

# Mesure de surface spécifique des catalyseurs

Autor(en): **Cahen, Raymond M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin technique de la Suisse romande**

Band (Jahr): **89 (1963)**

Heft 21

PDF erstellt am: **23.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-66354>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# BULLETIN TECHNIQUE DE LA SUISSE ROMANDE

paraissant tous les 15 jours

**ORGANE OFFICIEL**

de la Société suisse des ingénieurs et des architectes  
de la Société vaudoise des ingénieurs et des architectes (S.V.I.A.)  
de la Section genevoise de la S.I.A.  
de l'Association des anciens élèves de l'EPUL (Ecole polytechnique  
de l'Université de Lausanne)  
et des Groupes romands des anciens élèves de l'E.P.F. (Ecole  
polytechnique fédérale de Zurich)

**COMITÉ DE PATRONAGE**

Président: E. Martin, arch. à Genève  
Vice-président: E. d'Okolski, arch. à Lausanne  
Secrétaire: S. Rieben, ing. à Genève

**Membres:**

Fribourg: H. Gicot, ing.; M. Waeber, arch.  
Genève: G. Bovet, ing.; Cl. Groscurin, arch.; J.-C. Ott, ing.  
Neuchâtel: J. Béguin, arch.; R. Guye, ing.  
Valais: G. de Kalbermatten, ing.; D. Burgener, arch.  
Vaud: A. Chevalley, ing.; A. Gardel, ing.;  
M. Renaud, ing.; J.-P. Vouga, arch.

**CONSEIL D'ADMINISTRATION**

de la Société anonyme du « Bulletin technique »

Président: D. Bonnard, ing.  
Membres: Ed. Bourquin, ing.; G. Bovet, ing.; M. Bridel; J. Favre,  
arch.; A. Robert, ing.; J.-P. Stucky, ing.  
Adresse: Avenue de la Gare 10, Lausanne

**RÉDACTION**

D. Bonnard, E. Schnitzler, S. Rieben, ingénieurs; M. Bevilacqua,  
architecte  
Rédaction et Editions de la S. A. du « Bulletin technique »  
Tirés à part, renseignements  
Avenue de Cour 27, Lausanne

**ABONNEMENTS**

1 an . . . . .	Suisse	Fr. 34.—	Etranger	Fr. 38.—
Sociétaires . . . . .	»	» 28.—	»	» 34.—
Prix du numéro . . . . .	»	» 1.60		

Chèques postaux: « Bulletin technique de la Suisse romande », N° II 57 75, Lausanne

Adresser toutes communications concernant abonnement, vente au  
numéro, changement d'adresse, expédition, etc., à: Imprimerie  
La Concorde, Terreaux 29, Lausanne

**ANNONCES**

Tarif des annonces:	
1/1 page . . . . .	Fr. 350.—
1/2 » . . . . .	» 180.—
1/4 » . . . . .	» 93.—
1/8 » . . . . .	» 46.—

Adresse: Annonces Suisses S. A.  
Place Bel-Air 2. Tél. (021) 22 33 26. Lausanne et succursales

**SOMMAIRE**

Mesure de surface spécifique des catalyseurs, par Raymond M. Cahen, ingénieur chimiste EPUL, docteur ès sciences.  
Solution de quelques problèmes peu usuels de mécanique posés par l'industrie chimique, par R. A. Staub, ingénieur EPUL.  
Les congrès. — Société suisse des ingénieurs et des architectes.  
Documentation générale. — Nouveautés, informations diverses.

## MESURE DE SURFACE SPÉCIFIQUE DES CATALYSEURS

par Raymond M. Cahen, ingénieur chimiste EPUL, Docteur ès sciences,  
LABOFINA, Centre de Recherches du Groupe PETROFINA <sup>1</sup>

**Introduction**

Le développement des recherches sur la catalyse et la corrélation entre activité catalytique et surface spécifique des catalyseurs ont fait de celle-ci la propriété physique la plus fréquemment mesurée lors de l'examen d'un catalyseur. De nombreuses théories et méthodes ont été proposées au cours de ce dernier quart de siècle.

Une nouvelle méthode de mesure, relativement simple et très rapide, a été récemment mise au point et sera décrite ici.

La surface d'un catalyseur, ou d'un corps poreux, comporte d'une part l'aire géométrique ou « extérieure » et, d'autre part, la surface « intérieure » formée par les parois des capillaires, des pores ou des crevasses du solide. La surface spécifique est la surface totale par unité de poids du corps considéré, en général, elle est mesurée en m<sup>2</sup>/g.

Les nombreuses méthodes utilisées pour mesurer la surface spécifique peuvent se classer en trois catégories.

La première comporte les techniques fondées essen-

tiellement sur la mesure du nombre de molécules de gaz adsorbées en une ou plusieurs couches sur le solide. La deuxième comprend les méthodes d'adsorption en phase liquide (acides gras, colorants, etc.). La troisième catégorie inclut les mesures à partir de diverses méthodes physiques telles que rayons X, radio-activité, chaleur d'adsorption, etc.

La détermination par adsorption de gaz décrite par Brunauer, Emmett et Teller (1), connue sous le nom de « méthode B.E.T. », est de loin la plus importante et la plus répandue. Précise et bien reproductible, elle est cependant très longue à mettre en œuvre et de plus elle a le grand désavantage de nécessiter un vide assez poussé.

La nouvelle méthode décrite ici applique la théorie de B.E.T. sans en porter les inconvénients.

<sup>1</sup> Cette étude est tirée du Recueil de travaux offert au professeur A. Stucky, en hommage de reconnaissance, sur l'initiative de l'Association amicale des anciens élèves de l'Ecole polytechnique de Lausanne, le 27 octobre 1962, l'année de son 70<sup>e</sup> anniversaire.

## Principe

La mesure de surface selon Brunauer, Emmett et Teller revient à déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire ou « monocouche » de gaz sur le solide. Connaissant la section et le nombre de molécules de gaz qui constituent la monocouche, on peut aisément calculer la surface du solide.

Ces auteurs supposent que la vitesse de condensation sur la surface non couverte est égale à la vitesse d'évaporation des molécules de la première couche et que toutes les couches, sauf la première, immédiatement influencée par la surface, sont équivalentes entre elles et présentent des propriétés identiques à celles du gaz liquéfié.

La formulation mathématique de ces conditions conduit, après développement, à l'équation B.E.T. :

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_0} \quad [1]$$

où  $V$  est le volume total de gaz adsorbé à la pression mesurée  $P$ ;  $V_m$  est le volume nécessaire pour recouvrir la surface d'une couche monomoléculaire de gaz;  $P_0$  est la pression saturante du gaz à la température d'adsorption et  $C$  est une constante. En portant le premier membre de cette équation en ordonnée et  $P/P_0$  en abscisse, on obtient une droite de pente  $(C-1)/(V_m C)$  et dont l'ordonnée à l'origine est  $1/(V_m C)$ .  $V_m$  peut être calculé à partir de ces valeurs. L'équation de B.E.T. est applicable pour des pressions relatives  $P/P_0$  comprises entre 0,05 et 0,35. Si  $V_m$  est connu, la surface spécifique  $A$  de l'échantillon sera donnée par :

$$A = \frac{V_m S_0}{\omega} \quad [2]$$

où  $\omega$  est le poids de l'échantillon,  $V_m$  est défini plus haut;  $S_0$ , la surface recouverte par 1 ml de couche monomoléculaire, est calculée d'après :

$$S_0 = \frac{N \cdot \sigma}{M} \quad [3]$$

$N$  étant le nombre d'Avogadro,  $\sigma$  la section d'une molécule adsorbée et  $M$  le volume molaire.  $\sigma$  peut être obtenue à partir de l'équation de Brunauer (4) pour la molécule d'azote :

$$\sigma = 4 \left[ 0,866 \left( \frac{m}{4N d \sqrt{2}} \right)^{2/3} \right] \quad [4]$$

avec  $m$  le poids moléculaire de l'azote et  $d$  sa densité à l'état liquide à la température d'adsorption. On constate donc que  $\sigma$  et  $S_0$  varient avec la température du bain réfrigérant et, par conséquent, avec  $P_0$ .

Quelques valeurs de  $S_0$  et  $P_0$  calculées à partir de l'équation [4] sont renseignées au tableau I.

TABEAU I

Influence de la température sur la pression saturante de l'azote et sur la surface recouverte par 1 ml de ce gaz en couche monomoléculaire

Température		Pression saturante de l'azote $P_0$	Section d'une molécule d'azote $\sigma$	Surface recouverte par 1 ml de monocouche d'azote $S_0$
°K	°C	mm Hg	Å <sup>2</sup> /molécule	m <sup>2</sup> /ml
77,40	— 195,76	760	16,271	4,373
77,62	— 195,54	780	16,284	4,376
77,84	— 195,32	800	16,297	4,380
78,05	— 195,11	820	16,311	4,384
78,26	— 194,90	840	16,324	4,387
78,47	— 194,69	860	16,337	4,391
78,67	— 194,49	880	16,349	4,394

La valeur exacte de la section  $\sigma$  de la molécule d'azote est une question litigieuse. En effet, des surfaces de 13,8 ou de 16,2 Å<sup>2</sup>/molécule ont été appliquées suivant que l'on considérait la densité de l'azote solide ou liquide. Livingston (8) a trouvé une « meilleure valeur » pour la molécule d'azote avec 15,4 Å<sup>2</sup>, alors que Joy (9) préconisait 15,8 Å<sup>2</sup>.

Quelle que soit la valeur choisie pour  $\sigma$ , elle devra toujours être communiquée lorsqu'on signale des mesures de surface spécifique. Tous nos calculs sont basés sur les données du tableau I.

L'appareillage fondamental doit prévoir les moyens de détermination des trois facteurs  $P$ ,  $P_0$  et  $V$  qui apparaissent dans l'équation [1]; de plus, l'élimination de tous les gaz et vapeurs se trouvant sur l'échantillon et en obturant la surface devra être assurée.

La pression saturante  $P_0$  du gaz adsorbant est généralement déterminée directement au moyen d'un thermomètre à azote ou à oxygène indépendant de l'appareillage de mesure proprement dit.

Les moyens de mesurer  $P$  et  $V$  peuvent être groupés en trois catégories :

### a) L'appareillage volumétrique classique

En principe, l'appareillage volumétrique classique comporte les éléments essentiels de l'installation originalement décrite par Emmett (2) et représentée à la figure 1. La quantité de gaz adsorbée par l'échantillon dégazé est déterminée par mesure de la pression et de la température de volumes connus de gaz avant et après adsorption.

### b) La technique gravimétrique

La quantité de gaz adsorbée à une pression donnée est directement mesurée par l'augmentation de poids de l'échantillon exposé au gaz. Des mesures assez précises peuvent maintenant être faites au moyen de thermobalances enregistreuse automatiques.

### c) Les méthodes dynamiques

Une méthode dynamique a été décrite indépendamment par Stock (3) et Eberly (4). Une quantité pesée de l'échantillon à analyser sert de colonne d'un appareil de chromatographie en phase vapeur; l'échantillon est dégazé et maintenu à température constante sous débit d'hélium; celui-ci est alors remplacé par de l'azote jusqu'à saturation complète de la colonne; à ce moment, le débit d'azote est arrêté et remplacé par l'hélium. L'azote adsorbé par l'échantillon est élué; l'isotherme d'adsorption peut être déduite de la courbe d'éluion. Un nombre de points sont alors relevés

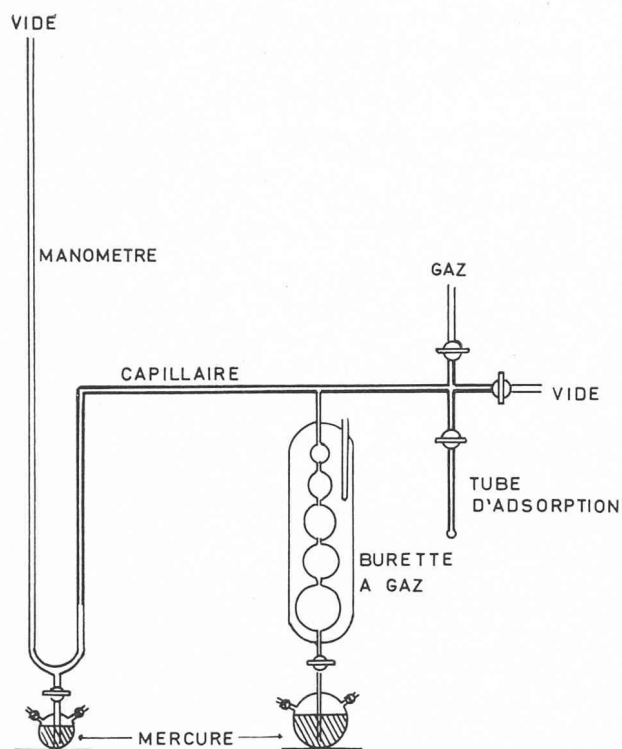


Fig. 1. — Eléments essentiels d'une installation volumétrique classique B.E.T.

sur l'isotherme entre les pressions relatives de 0,05 et 0,35 et mis en graphique selon B.E.T.

Une autre méthode dynamique a été récemment décrite par Nelsen et Eggertsen (5), confirmée et complétée par Roth et Ellwood (6). Ici encore l'échantillon remplace la colonne dans un appareillage ordinaire de chromatographie en phase vapeur. Un mélange déterminé d'un gaz inerte (hélium) et d'un gaz adsorbable à sa température d'ébullition (azote) passe dans une cellule de conductivité thermique de référence, dans le tube contenant l'échantillon ainsi que dans la cellule de mesure de conductivité thermique. Lorsque

le système est en équilibre, c'est-à-dire quand le potentiomètre-enregistreur décrit une ligne de base stable, le tube contenant l'échantillon est plongé dans un bain d'azote liquide. L'échantillon adsorbe alors une certaine quantité d'azote du mélange gazeux qui le traverse. Cette adsorption est caractérisée par un pic décrit par le potentiomètre-enregistreur. On réchauffe l'échantillon en retirant le bain réfrigérant ; l'azote est désorbé et un nouveau pic, en sens inverse du premier, caractérise la désorption. Les surfaces des pics, proportionnelles à la quantité d'azote adsorbée ou désorbée, sont calibrées par introduction d'une quantité connue d'azote dans le système.

En répétant ces opérations à d'autres pressions partielles d'azote, l'on disposera de toutes les données nécessaires pour établir le graphique B.E.T.

Ces méthodes dynamiques ont un très grand avantage : elles ne requièrent pas d'installation pour la production du vide, comme c'est le cas pour les méthodes volumétriques et gravimétriques ; l'échantillon est directement dégazé sous débit de gaz sec à haute température.

La nouvelle méthode décrite ici est basée sur la technique dynamique de Nelsen et Eggertsen (5) citée plus haut. Les principes d'adsorption à partir d'un mélange gazeux et de mesure par conductivité thermique sont maintenus ; mais alors que ces auteurs préconisent de mélanger de l'hélium et de l'azote à partir de deux réservoirs de ces gaz, la nouvelle méthode emploie des mélanges gazeux préfabriqués, ainsi que le suggèrent Roth et Ellwood (6). Ceci élimine pratiquement tous les problèmes de contrôle et de mesure des débits gazeux qui, dans la méthode originale, créent les plus grandes difficultés. Une autre amélioration du nouvel appareillage est la possibilité d'analyser quatre échantillons à la fois.

### Appareillage

Le nouvel appareillage, schématisé à la figure 2, comprend cinq parties : a) la ligne à haute pression ; b) la ligne principale ; c) la ligne de dégazage ; d) la ligne d'étalonnage ; et e) l'installation électrique (pas représentée à la figure 2).

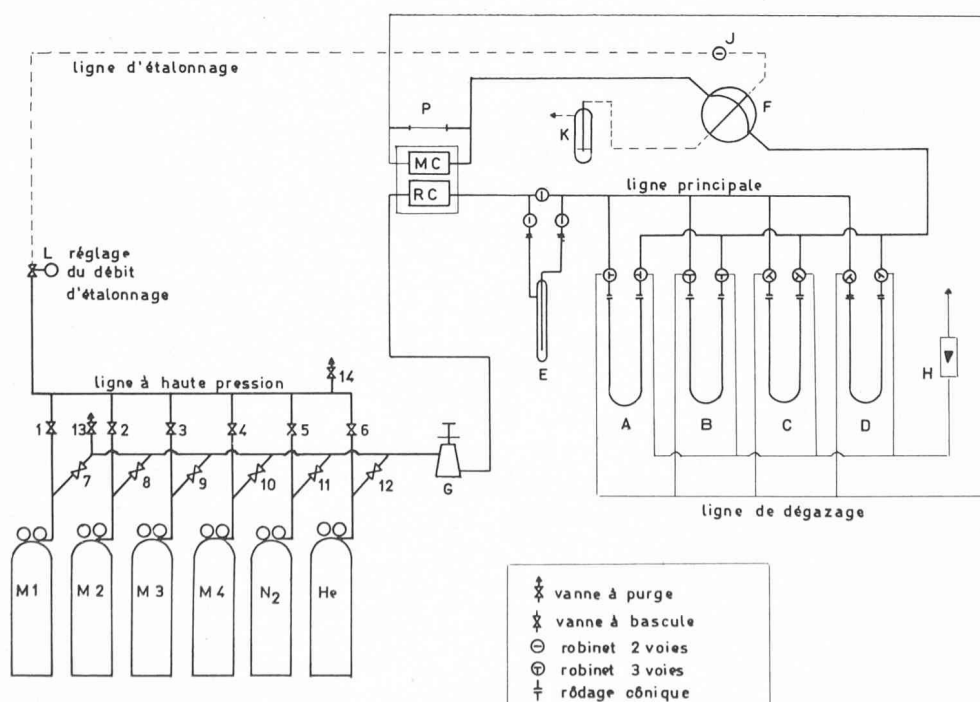


Fig. 2. Schéma du nouvel appareillage.

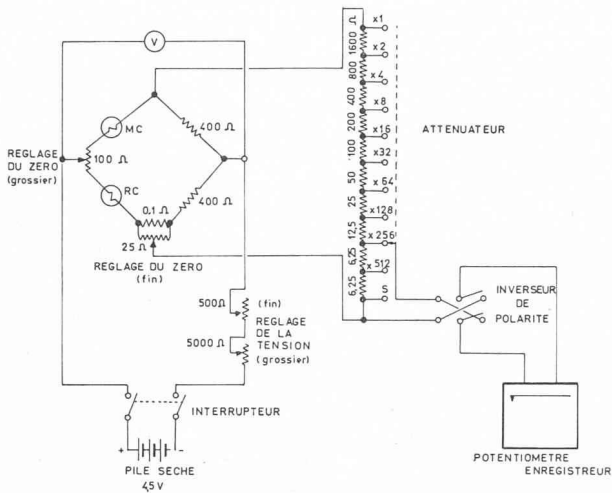


Fig. 3. — Schéma du montage électrique.

a) La ligne à haute pression

La ligne à haute pression comprend les réservoirs à gaz M1 (contenant 10 % d'azote et 90 % d'hélium), M2 (15 % d'azote), M3 (20 % d'azote), M4 (25 % d'azote), N2 (100 % d'azote), He (100 % d'hélium); les vannes à bascule; les vannes à purge; de la tuyauterie en cuivre jusqu'à la vanne à pointeau L d'une part et au régulateur de pression G (Negretti & Zambra Ltd., London) d'autre part. Tous les gaz sont au minimum 99,99 % purs et contiennent moins de 5 ppm d'eau.

b) La ligne principale

La ligne principale part du régulateur G, passe par la cellule de conductivité thermique de référence RC, par le piège à azote liquide E, par un des tubes à échantillon A, B, C, D, par une partie de la vanne échantillonneuse de gaz Beckman F et finalement, par la cellule de conductivité thermique de mesure MC et le capillaire P.

Les cellules RC et MC font partie d'un bloc à détection de conductivité thermique à thermistors fabriqué par la firme Perkin-Elmer. Le bloc est maintenu à température ambiante par une isolation thermique appropriée.

La vanne échantillonneuse Beckman est munie de deux tubes échantillonneurs préalablement calibrés. En tournant la vanne de 90°, on introduit alternativement du gaz de calibration de l'un ou de l'autre tube dans la ligne principale (la vanne montée sur l'appareil décrit ici est munie d'un tube de 0,606 ml et d'un tube de 1,076 ml).

c) La ligne de dégazage

La ligne de dégazage commence à la sortie de la cellule de conductivité thermique de mesure MC, passe par un des tubes à échantillon A, B, C, D, et sort par le débitmètre H (Rota Aachen Oeflingen).

d) La ligne d'étalonnage

La ligne d'étalonnage part de la vanne à pointeau L (destinée à régler le débit du gaz d'étalonnage), passe par le robinet J, par une partie de la vanne échantillonneuse F et se termine par le compte-bulles K.

e) L'installation électrique

La figure 3 montre le schéma du montage électrique de l'installation. Un potentiomètre-enregistreur Brown-

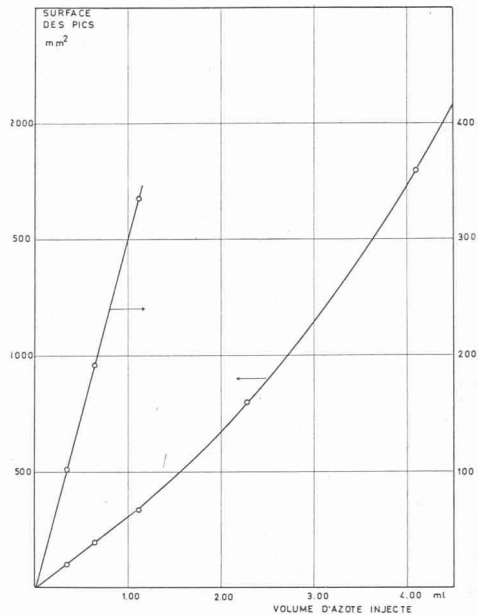


Fig. 4. — Surface des pics en fonction du volume d'azote injecté.

Honeywell (— 0,2 à 2,0 mV) est utilisé avec un déroulement de papier de 100 à 300 cm/heure.

*Remarque importante.* — Le piège E est monté de façon à ce que les gaz ne le traversent pas de la manière conventionnelle; malgré ce piège, les échantillons ont adsorbé de l'eau au début de nos essais. Par la suite, il a été trouvé que cette eau passait dans les gaz par diffusion à travers la tuyauterie en caoutchouc et en matière plastique initialement montée sur l'appareil. Cette difficulté a pu être surmontée par le remplacement de toute la tuyauterie par du cuivre et du verre. Nous ne pouvons que trop insister sur l'élimination totale d'eau du débit gazeux.

Mode opératoire

a) Préparation de l'échantillon

Le produit à analyser est broyé et tamisé à la grosseur de grains de 40 à 100 mesh. Si la nature de l'échantillon le permet, une prise en sera calcinée pendant une heure à 500°C dans un four à moufle. Les catalyseurs supportent d'habitude ces températures. De la laine de verre, préalablement lavée au pentane et calcinée à 400°C, est placée au fond d'un tube à échantillon propre et sec. Une quantité pesée du produit calciné est introduite dans le tube qui est alors fixé sur l'appareil.

b) Poids de l'échantillon

Le poids de l'échantillon doit être soigneusement choisi. Il est évidemment préférable de faire la mesure sur un grand échantillon afin de réduire l'erreur due à la pesée. Le poids de l'échantillon est cependant limité par la région de réponse linéaire du bloc de détection dans les conditions de travail données (débit de gaz, température du bloc, courant de pont, etc.).

Comme on peut le remarquer à la figure 4, le graphique — volume de gaz injecté en fonction de la surface des pics correspondants — n'est linéaire que jusqu'à 1 ml environ. Ceci implique que le poids de l'échantillon doit être tel que la quantité d'azote adsorbée ne dépasse pas

un maximum de 1 ml. Dans ces conditions, l'échantillon doit avoir une surface de 3 m<sup>2</sup>. Ainsi, pour une surface spécifique de 300 m<sup>2</sup>/g, on placera 10 mg d'échantillon dans le tube. D'habitude on connaît l'ordre de grandeur de la surface spécifique à mesurer. Si tel n'est pas le cas, on aura recours à l'une des méthodes rapides décrites plus loin.

Il est évident que pour mesurer des surfaces spécifiques supérieures à 300 m<sup>2</sup>/g, où il faudra peser un échantillon inférieur à 10 mg, l'erreur due à l'adsorption d'humidité avant et pendant la pesée sera considérable.

Par l'introduction du tube capillaire P (fig. 2), la région de réponse linéaire a pu être étendue jusqu'à 2 ml, de sorte que des échantillons ayant une surface spécifique de 600 m<sup>2</sup>/g pourront être mesurés.

### c) Dégazage

Le mélange gazeux M1 passant par la vanne 7 et par le régulateur de pression G balaie la ligne principale et la ligne de dégazage. Les robinets à trois voies des tubes à échantillon dirigent le gaz d'abord sur le tube A (en position « mesure ») et ensuite sur le tube B (en position « dégazage ») dans le cas qui est représenté à la figure 2 (les tubes C et D sont fermés).

Le débit est réglé et maintenu constant à environ 20 ml/minute. On pourra mettre la tension de pont (4 volts) après un balayage de 15 minutes à débit constant indiqué par le débitmètre H.

Dans le cas représenté à la figure 2, on suppose que l'échantillon A a déjà été dégazé ; le tube B est chauffé à 300-350°C pendant une demi-heure. En même temps on peut faire une première mesure sur l'échantillon A. Quand le dégazage de B est terminé, on procédera de même avec les autres échantillons.

### d) Mesure

Alors que le mélange M1 balaie la ligne principale et la ligne de dégazage, comme décrit précédemment, de l'azote pur passe par la vanne 5 et parcourt la ligne d'étalonnage.

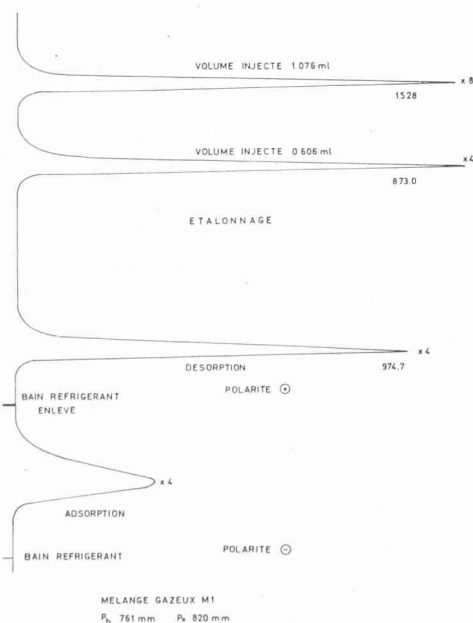


Fig. 5. — Un « sorptogramme » typique.

Lorsque le potentiomètre-enregistreur décrit une ligne de base stable, on pourra commencer la première mesure. La polarité de l'instrument est en position négative. Le tube A est plongé dans un bain d'azote liquide ; l'adsorption d'azote du mélange M1 est indiquée par un pic décrit par le potentiomètre-enregistreur. Lorsque la plume est revenue à sa ligne de base, la polarité est inversée, le bain réfrigérant retiré et le tube à échantillon plongé dans un bain d'eau à température ambiante. L'azote relâché par l'échantillon fait apparaître le pic de désorption.

Pour produire le pic d'étalonnage, on ferme le robinet J, afin de ramener à la pression atmosphérique l'azote contenu dans la vanne échantillonneuse F ; on injecte le contenu du tube échantillonneur dans la ligne principale et un pic d'étalonnage est décrit par le potentiomètre-enregistreur. On procède de même avec le deuxième tube échantillonneur.

La première mesure de l'échantillon A est terminée, alors que, en même temps, B est dégazé. Le tube A est fermé, l'échantillon B est mesuré et C dégazé. On répète la procédure pour les quatre tubes, en ayant soin de bien faire plonger chaque tube à la même profondeur dans le bain réfrigérant.

Dès que la mesure de l'échantillon D est terminée, les robinets sont remis à la position indiquée à la figure 2 et le mélange M1 est remplacé par M2. On évacuera une ou deux fois la ligne au moyen de la vanne à purge 13. Les opérations de mesure sont alors effectuées comme précédemment, sauf que le dégazage n'est plus nécessaire.

Lorsque toute la procédure aura été effectuée pour les quatre mélanges gazeux, le graphique de B.E.T. pourra être établi si la pression barométrique  $P_b$ , la pression saturante de l'azote à la température d'adsorption  $P_0$  et la composition exacte des mélanges

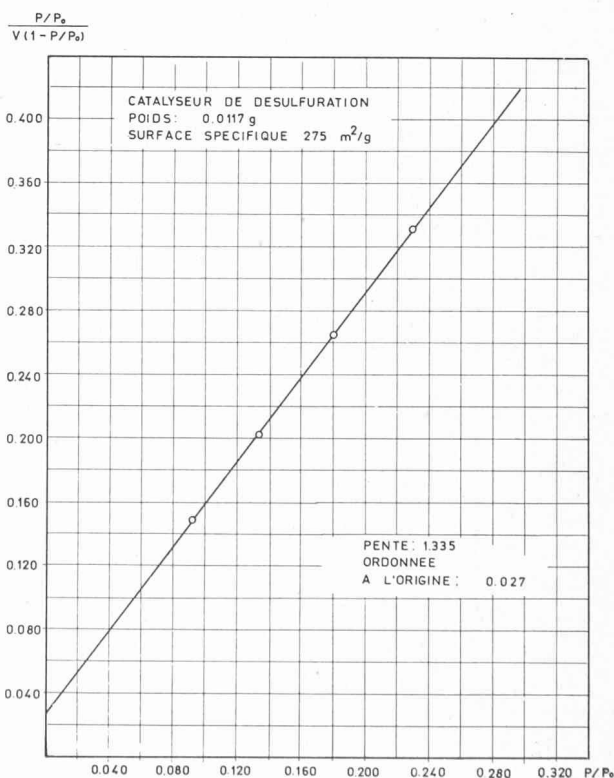


Fig. 6. — Graphique selon B.E.T.

gazeux sont connues.  $P_b$  et  $P_o$  sont déterminés avant chaque mesure. Les mélanges de gaz sont analysés comme suit.

#### e) Analyse des mélanges gazeux

Deux tubes à échantillon vides sont fixés sur l'appareil, l'un en position « mesure », l'autre en position « dégazage ». La ligne principale et la ligne de dégazage sont balayées par de l'hélium pur passant par la vanne 12. En même temps la ligne d'étalonnage est parcourue par de l'azote pur passant par la vanne 5.

Quand la ligne de base est stable, on injecte un volume connu d'azote dans la ligne principale en tournant la vanne échantillonneuse. Cette opération est répétée jusqu'à ce que l'on obtienne trois pics égaux pour chaque tube échantillonneur. Comme précédemment, le robinet J est fermé avant chaque injection. L'azote est ensuite remplacé par le mélange M1 ; après avoir purgé la ligne d'étalonnage par la vanne 14, on pourra échantillonner le mélange M1. Celui-ci à son tour sera remplacé par de l'azote et ainsi de suite tous les gaz seront échantillonnés alternativement avec de l'azote.

La partie d'azote contenue dans les mélanges gazeux est calculée en divisant la surface du pic correspondant au mélange donné par la moyenne des surfaces des pics d'azote précédant et suivant le pic du mélange.

#### Calcul de la surface spécifique

Les calculs de la surface spécifique à partir des données obtenues par l'application de la méthode décrite seront mieux illustrés par un exemple pratique. La figure 5 reproduit un « sorptogramme » typique d'un catalyseur de désulfuration, pour un mélange gazeux. Les différents pics correspondent à l'adsorption, à la

désorption et aux étalonnages. Des « sorptogrammes » analogues sont obtenus pour les autres mélanges gazeux et toutes les données sont rassemblées et calculées dans un tableau, tel le tableau II. A partir de ces valeurs on peut dresser le graphique B.E.T. (voir équation [1]) représenté à la figure 6.

Les surfaces des pics devraient être planimétrées ; mais comme ceux-ci sont assez symétriques, les calculs sont encore suffisamment précis si on multiplie la hauteur des pics par leur largeur à mi-hauteur.

Les calculs se font uniquement sur le pic de désorption. En effet, celui-ci est plus symétrique que le pic d'adsorption et, d'autre part, il correspond à une concentration d'azote, alors que le pic d'adsorption provient d'un manque d'azote.

Sur le graphique de B.E.T. (fig. 6), on détermine la pente  $s$  et l'ordonnée à l'origine  $i$  de la droite. Pour l'exemple donné, ces valeurs sont  $s = 1,335$  et  $i = 0,027$ ; le volume  $V_m$  correspondant à la monocouche est calculé par :

$$V_m = \frac{1}{i + s} = 0,734 \text{ ml}$$

Dans le tableau I, on interpole la valeur de  $4,385 \text{ m}^2/\text{ml}$  pour  $S_o$  à  $P_o$  compris entre 820 et 840 mm Hg. La surface spécifique, calculée d'après l'équation [2], est de  $275 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### Précision de la méthode

Afin de vérifier la précision de la méthode, quelques essais comparatifs ont été effectués d'une part au moyen de la nouvelle technique, et d'autre part au moyen de la méthode B.E.T. classique. Ces mesures ont été vérifiées par d'autres laboratoires. Les résultats obtenus sont consignés au tableau III, qui montre que les écarts entre les diverses méthodes sont en moyenne inférieurs à 5 %. Des mesures parallèles par la nouvelle méthode donnent une déviation standard inférieure à 5 % également.

#### Méthodes rapides

Pour de nombreuses applications, un certain manque de précision sera admis si une méthode simple, rapide et peu coûteuse peut être mise au point. Celle-ci servira également pour la détermination de l'ordre de grandeur de la surface spécifique d'un échantillon destiné à une mesure plus précise.

Une méthode volumétrique rapide et très simple, basée sur l'adsorption d'air à la température de l'air liquide, a été décrite par Haynes (10).

TABLEAU II : Exemple de calculs

w	Poids de l'échantillon	g	0,0117			
			M1	M2	M3	M4
$P_b$	Mélange gazeux					
	Pression atmosphérique réduite à 0°C	mm Hg	761	761	761	761
$P_o$	Pression saturante d'azote	mm Hg	820	815	832	838
$y$	Fraction d'azote dans les mélanges gazeux		0,099	0,143	0,197	0,253
$P$	Pression partielle d'azote $P = y P_b$	mm Hg	75,34	108,8	149,9	192,5
$P/P_o$	Pression relative		0,092	0,133	0,180	0,230
$1 - P/P_o$			0,908	0,867	0,820	0,770
$A_1$	Surface du pic d'étalonnage 1	mm <sup>2</sup>	873,0	907,2	987,3	1030
$V_1$	Volume du tube échantillonneur 1	ml	0,606	0,606	0,606	0,606
$A_2$	Surface du pic d'étalonnage 2	mm <sup>2</sup>	1528	1598	1738	1806
$V_2$	Volume du tube échantillonneur 2	ml	1,076	1,076	1,076	1,076
$A_{cal.}$	Surface moyenne d'étalonnage par unité de volume $A_{cal.} = 0,5 \left( \frac{A_1}{V_1} + \frac{A_2}{V_2} \right)$	mm <sup>2</sup> /ml	1430	1491	1622	1689
$A_{ads.}$	Surface du pic de désorption	mm <sup>2</sup>	974,7	1135	1339	1515
$V$	Volume d'azote adsorbé $V = \frac{A_{ads.}}{A_{cal.}}$	ml	0,682	0,761	0,825	0,897
$\frac{V(1 - P/P_o)}{P/P_o}$		ml	0,619	0,659	0,676	0,691
$\frac{P/P_o}{V(1 - P/P_o)}$		ml <sup>-1</sup>	0,149	0,202	0,266	0,333

TABLEAU III  
Mesures comparatives

Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)				
Echantillon	Nouvelle méthode	Méthode B.E.T. classique	Résultats par d'autres laboratoires (div. méthodes)	Méthode rapide approximative
Catalyseur A	275	277	278 (a)	253
Catalyseur B	276	268	266 (a)	270
Catalyseur C	278	264	281 (a)	257
Catalyseur D	225	216	216 (a)	207
Catalyseur E	254	246	255 (a)	241
Catalyseur F	165	164	—	149
Catalyseur G	313	302	312 (c)	282
Alumine A	285	—	291 (a)	274
Alumine H	127	118	123 (a)	115
Kaolinite	42	40	42 (b)	40
Aérosil	185	187	176 (b)	178

- (a) P. Spence Ltd., Widnes, méthode B.E.T. classique.  
 (b) Laboratoire des Colloïdes et de Chimie minérale, Université catholique de Louvain, méthode B.E.T. classique et méthode Nelsen-Eggertsen (5).  
 (c) Société belge de l'Azote et des Produits chimiques du Marly, méthode Nelsen-Eggertsen (5).

On peut également faire une mesure approximative sur le nouvel appareillage. En effet, au lieu de déterminer quatre points du graphique B.E.T., on n'en mesure qu'un seul, qu'on relie à l'origine. Comme la droite passe en général très près de l'origine (surtout si l'azote sert d'adsorbat), l'approximation est très bonne et ce d'autant plus que le point mesuré est voisin de  $P/P_0 = 0,35$ . Dans ces conditions, l'ordonnée à l'origine  $i = 0$ , on aura

$$Vm = \frac{1}{s} = V(1 - P/P_0).$$

Pour l'exemple calculé au tableau II, la valeur obtenue pour  $V_m$  par la méthode rapide est de 0,691 ml (mélange gazeux M4), alors que la méthode à quatre points donne 0,734 ml. La différence dans ce cas est inférieure à 6 %.

Les surfaces spécifiques calculées d'après la méthode à un point sont comparées dans le tableau III à celles obtenues par les méthodes plus précises. On constate que l'écart ne dépasse jamais 10 %.

## SOLUTION DE QUELQUES PROBLÈMES PEU USUELS DE MÉCANIQUE POSÉS PAR L'INDUSTRIE CHIMIQUE

par R. A. STRUB, ingénieur EPUL<sup>1</sup>

L'industrie chimique pose à l'ingénieur mécanicien une foule de problèmes intéressants, qu'il n'est pas à même de rencontrer dans l'industrie mécanique. Ceci tient au fait que ces problèmes sont liés à des cycles chimiques dont le développement jusqu'à l'échelon industriel demande une étroite collaboration entre l'ingénieur mécanicien et l'ingénieur chimiste. De ce

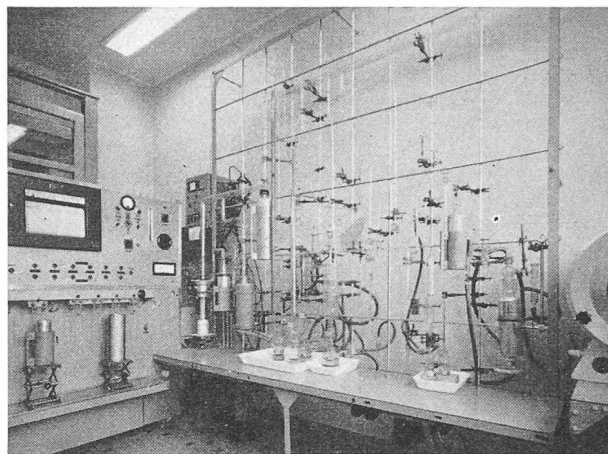


Fig. 7. — A gauche : le nouvel appareillage.  
A droite : une installation volumétrique classique de B.E.T.

### Résumé

Une nouvelle méthode de mesure des surfaces spécifiques des catalyseurs est décrite. Cette méthode, basée sur l'adsorption d'azote à  $-195^{\circ}\text{C}$ , permet l'analyse simultanée de quatre échantillons.

L'auteur remercie la Direction de LABOFINA pour l'autorisation de publier cette étude.

### RÉFÉRENCES

- (1) BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
- (2) EMMETT, P. H., *12th Reports of the Committee on Catalysts*, Chapter IV (John Wiley & Sons Inc., New York, 1940).
- (3) STOCK, R., *Anal. Chem.* 33, 966 (1961).
- (4) EBERLY, P. E. Jr., *J. Phys. Chem.* 65, 1261 (1961).
- (5) NELSEN, F. M., EGGERTSEN, F. T., *Anal. Chem.* 30, 1387 (1958).
- (6) ROTH, J. F., ELLWOOD, R. J., *Anal. Chem.* 31, 1738 (1959).
- (7) BRUNAUER, S., *The adsorption of gases and vapors*, p. 287 (Princeton University Press, Princeton, N.J., 1945).
- (8) LIVINGSTON, H. K., *J. Colloid Sci.* 4, 447 (1949).
- (9) JOY, A. S., *Vacuum* 3, 254 (1953).
- (10) HAYNES, J. M., *Clay Minerals Bull.* 4, 69 (1959).

fait, les grandes compagnies de produits chimiques possèdent elles-même leur département de mécanique industrielle pour l'érection de nouvelles usines et la

<sup>1</sup> Cette étude est tirée du Recueil de travaux offert au professeur A. Stucky, en hommage de reconnaissance, sur l'initiative de l'Association amicale des anciens élèves de l'École polytechnique de Lausanne, le 27 octobre 1962, l'année de son 70<sup>e</sup> anniversaire.