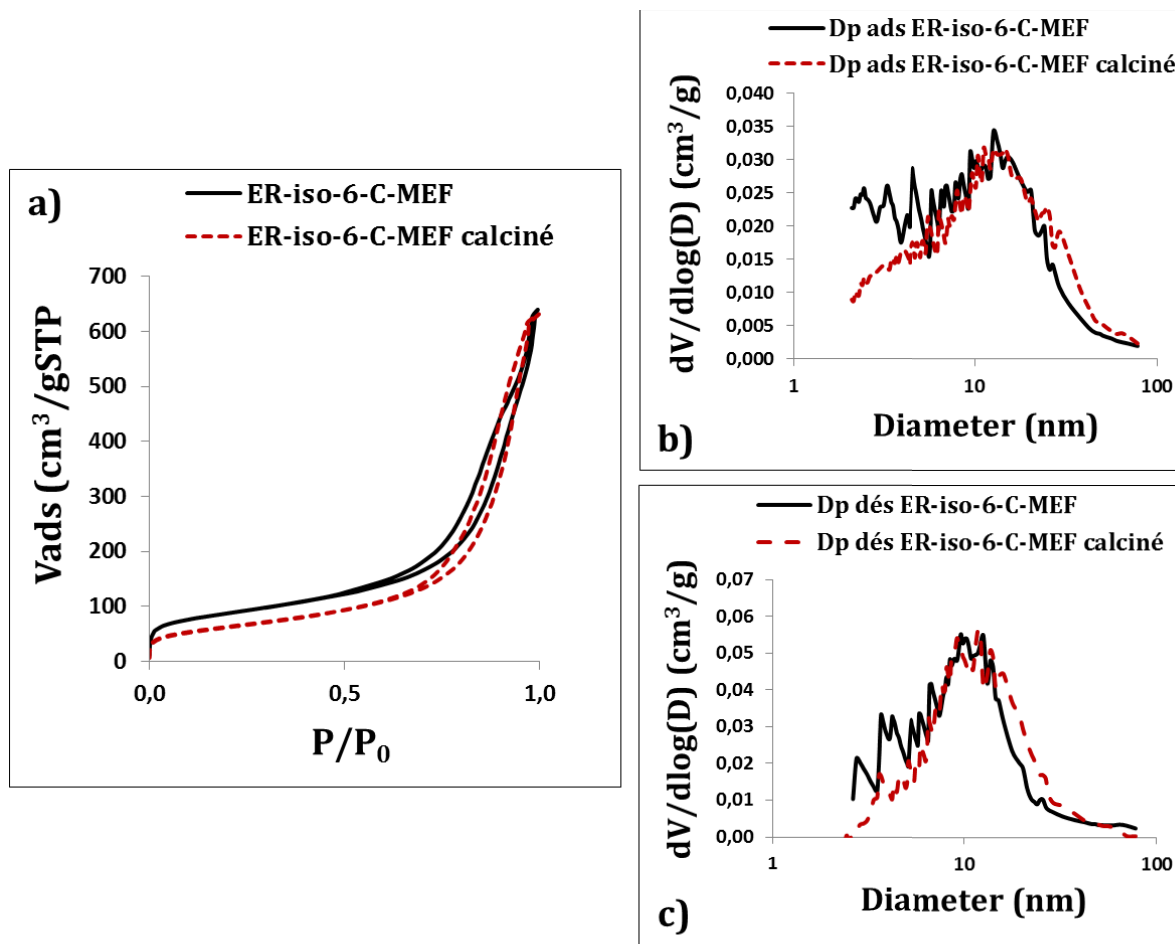


Figure V.35 – a) isothermes de physiorption d'azote, b) distributions de taille de pores à l'adsorption, c) distributions de taille de pores à la désorption, de extrudés ER-iso-6-C-MEF et ER-iso-6-C-MEF calciné.

Les extrudés ER-iso-8-C-MEF-SOFT présentent des propriétés texturales similaires au solide ER-iso-6-C-MEF (**figure V.36**). Après calcination, la surface spécifique chute modérément et passe de 304 à 260 m^2/g , le volume poreux et le diamètre poreux à la désorption augmentent pour atteindre respectivement 1,4 cm^3/g et 18,0 nm. L'extrudé ER-iso-8-C-MEF-HARD développe une surface spécifique de 377 m^2/g , un volume poreux de 1,9 cm^3/g et une distribution de taille de pores à la désorption centrée autour de 17,0 nm. Après calcination, la surface spécifique et le volume poreux augmentent (pour atteindre respectivement 390 m^2/g et 2,1 cm^3/g). La distribution de taille de pores à la désorption n'est pas disponible car le haut volume poreux présent dans ce matériau augmente considérablement le temps de mesure (plus de 60 heures). La réserve d'azote liquide, nécessaire à l'analyse, permet d'obtenir l'isotherme à l'adsorption mais est insuffisante pour obtenir celle de désorption (**figure V.37**). Ces analyses sont en cours de reproduction avec un programme de physiorption différent.

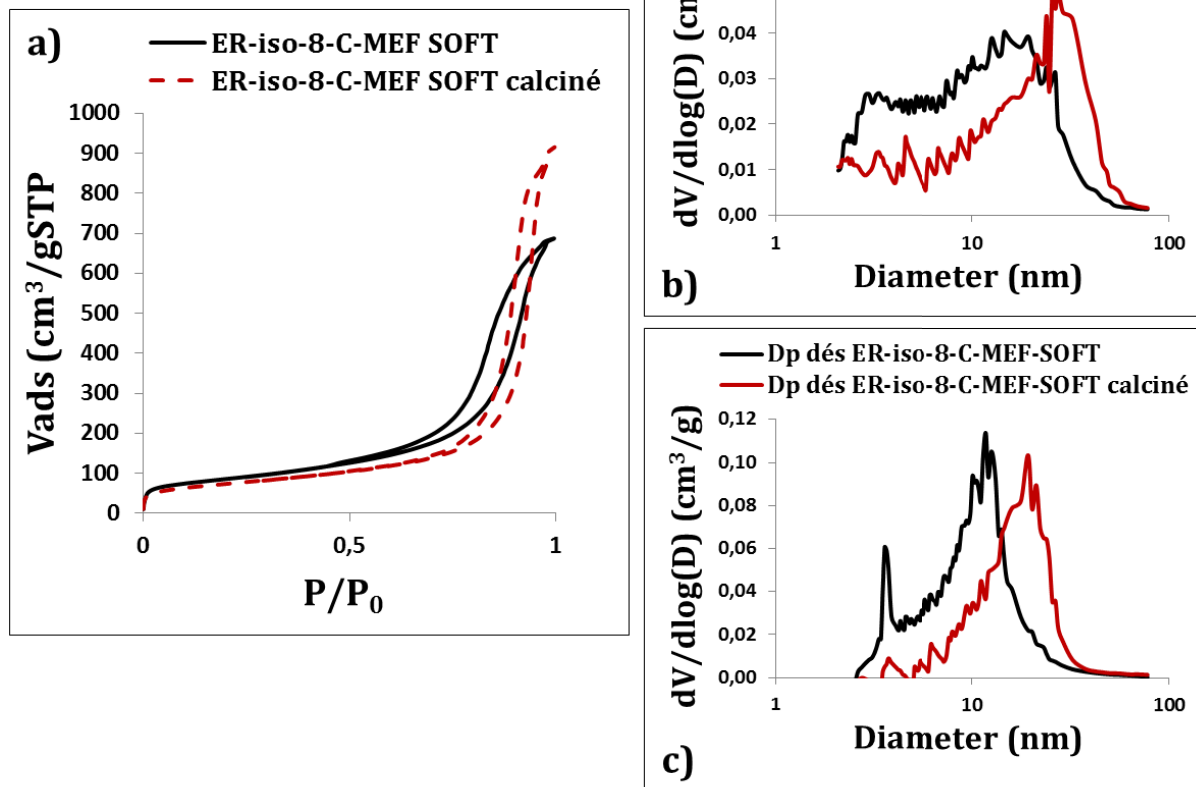


Figure V.36 – a) isothermes de physisorption d'azote, b) distributions de taille de pores à l'adsorption, c) distributions de taille de pores à la désorption, de extrudés ER-iso-8-C-MEF-SOFT et ER-iso-8-C-MEF-SOFT calciné.

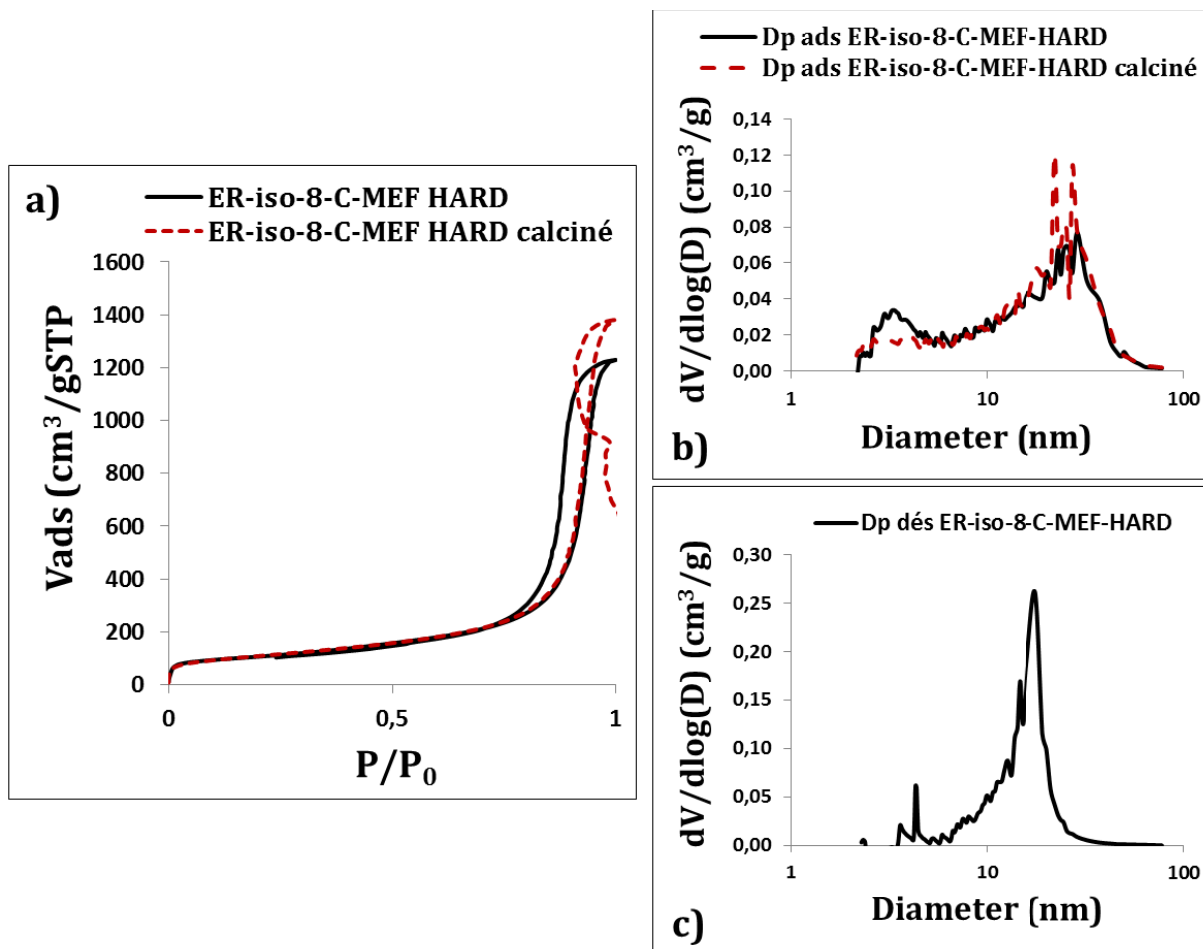


Figure V.37 – a) isothermes de physisorption d'azote, b) distributions de taille de pores à l'adsorption, c) distributions de taille de pores à la désorption, des extrudés ER-iso-8-C-MEF-HARD et ER-iso-8-C-MEF-HARD calciné.

Echantillon	Sp ± 8% (m ² /g)	Vp ± 0,05 (cm ³ /g)	Dp dés (nm)	Dp ads (nm)	$\Delta Sp_{Al_{100H}/Al_{203}}$ (m ² /g)
ER-iso-6-C-MEF	308	1,0	11,2*	13,0*	-
ER-iso-8-C-MEF-SOFT	304	1,1	3,7 – 11,7	17,7*	-
ER-iso-8-C-MEF-HARD	380	1,9	16,5	27,8*	-
ER-iso-6-C-MEF calciné	228	1,0	12,2*	15,2*	80
ER-iso-8-C-MEF-SOFT calciné	260	1,4	19,2	29,0	44
ER-iso-8-C-MEF-HARD calciné	390	2,1	-	27,0	12

Tableau V.8 – Propriétés texturales des extrudés ER-iso-6-C-MEF, ER-iso-8-C-MEF-SOFT et ER-iso-8-C-MEF-HARD, ER-iso-6-C-MEF calciné, ER-iso-8-C-MEF-SOFT calciné et ER-iso-8-C-MEF-HARD calciné. (*) distribution large de taille de pores.

Les extrudés ER-iso-8-C-MEF-SOFT et ER-iso-8-C-MEF-HARD sont issus de la même expérience, leur différenciation a été fait en premier lieu par rapport à leur tenue mécanique. Or,

une différence importante est aussi observée entre leurs propriétés texturales respectives et leur comportement à la calcination. L'extrudé ER-iso-8-C-MEF-SOFT voit sa surface spécifique chuter alors que son volume ainsi que son diamètre poreux restent stables. En revanche, l'extrudé ER-iso-8-C-MEF-HARD voit l'ensemble de ces propriétés texturales augmenter. On pourrait penser que ces propriétés texturales intéressantes sont liées à la tenue mécanique du matériau, et donc, à une extrusion de l'IPA avant hydrolyse/condensation de ce dernier. Cependant les résultats obtenus dans la partie **V.D.2.c** ne valident pas directement cette hypothèse car l'étude de la cinétique d'hydrolyse des matériaux ER-iso-6-T50/T70-T, synthétisés par extrusion réactive (sans mise en forme), avec une configuration T des vis, montre que la pâte obtenue en sortie d'outil est à peine hydrolysée. Or, les propriétés texturales de ces matériaux, ainsi que leur comportement à la calcination, est similaire à ceux des matériaux dont la pâte est complètement hydrolysée en sortie d'outil. Cependant il est possible de moduler ces propos car les conditions d'extrusion entre les matériaux ER-iso-6-T50/T70-T et ER-iso-8-C-MEF-HARD sont différentes. Dans le cas des matériaux ER-iso-6-T50/T70-T, le taux d'hydrolyse est égal à 6, le profil des vis est en configuration T, la vitesse des vis à 100 tours/min et la tête de vis est absente. Dans le cas des extrudés ER-iso-8-C-MEF-HARD, le taux d'hydrolyse est égal à 8, le profil des vis est en configuration C, la vitesse des vis est à plus de 300 tours/min et la tête de vis est présente. De plus, un effet de confinement peut aussi être mis en avant car, pour l'instant, les matériaux ER-iso-8-C-MEF-HARD semblent correspondre aux extrudés dont la prise de gel s'effectue en tête de vis lors des synthèses, mais cela reste encore à confirmer. A ce jour, nous ne sommes pas encore en mesure de dire si la tenue mécanique et les propriétés texturales sont uniquement dépendantes de la cinétique d'hydrolyse de l'IPA en sortie d'outil ou si un ou plusieurs autres facteurs entrent en jeu, comme un effet de confinement par exemple.

La tenue mécanique des extrudés ER-iso-8-C-MEF est évaluée par un test d'écrasement grain à grain (EGG). Cette technique d'analyse requière un grand nombre d'échantillons, par conséquent nous avons été obligé de mélanger les extrudés ER-iso-8-C-MEF-SOFT et ER-iso-8-C-MEF-HARD pour réaliser cette analyse. Il est donc important de garder à l'esprit que les résultats de cette étude n'illustreront qu'une valeur moyenne de résistance à l'écrasement. La résistance moyenne à la rupture de ces extrudés est de 0,33 daN/mm avec des valeurs extrêmes situées à 0,07 daN/mm et 1,14 daN/mm. La résistance moyenne à la rupture est faible, toutefois ce test a été effectué sur un mélange d'extrudés SOFT et HARD. La valeur haute atteint 1,14 daN/mm, notre matériau peut donc potentiellement remplir le cahier des charges en matière de tenue mécanique si l'on optimise le procédé.

Il est potentiellement possible d'améliorer la tenue mécanique par un meilleur contrôle de la cinétique d'hydrolyse par rapport au temps de séjour de la matière dans l'outil. En effet, les extrudés ER-iso-8-C-MEF ont été obtenus de manière discontinue. La formation de bouchon en tête de vis bloque temporairement le transport de la matière ce qui conduit à l'augmentation du temps de séjour du milieu réactionnel dans l'outil. Il est donc possible que la faible tenue mécanique des extrudés ER-iso-8-C-MEF-SOFT est pour cause une quantité moins important d'IPA dans la pâte en sortie de vis du fait d'un temps de séjour plus long. Une analyse DFTIR des extrudés en sortie d'outil aurait permis de vérifier cette hypothèse, mais cette analyse n'a pas pu être réalisée par manque de temps.

Les images obtenues par observation au MEB des extrudés ER-iso-6-C-MEF, ER-iso-8-C-MEF-SOFT et ER-iso-8-C-MEF-HARD sont présentées dans les *figures V.38* et *V.39* et *V.40*. A l'échelle du millimètre l'extrudé ER-iso-6-C-MEF présente une surface d'aspect hétérogène constituée de grains de tailles variables allant de quelques micromètres à une centaine de micromètres dispersés dans une phase plus continue. Ces grains semblent peu cohésif avec la matière environnante. Les images de l'extrudé ER-iso-8-C-MEF-SOFT conduisent aux mêmes conclusions que celles de l'extrudé ER-iso-6-C-MEF, si ce n'est que la taille des grains de l'extrudé ER-iso-8-C-MEF-SOFT semblent rester inférieure à la centaine de micromètre. Enfin, l'extrudé ER-iso-8-C-MEF-HARD présente une surface d'apparence homogène et dénuée de grains à l'échelle du micromètre.

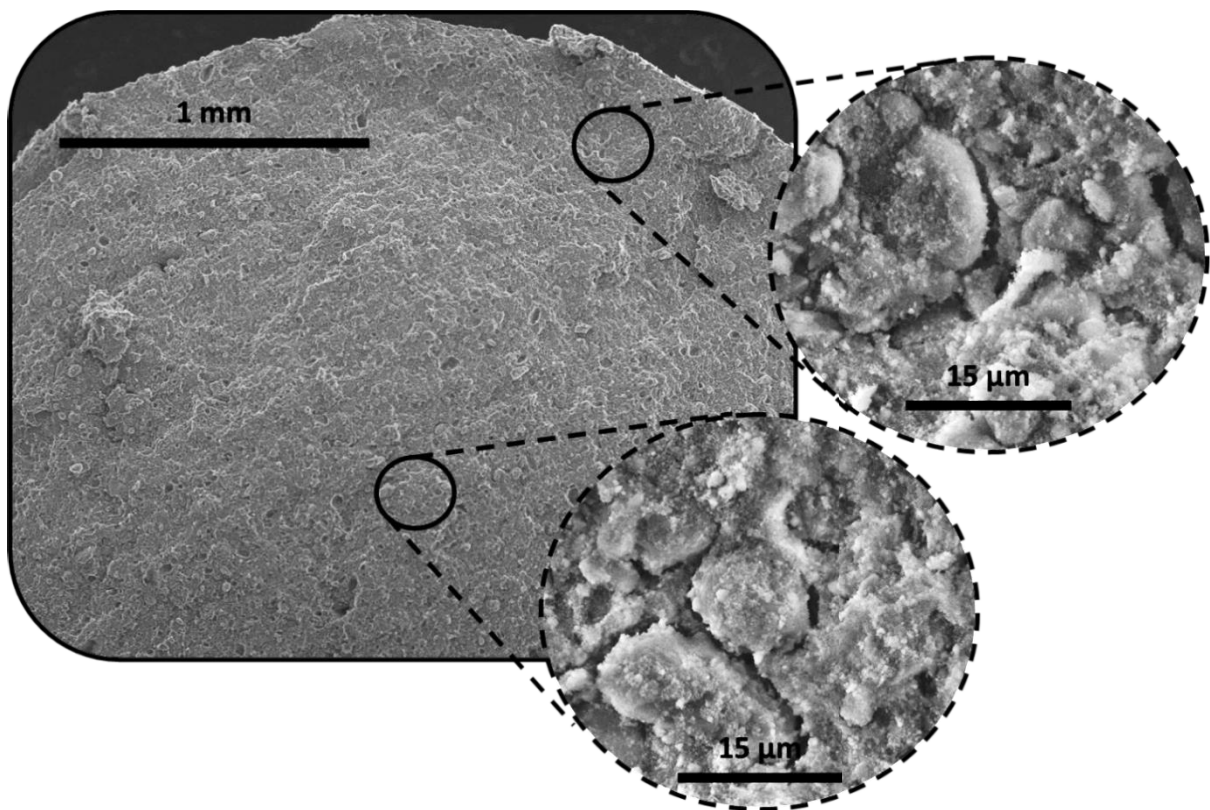


Figure V.38 - Images prise par MEB d'un extrudé ER-iso-6-C-MEF.

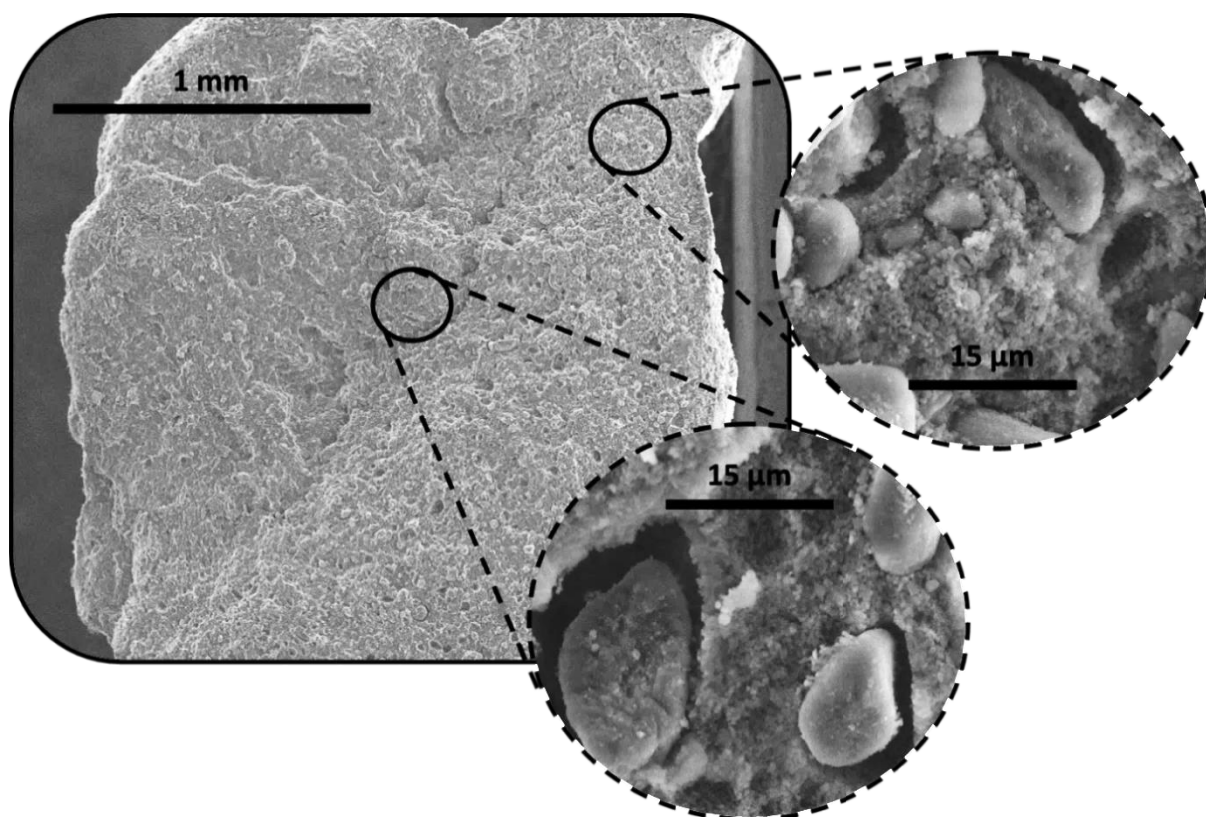


Figure V.39 - Images prise par MEB d'un extrudé ER-iso-8-C-MEF-SOFT.

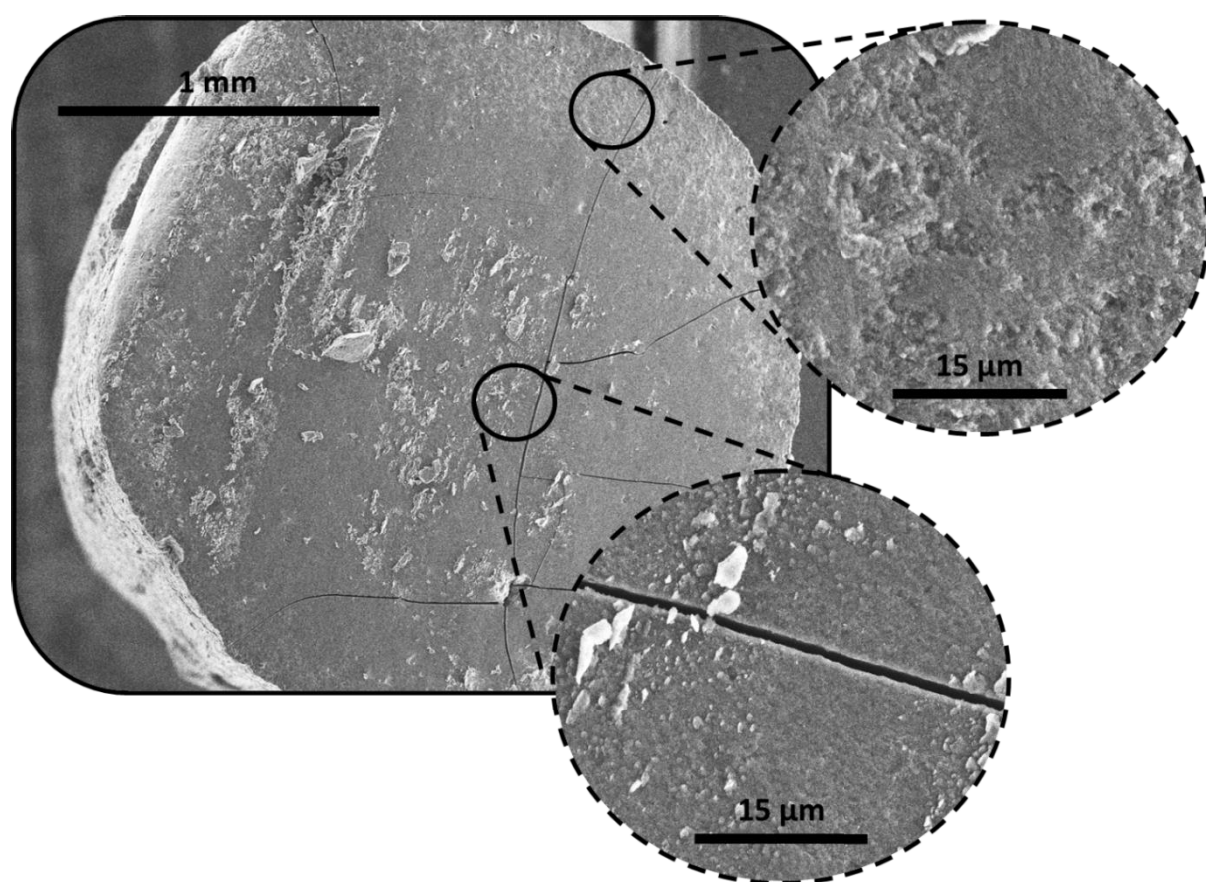


Figure V.40 – Images prise par MEB d'un extrudé ER-iso-8-C-MEF-HARD.

Nous avons souhaité observer à plus petite échelle les extrudés ER-iso-8-C-MEF-SOFT et ER-iso-8-C-MEF-HARD sans avoir à les broyer. Pour ce faire, ces derniers sont enrobés dans une résine. Puis, à l'aide d'un ultra microtome UC7, des coupes épaisses d'une centaine de nanomètres sont réalisées et déposées sur des grilles en cuivre. Les images MET des extrudés ER-iso-8-C-MEF-SOFT et ER-iso-8-C-MEF-HARD sont données **figures V.41** et **figure V.42**. Sur ces images, on voit que nos matériaux sont constitués d'un enchevêtrement homogène d'amas de plaquettes d'une longueur moyenne de 50 nm (± 20). Cependant, il est possible d'observer des zones hétérogènes faisant penser à des particules de quelques centaines de nanomètres présentant une structure cœur-coquille (**figures V.43 et V.44**). Le cœur est constitué de très petits amas de taille inférieure à 10 nm. La coquille est constituée d'amas plaquettaires plus grands de 50 nm (± 20).

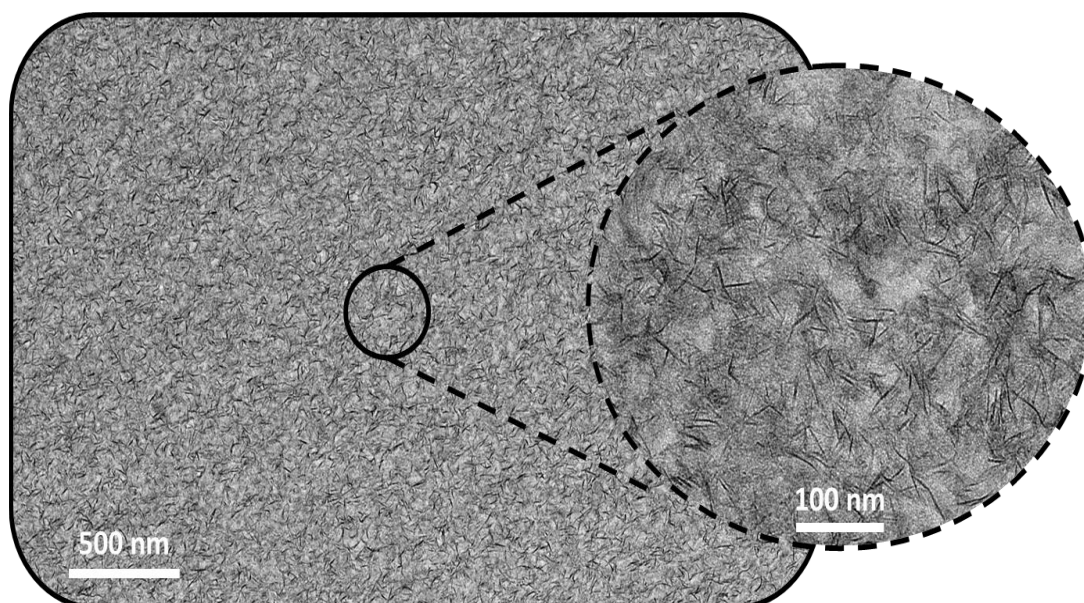


Figure V.41 – Images MET d'une coupe de l'extrudé ER-iso-8-C-MEF-SOFT.

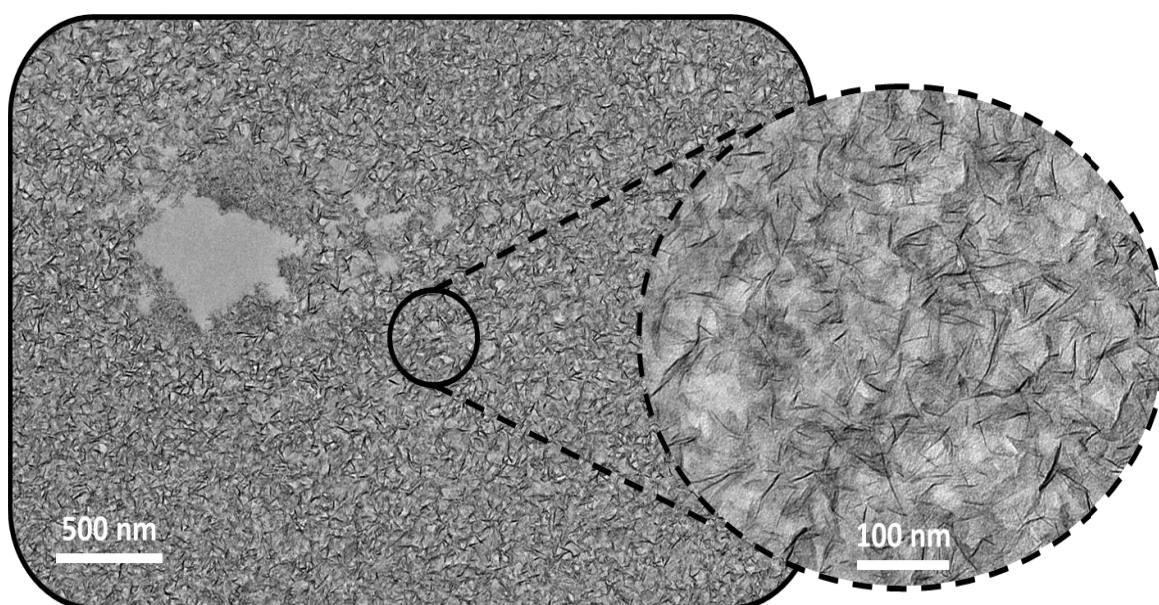


Figure V.42 – Images MET d'une coupe de l'extrudé ER-iso-8-C-MEF-HARD.

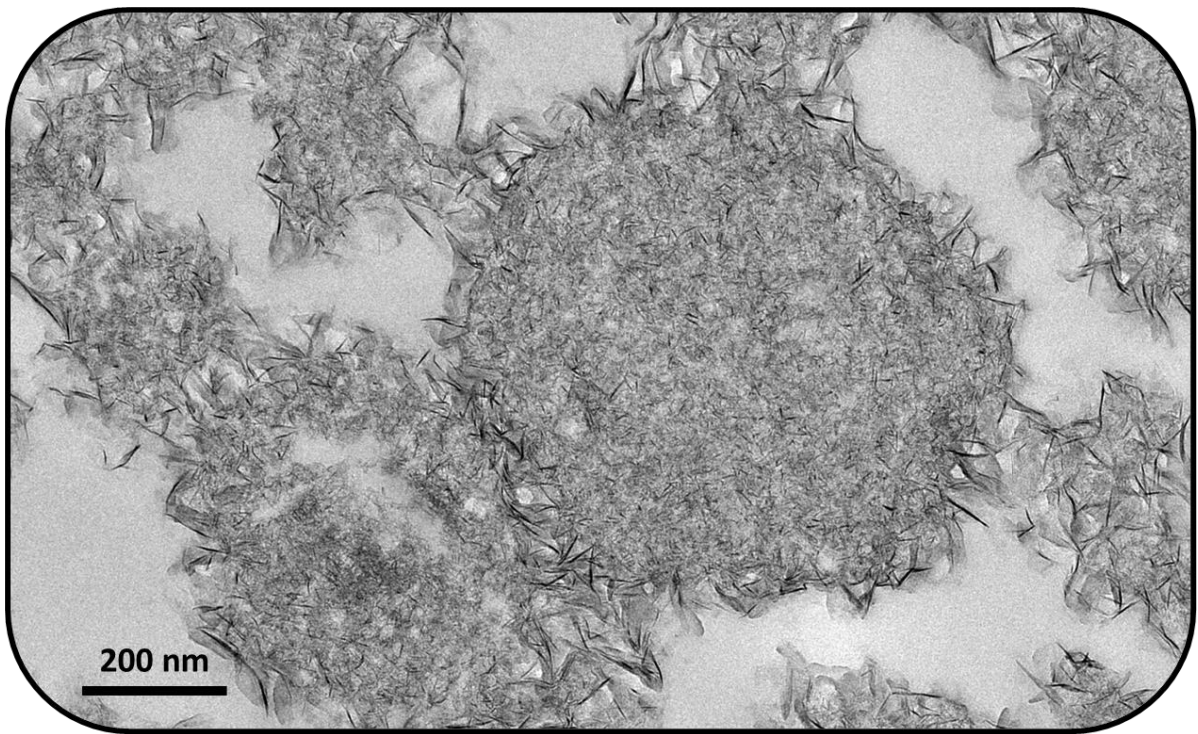


Figure V.43 – Image MET d'une coupe de l'extrudé ER-iso-8-C-MEF-SOFT ciblée sur une particule cœur-coquille.

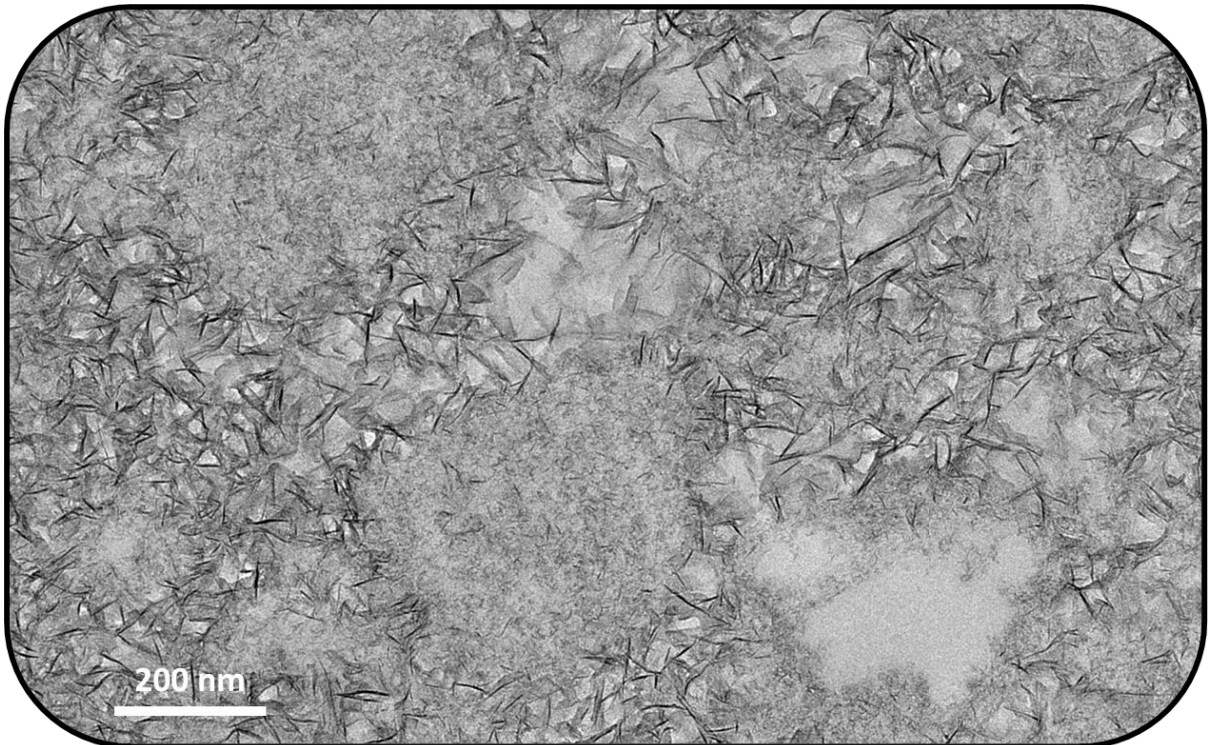


Figure V.44 – Image MET d'une coupe de l'extrudé ER-iso-8-C-MEF-HARD ciblée sur une particule cœur-coquille.

A la vue de ces clichés MET, on peut émettre l'hypothèse que la présence de ces particules est la signature laissée par des grains d'IPA partiellement hydrolysés au cours de

l'extrusion. En effet, du point de vue de la chimie Sol-Gel, le milieu réactif étant essentiellement granulaire, la lente diffusion de l'eau au sein des grains d'IPA conduit probablement à une hydrolyse de ces derniers en deux temps. Dans un premier temps, l'eau qui vient d'être ajoutée ne rencontre pas ou peu de problèmes de diffusion pour arriver à la surface des grains. L'hydrolyse s'y effectue donc à un taux d'hydrolyse h supérieur au taux d'hydrolyse moyen, entraînant la formation de grands agrégats de plaquettes. Rapidement, l'hydrolyse conduit à la formation d'alcool qui diffuse lentement dans le grain avec l'eau restante. Les concentrations locales en eau et alcool étant alors différentes on peut supposer que les conditions de nucléation/croissance résultantes sont différentes, et peut-être capable d'entraîner la formation d'agrégats nettement plus petits que ceux formés à la surface des grains.

Un cliché MET seul ne permettant pas d'estimer la représentativité des comportements observés, il serait intéressant de quantifier la quantité de ces particules dans nos matériaux. Les amas de petits agrégats de plaquettes semblant plus compacts, que les gros amas de plaquettes, on peut se poser la question de savoir si ces deux types de domaines sont à l'origine de la porosité bimodale observée en physisorption d'azote (cf. **figure V.45**). Il est intéressant de noter qu'après calcination, la distribution en taille des petits mésopores a quasiment disparu. L'origine exacte de cette disparition (effondrement, frittage de cristallites, ...) reste à déterminer par des études plus poussées.

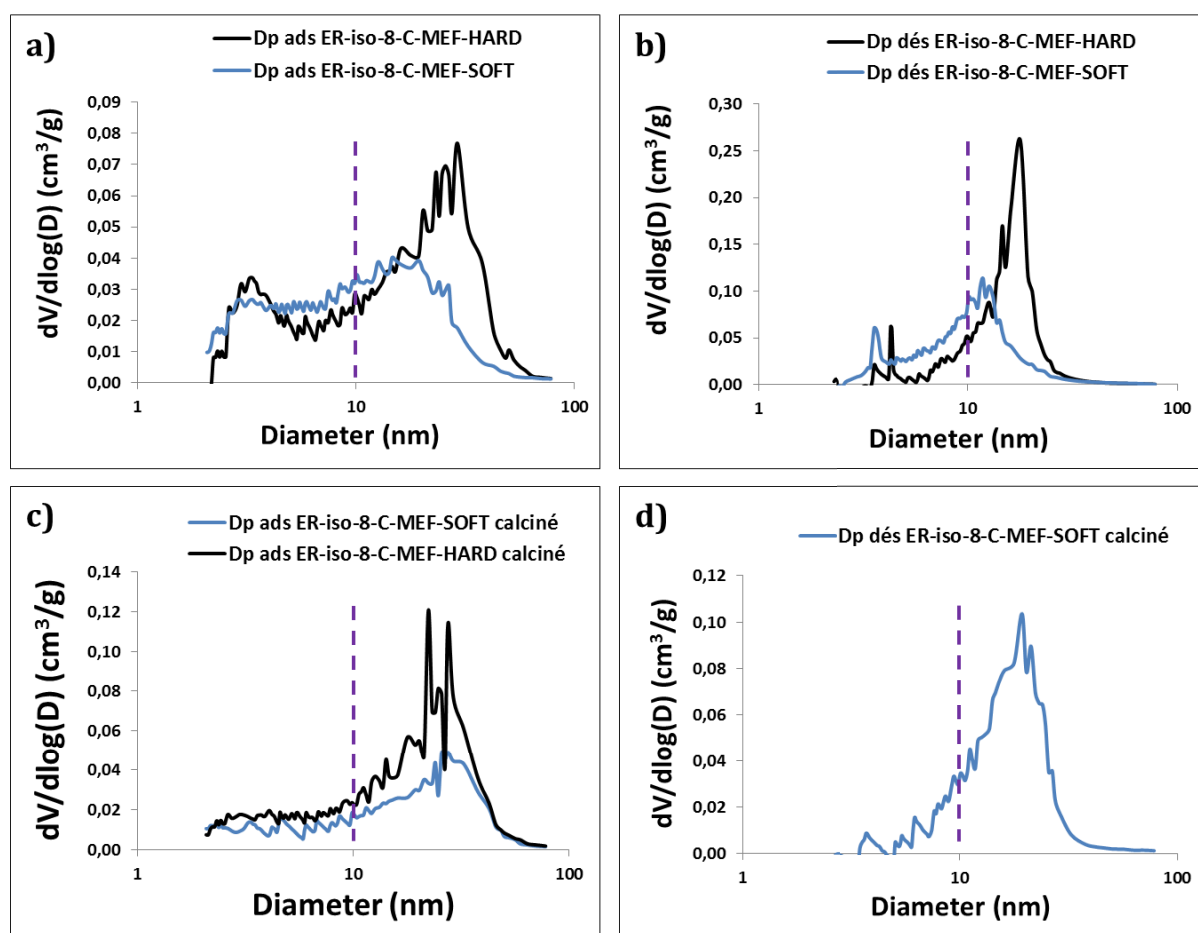


Figure V.45- Distribution de taille de pores a) des extrudés ER-iso-8-C-MEF-SOFT et ER-iso-8-C-MEF-HARD à l'adsorption et b) à la désorption, distribution de taille de pores c) des extrudés ER-iso-8-C-MEF-SOFT calciné et ER-iso-8-C-MEF-HARD calciné à l'adsorption et d) à la désorption.

Mis à part les observations par MET et physisorption d'azote, nous n'avons pas eu le temps de pousser plus en avant l'analyse de ces différents domaines. Il est donc difficile d'évaluer l'influence de ces dernières sur la tenue mécanique et les propriétés texturales de nos extrudés. Pour l'instant, l'homogénéité (ou les défauts d'homogénéité) observés semblent être un facteur à même d'affecter la tenue mécanique de nos extrudés. Cependant, beaucoup d'autres facteurs peuvent jouer (la présence de cracks, la force de cohésion des grains à leur environnement immédiat...). Une étude beaucoup plus poussée est nécessaire pour déterminer si la présence de ces hétérogénéités est bénéfique ou dessert les propriétés mécaniques des extrudés. A ce stade, nous pouvons proposer de réaliser et d'analyser de manière poussée une série d'extrudés préparés à partir de granulométries différentes d'IPA afin de moduler le nombre et la taille des domaines composés de petits amas de plaquettes. Cette étude serait également l'occasion d'explorer de manière plus poussée les mécanismes d'hydrolyse particuliers de ces précurseurs solides lors d'une réaction en masse.

IV.F/ Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes limités à l'utilisation de précurseurs de type alcoxyde d'aluminium (IPA et SBA) pour synthétiser de la boehmite. Ce type de précurseurs, plus onéreux que les sels métalliques, ne génère pas de sous-produit de type sel, contrairement aux sels d'aluminium, mais uniquement de l'eau et de l'alcool qui s'éliminent facilement lors d'un traitement thermique.

Outre ce changement de précurseur, nous avons fait le choix de travailler dans des conditions particulières, très peu abordées dans la littérature. Les réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes d'aluminium sont réalisées sans solvant, en conditions quasi-stœchiométrique, ceci dans le but de réduire au maximum la quantité de liquide (H_2O et alcool) à éliminer pour permettre une mise en forme. Une première étude de ce type de réaction, grâce à des synthèses en batch, a donné de bon résultats. Les pâtes obtenues peuvent être mise en forme par extrusion à l'aide d'une seringue. Une unique phase solide, de la boehmite, est obtenue pour un taux d'hydrolyse inférieur à 10. Un taux supérieur conduit à la formation d'une seconde phase solide: de la bayerite. Enfin, les alumines gamma obtenues par calcination des boehmites en poudre et/ou mise en forme par un procédé standard de malaxage extrusion, présentent des propriétés texturales supérieures à nos objectifs ($S_p = 200 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p = 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $D_p_{\text{dés}} = 10 \text{ nm}$), et sont comparables à celles de matériaux issus de synthèses plus complexes (multi-étapes, utilisation de solvant organiques, d'agents structurants sacrificiels...).

Ces réactions ont ensuite été transposées au procédé d'extrusion réactive. Dans un premier temps, l'aspect mise en forme a été mis de côté pour évaluer l'influence de quatre paramètres expérimentaux: le précurseur d'alumine, le taux d'hydrolyse, la température et le type de mélange. On remarque ainsi que l'utilisation du sec-butoxyde d'aluminium favorise l'obtention de matériaux présentant des surfaces spécifiques plus élevées alors que l'isopropoxyde d'aluminium favorise des volumes poreux plus importants. En outre, l'influence du mélange a aussi pu être observée. On remarque qu'un profil de vis favorisant le fractionnement de flux semble d'outrepasser/gommer la différence d'état entre les deux précurseurs, ce qui conduit à des cinétiques d'hydrolyse/condensation similaires, et permet d'arriver à des matériaux présentant des propriétés texturales plus groupée. A l'inverse, un profil de type transport, présentant une intensité de mélange faible, influence peu les cinétiques d'hydrolyse/condensation des précurseurs, et conduit à des matériaux présentant des propriétés texturales hétérogènes.

Par ailleurs, les boehmites produites sont métastables du fait de leur état ultra-divisé. Elles sont promptes à évoluer (réorganisation, croissance des cristallites par dissolution/précipitation, frittage...) lorsque de l'énergie est apportée au système sous forme chimique (peptisation/neutralisation) ou thermique (calcination). Il s'en suit généralement une réduction des propriétés texturales. Toutefois, la majorité des alumines gamma (sous forme de poudre ou bien mise en forme par malaxage-extrusion) développent une surface supérieure à $300 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux minimum de $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$, ainsi qu'un diamètre moyen d'environ 10 nm. L'extrusion réactive de boehmite sans mise en forme est à priori directement valorisable

par un protocole standard de mise en forme par malaxage-extrusion, bien qu'une optimisation est encore à effectuer pour augmenter la tenue mécanique des extrudés obtenus par ce procédé.

Nous avons ensuite cherché à intégrer l'étape de mise en forme dans notre procédé. Une extrusion directe de boehmite ne permettant pas d'obtenir des extrudés capable de maintenir leur forme, nous avons été contraint d'utiliser un liant inorganique. Nous avons donc cherché à reproduire le plus fidèlement possible le protocole de mise en forme de boehmite, au sein d'une extrudeuse. Mais cela impliquait d'intégrer deux étapes supplémentaires dans notre outil, une étape de peptisation et une de neutralisation. Or, notre extrudeuse bi-vis micro-pilote est trop petite pour mettre en œuvre un nombre d'étapes aussi important. Cette stratégie a donc été écartée au profit d'une autre, plus originale, basée sur la lente cinétique d'hydrolyse de l'IPA.

Cette seconde stratégie consiste à extruder le milieu réactionnel avant l'hydrolyse complète de l'IPA. Des extrudés de boehmite ont ainsi pu être obtenus pour un taux d'hydrolyse $h = 6$ et 8 . Les extrudés obtenus pour un taux $h = 8$ présentent, sous certaines conditions qui restent à éclaircir/formaliser, une résistance nettement augmentée bien qu'elle soit inférieure au seuil des 1 daN/mm que nous visons. Par ailleurs, les propriétés texturales des extrudés les plus résistants sont excellentes, avec une surface spécifique proche des $400 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux supérieur à $2,0 \text{ cm}^3/\text{g}$. Les résultats obtenus nous poussent à penser qu'une stratégie pérenne pour la synthèse et la mise en forme de boehmite par extrusion réactive consisterait à ralentir autant que possible l'hydrolyse de l'IPA pour augmenter la quantité de liants dans la pâte extrudée et potentiellement augmenter la tenue mécanique des extrudés.

Apport de cette étude:

- **Première fois que de la boehmite est synthétisée et mise en forme en une étape par un procédé d'extrusion réactive.**
- **Procédé permettant de réduire le bilan économique et écologique de fabrication de la boehmite.**
- **Propriétés texturales comparables à celles de synthèse plus complexes: S_p qui excède les $300 \text{ m}^2/\text{g}$, V_p supérieur à $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ et D_p à la désorption de 10 nm et plus.**

Références bibliographiques:

1. Huang, B., Bartholomew, C., Smith, S., Woodfield, B. Facile solvent-deficient synthesis of mesoporous gamma-alumina with controlled pore structures. *Microporous Mesoporous Mater.* **165**, 70–78 (2013).
2. Huang, B., Bartholomew, C., Woodfield, B. Facile structure-controlled synthesis of mesoporous gamma-alumina: Effects of alcohols in precursor formation and calcination. *Microporous Mesoporous Mater.* **177**, 37–46 (2013).
3. Huang, B., Bartholomew, C., Woodfield, B. Facile synthesis of mesoporous gamma-alumina with tunable pore size: The effects of water to aluminum molar ratio in hydrolysis of aluminum alkoxides. *Microporous Mesoporous Mater.* **183**, 37–47 (2014).
4. Cejka, J. Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis. *Appl. Catal. -Gen.* **254**, 327–338 (2003).
5. Poisson, R., Brunelle, J., Nortier, P. *Catalyst supports and supported catalysts: Theoretical and applied concepts.* **34**, (Butterworth-Heinemann, 1988).
6. Koerin, R. Influence du mode de synthèse de la boehmite sur l'état de surface de l'alumine gamma mise en forme : application au reformage catalytique. (Université de Caen Basse-Normandie, 2014).
7. Lippens, B., Deboer, J. Study of Phase Transformations During Calcination of Aluminum Hydroxides. *Acta Crystallogr.* **17**, 1312–1321 (1964).
8. Karouia, F., Boualleg, M., Digne, M., Alphonse, P. Control of the textural properties of nanocrystalline boehmite (gamma-AlOOH) regarding its peptization ability. *Powder Technol.* **237**, 602–609 (2013).
9. Bosco, R., Kamath, B., Rao, K., Krishnamurthy, K. Alumina through sol-gel route: Influence of preparation parameters. in *Recent Advances in Basic and Applied Aspects of Industrial Catalysis* **113**, 591–598 (Elsevier Science Publ B V, 1998).
10. May, M., Navarrete, J., Asomoza, M., Gomez, R. Tailored mesoporous alumina prepared from different aluminum alkoxide precursors. *J. Porous Mater.* **14**, 159–164 (2007).
11. Marquez-Alvarez, C., Zilkova, N., Perez-Pariente, J., Cejka, J. Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **50**, 222–286 (2008).
12. van Bronswijk, W., Watling, H., Yu, Z. A study of the adsorption of acyclic polyols on hydrated alumina. *Colloids Surf. -Physicochem. Eng. Asp.* **157**, 85–94 (1999).
13. Grant, S., Jaroniec, M. Effect of cosolvent organic molecules on the adsorption and structural properties of soft-templated ordered mesoporous alumina. *J. Colloid Interface Sci.* **367**, 129–134 (2012).
14. Guertin, D., Wiberley, S., Bauer, W., Goldenson, J. The Infrared Spectra of 3 Aluminum Alkoxides. *J. Phys. Chem.* **60**, 1018–1019 (1956).
15. Tsukada, T., Segawa, H., Yasumori, A., Okada, K. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina. *J. Mater. Chem.* **9**, 549–553 (1999).
16. Nguefack, M., Popa, A., Rossignol, S., Kappenstein, C. Preparation of alumina through a sol-gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 4279–4289 (2003).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le développement de nouvelles technologies de raffinage du pétrole représente un challenge car elles doivent répondre à plusieurs problématiques:

- améliorer les rendements actuels,
- être compétitives.
- répondre aux réglementations écologiques,
- et *in fine*, évoluer pour s'adapter à de nouvelles sources de carbone (renouvelables).

La performance de ces nouvelles technologies est dépendante des catalyseurs qui sont souvent au cœur de l'innovation. Ces catalyseurs sont généralement constitués d'oxydes métalliques (au moins en partie). Un grand nombre de travaux de recherche et développement sont effectués pour augmenter les performances de ces solides. Si l'on schématise cette approche, cela consiste à faire au moins « mieux au même prix ». Il est aussi possible d'aborder le problème par un autre angle, chercher à faire « la même chose à moindre coût ». C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse.

Nous avons cherché à développer une nouvelle approche « one-pot » couplant chimie douce et procédé qui permettrait d'intégrer plusieurs des étapes de fabrication d'un catalyseur (ou un support de catalyseur) oxyde métallique nanostructuré, en particulier l'étape de synthèse et celle de mise en forme, au sein d'un seul outil. Une telle approche intégrée est particulièrement attractive dans le cadre d'une mise en œuvre industrielle car elle permettrait d'une part, de passer à un mode de production continue, et d'autre part, d'effectuer des économies importantes en termes de nombre d'outils, d'énergie, d'atome et de déchets. La fabrication de ces oxydes métalliques serait donc plus simple, plus écologique et plus économique.

Suite à notre réflexion, nous avons choisi de travailler avec la chimie de type sol-gel. Cette dernière se prête très bien à la synthèse d'oxydes métalliques nanoporeux de caractéristiques très diverses et ce dans des conditions expérimentales douces, c'est-à-dire à une température inférieure à 100°C et à pression atmosphérique. Le procédé d'extrusion réactive a été sélectionné pour ce projet, car, bien qu'il n'ait jamais été utilisé pour synthétiser des matériaux céramiques, il est déjà très largement employé au niveau industriel pour la synthèse et la mise en forme de polymères organiques et de nourriture. Ce procédé repose sur un seul outil, une extrudeuse continue. Il s'agit d'un outil dont la modularité et la flexibilité permettent d'effectuer à la suite plusieurs d'étapes unitaires, à des températures et dans des conditions de mélange différentes, et d'effectuer une mise en forme finale.

Deux matériaux ont été abordés au cours de la thèse. Dans un premier temps nous avons cherché à appliquer le procédé d'extrusion réactive à la synthèse et la mise en forme d'Aluminosilicates Amorphes Méso-structurés à Caractère Zéolitique (AAMCZ), c'est-à-dire présentant une acidité de Lewis et Brønsted exacerbée. Pour y arriver nous nous sommes appuyés sur des travaux antérieurs portant sur la synthèse du même type de matériaux par un procédé d'atomisation. La formulation développée lors de ces travaux a été adaptée à notre procédé. A partir de cette formulation adaptée, nous avons été en mesure d'obtenir pour la

première fois des céramiques nanostructurées par extrusion réactive: des extrudés d'AAMCZ (avec un rapport molaire Si/Al = 12). La porosité de ces matériaux peut être modulée par l'emploi de différents mécanismes physico-chimiques de structuration (induits par évaporation ou transition thermique), et permet par exemple d'obtenir des matériaux hiérarchiques micro/méso/macroporeux potentiellement intéressants en catalyse. Par ailleurs, d'excellentes propriétés texturales, largement supérieures aux objectifs fixés, ont été obtenues: une surface spécifique de plus de 800 m²/g et un volume poreux supérieur à 0,7 cm³/g.

Les propriétés structurales (environnement des sites Al au sein du réseau de silice) et acides de nos matériaux ont été confirmés par spectroscopie RMN ²⁷Al et ¹H, et par des tests catalytiques en isomérisation du m-xylène et la déshydratation du méthanol. L'acidité intrinsèque (iso-surface) de nos matériaux est très supérieure à un aluminosilicate amorphe standard de même rapport molaire Si/Al. Par contre elle est nettement inférieure à une référence extrêmement acide à base de zéolithe Y. Toutefois, la grande surface spécifique développée par nos matériaux leur confère une activité iso-masse comparable, voire supérieure à cette même référence acide.

L'extrusion réactive d'AAMCZ nous a donc permis d'établir avec ce premier système expérimental la preuve de concept de la synthèse et de la mise en forme d'oxydes métalliques par extrusion réactive. Une compréhension plus poussée de ces matériaux pourra être obtenue par une exploration plus détaillée de l'influence des différents réactifs sur la méso-phase de F127 formée, par une caractérisation détaillée des sites acides (de Lewis et de Bronsted), et par une étude complète des performances catalytiques. En parallèle, nous nous sommes intéressés à un système céramique très utilisé en catalyse hétérogène: les nanoparticules de boehmite.

Ce matériau sert de précurseur à l'alumine gamma, un support catalytique composant 90% des catalyseurs utilisés à IFPEN lors des étapes de raffinage du pétrole brut. Plusieurs stratégies ont été visitées pour adapter notre procédé à la synthèse et la mise en forme de boehmite. Dans un premier temps nous avons évalué la pertinence de notre procédé avec une synthèse standard de boehmite par précipitation, c'est-à-dire utilisant des précurseurs de type sels métalliques. Des synthèses de boehmite en batch ont été réalisées à pH ≈ 9, dans des milieux très concentrés (proches de la limite de solubilité des sels métalliques utilisés). La présence d'un sous-produit de réaction à savoir le sel de NaNO₃ en quantité importante s'avère néanmoins problématique. Habituellement, l'élimination du NaNO₃ se fait grâce à un lavage à l'eau, mais le développement d'un module de lavage pour extrudeuse lancé par l'IFPEN n'a pu aboutir. De plus, un lavage des extrudés après extrusion conduit à leur désagrégation. L'utilisation de sels métalliques comme précurseurs de la boehmite dans le cadre d'un procédé d'extrusion réactive représente donc, pour l'instant, un verrou technologique important.

Afin de contourner ce verrou, nous avons évolué vers des précurseurs de type alcoxydes d'aluminium dont les sous-produits de condensation sont facilement éliminés par un traitement thermique (alcool et eau). Ainsi, nous avons pu éviter une étape de lavage, nécessaire lorsque des précurseurs de type sels métalliques sont utilisés. La volonté d'obtenir le plus rapidement possible un milieu réactionnel suffisamment visqueux pour être extrudé nous a conduit à utiliser un type de synthèse très peu abordée dans la littérature: l'hydrolyse/condensation d'alcoxyde sans solvant. Une première étude réalisée hors extrudeuse, dans un réacteur classique, a

confirmé le potentiel de ce type de réaction pour le développement de notre procédé. Outre l'obtention d'un milieu réactionnel permettant une mise en forme à l'aide d'une seringue, une phase unique de boehmite est obtenue pour un taux d'hydrolyse inférieur à 10. Enfin, après calcination, les propriétés texturales des alumines gamma obtenues sont comparables à celles obtenues pour des synthèses complexes ou impliquant des agents structurants sacrificiels, et dépassent les objectifs fixés en terme de surface spécifique et de volume poreux.

La réaction a été ensuite transposée d'un réacteur classique à une extrudeuse micro-pilot bi-vis. Des séries de synthèse ont été effectuées sans mise en forme, pour évaluer l'influence du taux d'hydrolyse, du précurseur alcoxyde (liquide ou solide), de la température et du type de mélange (configuration des vis) sur les boehmites (et l'alumines gamma) produites. On a pu noter lors de ces études une forte influence des paramètres du procédé (température de réaction et le type de mélange utilisés dans l'extrudeuse) qui permettent de favoriser, ou au contraire de « gommer » les spécificités liées au précurseurs alcoxydes utilisés (IPA solide ou SBA liquide).

Les boehmites obtenues lors des synthèses sans solvant sont composées de nanocristallites anisotropes de très faible taille (plaquettes d'épaisseurs inférieures à 3 nm). En fonction des conditions expérimentales, cet état ultradivisé de la matière s'avère métastable et est donc prompt à évoluer (croissance des cristallites par dissolution/précipitation, frittage...) lorsque de l'énergie est apportée au système sous forme chimique (peptisation/neutralisation) ou thermique (calcination). Il en résulte une réduction des propriétés texturales. Une optimisation des traitements de nos matériaux lorsqu'ils sont à l'état de poudre semble donc nécessaire si l'on souhaite préserver autant que possible les propriétés texturales initiales des boehmites.

Les poudres de boehmite obtenues semblent néanmoins directement valorisables par un protocole standard de mise en forme par malaxage-extrusion (donc une étape de synthèse + un étape de malaxage + une étape d'extrusion). Les extrudés d'alumine gamma obtenus après calcination présentent des propriétés texturales égales ou supérieures aux objectifs. Cependant une optimisation de l'étape de mise en forme est nécessaire pour obtenir des extrudés présentant une tenue mécanique conforme au cahier des charges, c'est-à-dire avec une force de rupture égale ou supérieure à 1 daN/mm. A ce stade, le procédé continu de synthèse de boehmite en une étape présente déjà un intérêt puisque nous sommes capables de produire sans solvant de la poudre de boehmite dont les propriétés texturales sont compatibles avec une application en tant que support catalytique.

L'aspect mise en forme directe a finalement été abordé. Deux stratégies ont été mises en œuvre. Dans un premier temps, nous avons cherché à reproduire le plus fidèlement possible le protocole de mise en forme de boehmite, mais au sein d'une extrudeuse. Ce protocole nécessite l'intégration de deux étapes avant la mise en forme, une étape de peptisation et une de neutralisation. La mise en œuvre de cette stratégie est pertinente mais elle nécessite un outil plus grand que notre extrudeuse de laboratoire. Cette stratégie n'a donc pas pu être explorée jusqu'à son terme au cours de cette thèse. Nous avons fait le choix d'explorer une stratégie plus directe qui se passe des étapes de peptisation et de neutralisation en exploitant la diffusion lente de l'eau au sein des grains réactifs d'un alcoxyde d'aluminium à l'état solide (IPA). Cette seconde

stratégie consiste donc extruder une pâte contenant une certaine quantité d'iso-propoxyde d'aluminium non-hydrolysé, qui servira de liant après la mise en forme par extrusion. Cette approche a permis d'obtenir des extrudés formés de nano plaquettes de boehmites en une seule étape. Sous réserve d'une étude plus poussée, permettant notamment d'améliorer les propriétés mécaniques des extrudés formés, la stratégie consistant à extruder de l'IPA partiellement-hydrolysé en masse semble une stratégie pérenne dans le cadre d'une synthèse et d'une mise en forme de boehmite par extrusion réactive.

Le procédé développé au cours de cette thèse est le résultat d'un couplage entre un outil connu mais jamais utilisé, à notre connaissance, pour la synthèse d'oxydes métalliques, et d'une chimie connue, encore une fois, mais mise en œuvre sans solvant (cas très peu abordé dans la littérature). Une étude plus approfondie, que nous n'avons pas eu le temps de réaliser, est donc nécessaire pour comprendre les phénomènes mis en jeu et leurs influences sur les propriétés physico-chimiques des solides résultants. Une telle étude apporterait les connaissances nécessaires à la suite du développement de ce procédé ainsi qu'à sa diversification.

En effet, la pertinence de ce procédé peut s'étendre à une gamme plus large de catalyseurs, voire couvrir bien plus que le domaine de la catalyse. Les nanomatériaux recouvrent aujourd'hui un grand nombre de domaines comme la cosmétique, le pharmaceutique, les plastiques, l'énergie... Cependant, les nanomatériaux, de par leur taille, représentent un danger toxicologique tant à la manipulation qu'à l'usage. La mise en œuvre d'un procédé de fabrication industriel de nanomatériaux impose donc des contraintes importantes pour éviter les risques d'une dispersion des poudres. Ces risques sont essentiellement liés aux étapes séparant la synthèse de la mise en forme qui impliquent souvent le passage par un état sec et la manipulation de poudres pulvérulentes à haut risque en matière de toxicité. Dans ce contexte, l'extrusion réactive présente un intérêt évident puisqu'il est possible de synthétiser des nanomatériaux et de les mettre en forme directement. Par ailleurs, la possibilité de changer le profil de vis et notamment de favoriser le cisaillement au sein d'une extrudeuse permet d'envisager la mise en œuvre de mécano-synthèse par extrusion réactive. Des travaux existent déjà, notamment la synthèse de réseaux métallo-organiques (MOFs) par extrusion réactive présentée dans le chapitre bibliographique (partie I.E.2.b). Il est fort à penser que bien d'autres composés difficiles à obtenir par des méthodes classiques basses températures puissent être cristallisés par cette voie.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse et présentés dans ce manuscrit sont prometteurs car ils démontrent pour la première fois que la synthèse directe de nanomatériaux inorganiques, en l'occurrence des extrudés de catalyseurs ou supports catalytiques de haute surface spécifique par un couplage *Sol-Gel*/extrusion est possible. D'un point de vue industriel, une telle intégration remplace les étapes de synthèse en batch (avec murissement éventuel), de filtration, de lavage, d'échange ionique, et de mise en forme du catalyseur réduisant ainsi le nombre d'étapes, d'outils, d'atomes consommés et d'effluents produits. De plus, une seule étape de chauffe permet une intégration thermique également très intéressante d'un point de vue énergétique et donc un meilleur bilan écologique. Par conséquent, l'approche développée ici semble être une voie de recherche intéressante, voire souhaitable, pour le futur.

Annexes

Annexe I: Techniques d'analyse

I.A/ Calcul des dimensions des cristallites

L'équation de Scherrer permet de calculer la taille moyenne des cristallites selon une direction cristallographique à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction des rayons X:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos(\theta)}$$

avec D_{hkl} la taille moyenne des cristallites selon la direction cristallographique définie par les indices de Miller (h,k,l), K le facteur de forme ($K = 0,9$), λ la longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), β_{hkl} la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction, θ l'angle de Bragg.

La largeur à mi-hauteur β_{hkl} est obtenue par un fit de la raie de diffraction par une fonction pseudoVoigt à l'aide du logiciel WinPLOTR (FullProf Suite).

L'équation de Scherrer a été appliquée aux directions cristallographiques de la boehmite (020) correspondant à l'épaisseur des cristallites, (021) et (130). Ces directions schématisées sur la **figure I.A1**.

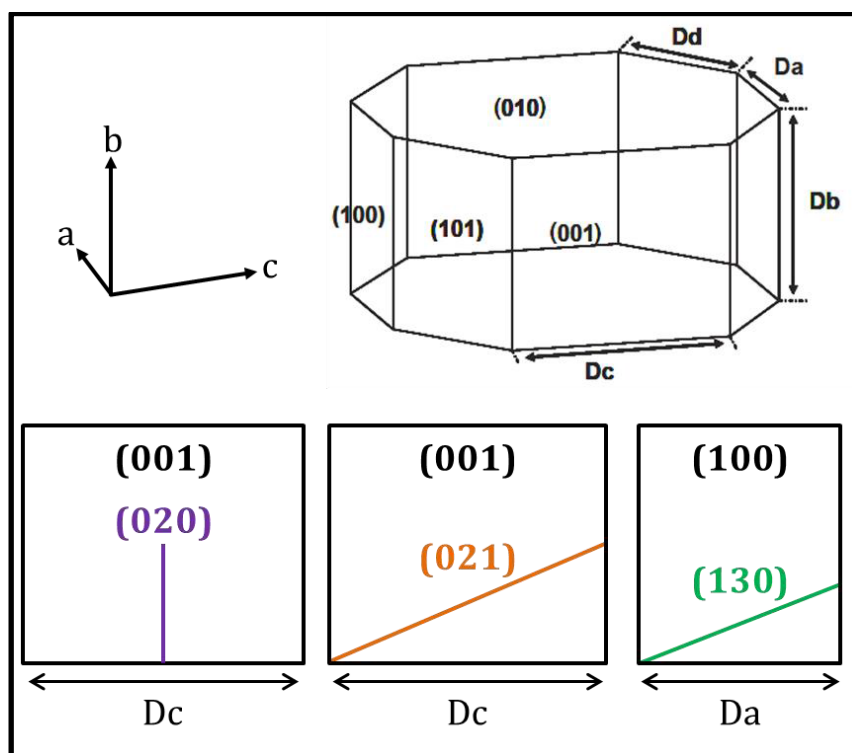


Figure I.A1 – Représentation schématique d'une nanoparticule de boehmite et des directions cristallographiques (020, (021) et (130).¹

I.B/ Volumétrie par physisorption d'azote

La physisorption d'azote est une technique très courante dans la littérature pour caractériser un solide poreux. Cette technique consiste à adsorber et désorber de l'azote à la température de l'azote liquide (77 K). L'isotherme obtenue, courbe du volume d'azote adsorbé/désorbé en fonction de la pression partielle d'azote, permet de remonter à divers information comme la surface spécifique, le volume poreux ainsi que la taille des pores d'un matériau.

L'IUPAC divise les pores en trois catégories selon leur taille:

- les micropores, de tailles inférieures à 2 nm,
- les mésopores, de tailles comprises entre 2 et 50 nm,
- les macropores, de tailles supérieures à 50 nm.

Lors d'une analyse, l'azote s'adsorbe progressivement sur les surfaces internes et externes du matériau analysé. Dans le cas hypothétique d'un matériau présentant les trois classes de pores, les micropores sont remplis en premier lieu. Ensuite, il y formation de couches d'azote d'épaisseurs croissantes avec la pression partielle du gaz. Les mésopores sont peu à peu recouverts d'azote se comportant comme un liquide. A un certain point (déterminé par l'équation de Kelvin), un phénomène de condensation capillaire est observé et conduit au remplissage subit des mésopores d'une taille et d'une géométrie données.

Les profils d'une isotherme sont classés en 6 types donnant des informations qualitatives sur un matériau (*figure I.A2*):

- le type I, une adsorption est observée uniquement à basse pression, ce qui est caractéristique d'un matériau uniquement microporeux,
- le type II, une adsorption progressive est observée avec l'augmentation de la pression relative ce qui est caractéristique d'un matériau macroporeux ou non poreux,
- le type III, à l'instar du type II, une adsorption progressive est observée avec l'augmentation de la pression partielle, ce qui est caractéristique d'un matériau macroporeux ou non poreux, toutefois la surface de ce matériau développe très peu d'interaction avec l'azote,
- le type IV, une augmentation brusque de l'adsorption caractéristique d'un phénomène de condensation capillaire est observée. Ce profil est caractéristique de matériaux mésoporeux. Souvent ce phénomène de condensation capillaire a lieu à différente pression relative à l'adsorption et à la désorption ce qui entraîne la formation d'une hystérésis sur l'isotherme,
- le type V, est équivalent au type IV mais pour un matériau dont la surface développe très peu d'interaction avec l'azote,
- le type VI, des paliers d'adsorption sont observés. Il s'agit d'un matériau non poreux présentant une surface énergétiquement homogène où les couches d'adsorption se forment une à une.

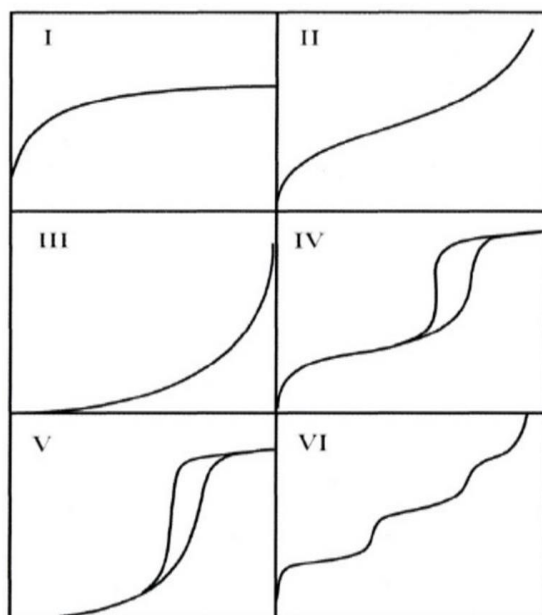


Figure I.A2 – Classification des différents types d'isothermes.

A l'instar d'une isotherme, l'hystérésis d'un matériau mésoporeux peut être classée dans 4 catégories (**figure I.A3**):

- type H1, les branches d'adsorption et de désorption de l'hystérésis sont parallèle et presque verticales ce qui est caractéristique d'un matériau présentant une distribution de taille de pores étroite de pores de géométrie cylindrique,
- type H2, la branche de désorption chute brutalement, ce phénomène est appelé désorption catastrophique et est caractéristique de petites restrictions dans le réseau poreux (géométrie en bouteille d'encre par exemple),
- type H3, l'absence de palier à haute pression est caractéristique de pores en fente liés à l'agrégation de particules de géométrie plaquettaire.
- Le type H4 est similaire au type H3 mais indique la présence d'une microporosité.

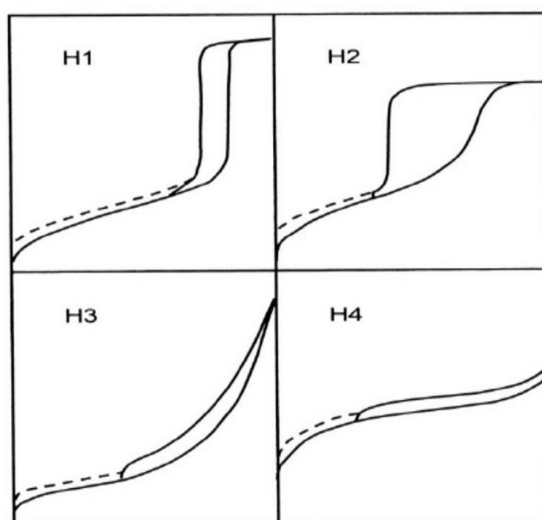


Figure I.A3 - Classification des différents types d'hystérésis.

La surface spécifique est calculée grâce au modèle multicouches de Brunauer, Emmet et Teller (BET). Ce modèle, présenté en 1938, est une extension du modèle monocouche proposé par Langmuir en 1916. Le modèle multicouches repose sur 5 hypothèses:

- les sites d'adsorption/désorption sont homogènes,
- il n'y pas d'interaction entre les molécules adsorbées sur une même couche,
- la formation de multicouche est possible à basse pression,
- la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption pour chaque couche,
- toutes les couches sont identiques à l'exception de la première couche.

Ces hypothèses conduisent à l'équation suivante:²

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0}$$

Avec P la pression d'équilibre de la vapeur à l'adsorption, P₀ la pression de vapeur saturante de l'azote, V le volume d'azote adsorbé par gramme de solide, V_m le volume d'azote adsorbé nécessaire pour former une monocouche et C une constante positive liée à l'affinité de l'adsorbat avec le solide, définie par $C = e^{\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}}$ (avec E₁ l'enthalpie d'adsorption de la première couche et E_L l'enthalpie de liquéfaction de l'azote, T la température à l'adsorption et R la constante des gaz parfaits).

Le modèle multicouches est vérifié si le tracé de $\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$, est une droite à basse pression relation ($0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$). Dans ce cas, les valeurs de C et V_m déterminées expérimentalement permettent de calculer la surface spécifique (S_p) par la relation:

$$S_p = \frac{V_m \cdot N_a \cdot A_m}{V}$$

Avec N_a le nombre d'Avogadro et A_m la surface recouverte par une molécule d'azote.

Le volume poreux V_p est calculé à partir de l'équation suivante:

$$V_p = V \cdot C_d$$

Avec V le volume d'azote adsorbé par gramme de solide pris à P/P₀ = 0,95, dans le cas où le matériau présentent un palier à haute pression, ou à la plus haute valeur de P/P₀ lorsque le matériau ne présente pas palier à haute pression. C_d correspond au coefficient de dilatation liquide/gaz de l'azote.

La distribution en taille des mésopores est simplement obtenue par le modèle de Barrett, Joyner et Halenda (BJH).³ Dans ce modèle, le diamètre d'un pore r_p est donné par la relation la relation suivante:

$$r_p = r_k + t$$

avec r_k le rayon de courbure du ménisque formé par l'azote liquide (ou rayon de Kelvin) calculé grâce à la loi de Kelvin: $r_k = \frac{-0,415}{\log(P/P_0)}$. Le paramètre t correspond à l'épaisseur de la multicouche adsorbée sur la paroi du pore une pression relative donnée. Plusieurs équations

existent pour rendre compte de l'évolution de t en fonction de P/PO , nous avons utilisé l'équation de Halsey pour laquelle $t = 3,54 \left(\frac{5}{\ln(P/PO)} \right)^{1/3}$. Le calcul de la distribution en taille des pores peut se faire à l'adsorption et à la désorption. Il existe d'autre modèle permettant de calculer la taille des pores (ceux basés sur des calculs DFT sont les plus précis) mais nous nous sommes limités à l'utilisation du modèle BJH simple dans le cadre de ce travail.

La détermination d'un volume microporeux est effectuée à l'aide de la méthode de De Boer (ou méthode t-plot).⁴ Cette méthode consiste à comparer le matériau à une référence non-poreuse présentant les mêmes propriétés physicochimiques de surface. Le volume adsorbé par l'échantillon analysé est tracé en fonction de l'épaisseur t de gaz adsorbé sur la référence. Une droite est obtenue dans le cas où le matériau analysé est non poreux. Par contre, une déviation négative à faible épaisseur de t traduit la présence d'une microporosité. Une déviation positive à moyenne épaisseur de t est caractéristique d'une condensation capillaire. Cette courbe permet de déterminer la valeur du volume microporeux, ainsi que les surfaces mésoporeuse, macroporeuse et éventuellement microporeuse.

I.C/ Test d'écrasement grain à grain (EGG)

Ce test permet d'évaluer la résistance à la rupture d'un d'extrudé. Il est réalisé de la manière suivante, un extrudé est placé à l'horizontal sur un plateau (*figure I.A4*). Un piston descend ensuite à vitesse constante pour appliquer une charge de compression (appliqué à deux point de contact opposé) de plus en plus forte jusqu'à rupture du solide. Lorsque l'extrudé est cylindrique, la rupture le scinde en deux demi-cylindres, si un autre mode de rupture est observé, le test n'est pas pris en compte. Deux cents extrudés par matériaux sont testés pour obtenir une rupture moyenne représentative. Les matériaux testés sont fragiles par conséquent la distribution de valeurs de rupture est large.

La valeur de résistance à la rupture (ou tenue mécanique tm) est donnée par la formule suivante:

$$tm = \frac{F}{L}$$

Avec F la force maximale de compression avant rupture et L la longueur de l'extrudé.



Figure I.A4 – Photographie d'un test EGG.⁵

I.D/ Test d'isomérisation du m-xylène

Il s'agit d'une réaction couramment utilisée comme réaction modèle pour caractériser l'acidité d'un matériau. Ces tests ont été effectués à IFPEN, sur le site de Solaize. Nos matériaux ont été testés sous forme de poudre de granulométrie comprise entre 350 et 500 μm . Du carborundum est mélangé à 500 mg de catalyseur, le tout est placé dans un réacteur tubulaire à lit fixe. L'activation du catalyseur est effectuée par un traitement thermique de 2 heures, sous un flux d'air sec (10 L/h) à 350°C. Un flux constant de m-xylène à 0,01 mL/min est ensuite mise en place.

La réaction d'isomérisation du m-xylène conduit aux produits suivants: l'o-xylène, le p-xylène, le toluène et des triméthylbenzènes (*figure IA5*). Les proportions des produits et du m-xylène sont obtenues par chromatographie en phase gaz. La première mesure a lieu 10 minutes après l'injection du m-xylène, une mesure est ensuite effectuée toutes les 15 minutes.

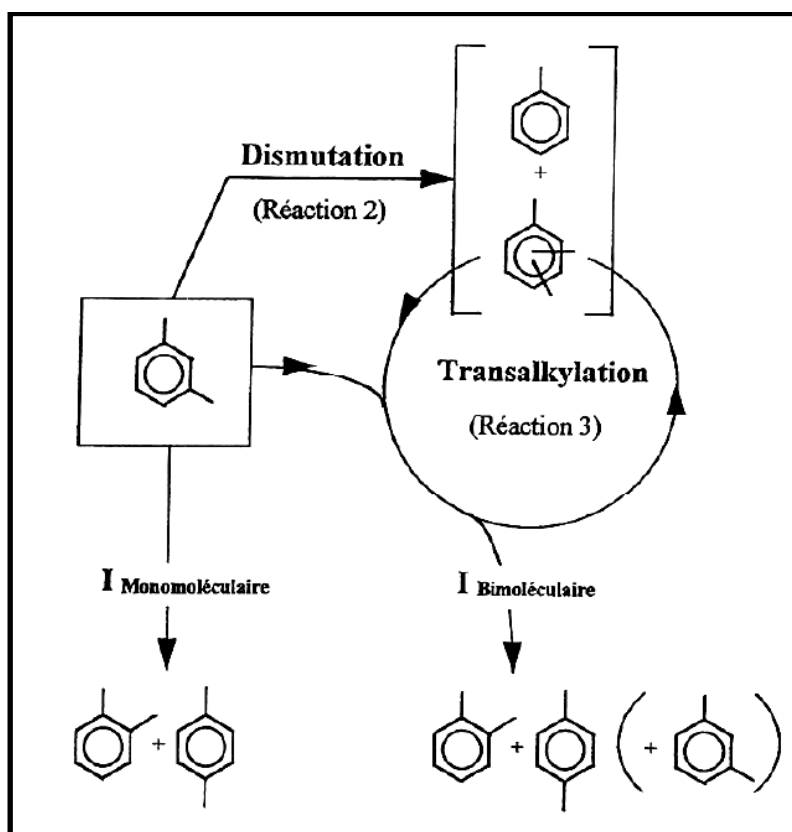


Figure IA5 – Schéma réactionnel d'isomérisation du m-xylène.⁶

L'activité à iso-masse (A_{im}) d'un catalyseur à un instant t est donnée par la formule suivante:

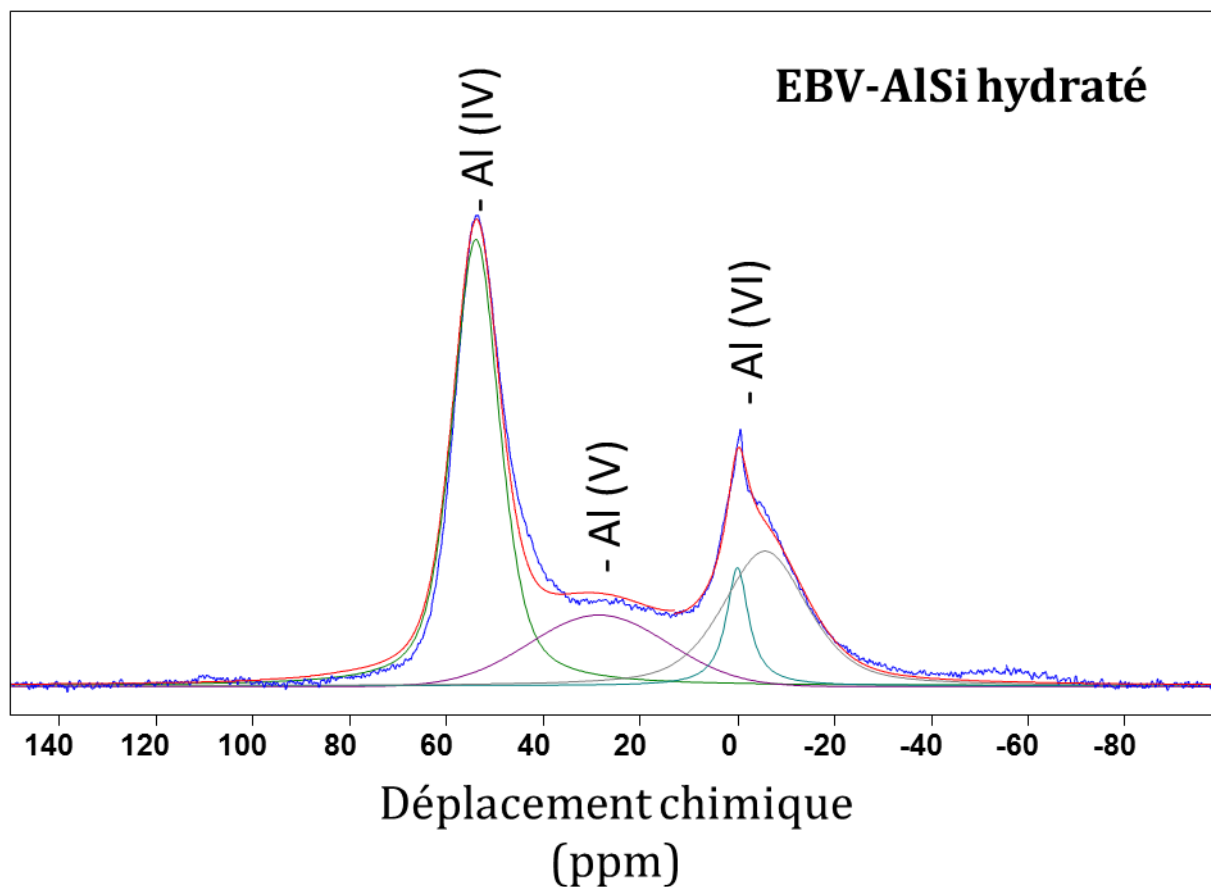
$$A_{im} = \frac{Co \cdot Dx \cdot \rho_x}{Mx \cdot mc}$$

avec Co le pourcentage de m-xylène consommé, Dx le débit de m-xylène, ρ_x la densité du m-xylène, Mx la masse molaire du m-xylène et mc la masse de catalyseur testé.

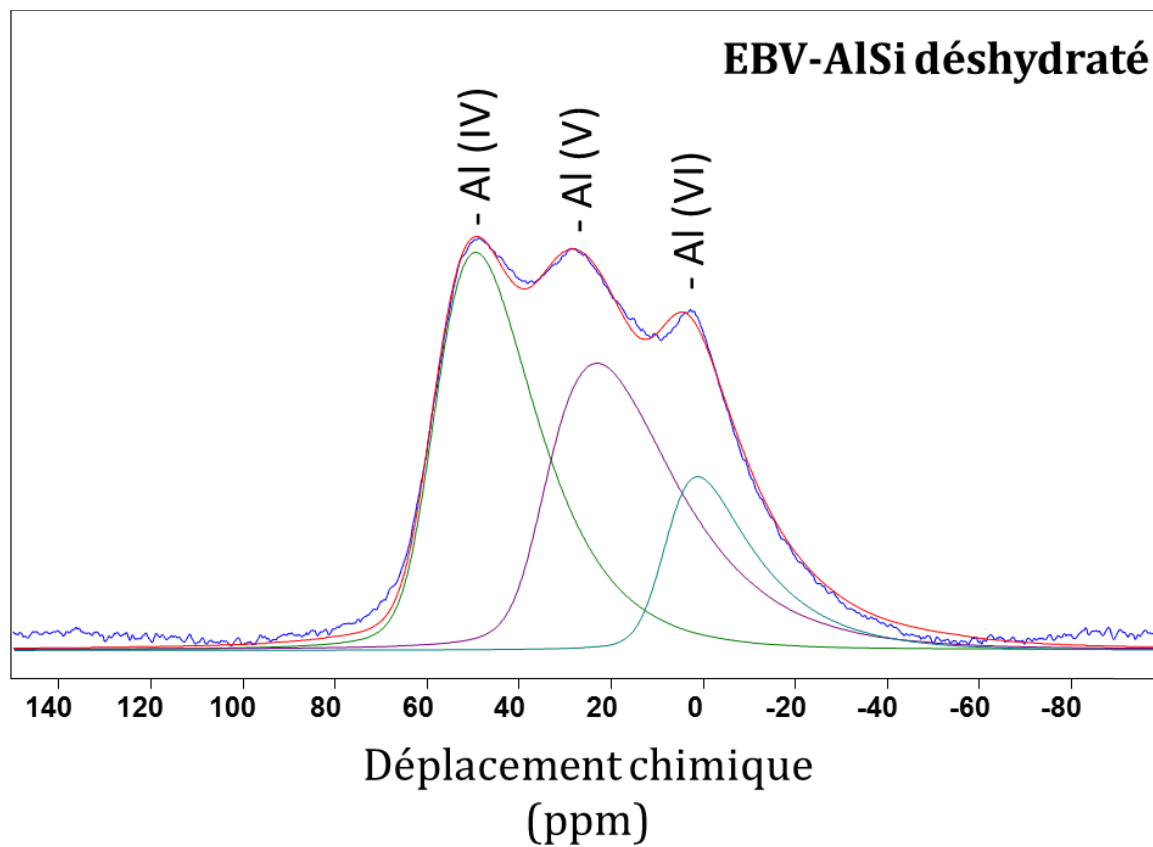
L'activité iso-masse peut être convertie en activité intrinsèque (ou iso-surface) en effectuant le rapport de A_{im} par la surface spécifique du matériau.

Seul l'activité à $t = 10$ minute est calculée et utilisée pour comparer nos matériaux et les références.

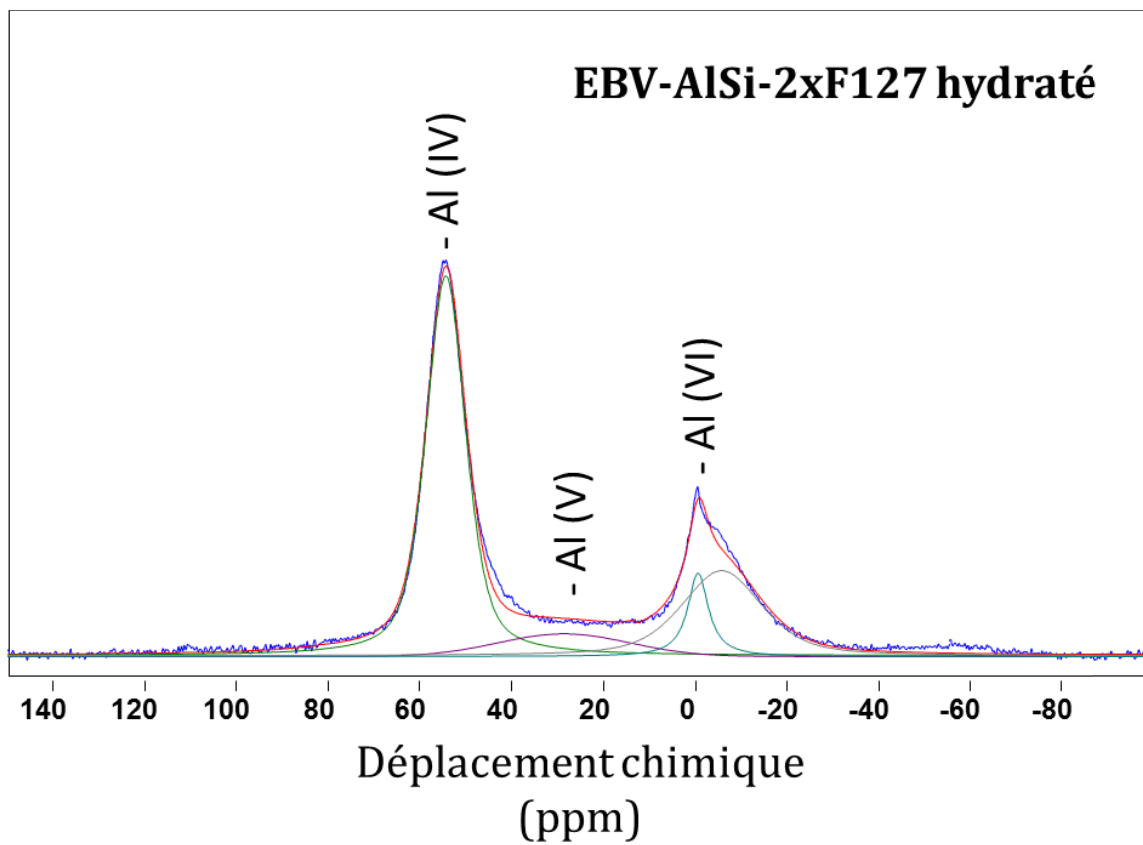
Annexe II: RMN ^{27}Al des aluminosilicates obtenus par extrusion réactive



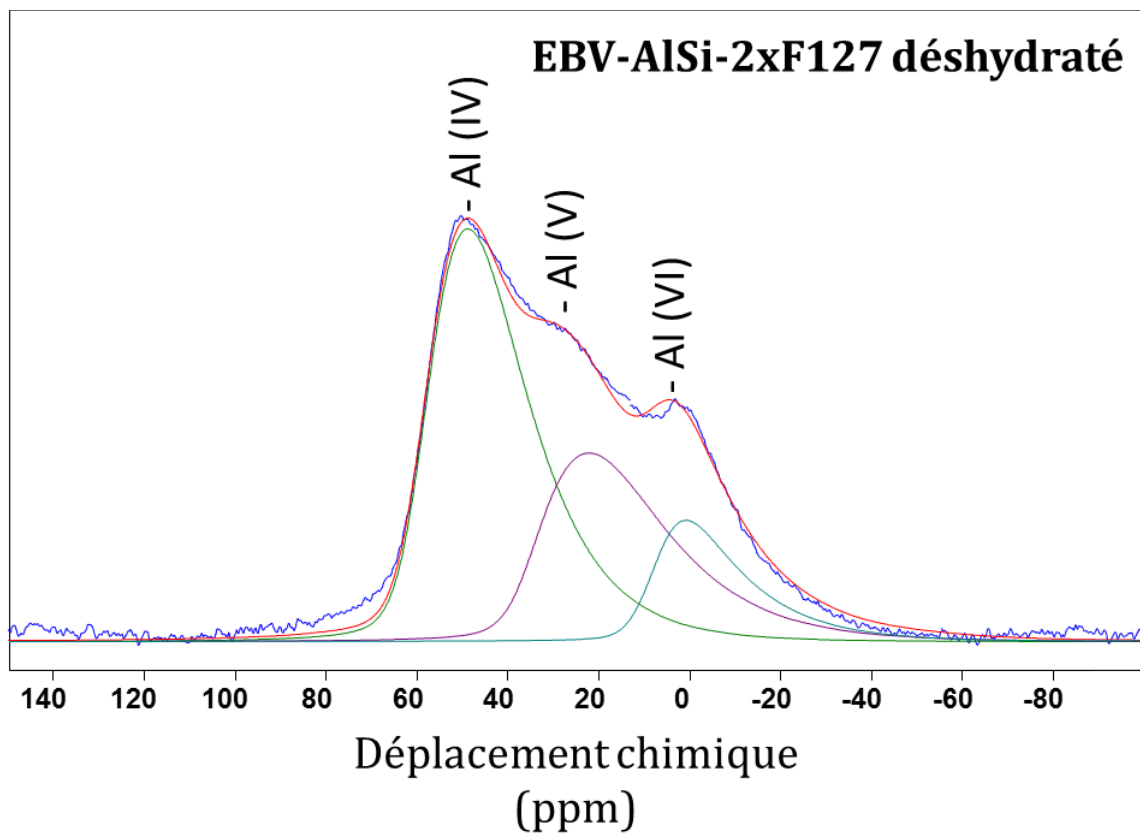
Pics	Déplacement chimique	%
Al(IV)	53.9	48.4
Al(V)	28.5	18.6
Al(VI)	-0.1	7.3
Al(VI)	-5.8	25.7



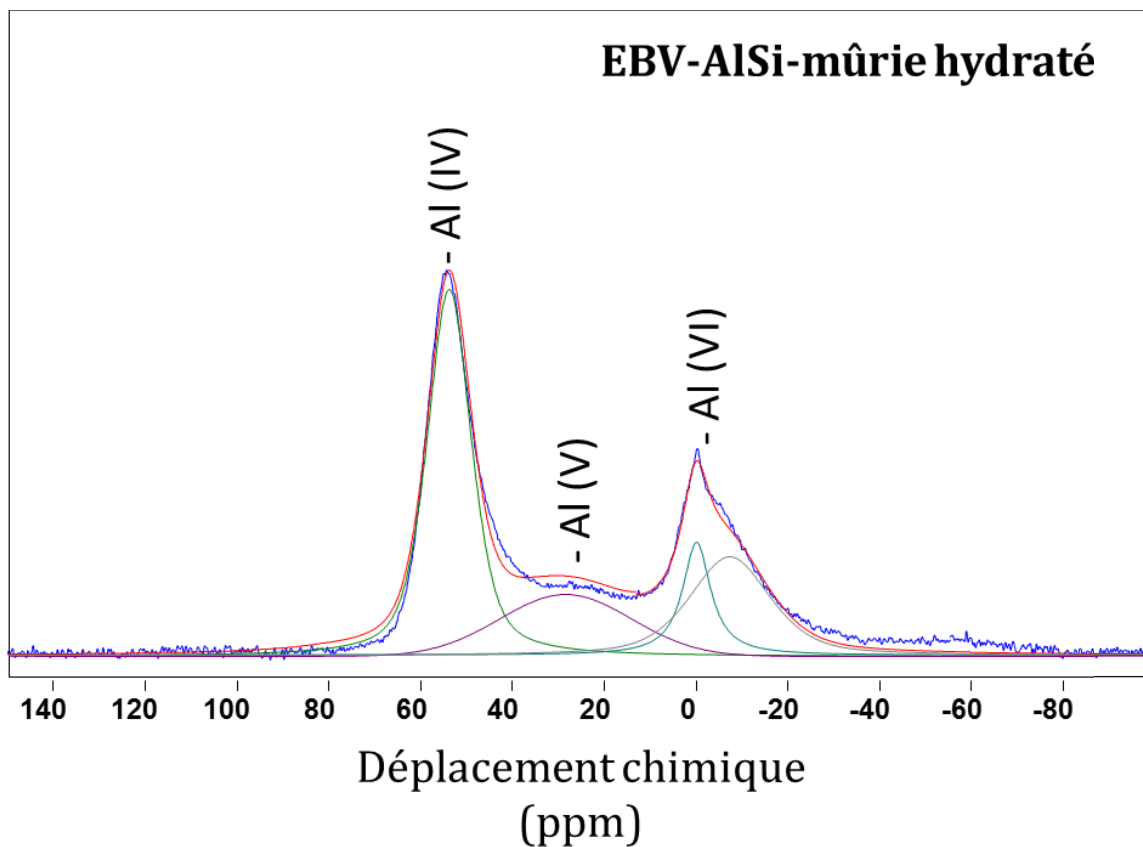
Pics	Déplacement chimique	%
Al(IV)	60.8	43.6
Al(V)	37.3	39.4
Al(VI)	8.8	17.0



Pics	Déplacement chimique	%
Al(IV)	54.3	57.4
Al(V)	28.5	9.0
Al(VI)	0.7	7.9
Al(VI)	-5.9	25.6

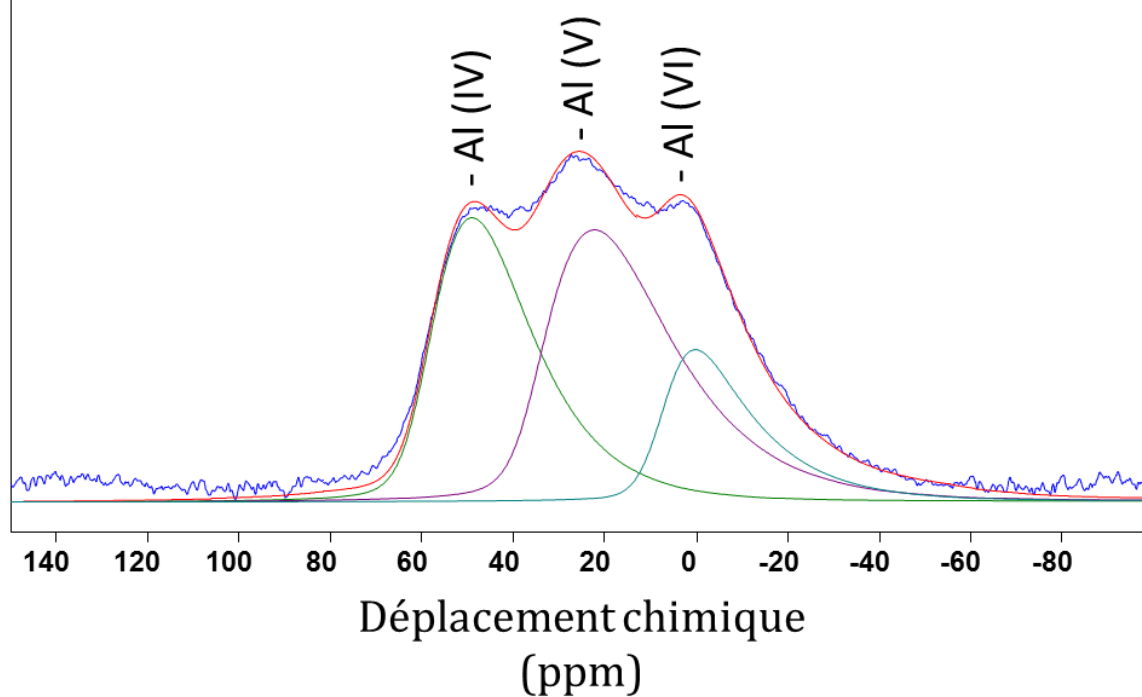


Pics	Déplacement chimique	%
Al(V)	60.1	54.3
Al(VI)	36.3	31.3
Al(IV)	8.5	14.4



Pics	Déplacement chimique	%
Al(IV)	53.9	46.9
Al(V)	28.5	19.2
Al(VI)	-0.0	11.2
Al(VI)	-7.3	22.7

**EBV-AlSi-mûrie
déshydraté**



Pics	Déplacement chimique	%
Al(IV)	60.2	37.2
Al(V)	36.3	44.8
Al(VI)	7.7	18.0

Annexe III: Synthèse de boehmite à partir d'alcoxydes d'aluminium

III.A/ Annexe des synthèses en batch

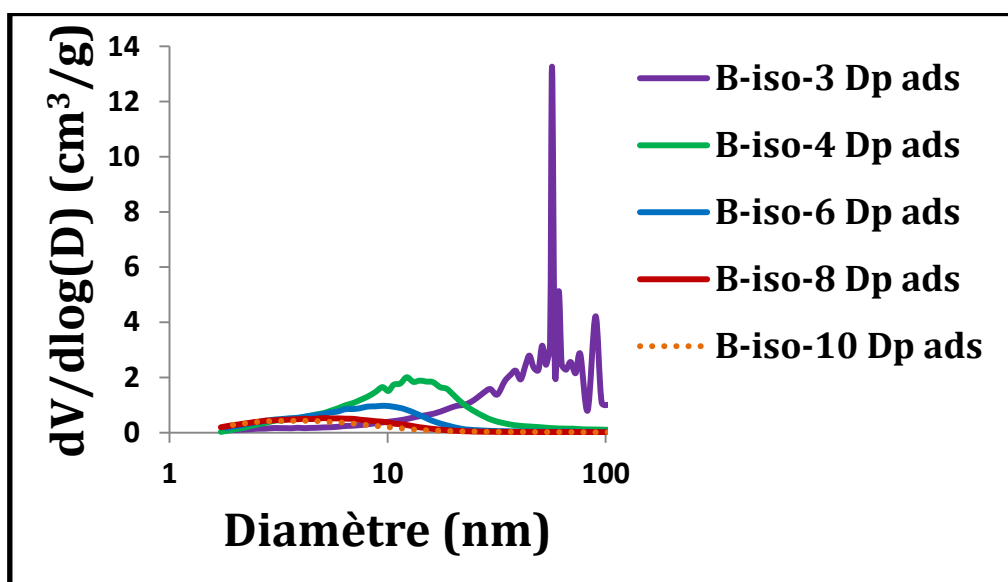


Figure III.A1 - Distribution de taille de pores à la désorption des boehmites issues de la série de synthèse B-iso.

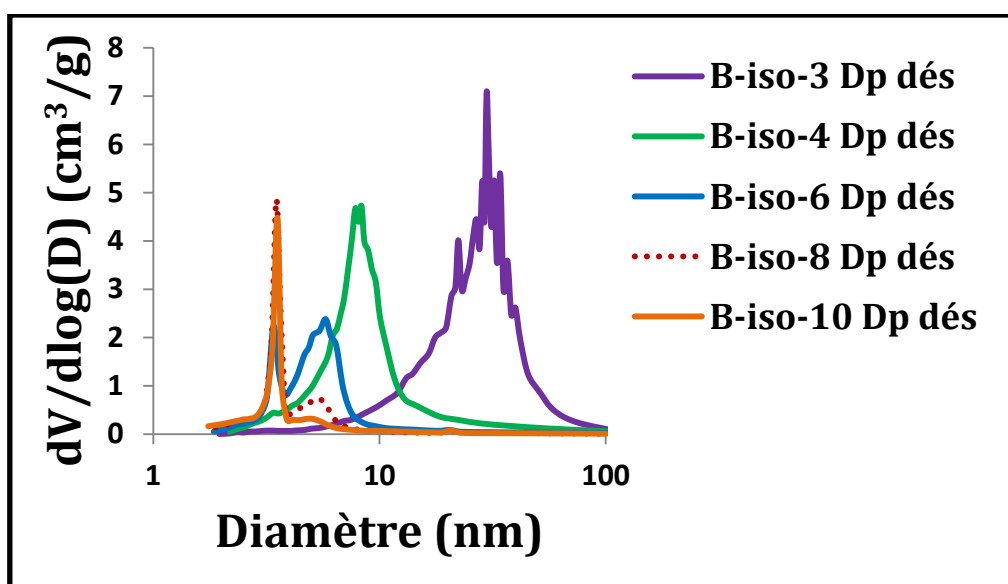


Figure III.A2 - Distribution de taille de pores à l'adsorption des boehmites issues de la série de synthèse B-iso.

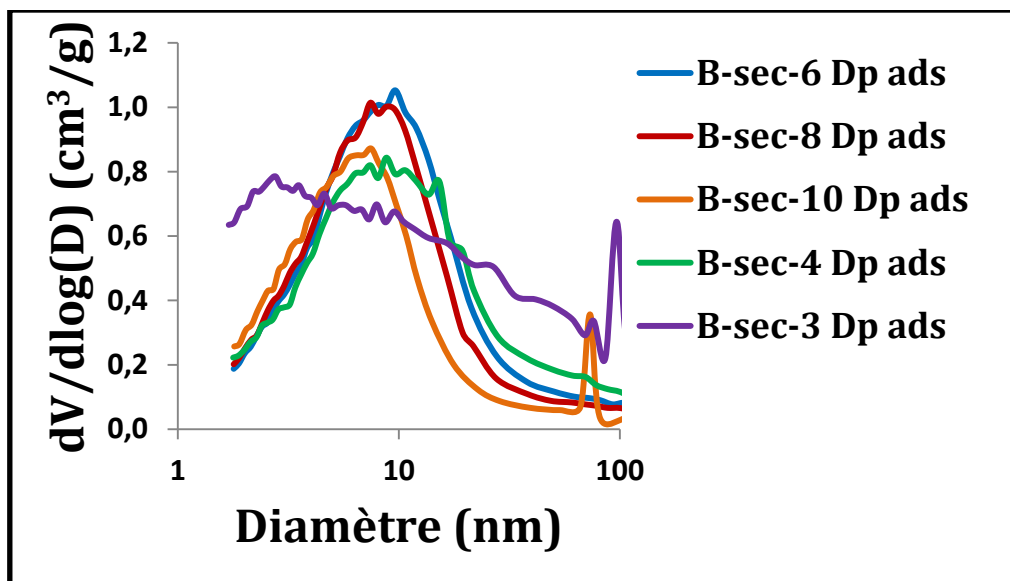


Figure III.A3 - Distribution de taille de pores à l'adsorption des boehmites issues de la série de synthèse B-sec.

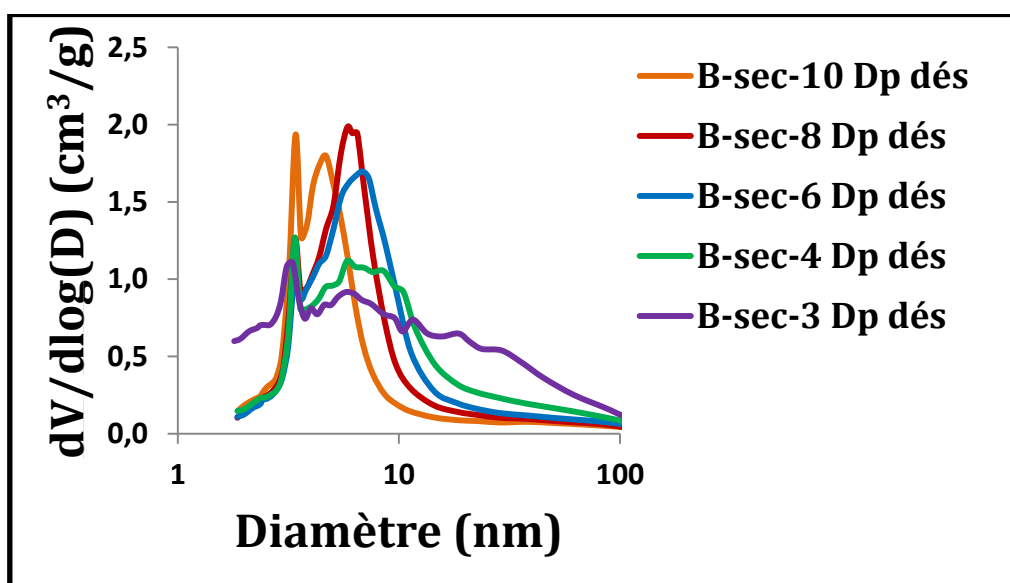


Figure III.A4 - Distribution de taille de pores à la désorption des boehmites issues de la série de synthèse B-sec.

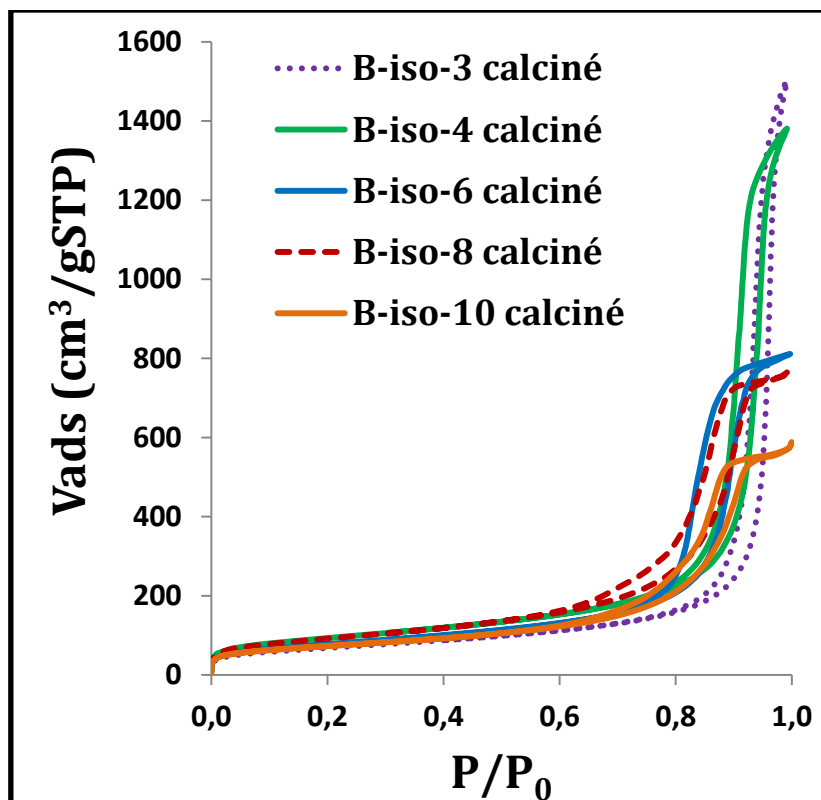


Figure III.A5 - Isothermes des alumines gamma issues de la série de synthèse B-iso.

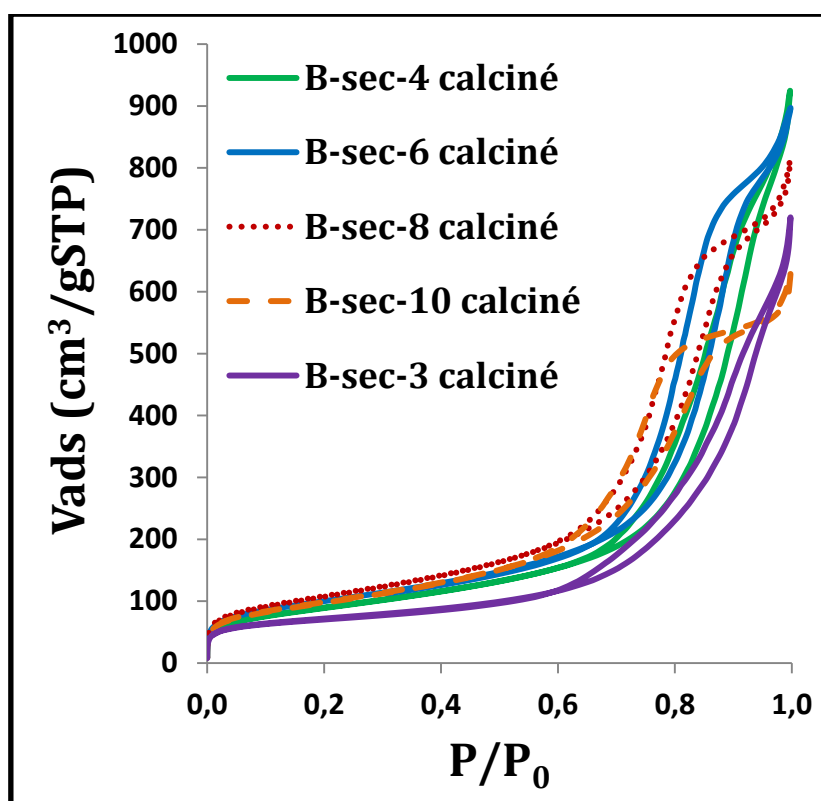


Figure III.A6 - Isothermes des alumines gamma issues de la série de synthèse B-sec.

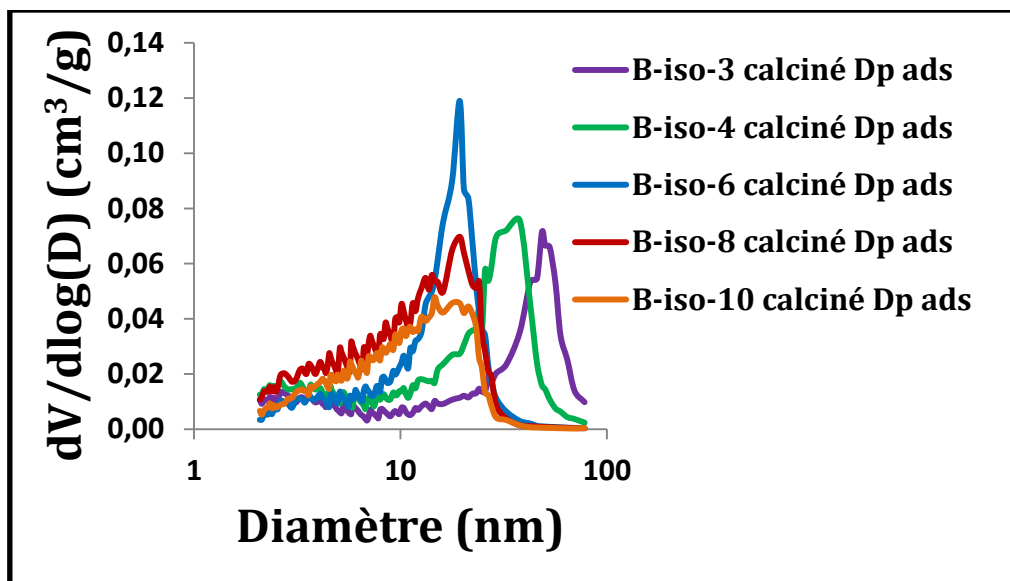


Figure III.A7 - Distribution de taille de pores à l'adsorption des alumines gamma issues de la série de synthèse B-iso.

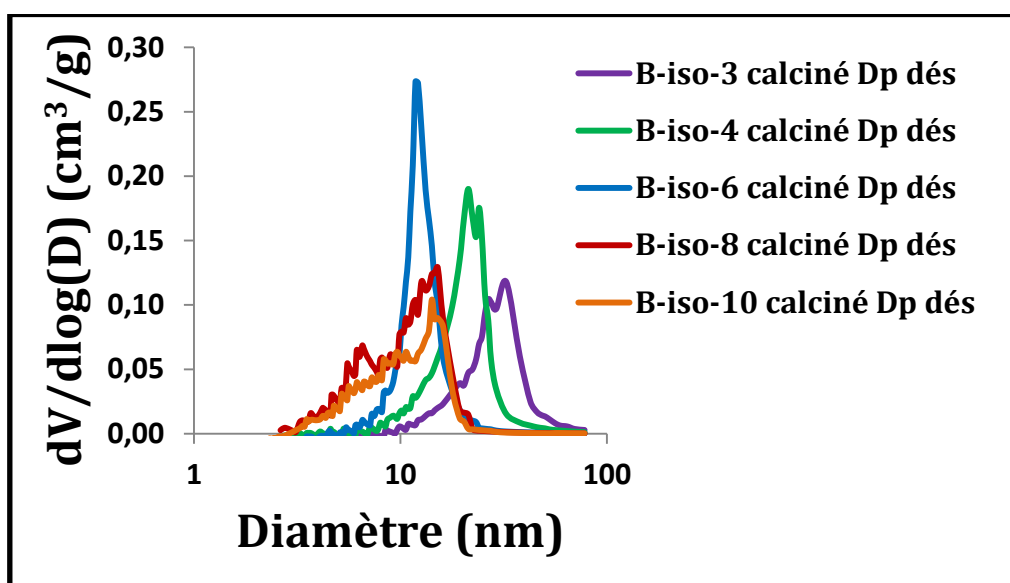


Figure III.A8 - Distribution de taille de pores à la désorption des alumines gamma issues de la série de synthèse B-iso.

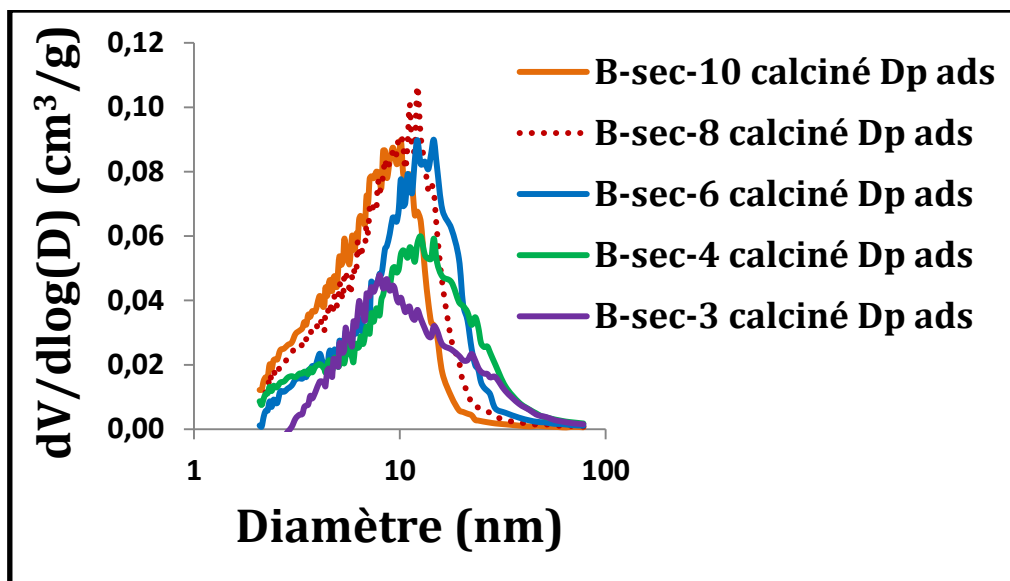


Figure III.A9 - Distribution de taille de pores à l'adsorption des alumines gamma issues de la série de synthèse B-sec.

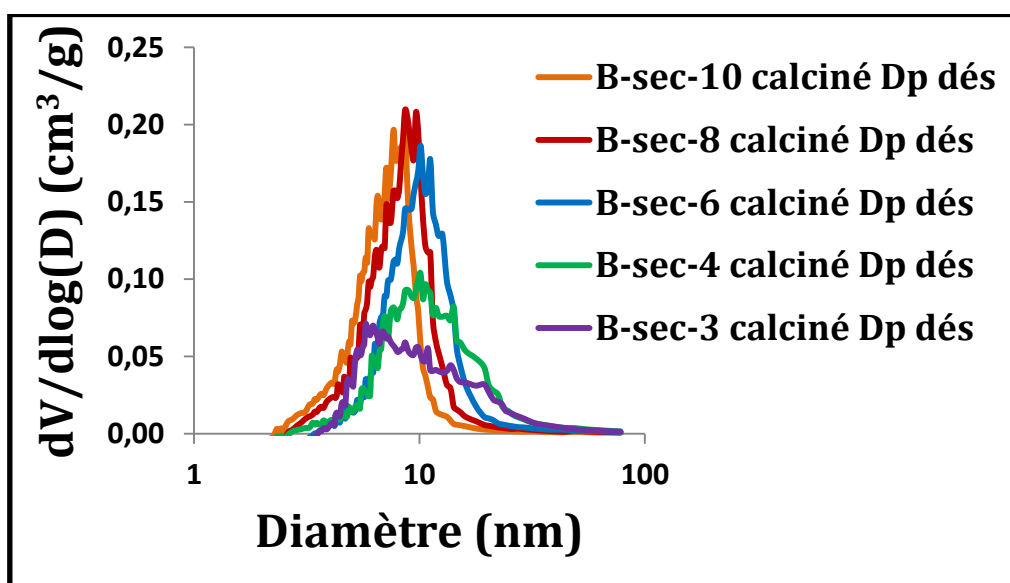


Figure III.A10 - Distribution de taille de pores à la désorption des alumines gamma issues de la série de synthèse B-sec.

III.B/ Mise en forme des poudres de boehmite par un procédé standard de malaxage-extrusion (IFPEN)

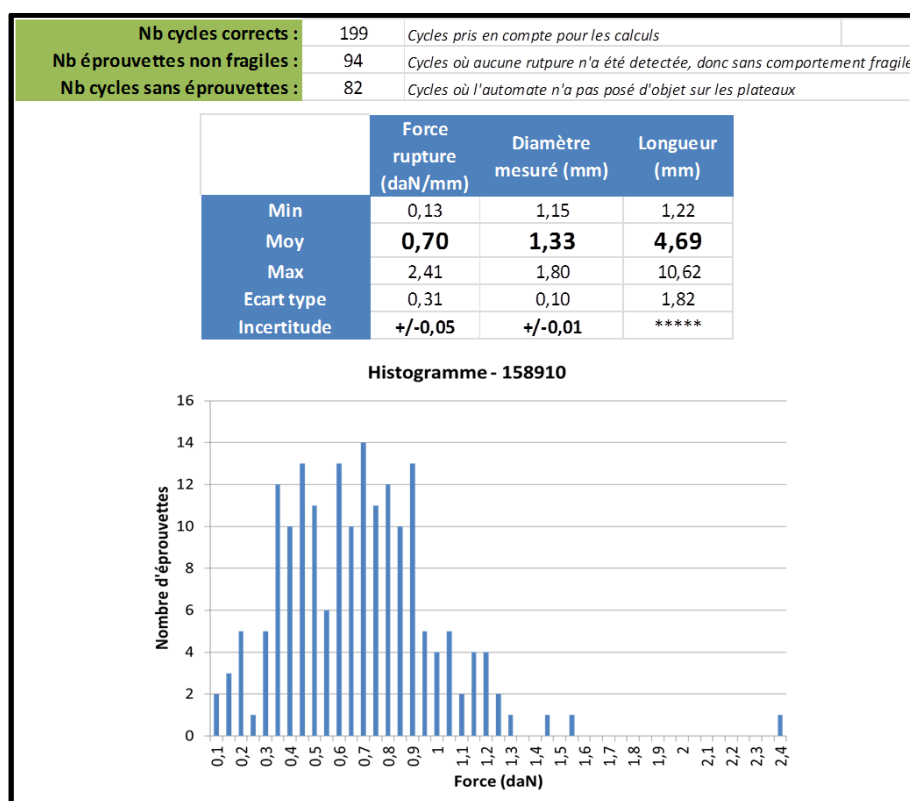


Figure III.A11 – Résultats du test d'écrasement grain à grain des extrudés BAM-iso-5-MEF calciné

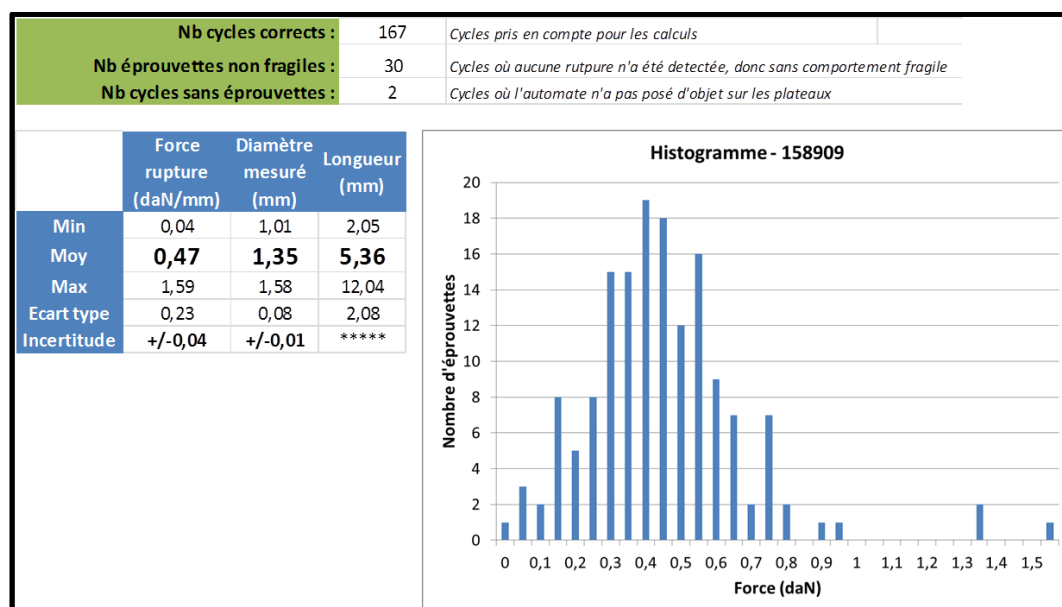


Figure III.A12 – Résultats du test d'écrasement grain à grain des extrudés BAM-sec-6-MEF calciné.

III.C/ Extrusion réactive de boehmite, sans mise en forme, séries d'expériences n°1 et n°2

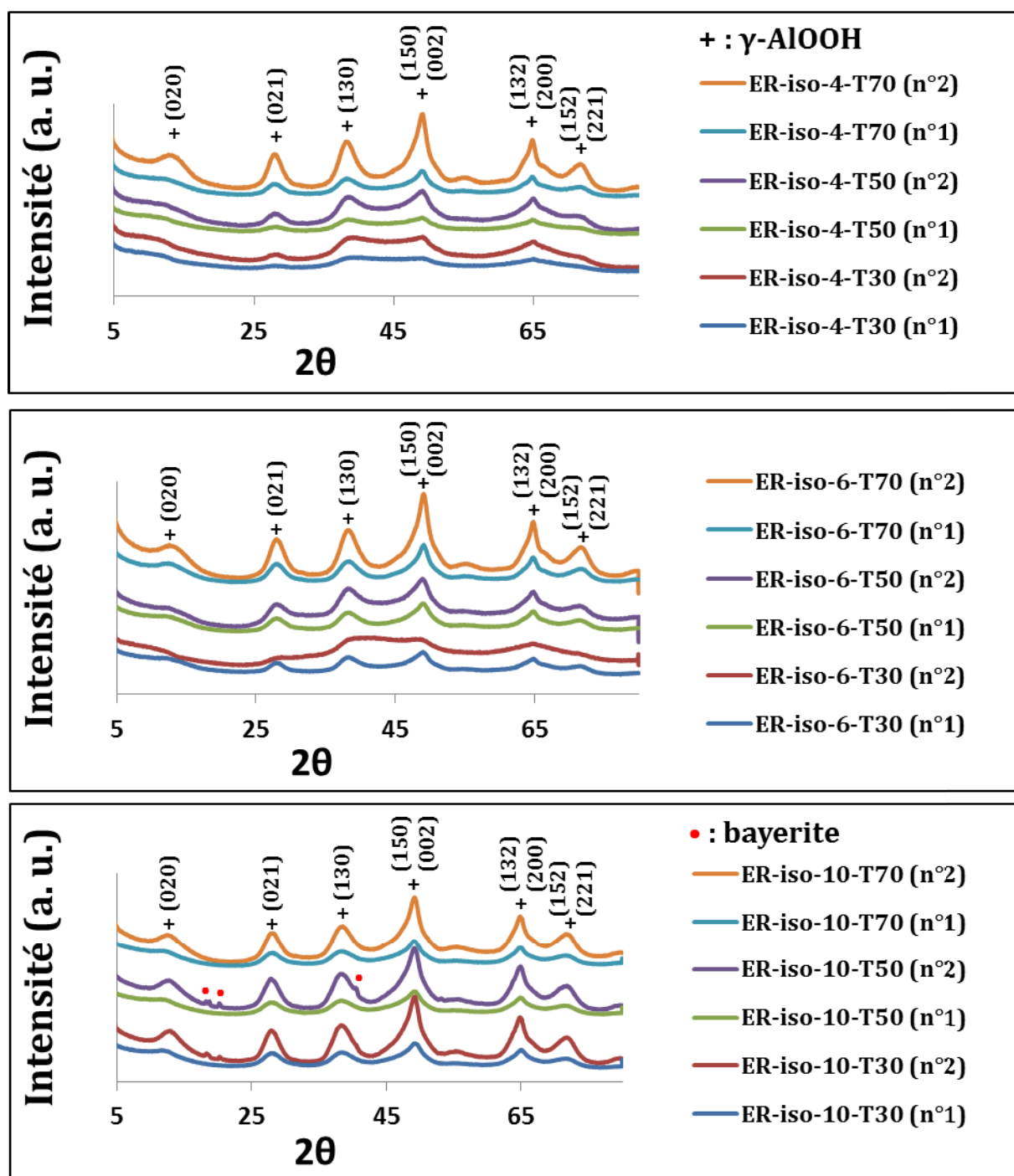


Figure III.A13 – Diffractogrammes des rayons X des solides issus des séries d'expériences ER-iso, n°1 et n°2.

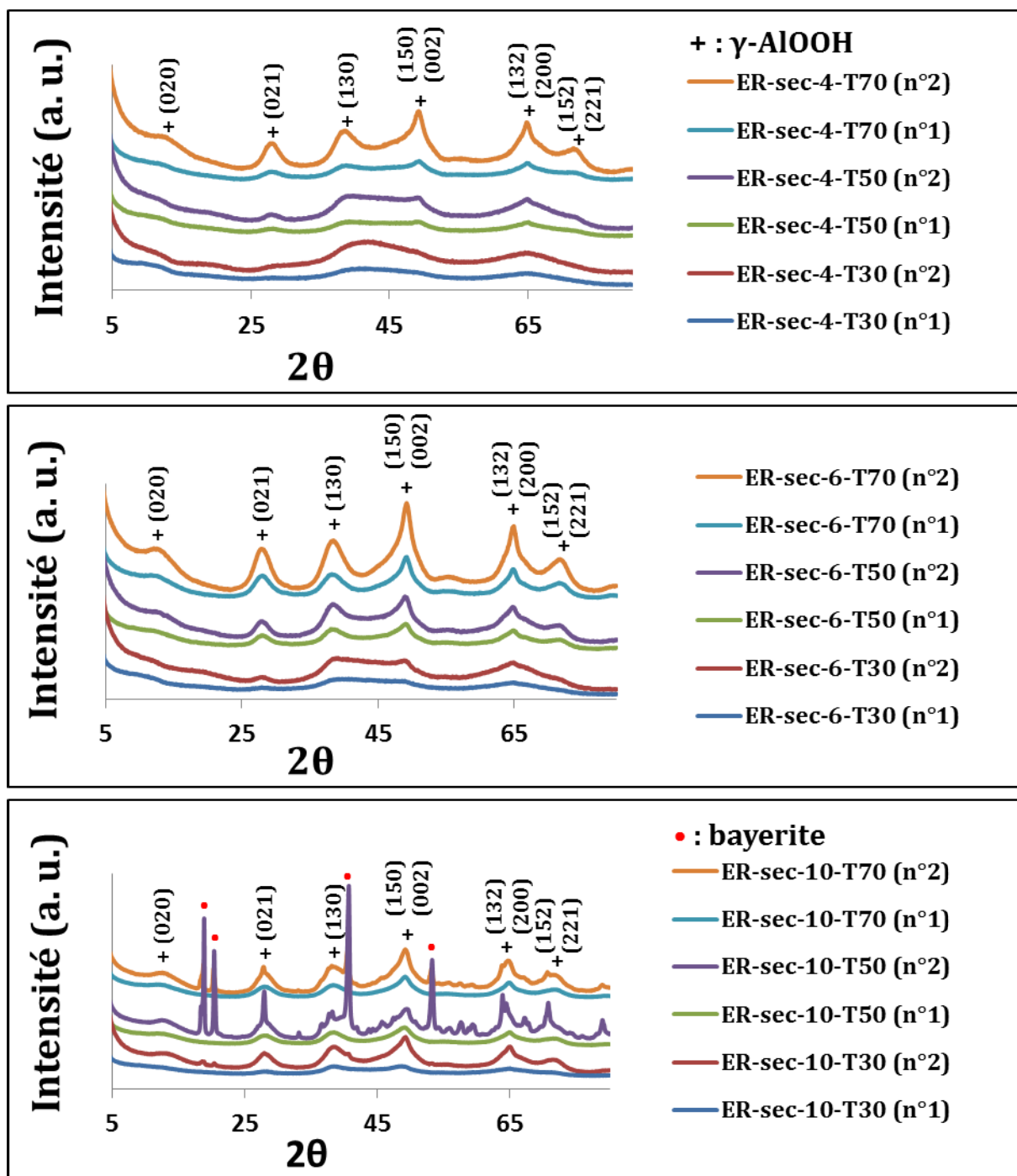


Figure III.A14 – Diffractogrammes des rayons X des solides issus des séries d'expériences ER-sec, $n^\circ 1$ et $n^\circ 2$.

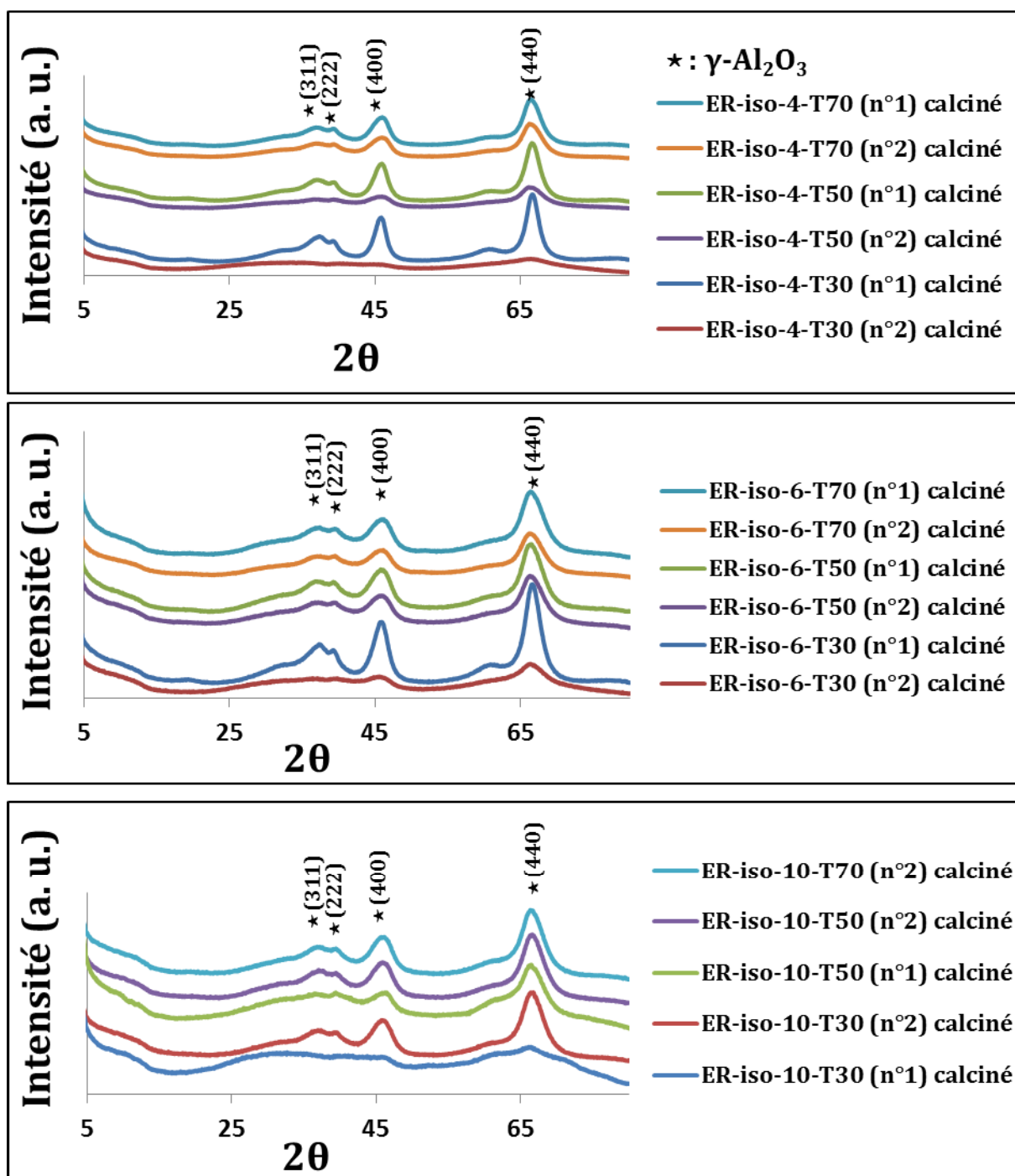


Figure III.A15 – Diffractogrammes des rayons X des solides calcinés issus des séries d'expériences ER-iso, n°1 et n°2.

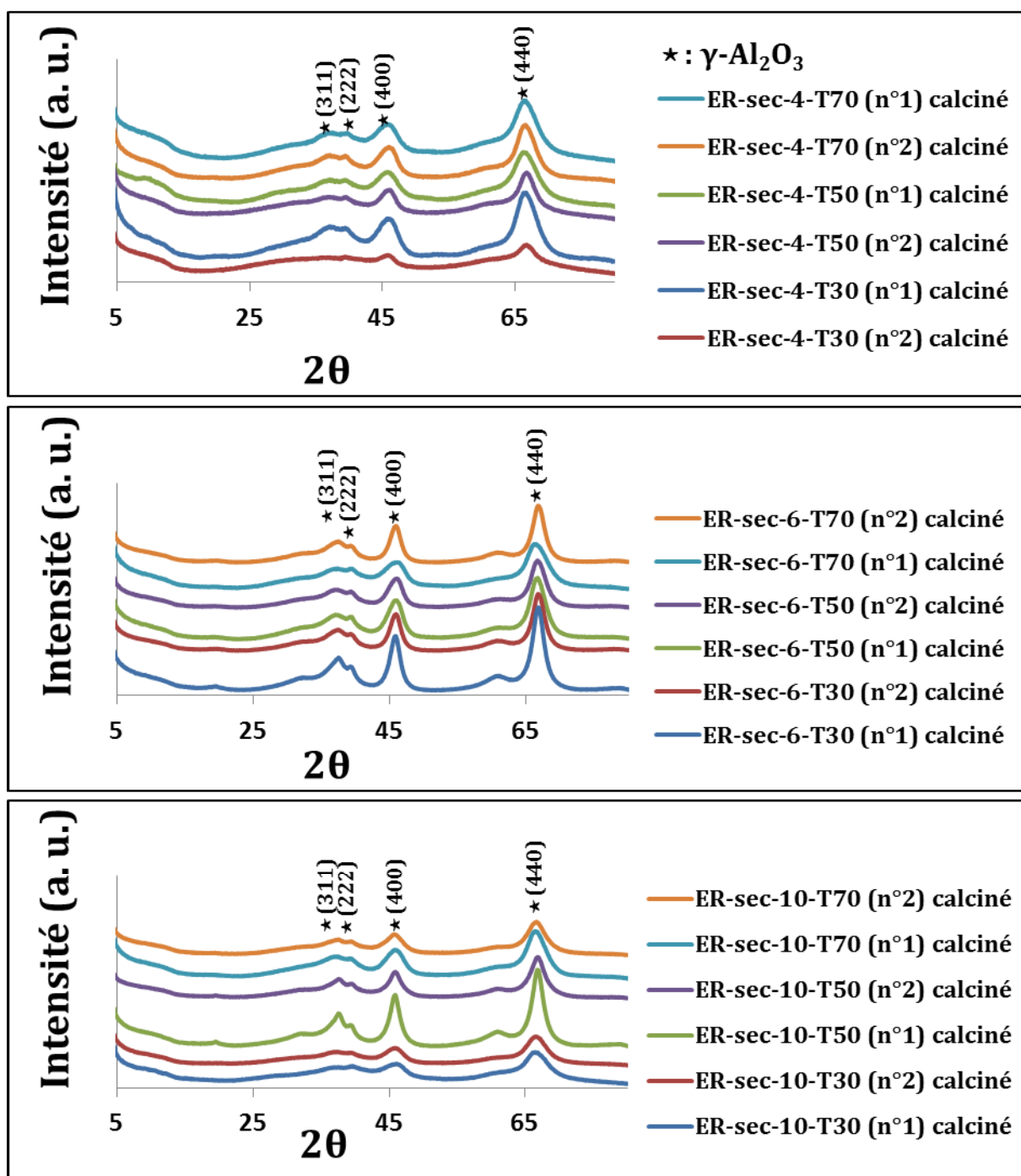


Figure III.A16 – Diffractogrammes des rayons X des solides calcinés issus des séries d'expériences ER-sec, n°1 et n°2.

Echantillon	Sp série n°1 AlOOH (m²/g)	Sp série n°2 AlOOH (m²/g)	$\Delta Sp_{n^{\circ}1/n^{\circ}2}$ (m²/g)
ER-iso-4-T30	348	252	97
ER-iso-4-T50	325	281	44
ER-iso-4-T70	399	357	43
ER-iso-6-T30	332	265	67
ER-iso-6-T50	415	354	61
ER-iso-6-T70	411	392	19
ER-iso-10-T30	321	335	14
ER-iso-10-T50	357	345	11
ER-iso-10-T70	-	369	-

$\Delta Sp_{n^{\circ}1/n^{\circ}2}$: différence de surface spécifique entre une boehmites issue de la série n°1 et une boehmite issue de la série n°2 (pour un même taux d'hydrolyse h et température)

Figure III.A17 – Propriétés texturales des boehmites issues de l'IPA, obtenues par extrusion réactive, sans mise en forme, lors des séries d'expériences n°1 et n°2.

Echantillon	Sp série n°1 AlOOH (m ² /g)	Sp série n°2 AlOOH (m ² /g)	$\Delta Sp_{n^{\circ}1/n^{\circ}2}$ (m ² /g)
ER-sec-4-T30	415	551	136
ER-sec-4-T50	580	565	15
ER-sec-4-T70	565	580	15
ER-sec-6-T30	558	544	14
ER-sec-6-T50	495	573	78
ER-sec-6-T70	524	531	6
ER-sec-10-T30	473	551	78
ER-sec-10-T50	458	226	233
ER-sec-10-T70	478	378	100

$\Delta Sp_{n^{\circ}1/n^{\circ}2}$: différence de surface spécifique entre une boehmites issue de la série n°1 et une boehmite issue de la série n°2 (pour un même taux d'hydrolyse h et température)

Figure III.A18 – Propriétés texturales des boehmites issues du SBA, obtenues par extrusion réactive, sans mise en forme, lors des séries d'expériences n°1 et n°2.

Echantillon	Sp série n°1 Al ₂ O ₃ (m ² /g)	Sp série n°2 Al ₂ O ₃ (m ² /g)	ΔSp _{n°1/n°2} (m ² /g)	ΔSp _{n°1 AlOOH/n°1 Al₂O₃} (m ² /g)	ΔSp _{n°2 AlOOH/n°2 Al₂O₃} (m ² /g)
ER-iso-4-T30	279	206	73	69	75
ER-iso-4-T50	283	262	20	42	19
ER-iso-4-T70	307	315	9	93	41
ER-iso-6-T30	300	240	60	32	25
ER-iso-6-T50	340	320	20	75	34
ER-iso-6-T70	348	354	6	63	38
ER-iso-10-T30	256	261	5	64	74
ER-iso-10-T50	286	275	11	70	70
ER-iso-10-T70	-	286	-	-	83

ΔSp_{n°1/n°2}: différence de surface spécifique entre une boehmites issue de la série n°1 et une boehmite issue de la série n°2 (pour un même taux d'hydrolyse h et température)

ΔSp_{n°1 AlOOH/n°1 Al₂O₃}: différence de surface spécifique entre une alumine gamma de la série d'expérience n°1 et la boehmite dont elle est issue

ΔSp_{n°2 AlOOH/n°2 Al₂O₃}: différence de surface spécifique entre une alumine gamma de la série d'expérience n°2 et la boehmite dont elle est issue

Figure III.A19 – Propriétés texturales des aluminas gamma issues de l'IPA, obtenues par extrusion réactive, sans mise en forme, lors des séries d'expériences n°1 et n°2.

Echantillon	Sp série n°1 Al ₂ O ₃ (m ² /g)	Sp série n°2 Al ₂ O ₃ (m ² /g)	ΔSp _{n°1/n°2} (m ² /g)	ΔSp _{n°1 AlOOH/n°1} Al ₂ O ₃ (m ² /g)	ΔSp _{n°2 AlOOH/n°2} Al ₂ O ₃ (m ² /g)
ER-sec-4-T30	302	298	4	113	253
ER-sec-4-T50	372	296	75	209	269
ER-sec-4-T70	319	343	24	246	237
ER-sec-6-T30	321	283	38	238	261
ER-sec-6-T50	326	296	29	169	277
ER-sec-6-T70	385	357	27	140	173
ER-sec-10-T30	348	376	27	125	175
ER-sec-10-T50	363	348	15	95	123
ER-sec-10-T70	360	351	9	119	27

ΔSp_{n°1/n°2}: différence de surface spécifique entre une boehmites issue de la série n°1 et une boehmite issue de la série n°2 (pour un même taux d'hydrolyse h et température)

ΔSp_{n°1 AlOOH/n°1} Al₂O₃: différence de surface spécifique entre une alumine gamma de la série d'expérience n°1 et la boehmite dont elle est issue

ΔSp_{n°2 AlOOH/n°2} Al₂O₃: différence de surface spécifique entre une alumine gamma de la série d'expérience n°2 et la boehmite dont elle est issue

Figure III.A20 – Propriétés texturales des aluminés gamma issues du SBA, obtenues par extrusion réactive, sans mise en forme, lors des séries d'expériences n°1 et n°2.

III.D/ Extrusion réactive de boehmite, sans mise en forme, série d'expériences n°3

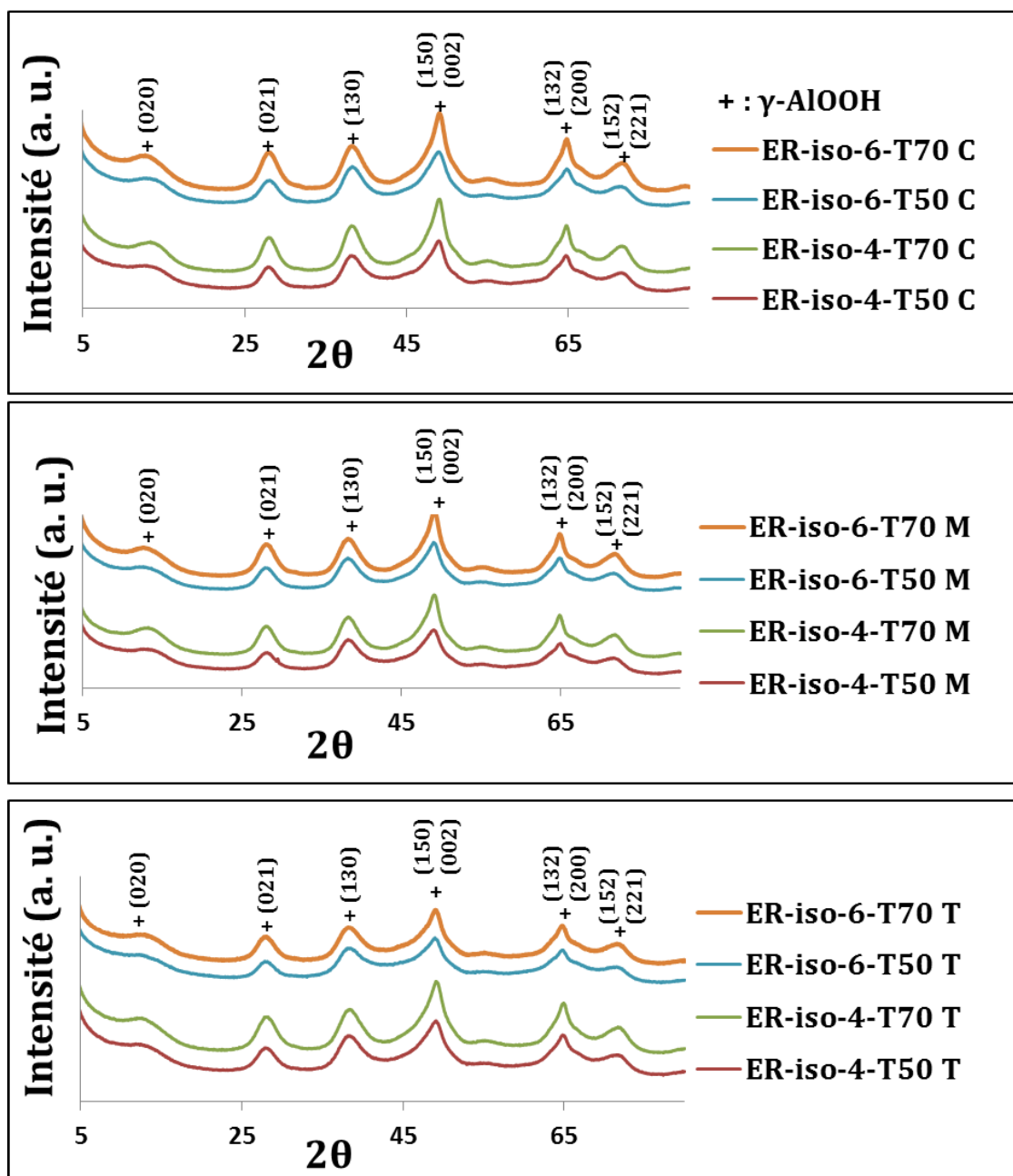


Figure III.A21 – Diffractogrammes des rayons X des solides issus des séries d'expériences ER-iso n°3

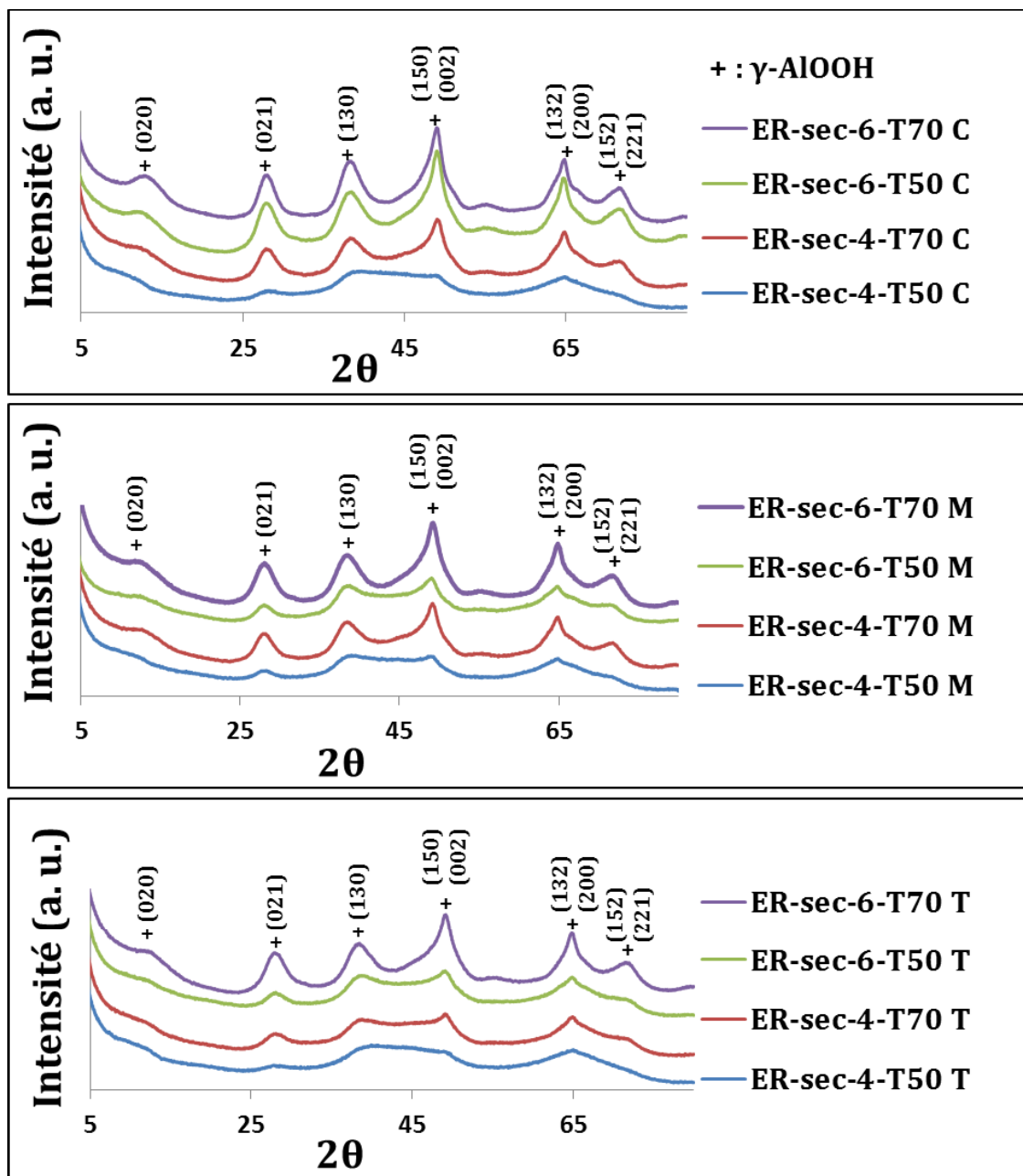


Figure III.A22 – Diffractogrammes des rayons X des solides issus des séries d'expériences ER-sec n°3

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)	$d_{(020)}/d_{(021)}$
ER-iso-4-T50 C	1,9	3,6	3,1	0,54
ER-iso-4-T70 C	2,1	3,5	3,1	0,61
ER-iso-4-T50 M	3,0	3,2	3,0	0,93
ER-iso-4-T70 M	2,1	3,3	3,0	0,63
ER-iso-4-T50 M	1,9	3,0	2,8	0,64
ER-iso-4-T70 M	1,7	2,9	2,8	0,61

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)	$d_{(020)}/d_{(021)}$
ER-iso-6-T50 C	2,0	3,1	3,0	0,65
ER-iso-6-T70 C	1,9	3,1	2,8	0,62
ER-iso-6-T50 M	1,9	3,1	2,9	0,61
ER-iso-6-T70 M	1,9	3,1	2,9	0,62
ER-iso-6-T50 T	2,0	3,4	2,9	0,59
ER-iso-6-T70 T	1,9	3,1	2,8	0,61

Figure III.A23 – Dimension des cristallites des boehmites issues de l'IPA, obtenues par extrusion réactive sans mise en forme lors de la série d'expériences n°3.

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)	$d_{(020)}/d_{(021)}$
ER-sec-4-T50 C	-	-	-	-
ER-sec-4-T70 C	1,0	3,1	2,7	0,34
ER-sec-6-T50 M	-	-	-	-
ER-sec-4-T70 M	2,2	3,2	2,8	0,71
ER-sec-4-T70 T	-	-	-	-
ER-sec-4-T70 T	-	-	-	-

Echantillon	$d_{(020)}$ (nm)	$d_{(021)}$ (nm)	$d_{(130)}$ (nm)	$d_{(020)}/d_{(021)}$
ER-sec-6-T50 C	2,0	3,0	2,6	0,65
ER-sec-6-T70 C	2,2	3,5	2,9	0,63
ER-sec-6-T50 M	0,8	3,6	3,0	0,23
ER-sec-6-T70 M	1,1	2,8	2,6	0,38
ER-sec-6-T50 T	-	-	-	-
ER-sec-6-T70 T	1,2	2,8	2,6	0,43

Figure III.A24 – Dimension des cristallites des boehmites issues du SBA, obtenues par extrusion réactive sans mise en forme lors de la série d'expériences n°3.

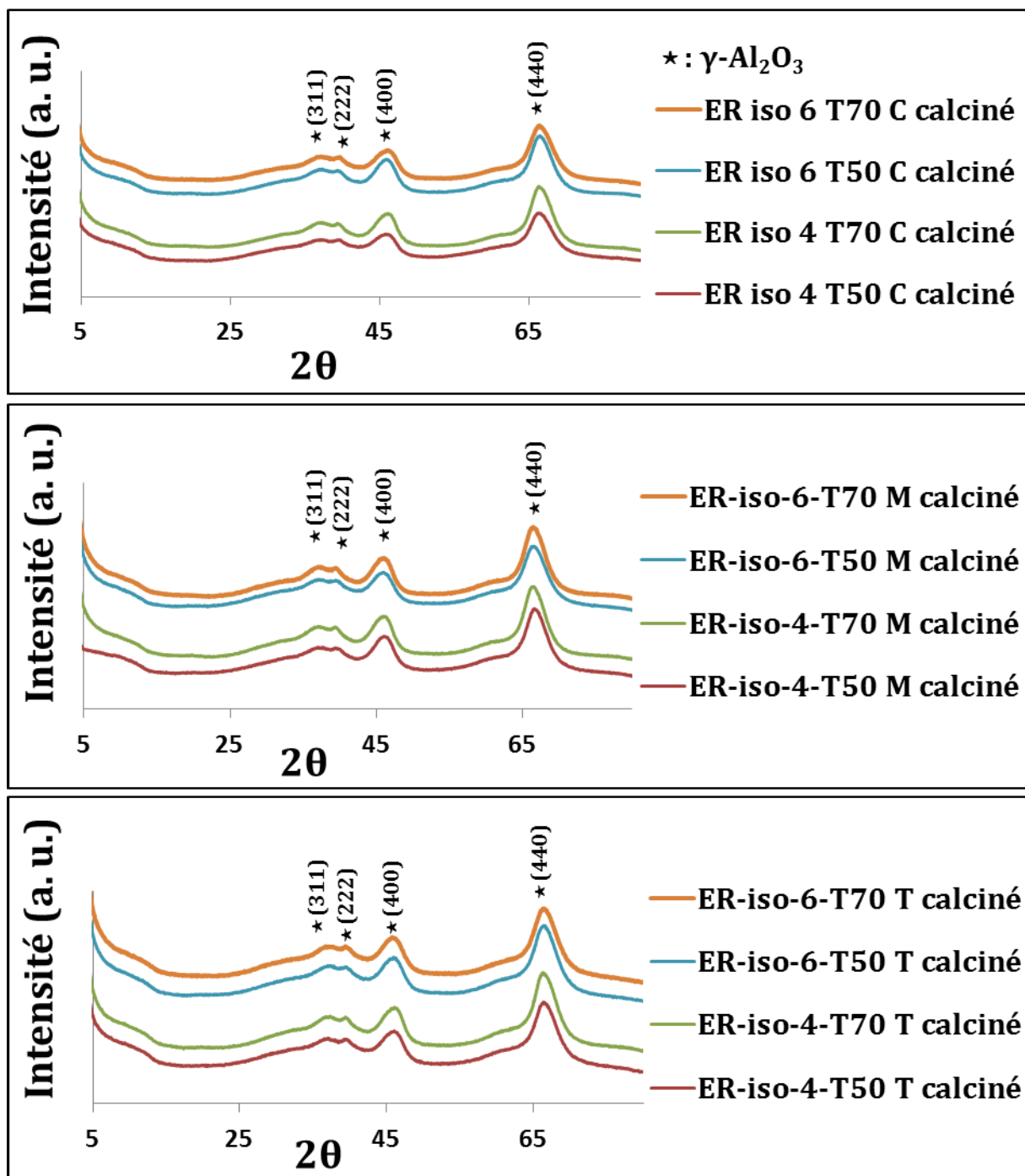


Figure III.A25 – Diffractogrammes des rayons X des solides calcinés issus des séries d'expériences ER-iso n°3

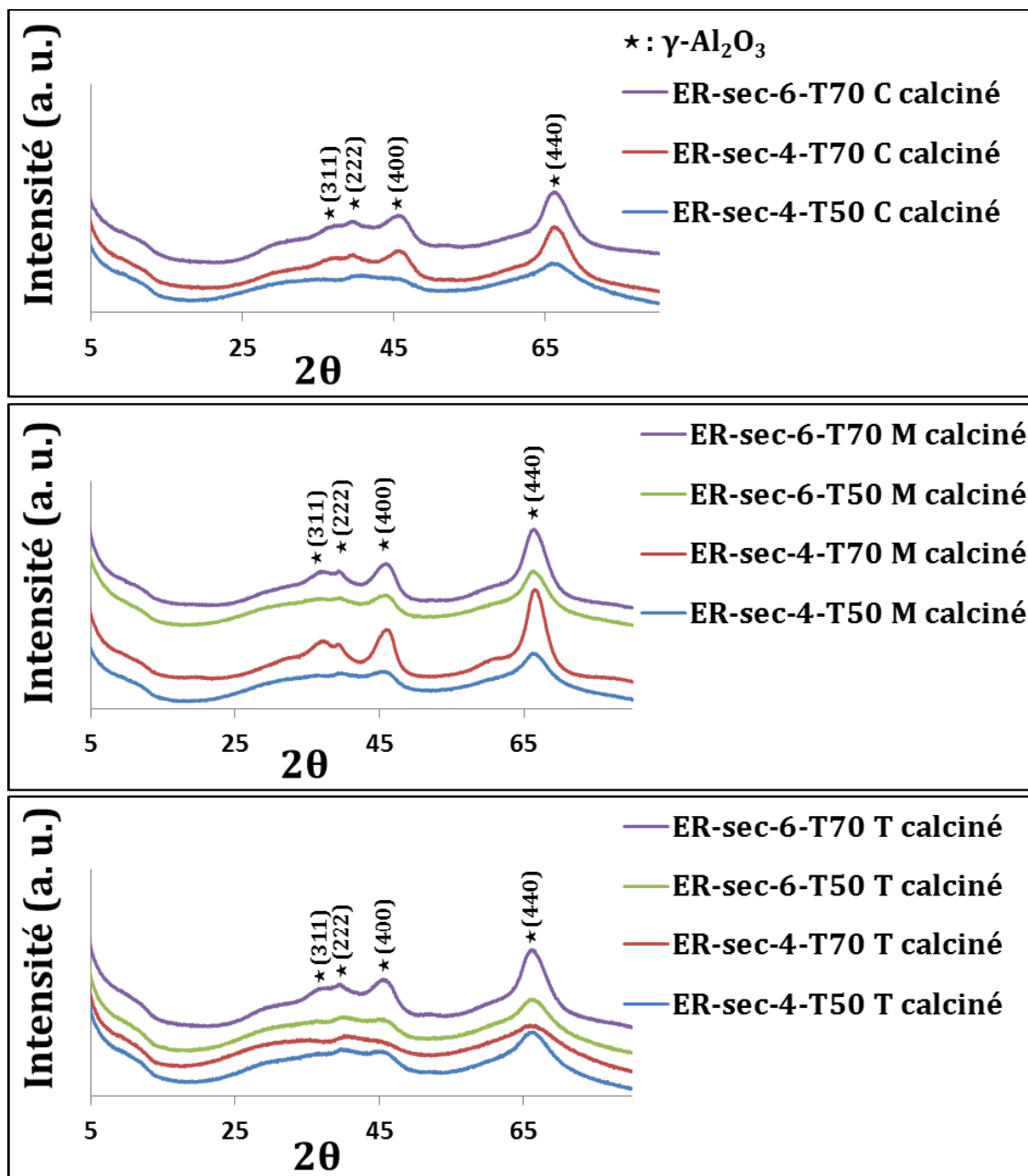


Figure III.A26 – Diffractogrammes des rayons X des solides calcinés issus des séries d'expériences ER-sec n°3

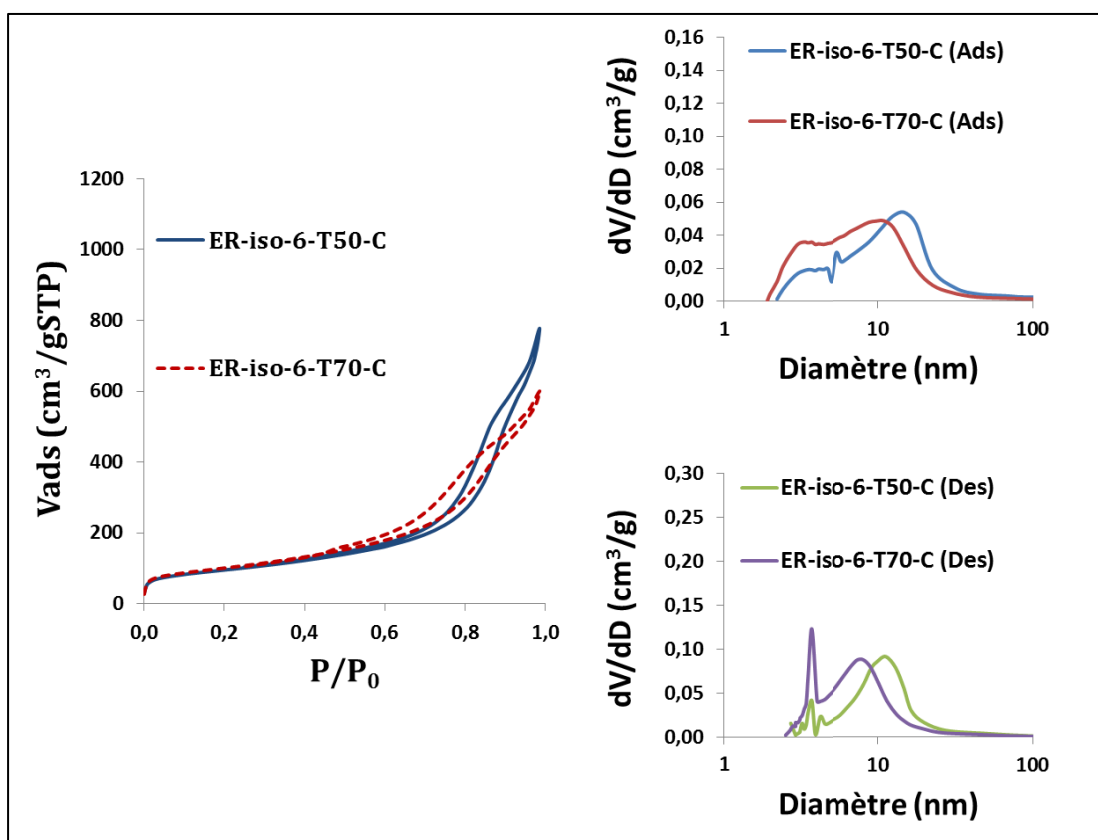
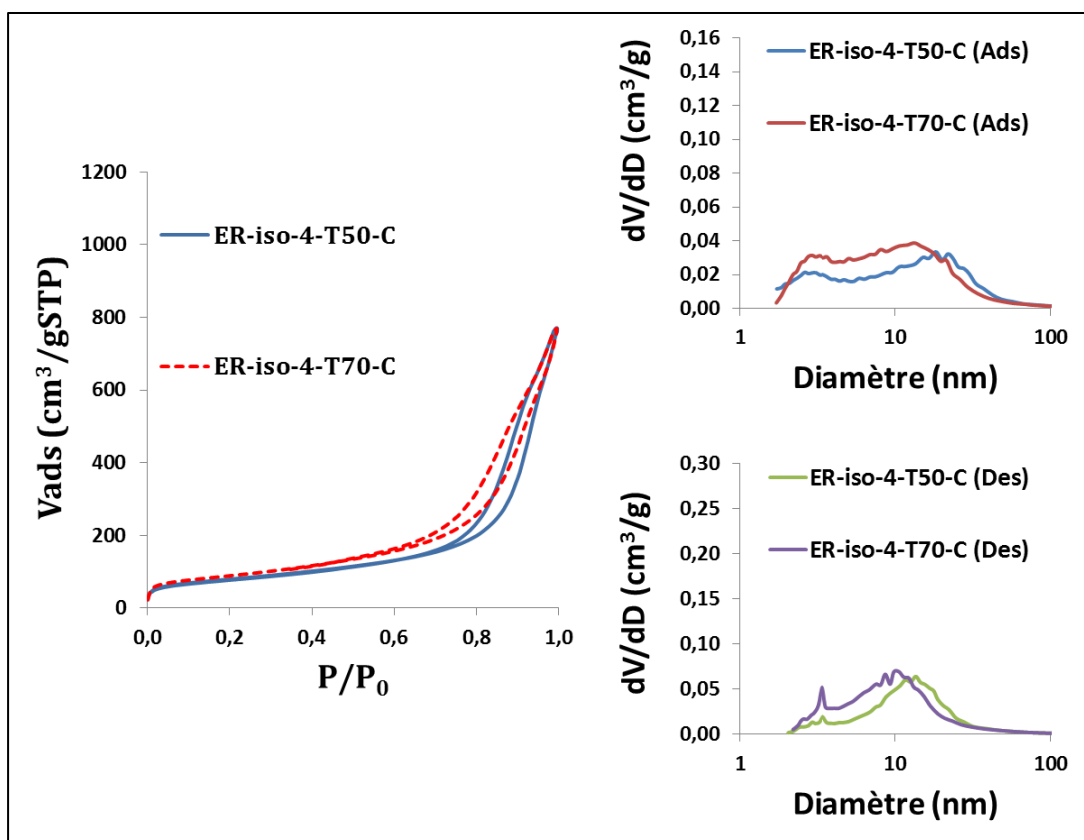


Figure III.A27 – Isothermes et distribution de taille de pores à l'adsorption (Ads) et à la désorption (Des) des poudres ER-iso-4-T50-C, ER-iso-4-T70-C, ER-iso-6-T50-C, ER-iso-6-T70-C.

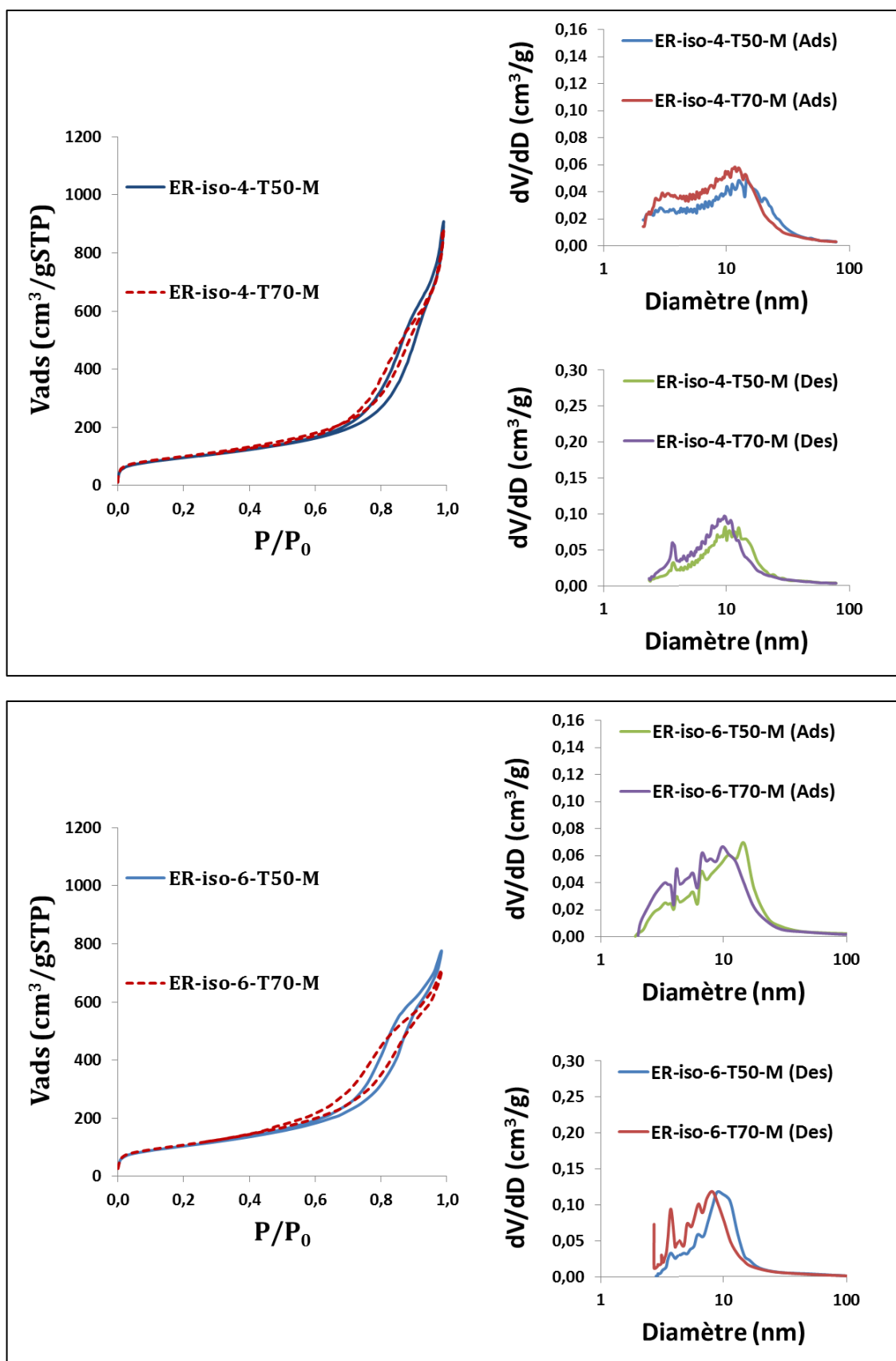


Figure III.A28 – Isothermes et distribution de taille de pores à l'adsorption (Ads) et à la désorption (Des) des poudres ER-iso-4-T50-M, ER-iso-4-T70-M, ER-iso-6-T50-M, ER-iso-6-T70-M.

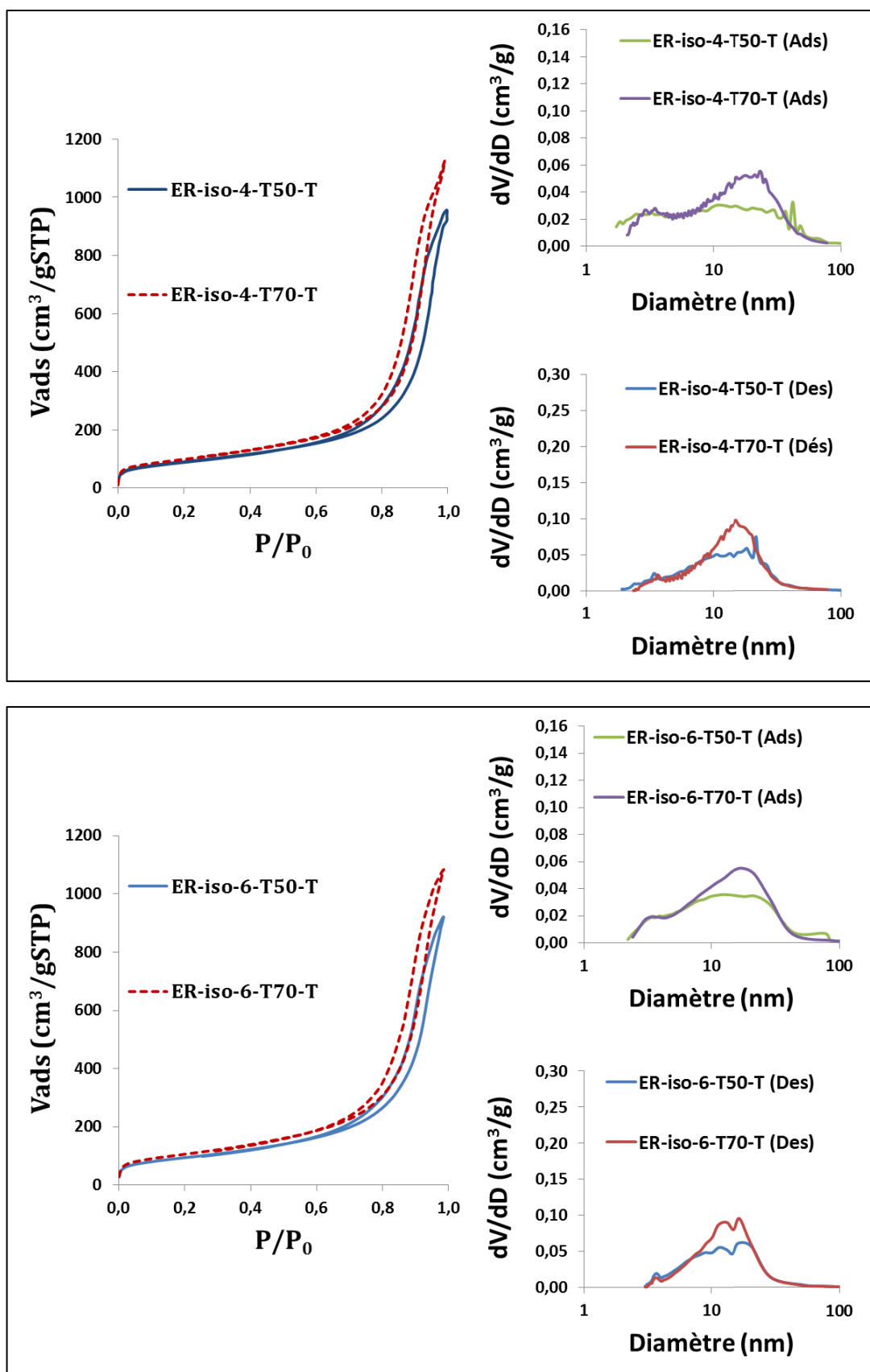


Figure III.A29 – Isothermes et distribution de taille de pores à l'adsorption (Ads) et à la désorption (Des) des poudres ER-iso-4-T50-T, ER-iso-4-T70-T, ER-iso-6-T50-T, ER-iso-6-T70-T.

Echantillon	Sp série n°3 AlOOH (m²/g)	Vp série n°3 AlOOH (cm³/g)	Dp_{désorption} (nm)	Dp_{adsorption} (nm)
ER-iso-4-T50-C	285	1,2	3,5 – 13,8	3,1 – 19,5
ER-iso-4-T70-C	316	1,2	3,4 – 11,8	2,3 – 13,4
ER-iso-6-T50-C	340	1,2	3,7 – 11,3	4,1 – 14,8
ER-iso-6-T70-C	351	0,9	3,7 – 8,1	3,8 – 11,0
ER-iso-4-T50-M	343	1,4	3,7 – 11,2	4,1 – 13,6
ER-iso-4-T70-M	357	1,4	3,7 – 10,1	3,7 – 12,2
ER-iso-6-T50-M	372	1,2	4,3 – 9,9	12,8
ER-iso-6-T70-M	363	1,1	3,7 – 7,4	8,8
ER-iso-4-T50-T	327	1,5	20,5	32,3
ER-iso-4-T70-T	354	1,7	16,1	3,5 – 20,3
ER-iso-6-T50-T	338	1,4	16,4	18,1
ER-iso-6-T70-T	379	1,7	14,9	17,8

Figure III.A30 – Propriétés texturales des boehmites issues de l'IPA, obtenues par extrusion réactive, sans mise en forme, lors de la série d'expériences n°3.

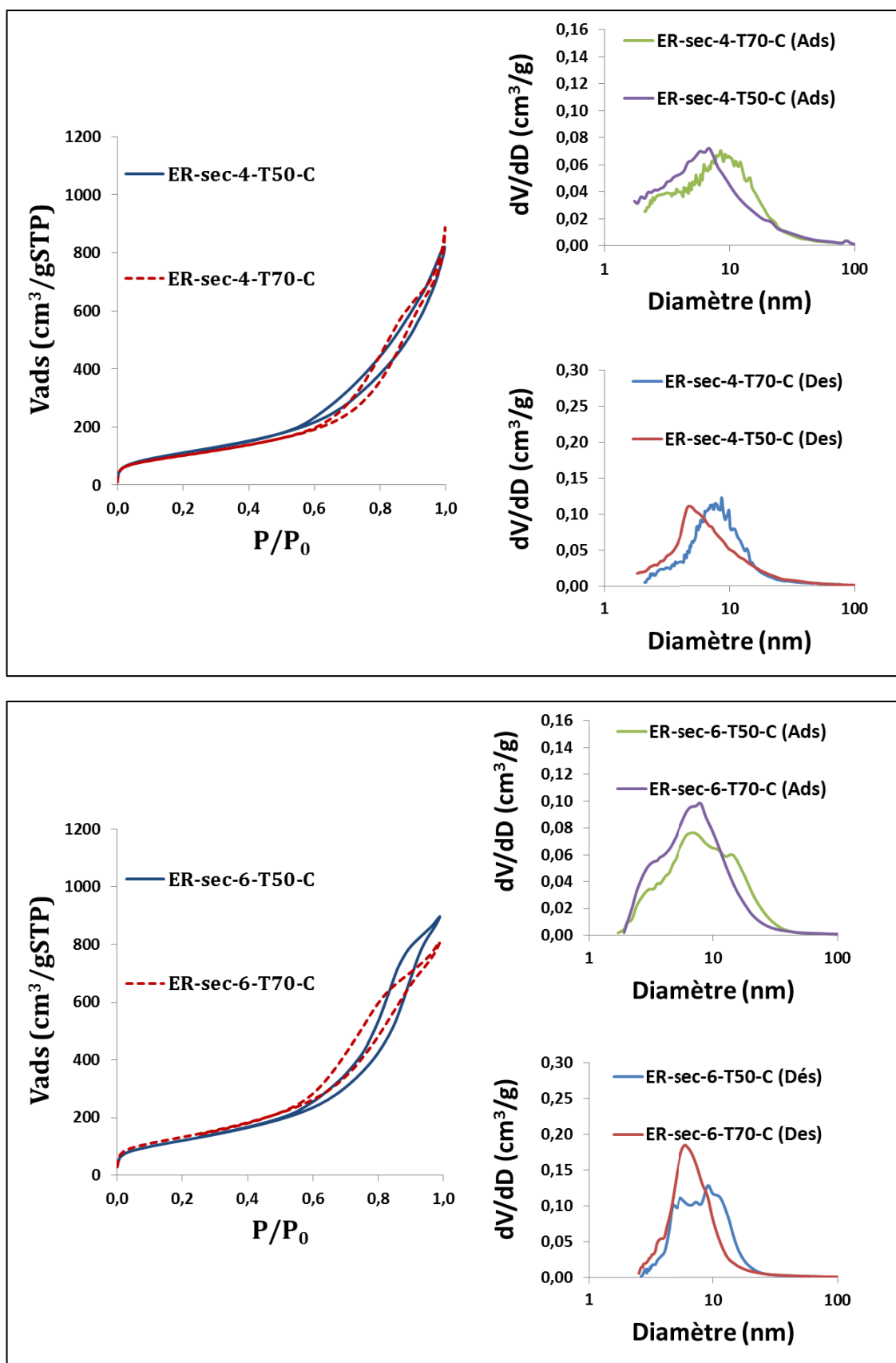


Figure III.A31 – Isothermes et distribution de taille de pores à l'adsorption (Ads) et à la désorption (Des) des poudres ER-sec-4-T50-C, ER-sec-4-T70-C, ER-sec-6-T50-C, ER-sec-6-T70-C.

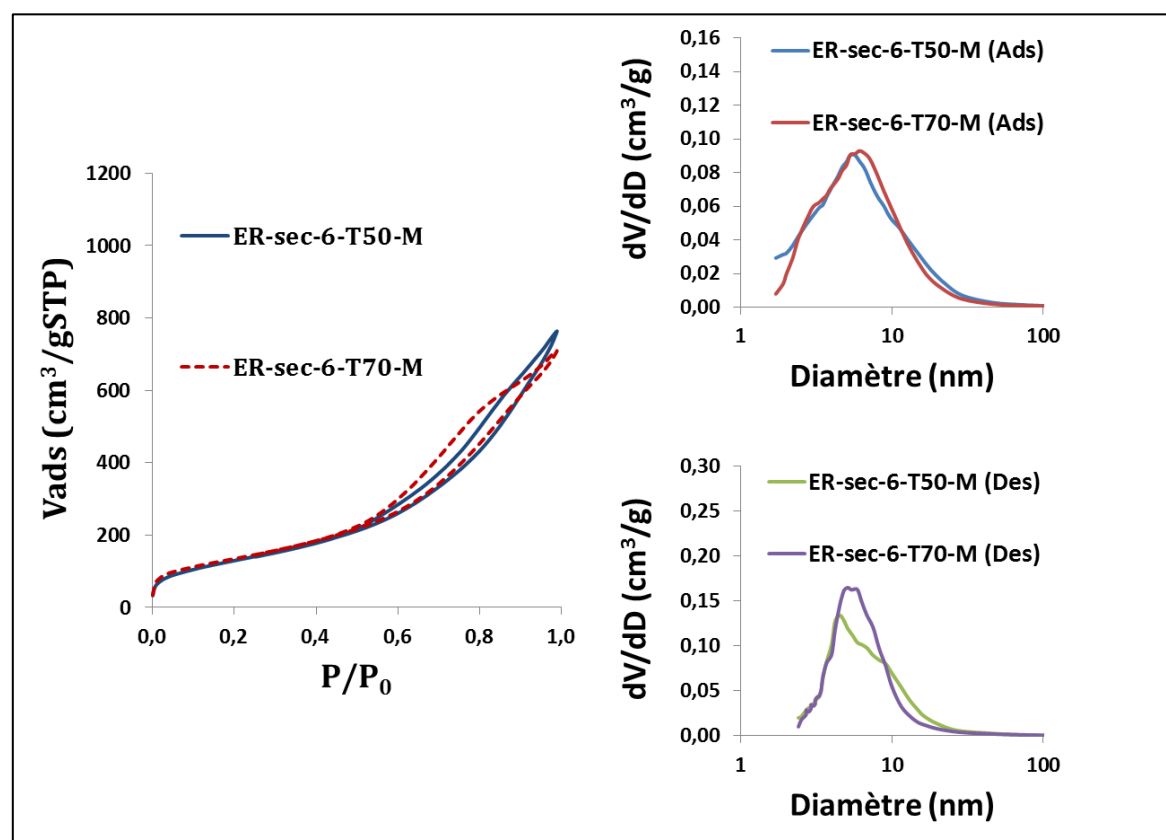
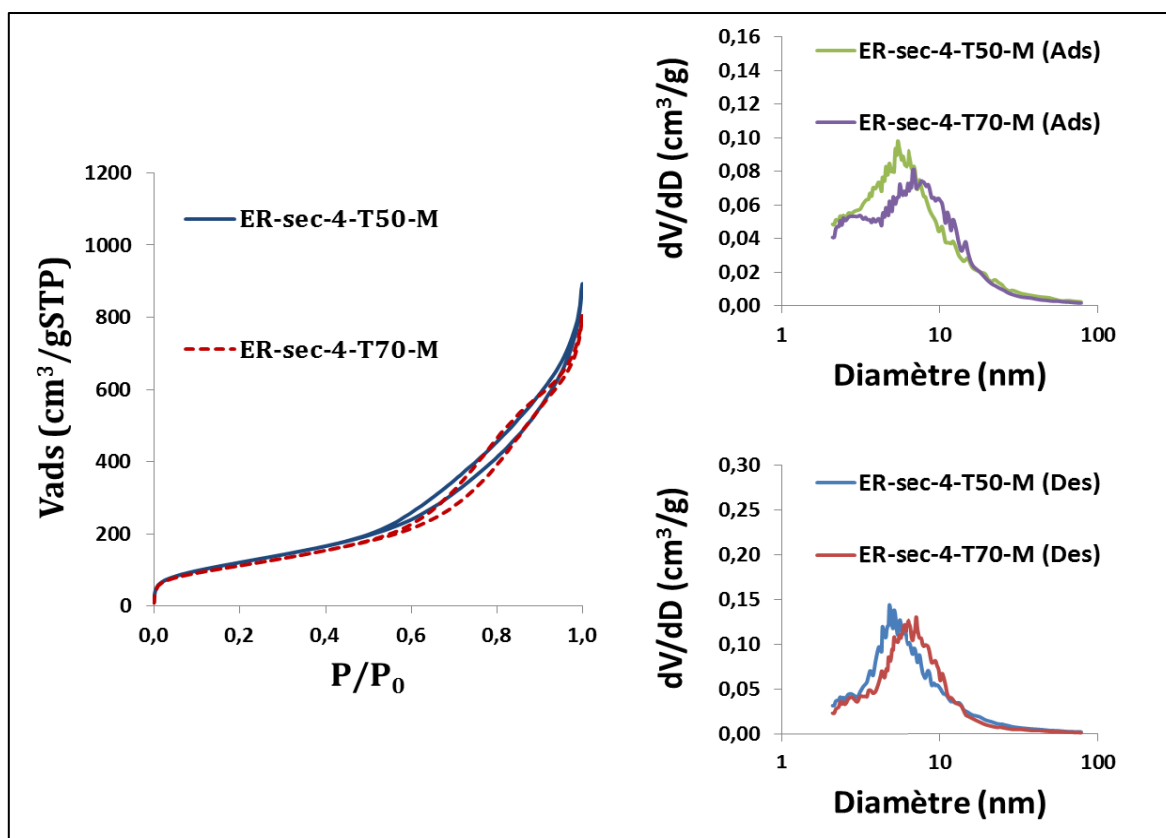


Figure III.A32 – Isothermes et distribution de taille de pores à l'adsorption (Ads) et à la désorption (Des) des poudres ER-sec-4-T50-M, ER-sec-4-T70-M, ER-sec-6-T50-M, ER-sec-6-T70-M.

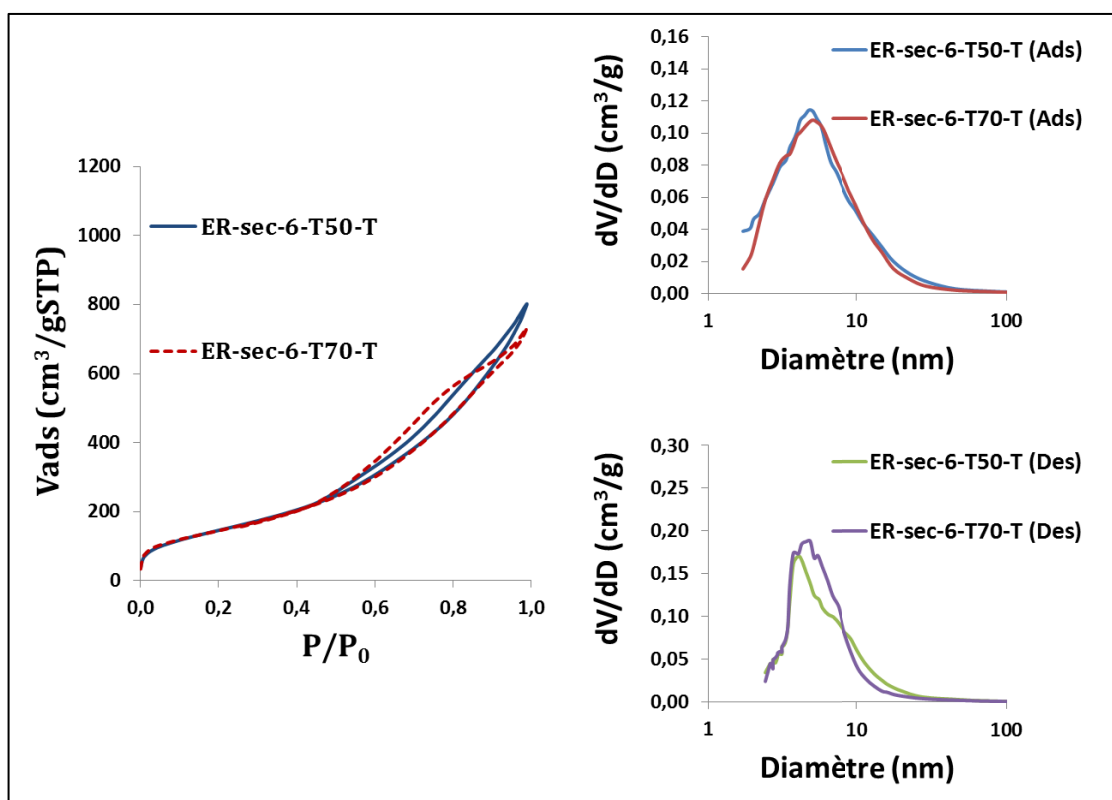
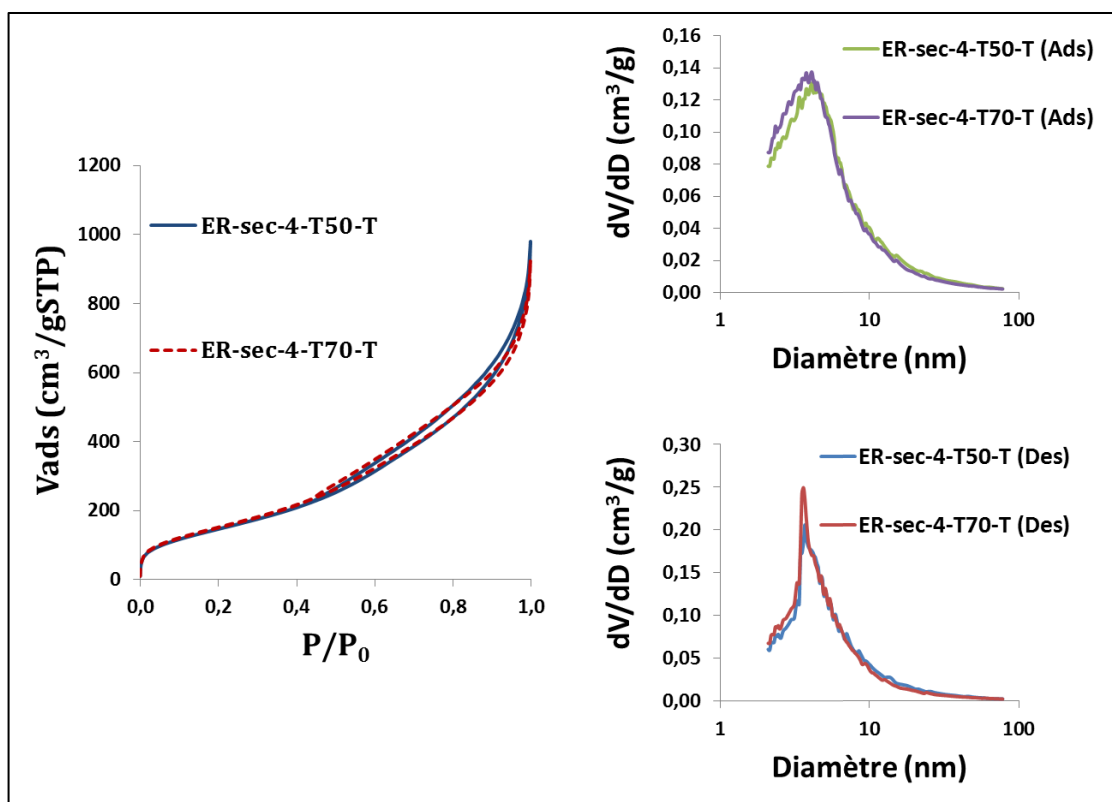


Figure III.A33 – Isothermes et distribution de taille de pores à l'adsorption (Ads) et à la désorption (Des) des poudres ER-sec-4-T50-T, ER-sec-4-T70-T, ER-sec-6-T50-T, ER-sec-6-T70-T.

Echantillon	Sp série n°3 AlOOH (m²/g)	Vp série n°3 AlOOH (cm³/g)	Dp_{désorption} (nm)	Dp_{adsorption} (nm)
ER-sec-4-T50-C	414	1,3	7,5	9,7
ER-sec-4-T70-C	377	1,4	8,6	3,5 – 10,1
ER-sec-6-T50-C	446	1,4	8,1	9,8
ER-sec-6-T70-C	489	1,2	6,3	8,0
ER-sec-4-T50-M	455	1,4	5,1	6,4
ER-sec-4-T70-M	419	1,2	7,1	3,5 – 8,5
ER-sec-6-T50-M	485	1,2	4,5	5,7
ER-sec-6-T70-M	500	1,1	5,9	6,6
ER-sec-4-T50-T	565	1,5	3,7	4,7
ER-sec-4-T70-T	588	1,4	3,7	4,2
ER-sec-6-T50-T	554	1,2	4,2	5,3
ER-sec-6-T70-T	544	1,1	4,8	5,7

Figure III.A34 – Propriétés texturales des boehmites issues du SBA, obtenues par extrusion réactive, sans mise en forme, lors de la série d'expériences n°3.

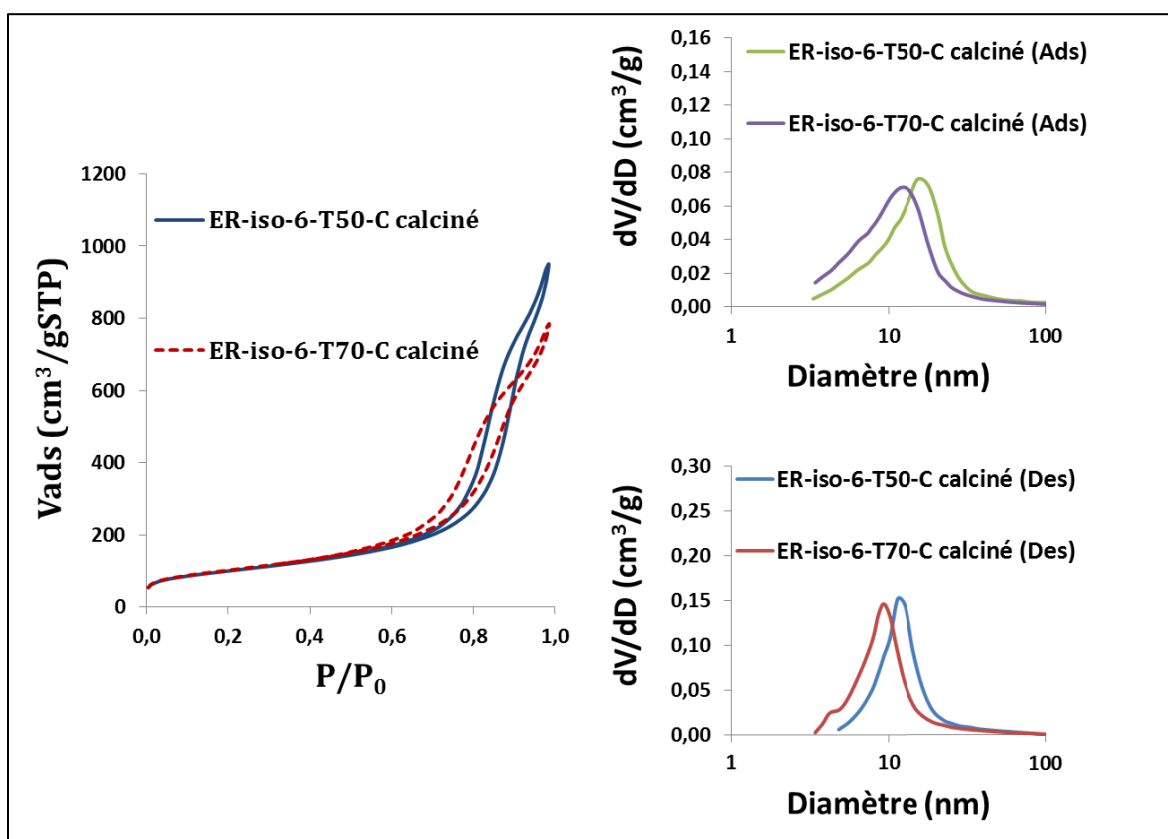
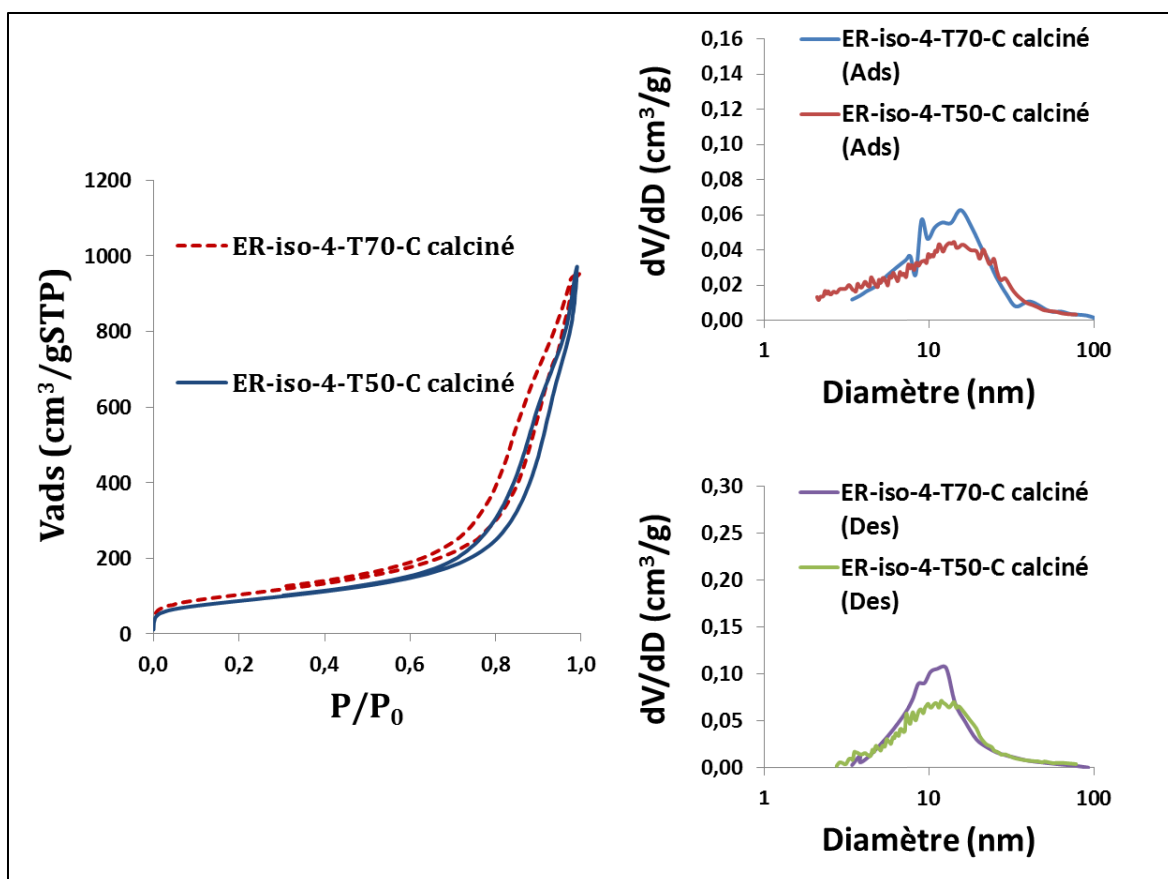


Figure III.A35 – Isothermes et distribution de taille de pores à l'adsorption (Ads) et à la désorption (Des) des poudres calcinées ER-iso-4-T50-C, ER-iso-4-T70-C, ER-iso-6-T50-C, ER-iso-6-T70-C.

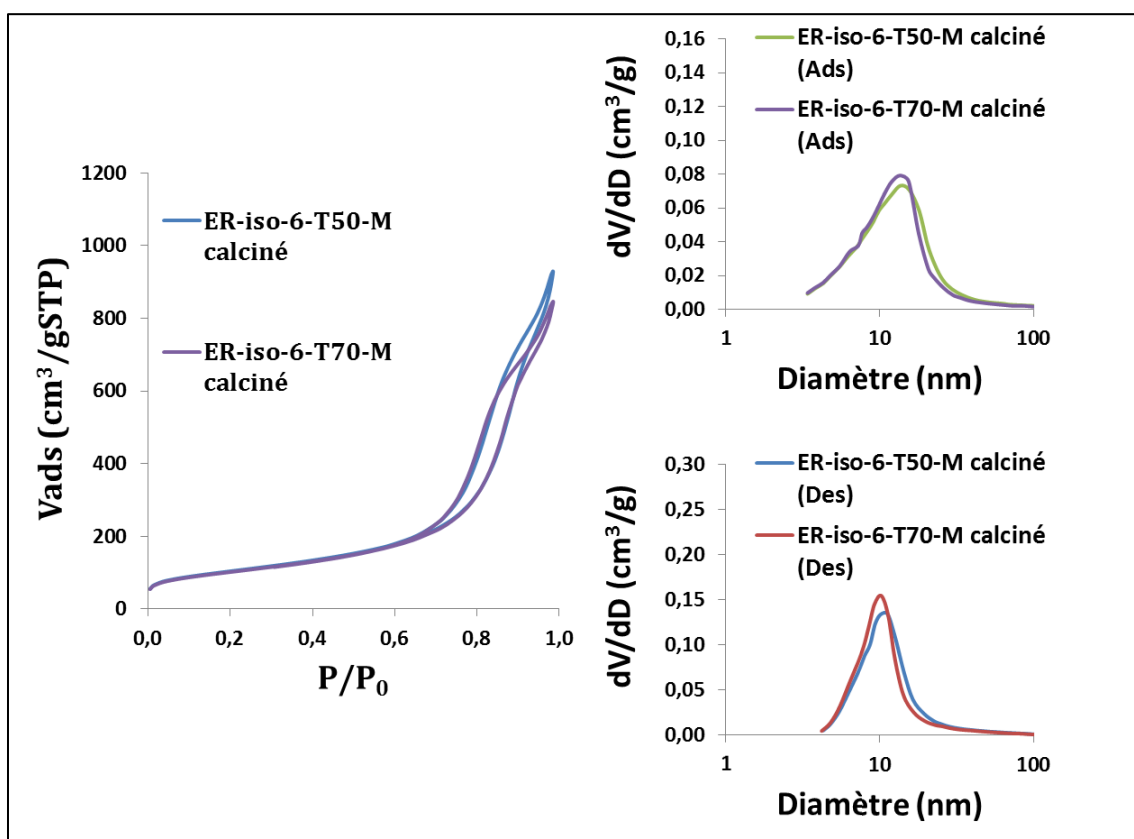
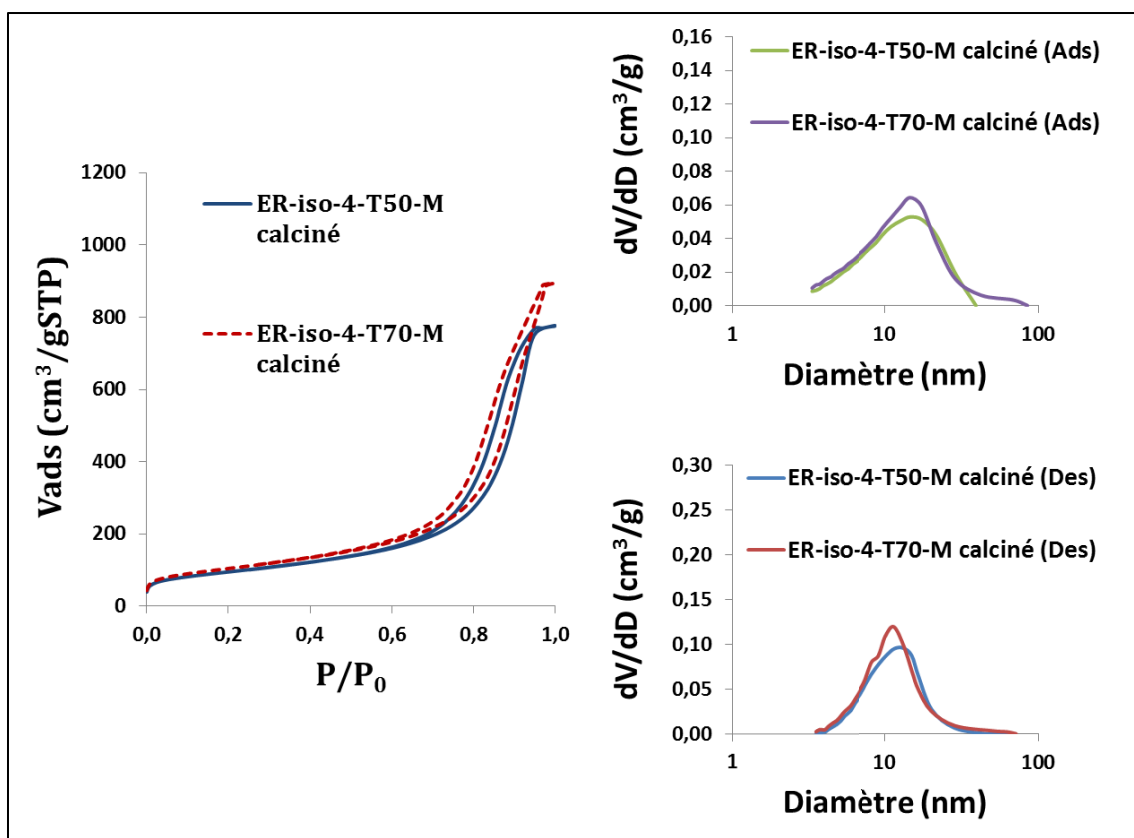


Figure III.A36 – Isothermes et distribution de taille de pores à l'adsorption (Ads) et à la désorption (Des) des poudres calcinées ER-iso-4-T50-M, ER-iso-4-T70-M, ER-iso-6-T50-M, ER-iso-6-T70-M.

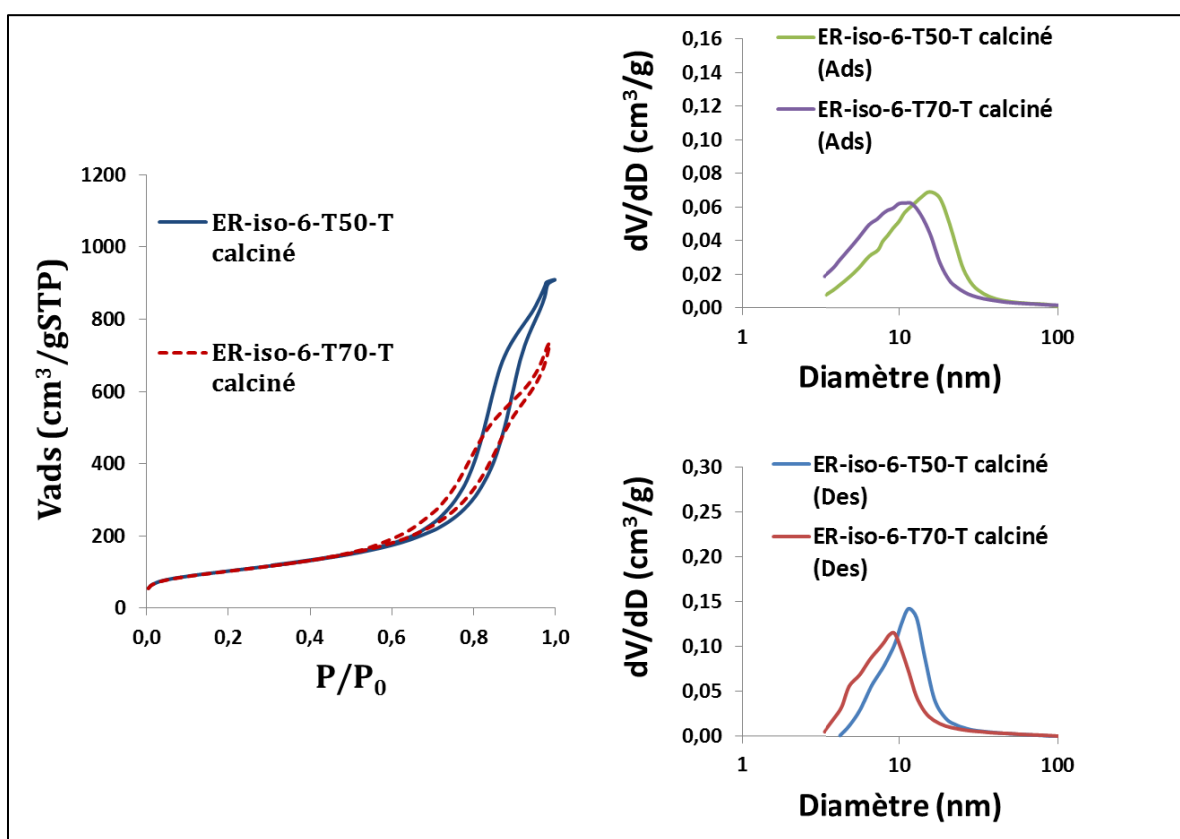
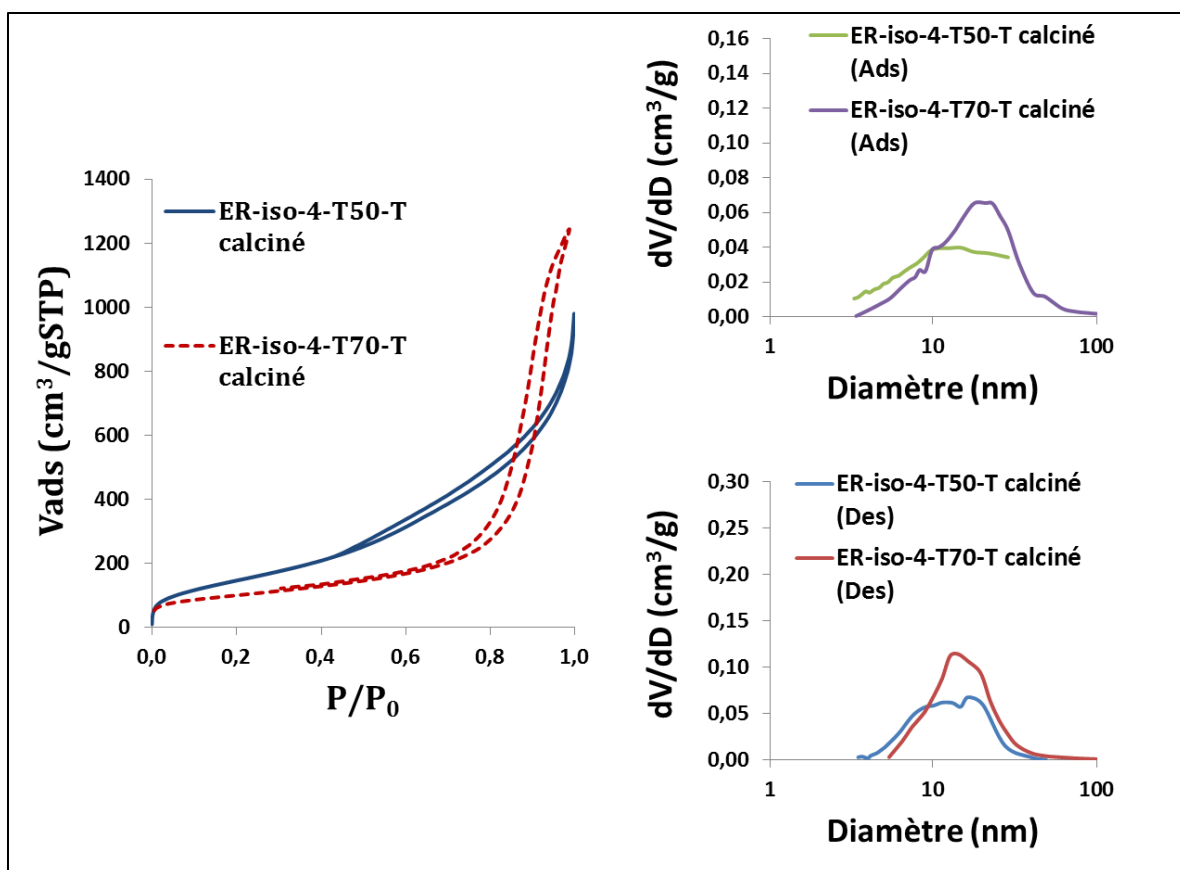


Figure III.A37 – Isothermes et distribution de taille de pores à l'adsorption (Ads) et à la désorption (Des) des poudres calcinées ER-iso-4-T50-T, ER-iso-4-T70-T, ER-iso-6-T50-T, ER-iso-6-T70-T.

Echantillon	Sp série n°3 Al2O3 (m ² /g)	Vp série n°3 Al2O3 (cm ³ /g)	Dp _{désorption} (nm)	Dp _{adsorption} (nm)
ER-iso-4-T50-C calciné	312	1,5	11,5	16,3
ER-iso-4-T70-C calciné	369	1,5	11,2	13,6
ER-iso-6-T50-C calciné	352	1,5	11,4	15,4
ER-iso-6-T70-C calciné	361	1,2	9,3	13,7
ER-iso-4-T50-M calciné	338	1,2	13,2	14,7
ER-iso-4-T70-M calciné	373	1,4	11,5	14,6
ER-iso-6-T50-M calciné	369	1,4	11,3	13,7
ER-iso-6-T70-M calciné	363	1,3	10,3	13,6
ER-iso-4-T50-T calciné	332	1,3	14,8	∞
ER-iso-4-T70-T calciné	362	1,9	19,5	26,0
ER-iso-6-T50-T calciné	367	1,4	11,4	15,5
ER-iso-6-T70-T calciné	366	1,1	9,3	12,0

Figure III.A38 – Propriétés texturales des alumines gamma issues de l'IPA, obtenues par extrusion réactive, sans mise en forme, lors de la série d'expériences n°3.

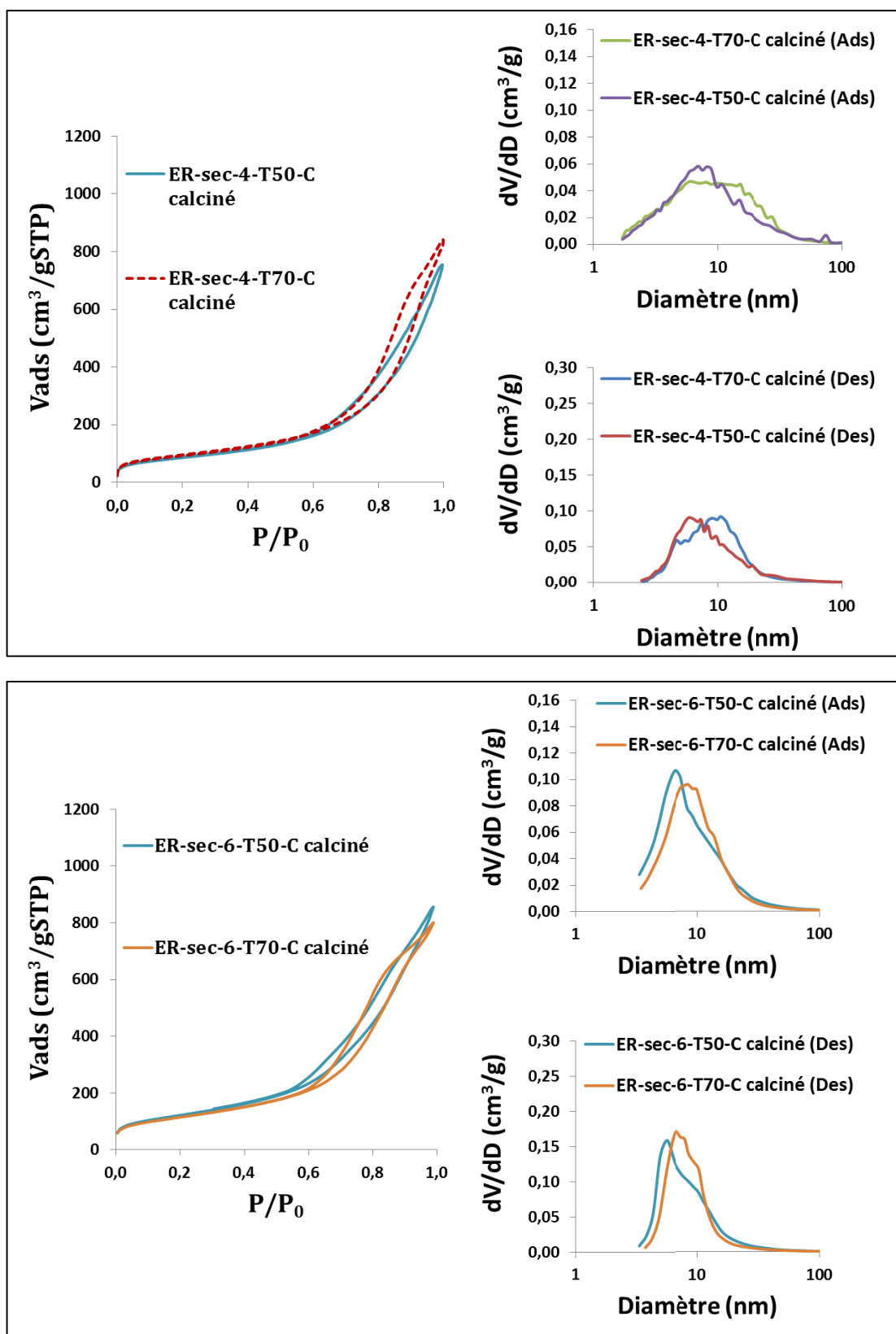


Figure III.A39 – Isothermes et distribution de taille de pores à l'adsorption (Ads) et à la désorption (Des) des poudres calcinées ER-sec-4-T50-C, ER-sec-4-T70-C, ER-sec-6-T50-C, ER-sec-6-T70-C.

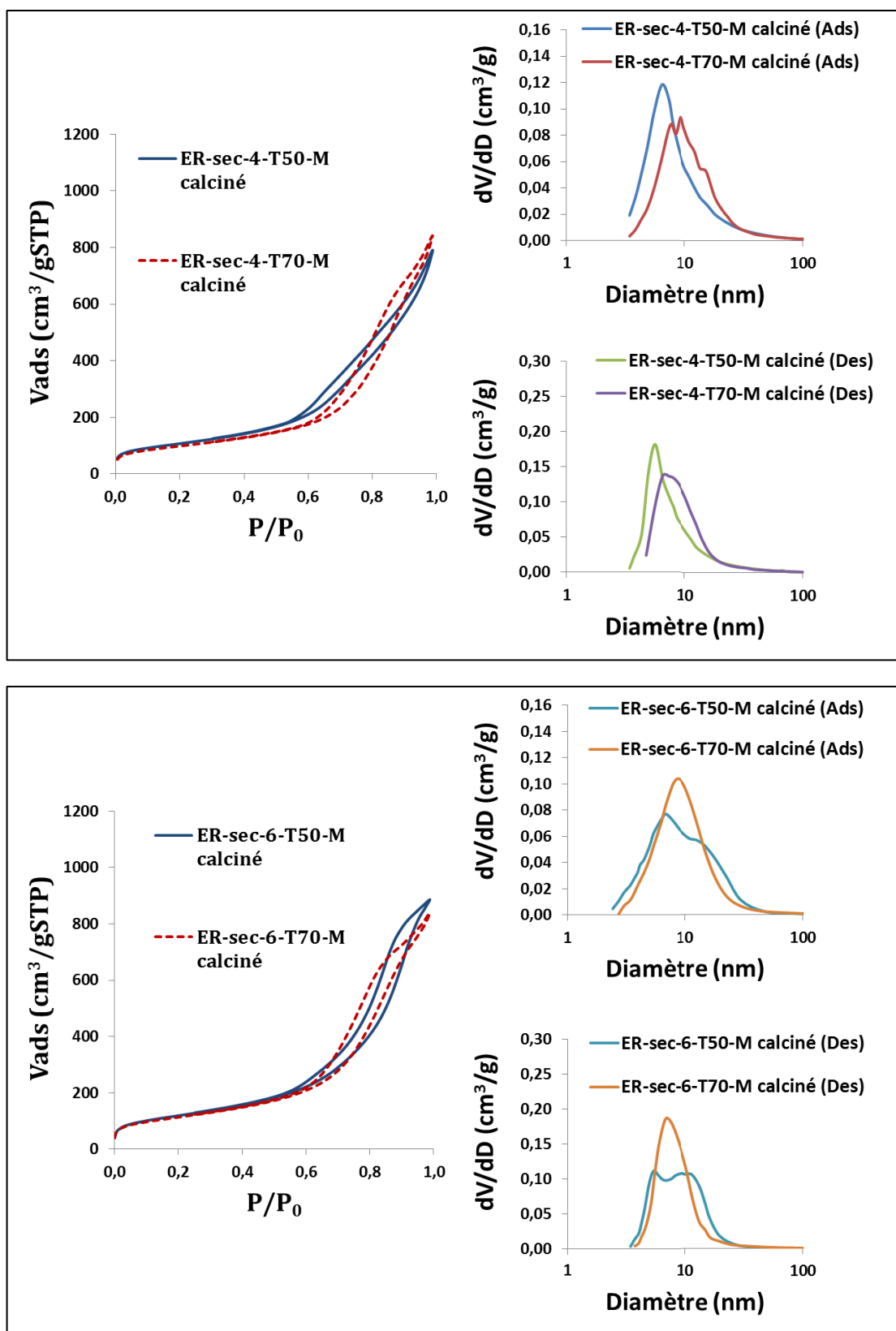


Figure III.A40 – Isothermes et distribution de taille de pores à l'adsorption (Ads) et à la désorption (Des) des poudres calcinées ER-sec-4-T50-M, ER-sec-4-T70-M, ER-sec-6-T50-M, ER-sec-6-T70-M.

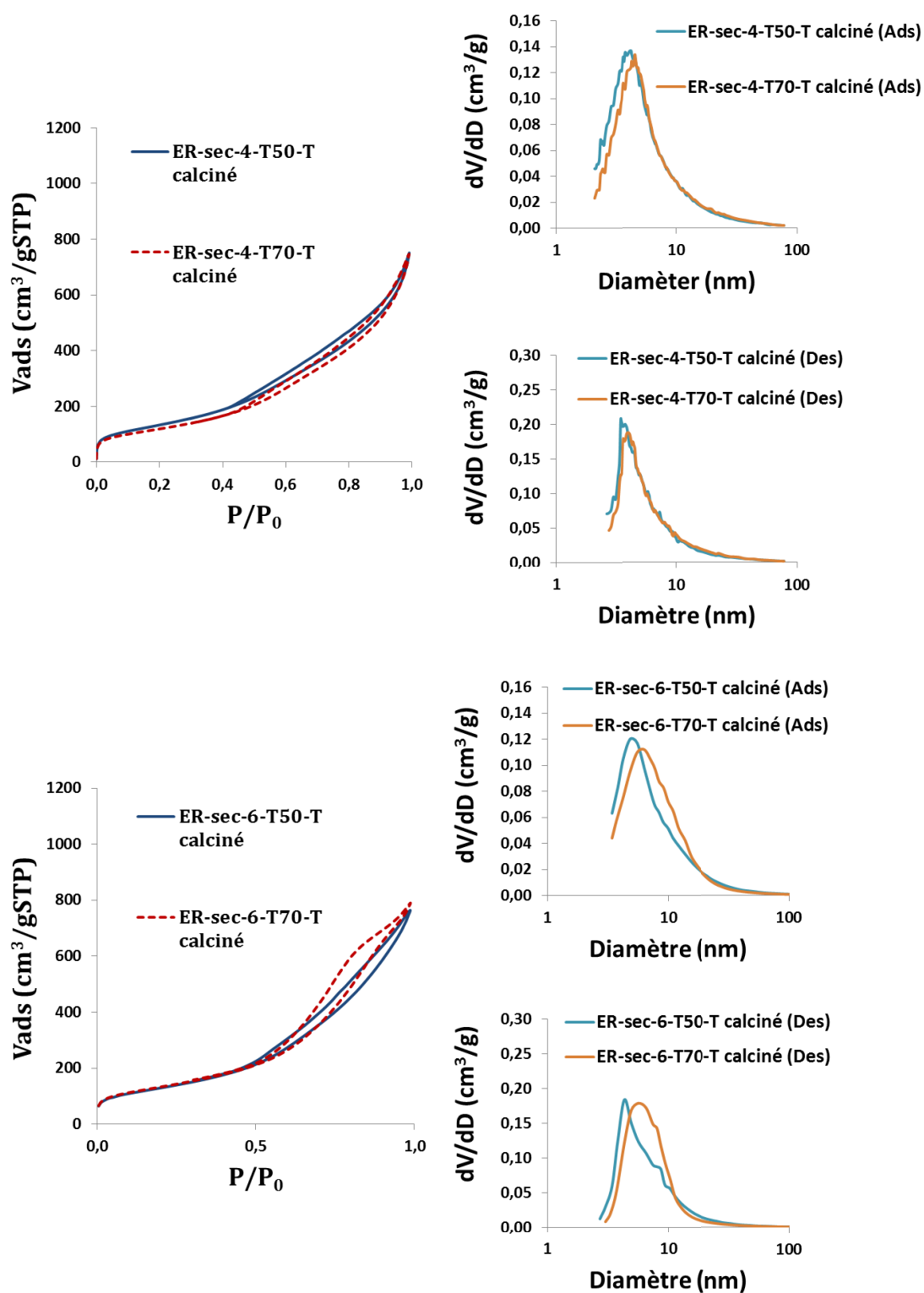


Figure III.A41 – Isothermes et distribution de taille de pores à l'adsorption (Ads) et à la désorption (Des) des poudres calcinées ER-sec-4-T50-T, ER-sec-4-T70-T, ER-sec-6-T50-T, ER-sec-6-T70-T.

Echantillon	Sp série n°3 AlOOH (m ² /g)	Vp série n°3 AlOOH (cm ³ /g)	Dp _{désorption} (nm)	Dp _{adsorption} (nm)
ER-sec-4-T50-C calciné	320	1,2	9,2	13,7
ER-sec-4-T70-C calciné	345	1,3	12,8	18,4
ER-sec-6-T50-C calciné	436	1,3	5,6	6,4
ER-sec-6-T70-C calciné	407	1,2	6,5	8,4
ER-sec-4-T50-M calciné	385	1,2	10,3	12,7
ER-sec-4-T70-M calciné	354	1,3	11,3	15,1
ER-sec-6-T50-M calciné	428	1,4	9,1	11,0
ER-sec-6-T70-M calciné	404	1,3	7,4	8,7
ER-sec-4-T50-T calciné	492	1,2	3,7	4,6
ER-sec-4-T70-T calciné	428	1,1	4,1	4,6
ER-sec-6-T50-T calciné	468	1,2	4,3	5,5
ER-sec-6-T70-T calciné	479	1,2	5,6	6,3

Figure III.A42 – Propriétés texturales des alumines gamma issues du SBA, obtenues par extrusion réactive, sans mise en forme, lors de la série d'expériences n°3.

III.E/ Suivi cinétique de l'extrusion réactive de boehmite, sans mise en forme, de la série d'expériences n°3

Spectroscopie RMN ^{13}C

L'extrusion réactive de boehmite à partir de SBA, pour un taux $h = 6$, à une température de 70°C a été reproduite, à une différence près. De l'adamantane est ajouté dans le milieu réactionnel, de manière contrôlée, grâce à un doseur. L'adamantane sert de molécule de référence permettant de quantifier le SBA non-hydrolysé. Le solide en sortie d'extrudeuse est récupéré dans un bain d'azote liquide dans un premier temps. Dans un second temps, le solide est inséré dans un rotor RMN de 6 mm (action effectuée dans un bain d'azote liquide). Le rotor est laissé dans un bain d'azote liquide jusqu'à analyse.

Le spectre obtenu est donné **figure III.A43**. Six pics sont visibles. Les pics à 38,2 et 29,2 ppm correspondent à l'adamantane. Les 4 pics restant correspondent aux atomes de carbone d'un groupe sec-butoxy. Le déplacement chimique du carbone le plus proche de l'oxygène permet de différencier le groupement alcoxy du SBA, sortant à 79,1 ppm, de l'alcool sec-butanol, sortant à 69,3 ppm. L'absence d'un pic à 79,1 ppm nous confirme que le SBA est entièrement hydrolysé.

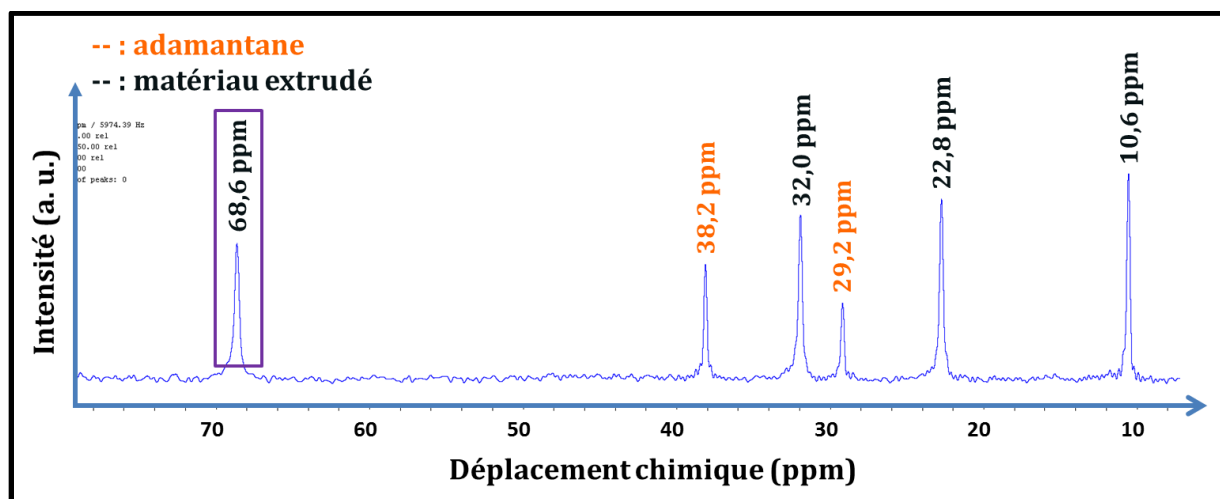


Figure III.A43 – Spectre RMN ^{13}C du solide ER-sec-6-T70-C contenant de l'adamantane, en sortie d'extrudeuse.

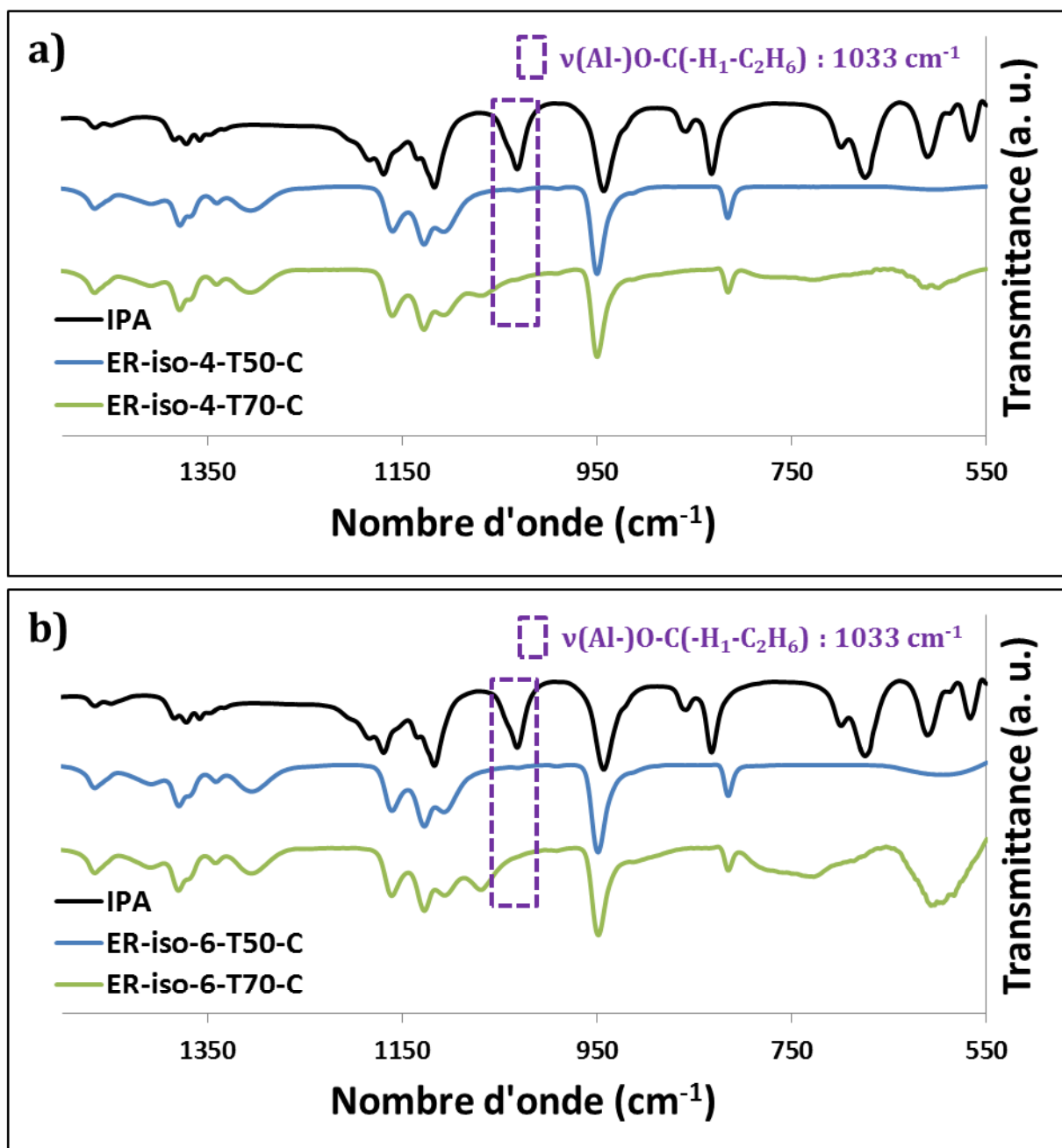


Figure III.A44 - Spectres IR des pâtes a) ER-iso-4-T50-C, ER-iso-4-T70-C b) ER-iso-6-T50-C, ER-iso-6-T70-C, en sortie d'outil. Le spectre IR de l'IPA est donné en référence pour observer la disparition du mode d'étirement de la liaison $(\text{Al-})\text{O-C}(-\text{H}_1-\text{C}_2\text{H}_6)$ encadrée en violet.

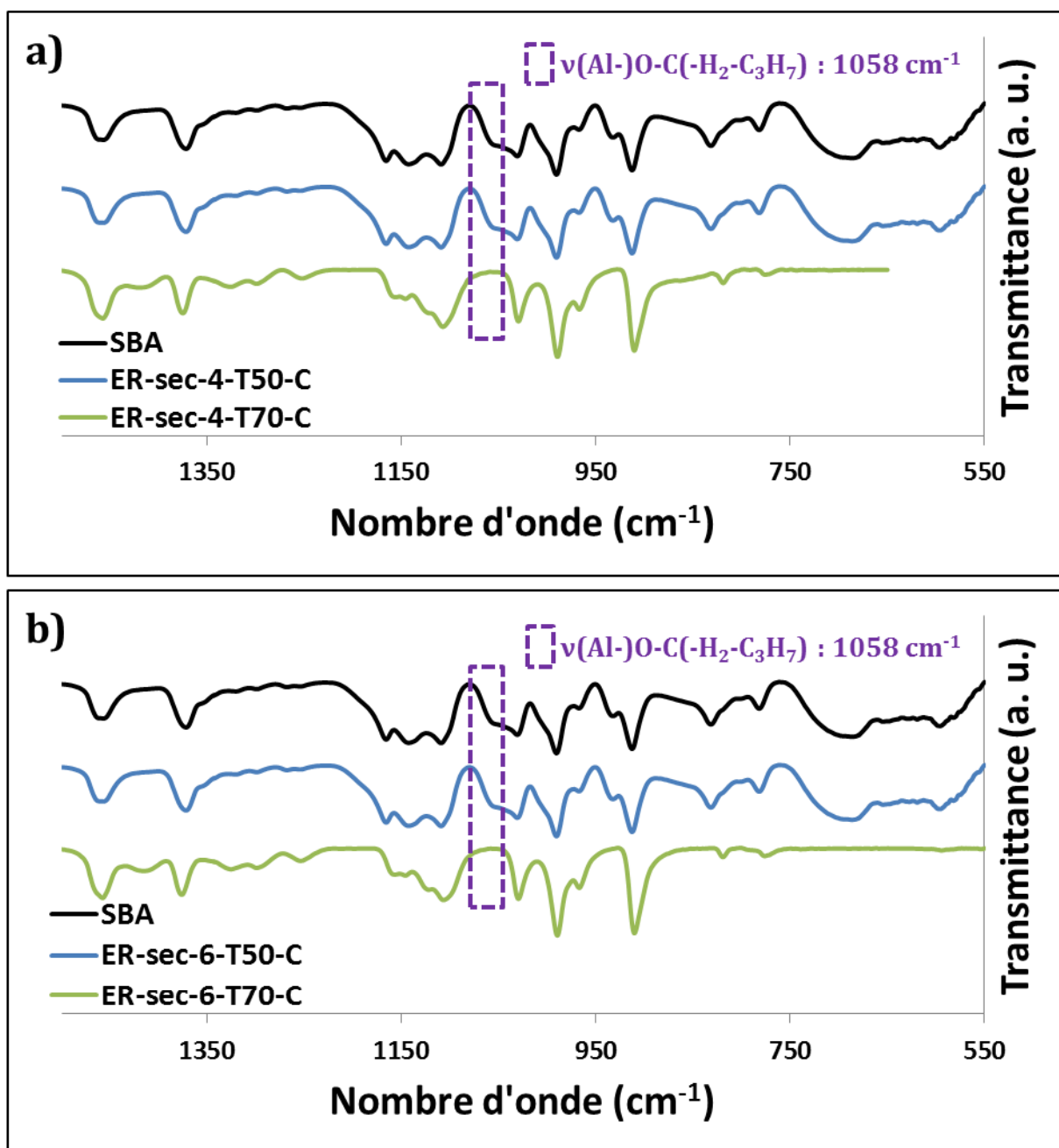


Figure III.A45 - Spectres IR des pâtes a) ER-sec-4-T50-C, ER-sec-4-T70-C b) ER-sec-6-T50-C, ER-sec-6-T70-C, en sortie d'outil. Le spectre IR de l'IPA est donné en référence pour observer la disparition du mode d'étirement de la liaison $(\text{Al-})\text{O-C}(-\text{H}_2-\text{C}_3\text{H}_7)$ encadrée en violet.

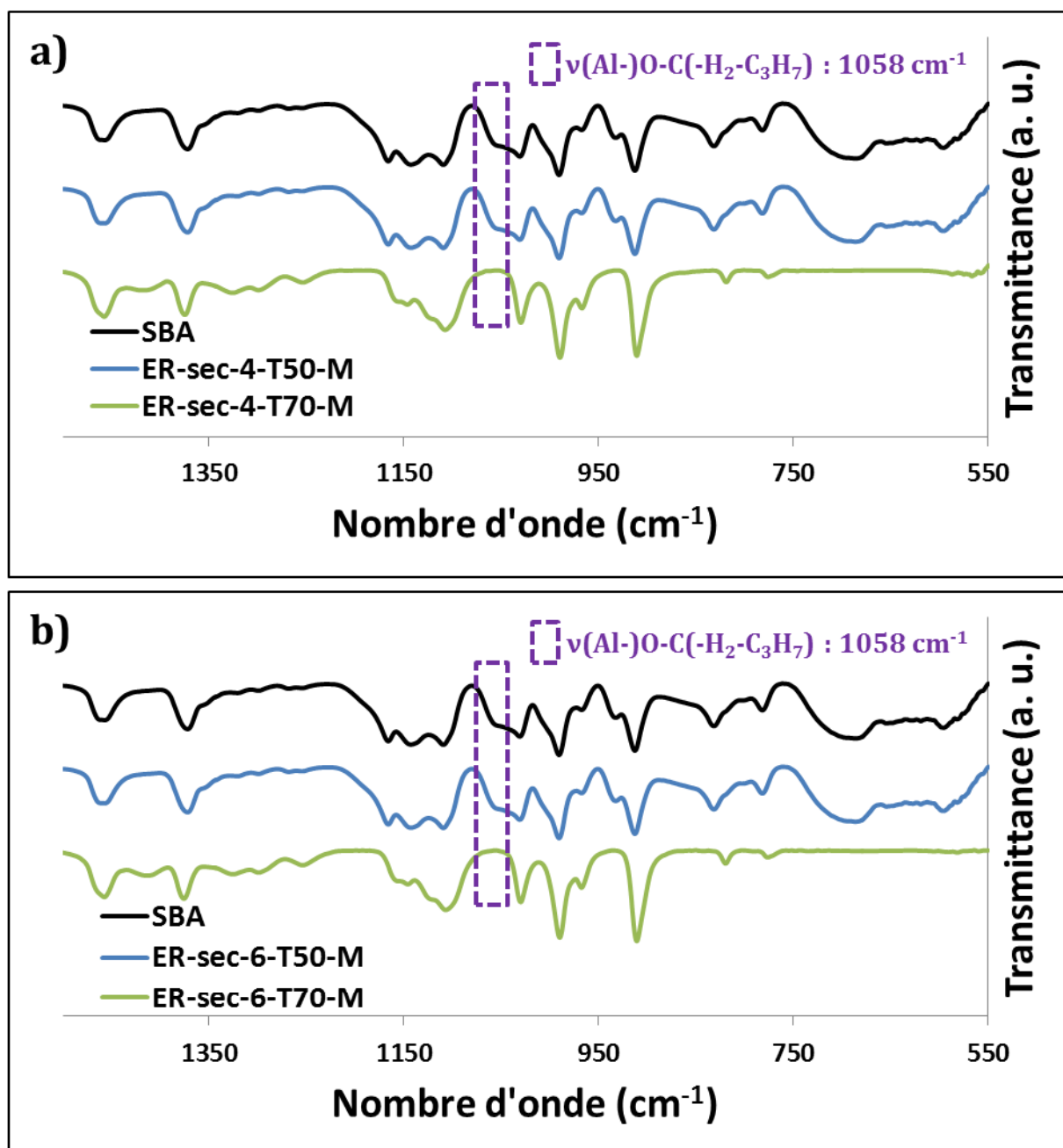


Figure III.A46 - Spectres IR des pâtes a) ER-sec-4-T50-M, ER-sec-4-T70-M b) ER-sec-6-T50-M, ER-sec-6-T70-M, en sortie d'outil. Le spectre IR de l'IPA est donné en référence pour observer la disparition du mode d'étirement de la liaison $(\text{Al-})\text{O-C}(-\text{H}_2-\text{C}_3\text{H}_7)$ encadrée en violet.

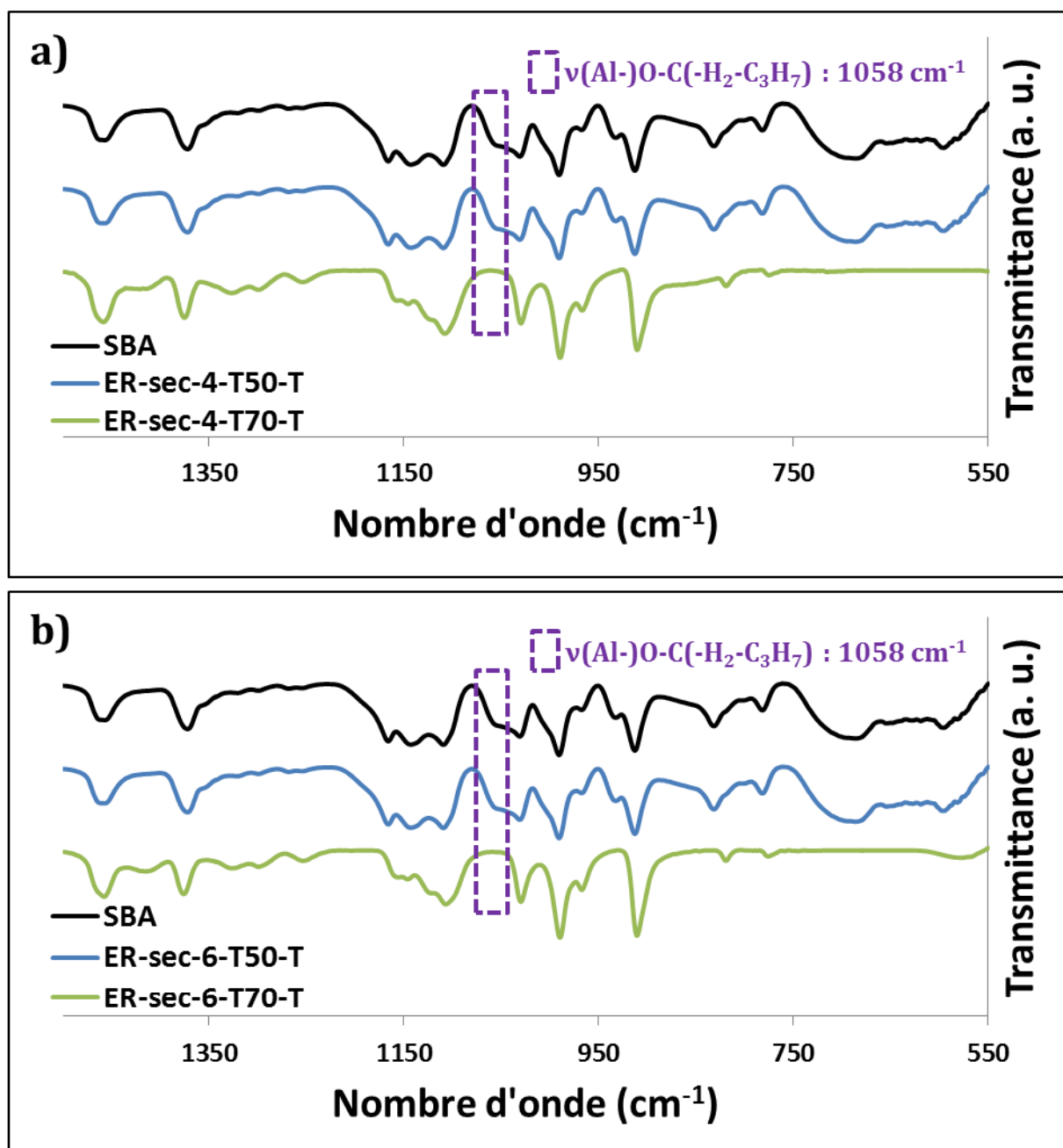


Figure III.A47 - Spectres IR des pâtes a) ER-sec-4-T50-T, ER-sec-4-T70-T b) ER-sec-6-T50-T, ER-sec-6-T70-T, en sortie d'outil. Le spectre IR de l'IPA est donné en référence pour observer la disparition du mode d'étirement de la liaison $(\text{Al-})\text{O-C}(-\text{H}_2-\text{C}_3\text{H}_7)$ encadrée en violet.

III.F/ Analyse thermogravimétrique des boehmites obtenues lors de la série d'expériences n°3

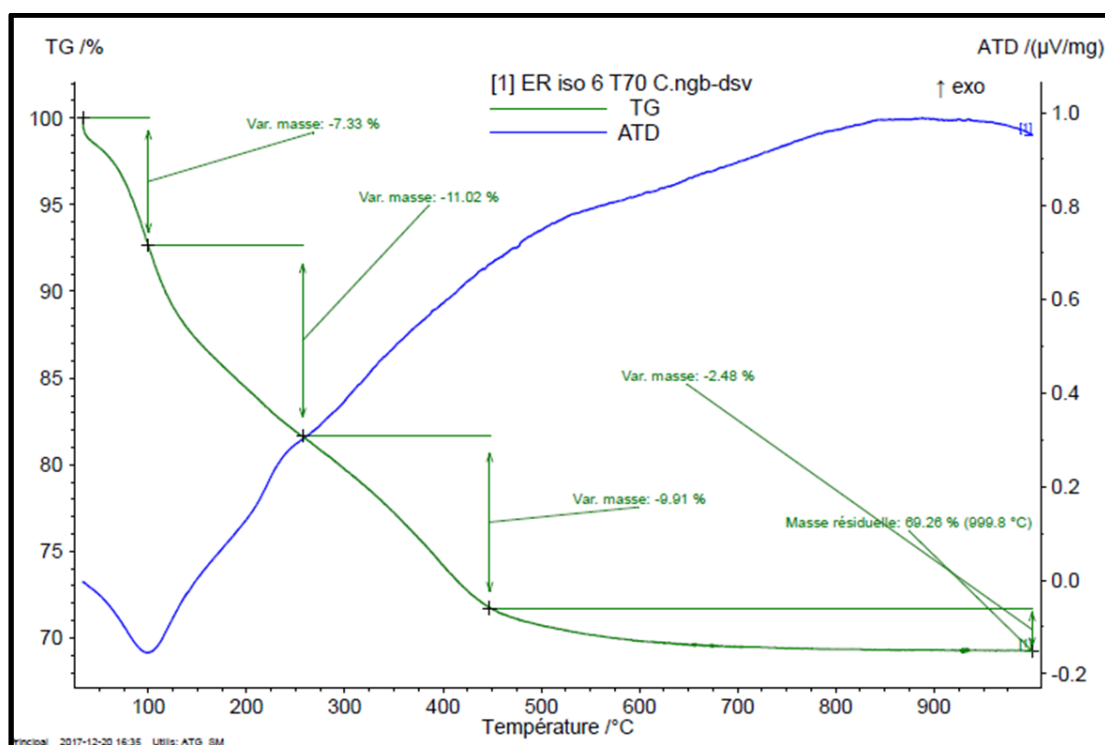


Figure III.A30 – Courbe de perte de masse (en vert) et courbe d'analyse thermique différentielle (en bleu) de la boehmite ER-iso-6-T70-C

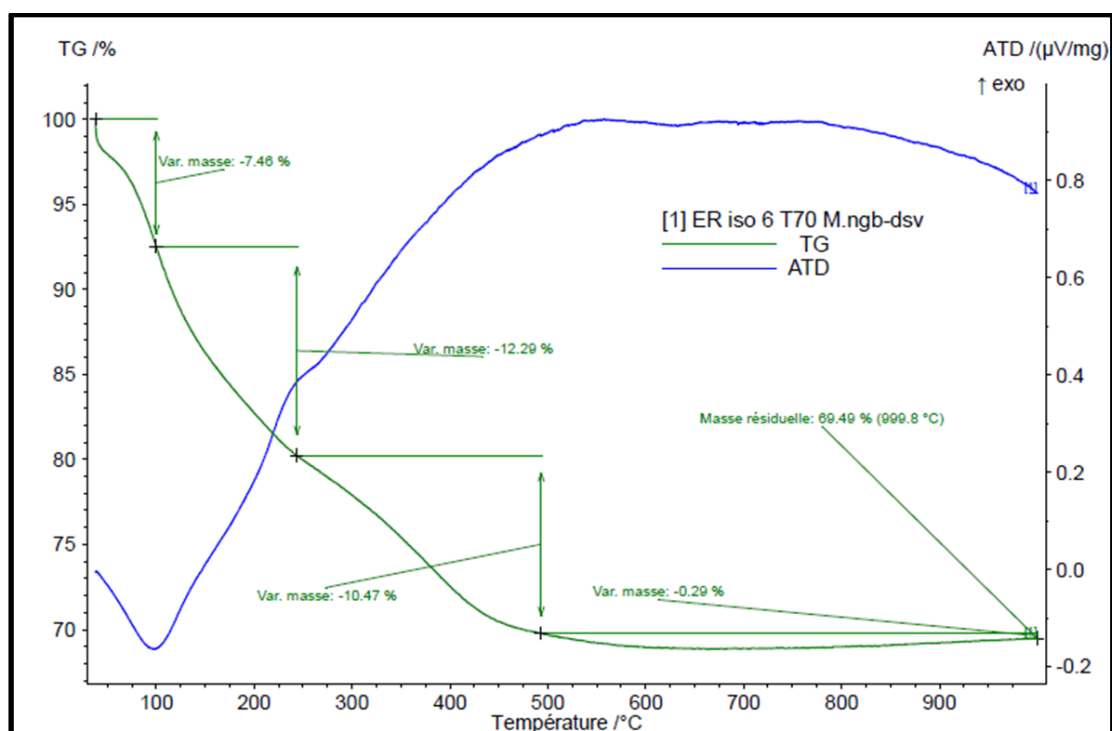


Figure III.A48 – Courbe de perte de masse (en vert) et courbe d'analyse thermique différentielle (en bleu) de la boehmite ER-iso-6-T70-M

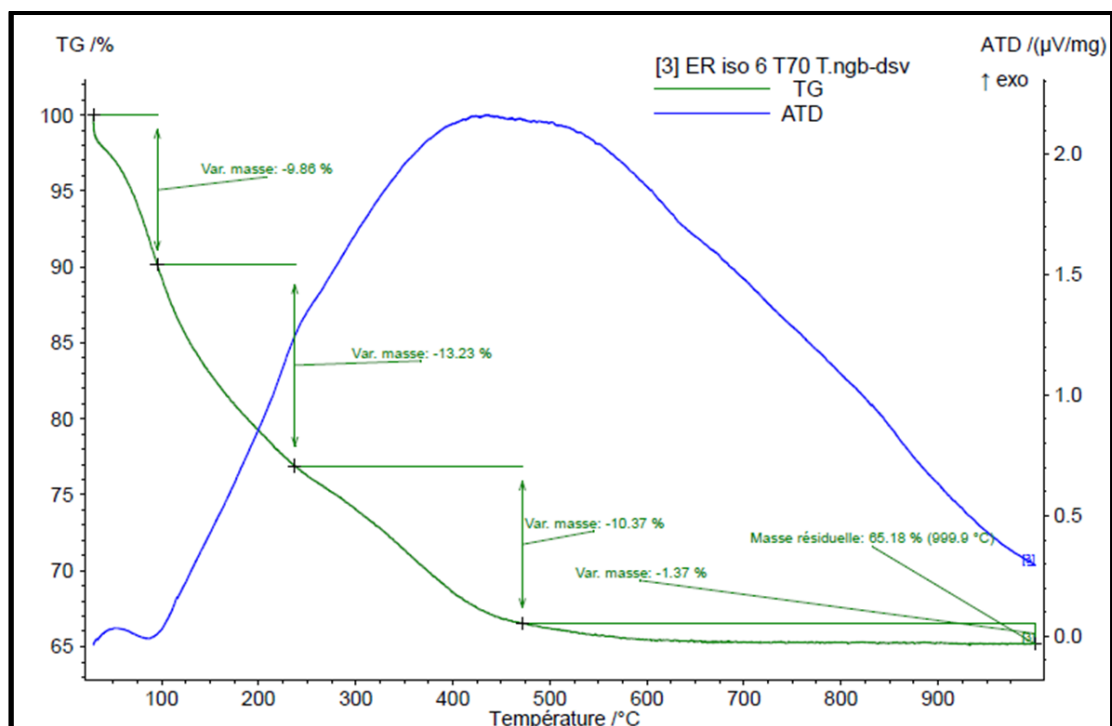


Figure III.A32 – Courbe de perte de masse (en vert) et courbe d'analyse thermique différentielle (en bleu) de la boehmite ER-iso-6-T70-T.

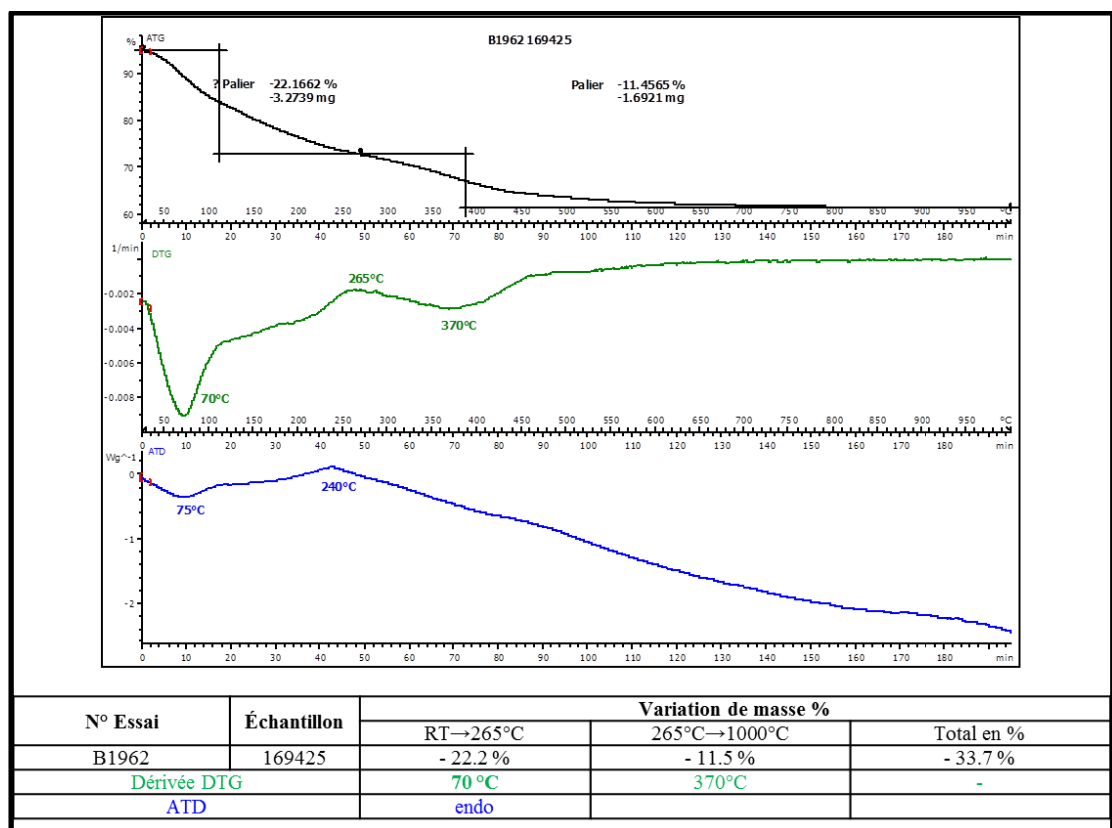


Figure III.A49 – Courbe de perte de masse (en noire), courbe de la dérivée de la perte de masse (en vert) et courbe d'analyse thermique différentielle (en bleu) de la boehmite ER-sec-6-T70-C.

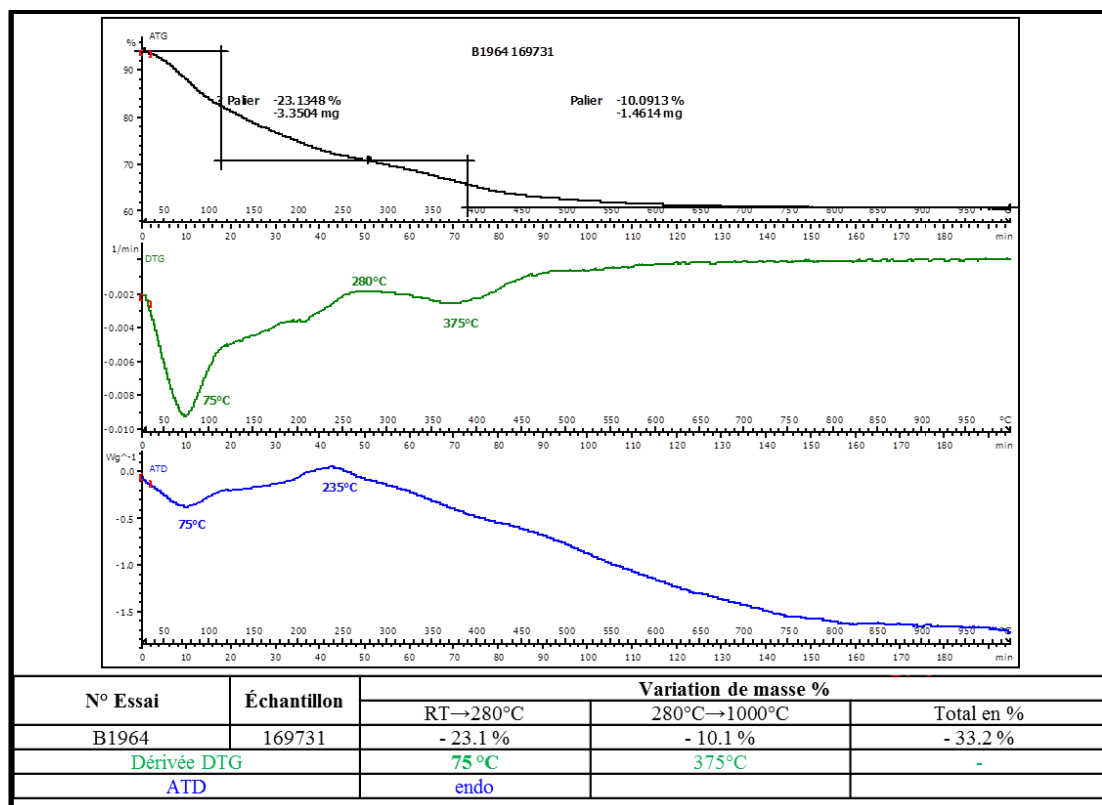


Figure III.A50 – Courbe de perte de masse (en noire), courbe de la dérivée de la perte de masse (en vert) et courbe d'analyse thermique différentielle (en bleu) de la boehmite ER-sec-6-T70-M.

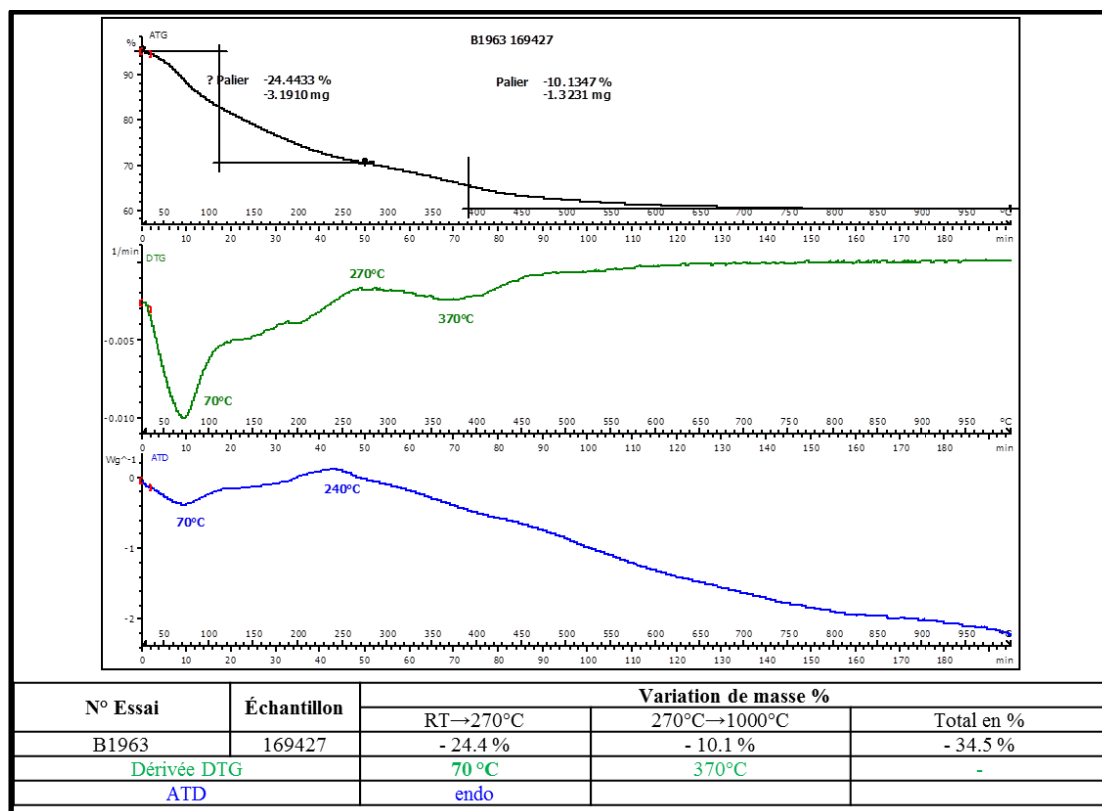


Figure III.A35 – Courbe de perte de masse (en noire), courbe de la dérivée de la perte de masse (en vert) et courbe d'analyse thermique différentielle (en bleu) de la boehmite ER-sec-6-T70-T.

Références bibliographiques:

1. Chiche, D., Chaneac, C., Revel, R., Jolivet, J. Size and Shape Control of gamma-AlOOH Boehmite Nanoparticles, a Precursor of gamma-Al₂O₃ Catalyst. (Université Pierre et Marie Curie, 2006).
2. Brunauer, S., Emmett, P., Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
3. Barrett, E., Joyner, L., Halenda, P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373–380 (1951).
4. de Boer, J., Lippens, B., Linsen, B., Broekhoff, J., van den Heuvel, J., Osinga, T. The t-curve of multimolecular N₂-adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 405–414 (1966).
5. Gaspar, S. C. Mise en forme par extrusion de supports de catalyseurs à base d'alumine et à microstructure multi-échelles : Effet de la composition granulaire et du liant sur les propriétés des matériaux. (INSA de Lyon, 2013).
6. Trela, E. Test d'isomérisation du métaxylène. (IFP Energies Internes, 2007).