

ELEMENTS CATALYTIQUES SURFACE SPECIFIQUE CONVENTIONNELLE (BET MONOPOINT)

Page 1/12

SANS RESTRICTION D'UTILISATION

1.OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode a pour objet la description d'un mode opératoire permettant la détermination de la surface spécifique des éléments catalytiques et sur laquelle est déposée la phase active.

La surface spécifique mesurée par la théorie de Brunauer, Emmet et Teller "BET" monpoint s'étend de $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ à $280 \text{ m}^2/\text{g}$ avec une précision de $\pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.PRINCIPE

Adsorption d'un gaz inerte (rayon des pores de 0,5 à 30 nm).

Cette méthode BET consiste à mesurer à température constante le volume d'un gaz inerte adsorbé par le solide en fonction de la pression du gaz à l'équilibre.

On mesure également le volume désorbé à la température ambiante. L'isotherme obtenu est traité mathématiquement par la théorie BET (voir annexe 1).

On peut alors accéder par le calcul au volume de gaz adsorbé (on considère la formation d'une couche monomoléculaire couvrant la surface du solide).

Le volume permet de calculer l'aire spécifique correspondante.

L'analyseur de surface est traversé par un mélange gazeux (voir annexe 2). Les variations de proportions du mélange à l'adsorption (éprouvette à température azote liquide) et à la désorption (éprouvette à température ambiante) génèrent des pics proportionnels à la surface de l'éprouvette. Le pic de désorption est retenu pour calculer la surface par l'équation BET.

3.APPAREILLAGE

3.1.ANALYSEUR DE SURFACE SPECIFIQUE POUR SURFACE MONOPOINT

(par exemple : FlowSorb 2300 de Micromeritics) (voir annexe 3), comprenant :

- détecteur de conductibilité thermique thermostaté,
- calibration par injection unique,
- support d'échantillon,
- dispositif digital donnant la température de dégazage, en degrés Celsius, de la surface spécifique.

3.2.APPAREIL DE DESORPTION

pour préparation de l'échantillon (par exemple : Desorb 2300A) (voir annexe 4).

3.3.BALANCE AU DIXIEME DE MILLIGRAMME PRES

3.4.SEPTUM

pour injection d'azote, pour la calibration.

3.5.SERINGUE DE PRECISION

de 1 ml, avec aiguilles de rechange.

3.6.TUBE EN U

(cellule) (voir annexe 5).

3.7.TUBE EN VERRE

pour "COLD TRAPP" avec couvercle.

3.8."DEWAR"

de 350 ml avec couvercle pour isoler.

3.9."DEWAR"

pour "COLD TRAPP" avec couvercle.

3.10.SUPPORT DE TUBE

pour peser l'échantillon.

3.11.ENTONNOIR**3.12.MANTEAU CHAUFFANT**

jusqu'à 350 °C, avec thermocouple et clip de maintien.

3.13.SCIE A METAUX**3.14.MORTIER AVEC PILON****3.15.BAROMETRE****4.REACTIFS****4.1.AZOTE**

qualité S à 70 %, d'AIR LIQUIDE.

4.2.GAZ

Azote 30 % - hélium 70 % de haute pureté (par exemple : fournisseur ALPHAGAZ, à commander trois semaines à l'avance).

4.3.AZOTE LIQUIDE**4.4.ACETONE**

qualité pour analyses.

4.5.AIR COMPRISE EN AEROSOL

(par exemple DUST OFF).

5.PREPARATION DES EPROUVETTES**5.1.PRELEVEMENT**

Les éprouvettes doivent être découpées au préalable suivant le plan de découpe de l'élément catalytique défini dans la méthode d'essai D19 5368.

Découper à l'aide de la scie (3.13) des morceaux parallélépipédiques d'une masse voisine de 500 mg à 20 ou 30 mm des faces d'entrée et de sortie.

5.2.PREPARATION

L'éprouvette est mise dans le mortier (3.14) et réduite minutieusement en fins fragments (inférieurs à 1 millimètre).

Ces fragments sont introduits, à l'aide de l'entonnoir (3.11), dans le tube en U (3.6) posé sur le support (3.10). Ne remplir qu'aux 2/3 afin de laisser toujours un passage pour la libre circulation du gaz (voir annexe 5).

Nota : Le tube en U (3.6), placé sur son support (3.10), doit être pesé vide puis avec l'éprouvette, à l'aide de la balance (3.3).

5.3.DEGAZAGE DE L'EPROUVETTE

- Le tube en U (3.6) est installé sur "DEGAS" (voir annexe 3), ou sur l'un des postes de l'appareil de désorption (3.2) (voir annexe 4).
- Au préalable, l'azote (4.1) est raccordé sur l'appareil (3.2) et la pression réglée sur le détendeur de la bouteille à 1 bar relatif, puis l'appareil est mis sous tension.
- Adapter le manteau chauffant (3.12) autour du tube en U (3.6) et maintenu par un clip.
- Brancher le manteau chauffant et le thermocouple.
- La température est réglée par "DIGIPOT" à 250 °C et maintenue pendant 1/2 heure. La température est vérifiée en appuyant sur le bouton "TEMP" de l'appareil (3.1) et en lisant sur le cadran à lecture digitale.
- Avant de procéder à la mesure de l'aire spécifique, il faut attendre le refroidissement du tube en U (10 minutes).

6.MODE OPERATOIRE

6.1 Connecter le gaz (4.2) sur l'appareil (3.1). Régler la pression au détendeur de la bouteille à 1 bar relatif (14PSIG).

6.2 Fixer le tube en verre (3.7) sur "COLD TRAPP" et poster de préférence un "DEWAR" (3.9) afin de piéger éventuellement de la vapeur d'eau contenue dans le gaz vecteur. Remplir le "DEWAR" de quelques centimètres d'azote liquide (4.3).

6.3 Fixer un tube en U (3.6) vide sur "TEST" (il doit toujours y avoir une cellule sur le poste "TEST").

6.4 Régler sur le circuit court ("SHORT PATH") ou sur le circuit long ("LONG PATH").

Nota : Plages d'utilisation des circuits court et long :

- circuit court : "x1" 1 à 25 m²/g,
- circuit court : "x10" 0,1 à 4 m²/g,
- circuit long : "x1" 20 à 280 m²/g.

Ouvrir la vanne d'entrée du gaz (4.2) et régler le débitmètre sur la graduation 60 avec "FLOW" (la bille effleurant le repaire rouge).

Purger 5 et 10 minutes sur circuit court ou 20 minutes sur circuit long.

6.5 Mettre sous tension l'appareil (3.1) et attendre la stabilité du cadran lecture (environ 30 minutes).

Régler à zéro si nécessaire en appuyant sur la touche "DET" (détecteur) et à l'aide des boutons "COARSE" (réglage grossier) puis "FINE" (réglage fin).

ELEMENTS CATALYTIQUES-SURFACE SPECIFIQUE	D15 5366	4/12
---	-----------------	------

6.6 Procéder au calibrage du détecteur en ayant pris soin de connaître la pression atmosphérique du jour, à l'aide du baromètre (3.15), et la température du laboratoire. Prélever 1 ml d'azote liquide (4.3), à l'aide de la seringue (3.5), en surface du "DEWAR" (3.8).

Attendre 5 minutes (détente).

Vérifier le zéro de ligne de base (ajuster si nécessaire).

Appuyer sur "CLEAR DISPLAY" et injecter dans le septum (3.4) sans dépasser 110 en débit "FLOW".

Lire sur le cadran à lecture digitale en appuyant sur la touche "SURFACE", se repérer sur le tableau de correspondance en fonction de la température du laboratoire et de la pression atmosphérique (voir annexe 6).

Si la valeur donnée est inexacte (précision $\pm 0,02$), il faut corriger avec le bouton "CALIBRATE" et répéter l'opération jusqu'à ce que la valeur soit correcte [injection de 1 ml d'azote liquide (4.3)]. Ce calibrage doit être réalisé 2 fois par jour.

Après le calibrage, appuyer sur "DET".

6.7 Transférer une éprouvette prête à l'essai sur "TEST", un pic parasite doit être intégré : c'est la détection de la poche de gaz du volume mort du support auto-obturant.

6.8 Attendre le retour du zéro ligne de base (précision $\pm 0,02$) et corriger éventuellement avec "FINE ZERO".

Si la ligne de base se stabilise en valeur positive, par exemple "+ 0,12" : l'éprouvette n'est pas totalement dégazée.

6.9 Appuyer sur "CLEAR DISPLAY".

6.10 Mettre le "DEWAR" (3.8), rempli d'azote liquide (4.3), autour de l'éprouvette.

6.11 Mesurer l'adsorption. Attendre le retour du zéro à la ligne de base (précision $\pm 0,02$).

6.12 Appuyer sur la touche "SURFACE" et noter la valeur de la surface d'adsorption.

Appuyer sur "CLEAR DISPLAY".

6.13 Appuyer sur le bouton "RELEASE" et retirer le "DEWAR" (3.8) rempli d'azote liquide (4.3).

6.14 Réchauffer la cellule de l'éprouvette avec un bécher d'eau à température ambiante jusqu'au retour d'un débit compris entre "80" et "60". Retirer le bécher. Essuyer la cellule. Appuyer sur "DET".

6.15 Mesurer la désorption. Attendre le retour du zéro ligne de base (précision $\pm 0,02$). Noter la valeur de la surface en appuyant sur la touche "SURFACE".

Démonter la cellule (en ayant soin d'en mettre une vide à la place) et la peser à l'aide de la balance (3.3).

6.16 Si une autre éprouvette est à analyser, reprendre le mode opératoire à partir du paragraphe 6.7.