

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 562 810

②1 N° d'enregistrement national :

85 05536

⑤1 Int Cl⁴ : B 01 J 21/04.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 12 avril 1985.

③0 Priorité : DD, 13 avril 1984, n° WP B 02 C/261 961-2.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP « Brevets » n° 42 du 18 octobre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : VEB LEUNA-WERKE « WALTER UL-
BRICHT » — DD.

⑦2 Inventeur(s) : Lutz Hippe, Lothar Walkowski, Gudrun Be-
sekau, Manfred Grossmann, Karl Becker, Heino John,
Hans-Dieter Berrouschot, Albert Turzer, Hans-Jürgen
Richter, Bernhard Wellner et Ralf Merk.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrbur-
ger.

⑤4 Procédé et dispositif pour la fabrication de matériaux de support pour catalyseurs.

⑤7 a. L'invention a pour objet un procédé pour la fabrication
de matières de support pour catalyseurs ayant une faible
densité apparente et un grand volume de pores, ainsi qu'un
procédé pour l'exécution de ce procédé.

b. A cet effet, l'invention propose de broyer finement la
matière voulue dans un broyeur constitué de deux tubes
montés en série qui sont chargés l'un de corps de broyage
sphériques, et l'autre, de corps de broyage cylindriques et de
corps de broyage tronconiques, le rapport entre le volume total
de ceux-ci et le volume à vide des deux tubes étant de 0,3 à
0,35.

c. Ce procédé et ce dispositif se distinguent par une impor-
tante économie d'énergie et de matières premières.

FR 2 562 810 - A1

" Procédé et dispositif pour la fabrication de matériaux de support pour catalyseurs ".

L'invention concerne un procédé et un
5 dispositif pour la fabrication de matériaux de support pour catalyseurs, présentant une faible densité apparente et une porosité élevée, et une teneur prépondérante en oxyde d'aluminium.

Pour préparer des matériaux de support
10 pour catalyseurs, on utilise de préférence de l'oxyde d'aluminium, et en partie aussi du silicate d'aluminium. Au cours de la fabrication, une alumine précipitée du type boehmite ou pseudo-boehmite ou même une alumine contenant du SiO_2 , sont séchées, broyées, moulées et,
15 selon l'application envisagée, chargées de composés catalytiquement actifs.

Pour le formage par extrusion, égouttage ou agglomération, il faut une poudre fine de matière contenant de l'alumine appropriée. Le séchage
20 par atomisation d'un hydrogel ou hydrosol d'alumine en suspension dans l'eau est souvent utilisé (brevet DD 104 996). La poudre ainsi obtenue est toutefois constituée de particules similaires à des microsphères, qui provoquent des difficultés lors du formage. Les catalyseurs ainsi produits sont peu actifs en raison de leur
25 teneur en pores en forme d'encrier. De ce point de vue, de meilleurs produits sont obtenus par broyage de

xérogels d'alumine. Leur broyage dans un broyeur à boulets (brevet DD 123 949) ou dans un broyeur oscillant (brevet DD 138 006) a déjà été proposé. Toutefois, lors du remplissage habituel du broyeur avec des éléments
5 broyeurs sphériques, le produit à broyer est déjà fortement compacté, de sorte qu'on perd du volume de pores, nécessaire pour l'action catalytique, aussi bien dans le domaine des micropores, que dans celui des macropores. Les catalyseurs produits en matériaux de ce type ne
10 sont donc pas aussi actifs, et comme la densité apparente est élevée en raison du compactage favorisé par le broyage, la masse de catalyseur inefficace incorporée par unité de volume sera supérieure à celle qui pourrait être obtenue en supprimant le compactage par des mesures
15 appropriées. Par suite de ce comptage, la consommation de composant actif précieux par unité de volume s'accroît également.

Les inconvénients mentionnés concernant l'obtention des pores peuvent être évités si on
20 applique un broyage par impact dans un broyeur à aiguilles ou à jets, par exemple. Les produits ainsi broyés, et transformés ensuite par un formage approprié présentent, par rapport aux produits obtenus dans un broyeur oscillant, avec des éléments broyeurs sphériques, un
25 volume des pores supérieur de 30 %. Toutefois, le broyage par impact présente, par rapport au broyage par oscillations, l'inconvénient d'une consommation d'énergie d'entraînement nettement plus élevée et d'une perte à la séparation produite par la nécessité de l'emploi d'ins-
30 tallations de tamisage supplémentaires.

L'invention a pour objectif de proposer un procédé et un dispositif pour l'obtention de matériaux de support pour catalyseurs présentant une densité apparente faible et un volume des pores élevé.

35 Il s'agit de développer un procédé de

préparation de matériaux de support pour catalyseurs, au moyen d'un broyage fin spécifique qui se caractérise par une économie élevée en énergie et en matières. En outre, il est nécessaire de prévoir un dispositif pour
5 cette préparation.

A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication de matériaux de support pour catalyseurs, à partir de matières séchées contenant de la boehmite ou de la bayerite, par broyage fin de la
10 matière séchée dans un broyeur à tubes oscillants, avec deux tubes montés en série, procédé caractérisé en ce que le produit à broyer se déplace dans les deux tubes avec un débit de 0,5 à 1,5 kg/h.l, le premier tube étant chargé d'éléments broyeurs sphériques et le deuxième
15 tube, d'éléments broyeurs cylindriques et/ou tronconiques, et que les matériaux de support pour catalyseurs ainsi obtenus présentent des volumes de pores supérieurs à $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ et une densité des particules inférieure à $1,25 \text{ g/cm}^3$, et 80 % du volume des pores appartiennent à
20 des pores réactionnels de 2 à 10 nm. Le débit de broyage recommandé se situe entre 0,6 et 0,8 kg/h.l, calculé sur le volume de broyage.

L'invention propose aussi un dispositif pour la fabrication de matériaux de support pour
25 catalyseurs au moyen d'un broyeur à tubes oscillants, qui est constitué par deux tubes montés en série, dont l'oscillation est induite en commun et qui présentent les mêmes dimensions géométriques, dispositif caractérisé en ce qu'un tube est chargé d'éléments broyeurs sphériques et un tube est chargé d'éléments broyeurs cylindriques et/ou tronconiques, et que le rapport entre le
30 volume total des éléments broyeurs et le volume vide de l'espace de broyage des deux tubes est de l'ordre de 0,3 à 0,35.

35 le rapport entre la longueur totale

des deux tubes disponibles pour le broyage, et le diamètre intérieur de ces tubes, se situe de préférence entre 10 et 15. Comme éléments broyeurs, on utilise de préférence des éléments caractérisés par un rapport du diamètre à la longueur dans le cas des éléments cylindriques, et du plus grand diamètre à la longueur dans le cas des éléments coniques, compris entre 0,5 et 1,5. Le rapport entre le diamètre intérieur du tube de broyeur et le diamètre des éléments broyeurs sera de préférence compris entre 20 et 50, et le rapport entre le volume total des éléments broyeurs et le volume à vide de la chambre de broyage des deux tubes se situe de préférence vers 0,33.

Outre l'obtention d'un volume de pores déterminé pour une densité appropriée des particules, il se pose le problème de la stabilité de la suspension pendant une durée prolongée, en particulier dans la préparation de produits broyés pour le formage par formation de gouttes, car l'épaississement progressif de la suspension devant former les gouttes conduit à l'engorgement du dispositif de formation de gouttes, ce qui entraîne une interruption de la production pour cause de nettoyage. Cet effet négatif se produit aussi bien que si l'on emploie des sphères ou des cylindres et/ou des éléments broyeurs tronconiques, lorsque les deux tubes broyeurs sont remplis avec les mêmes éléments broyeurs.

Or on a constaté avec surprise que cet effet n'apparaissait pas si le tube traversé en premier par le produit à broyer était rempli d'éléments broyeurs sphériques et le deuxième tube, d'éléments broyeurs cylindriques et/ou tronconiques, et à condition qu'en même temps le rapport entre le volume total d'éléments broyeurs et le volume à vide des tubes broyeurs soit maintenu entre 0,3 et 0,35, afin d'obtenir un matériau de support pour catalyseurs présentant une porosité

et une densité des particules appropriées.

Des éléments broyeurs cylindriques ou tronconiques ont déjà été utilisés pour le broyage de matériaux de construction, de matériaux céramiques et de produits abrasifs ; toutefois, l'objectif était d'élever le débit et réduire la tendance à l'agglomération du produit à broyer. Malgré l'emploi connu d'éléments broyeurs cylindriques ou tronconiques dans une autre branche de l'industrie, compte tenu de la différence d'objectif, il n'y avait pas de raison de transférer cette méthode de broyage dans la fabrication de catalyseurs, car on ne pouvait pas s'attendre à ce que l'emploi d'éléments broyeurs cylindriques ou tronconiques à la place des éléments sphériques usuels, modifie les propriétés de l'alumine (ou de la matière contenant de l'alumine) dans le sens d'élever considérablement le volume des pores, important pour l'activité du catalyseur, par rapport au volume obtenu lors du broyage avec des éléments sphériques. Par suite de la porosité accrue, la densité apparente est réduite en conséquence; Etant donné que l'accroissement des pores peut aller de 2 à 10 nm pour le rayon, l'activité du catalyseur augmente encore, malgré la réduction de la densité apparente.

Ce procédé de broyage trouve une application dans le cas de xérogels d'alumine du type boehmite ou pseudoboehmite, de bayerite, d'alumine gamma et/ou éta, d'aluminosilicates amorphes aux rayons λ ou cristallisés, ainsi que dans le cas d'alumines contenant du nickel et de composés du molybdène ou du tungstène, qui sont soit broyés séparément et éventuellement mélangés de façon appropriée dans une étape subséquente, soit, selon l'application prévue, broyés en commun et mélangés ainsi en même temps. Ce procédé de broyage peut être utilisé en outre pour le retraitement de catalyseurs épuisés ou pour un rebroyage de

catalyseurs déjà formés.

Le procédé de fabrication selon l'invention permet d'obtenir des matériaux de support de catalyseurs et d'adsorbants avec un volume des pores
5 supérieur à $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ et une densité apparente de 0,4 à 0,6 kg/l. Si l'on utilise seulement des éléments broyeurs sphériques, des densités apparentes inférieures à 0,6 kg/l ne peuvent pas être obtenues. L'abaissement de la densité apparente de 20 à 30 % permet d'économiser
10 aussi, dans la préparation du catalyseur, par unité de volume de catalyseur, la quantité correspondante de composants actifs précieux, comme les MoO_3 ou WO_3 .

Exemples de réalisation.

Exemple 1 :

15 Pour la préparation d'un xérogel d'alumine du type pseudo-boehmite, une solution de nitrate d'aluminium contenant du silicate de sodium a été réunie à une solution d'aluminate de sodium, à une température de 343 K, et à un pH ajusté à 7,3 - 7,8. La suspension ainsi produite a été laissée au repos pendant
20 1 heure, puis filtrée, et lavée jusqu'à élimination pratiquement complète des ions sodium. Le séchage subséquent a permis d'obtenir, à partir de l'hydrogel, le xérogel qui a été ensuite soumis à un broyage fin.

25 Une partie du produit a été broyée dans un broyeur tubulaire oscillant, dont les deux cylindres broyeurs présentaient un diamètre intérieur de 350 mm, une longueur de broyage de 2300 mm et étaient garnis de billes en acier de 12 mm de diamètre (produit
30 de broyage A).

Une autre partie a été broyée dans un broyeur tubulaire oscillant ayant les mêmes dimensions géométriques, mais contenant une charge selon l'invention : le tube traversé en premier par le produit à
35 broyer était rempli de billes en acier de 12 mm de

diamètre et le deuxième tube, de cylindres en acier inoxydable, avec des dimensions de 10 x 14 mm. On a obtenu ainsi le produit de broyage B.

Une troisième partie a été broyée
5 dans un broyeur à impact ; il a été obtenu ainsi le produit de broyage C.

le degré de remplissage avec les éléments broyeurs était identique pour les produits A et B et se montait pour les deux tubes à 70 %.

10 Les poudres finement broyées qui ont traversé sans refus un tamis à 10 000 mailles, avaient les densités apparentes suivantes :

	<u>Produit de broyage</u>	<u>Densité apparente (g/l)</u>
15	A	580 - 620
	B	350 - 400
	C	330 - 370

Il est facile de se rendre compte de
20 ce que le broyage avec la charge de particules cylindriques selon l'invention a permis d'obtenir un produit similaire à celui obtenu dans un broyeur à impact, qui se différencie notablement des produits obtenus par un broyage classique avec des billes. En passant du produit
25 A au produit B, on observe une chute de densité apparente de 40 % en moyenne.

Exemple 2 :

A partir des poudres broyées de xérogels d'alumine, des matériaux de support de catalyseurs
30 ont été préparés par formage subséquent. Il est possible d'obtenir par exemple un boudin par extrusion ou des billes par formation de gouttes.

Pour le formage par extrusion, le xérogel d'oxyde d'aluminium a été vigoureusement mélangé
35 avec de l'eau, par exemple dans un mélangeur à turbu-

lence, et peptisé avec une faible proportion d'acide
nitrique (0,05 % de la masse, calculé sur Al_2O_3). Il a
été obtenu une masse plastifiée, qui a été extrudée dans
une boudineuse à une vis, avec une buse de 1,5 mm. Les
5 ébauches ont été séchées à 343 K, puis calcinées à 723 K
pendant cinq heures.

A partir des poudres A, B et C, les
matériaux de support D, E et F ont été produits.

Pour la préparation de matériau de
10 support par formation de gouttes, le xérogel d'alumine
a été également mélangé à l'eau et peptisé avec de
l'acide nitrique à 0,5 % de la masse (calculé sur Al_2O_3).
A cet effet, il a fallu toutefois ajuster la viscosité
par addition d'eau de façon à obtenir un mélange quasi-
15 fluide qui forme une goutte en sortant d'une buse par
écoulement libre ou sous pression, ces gouttes se sépa-
rant de la buse et, pouvant former des billes et durcir
par chute dans, par exemple, une solution d'ammoniaque
surmontée d'une couche d'huile. Le séchage et la calci-
20 nation subséquents se déroulent comme pour l'obtention
du boudin. De cette façon, les poudres A, B et C ont
produit les matériaux de support G, H et I. L'avantage
du procédé selon l'invention par rapport au broyage
habituel apparaît dans le tableau ci-dessous :

	boudins			billes		
	D	E	F	G	H	I
25						
matériau de support	D	E	F	G	H	I
Densité apparente (kg/l)	0,65	0,50	0,45	0,70	0,55	0,50
30						
Masse volumique apparente d_K (g/cm ³)	1,05	0,96	0,95	1,10	1,00	0,98
volume des pores P_v	0,59	0,71	0,73	0,45	0,57	0,59
35						

On s'aperçoit nettement, qu'il s'agisse de matériau de support en forme de boudin ou de billes, que le broyeur selon l'invention avec des éléments broyeurs cylindriques, dans un broyeur à tubes oscillants, a permis d'obtenir un produit qui est similaire à celui obtenu au moyen de broyage par impact. Par rapport au broyage avec des éléments cylindriques seuls, il a été obtenu une chute importante de la densité apparente et une élévation simultanée du volume des pores important pour l'activité catalytique.

Exemple 3 :

Si l'on se base, pour la préparation des poudres de xérogel d'alumine A, B et C de l'exemple 1, sur des appareils broyeurs à débits comparables, par exemple le broyeur à tubes oscillants "Palla 35U" et le broyeur à impact "Pallmann Ref 8", avec des puissances des moteurs de 18,5 kW et 45 kW, l'application du procédé de broyage selon l'invention permet de réaliser les économies d'énergie électrique suivantes.

Lorsqu'on passe du broyage habituel avec des éléments sphériques seulement (type A) au broyage selon l'invention avec des éléments sphériques et cylindriques (type B), dans un broyeur à tubes oscillants, le débit s'élève au double ou au triple, ce qui réduit la consommation d'énergie de 30-40 % par 1000 kg de produit broyé. Si par contre on passe, pour un produit de qualité identique, du broyage dans le broyeur à impact (type C) au broyage selon l'invention dans un broyeur à tubes oscillants (type B), la consommation d'énergie tombe à 10-15 % seulement.

Le tableau suivant indique les économies minimales réalisables dans le broyage d'une alumine, selon l'exemple 1.

10

Type de broyage		A	B	C

Puissance du moteur (kW)		18,5	18,5	45
5	débit moyen (kg/h)	65	170	55
Consommation d'énergie (kWh/t)		284	109	820

R E V E N D I C A T I O N S

1°) Procédé de fabrication de matériaux de support pour catalyseurs, à partir de matières séchées contenant de la boehmite ou de la bayerite, par
5 broyage fin de la matière séchée dans un broyeur à tubes oscillants, avec deux tubes montés en série, procédé caractérisé en ce que le produit à broyer se déplace dans les deux tubes avec un débit de 0,5 à 1,5 kg/h.l, le premier tube étant chargé d'éléments broyeurs sphériques
10 et le deuxième tube, d'éléments broyeurs cylindriques et/ou tronconiques, et que les matériaux de support pour catalyseurs ainsi obtenus présentent des volumes de pores supérieurs à $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ et une densité des particules inférieure à $1,25 \text{ g/cm}^3$, et 80 % du volume des pores
15 appartiennent à des pores réactionnels de 2 à 10 nm.

2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le débit est de l'ordre de 0,6 à 0,8 kg/h.l.

3°) Dispositif pour la fabrication de
20 matériaux de support pour catalyseurs au moyen d'un broyeur à tubes oscillants, qui est constitué par deux tubes montés en série, dont l'oscillation est induite en commun et qui présentent les mêmes dimensions géométriques, dispositif caractérisé en ce qu'un tube est
25 chargé d'éléments broyeurs sphériques et un tube est chargé d'éléments broyeurs cylindriques et/ou tronconiques, et que le rapport entre le volume total des éléments broyeurs et le volume vide de l'espace de broyage des deux tubes est de l'ordre de 0,3 à 0,35.

4°) Dispositif selon la revendication
30 3, caractérisé en ce que le rapport entre la longueur totale des deux tubes disponibles pour le broyage et le diamètre intérieur des tubes du broyeur est de l'ordre de 10 à 15.

5°) Dispositif selon les revendica-
35

tions 3 et 4, caractérisé en ce que le rapport du diamètre des éléments broyeurs cylindriques et/ou le rapport du plus grand diamètre des éléments broyeurs tronconiques à leur longueur est de l'ordre de 0,5 à 1,5 et

5 le rapport du diamètre intérieur des tubes du broyeur au diamètre des éléments broyeurs est de l'ordre de 20 à 50.

6°) Dispositif selon les revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le rapport du volume

10 total des éléments broyeurs au volume vide de l'espace de broyage des deux tubes est de 0,33.