



**HAL**  
open science

## Influence de dopants et de la vapeur d'eau sur la transformation des alumines de transition en alumine alpha.

Michèle Pijolat, Marc Dauzat, Michel Soustelle

► **To cite this version:**

Michèle Pijolat, Marc Dauzat, Michel Soustelle. Influence de dopants et de la vapeur d'eau sur la transformation des alumines de transition en alumine alpha.. Journées de Calorimétrie d'Analyse Thermique et de Thermodynamique Chimique, Oct 1986, Ferrare, Italie. pp.373-375. hal-00785319

**HAL Id: hal-00785319**

**<https://hal.science/hal-00785319>**

Submitted on 7 Feb 2013

**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.

INFLUENCE DE DOPANTS ET DE LA VAPEUR D'EAU SUR LA TRANSFORMATION DES ALUMINES DE TRANSITION EN ALUMINE ALPHA.

M. Pijolat, M.Dauzat et M.Soustelle  
Laboratoire de Physico-Chimie des Processus Industriels  
Ecole Nationale Supérieure des Mines, 158 cours Fauriel  
42023 Saint-Etienne Cedex 02, France

INTRODUCTION

Les alumines de transition sont fréquemment utilisées comme support de catalyseurs. Lors de réactions impliquant des températures élevées (supérieures à 1000°C environ), leur surface spécifique initialement élevée chute rapidement, et on observe parallèlement leur transformation en alumine alpha (corindon), d'où la perte d'efficacité du catalyseur. Ces phénomènes sont influencés par la présence d'impuretés et par la nature de la phase gazeuse (1-8). Lors d'études précédentes, nous avons montré l'influence de l'addition de différents cations sur la vitesse de transformation en alumine alpha, et interprété leurs effets à l'aide de deux paramètres : rayon et charge ionique (1,2). Cet article présente les résultats concernant l'influence de l'addition simultanée de deux cations  $Mg^{2+}$  (accélérateur) et  $Zr^{4+}$  (ralentisseur), ainsi que celle de la pression de vapeur d'eau.

METHODES EXPERIMENTALES.

Le solide initial, fourni par la Société Rhône-Poulenc, se présente sous la forme de billes de 2 à 4 mm de diamètre et après recuit à 900°C, contient un mélange des phases  $\gamma$  et  $\delta$ . Le dopage est effectué par imprégnation à sec d'un volume donné d'une solution de nitrates de magnésium et de zirconium, en ajustant la concentration en nitrates à une même valeur pour les différents produits. Après séchage, les billes sont calcinées sous air ambiant à 1105°C dans un four Netsch 417/1. Les expériences sous pression de vapeur d'eau contrôlée par la méthode du point froid, sont effectuées à 1130°C dans un four cylindrique équipé d'un tube en alumine.

Le pourcentage d'alumine alpha est déterminé par diffraction des rayons X au moyen d'un étalon interne ( $ZrO_2$ ). Les mesures de surface spécifique sont effectuées par adsorption d'azote à 77 K selon la méthode BET (Micromeritics 2100D). L'analyse thermique différentielle est réalisée sur un ensemble Perkin-Elmer avec une programmation de température de 20°C min<sup>-1</sup> sous balayage d'argon.

RESULTATS.

1) Influence de l'addition simultanée de  $Mg^{2+}$  et  $Zr^{4+}$ .

La figure 1 présente les courbes cinétiques de formation d'alumine alpha pour les solides pur, dopés et codopés. Le dopage par le zirconium (1,5% cationique) a un effet ralentisseur très important puisqu'on

ne détecte pas d'alumine alpha après 30 heures de recuit. Le magnésium (1,5%) accélère la transformation. Concernant les produits codopés, pour une quantité de zirconium constante (0,5%), la transformation dépend fortement de la quantité de magnésium, mais même à 5%, l'effet global reste ralentisseur.

Sur la figure 2 sont représentées les courbes de diminution de la surface spécifique de ces produits, qui peuvent être distingués en deux groupes : ceux dont la chute est importante jusqu'à environ 20m<sup>2</sup>/g (produits pur, dopé Mg<sup>2+</sup>(1,5%), Mg<sup>2+</sup>(5%)-Zr<sup>4+</sup>(0,5%)), et ceux dont la surface se stabilise rapidement à 50m<sup>2</sup>/g pour le dopé Zr<sup>4+</sup>(1,5%), et à 60m<sup>2</sup>/g pour le codopé Mg<sup>2+</sup>(1%)-Zr<sup>4+</sup>(0,5%). Il est très intéressant de noter que le solide codopé (Mg<sup>2+</sup>(1%)-Zr<sup>4+</sup>(0,5%)) a une surface stabilisée à une valeur supérieure à celle du solide dopé au zirconium seul, qui pourtant inhibe totalement la transformation en alpha. Ce phénomène semble donc pouvoir être attribué à une synergie entre les deux cations Mg<sup>2+</sup> et Zr<sup>4+</sup>.

Les enregistrements obtenus par analyse thermique différentielle sont donnés à la figure 3. On constate la présence d'un pic étroit et important représentatif de la transformation en alumine alpha, dont le maximum est déplacé en fonction de la nature des dopants. L'écart de température par rapport au produit de référence varie de façon concordante avec les courbes cinétiques : -5 , +45 et +69°C pour les solides dopés par Mg<sup>2+</sup>(1,5%), Mg<sup>2+</sup>(1%)-Zr<sup>4+</sup>(0,5%) et Zr<sup>4+</sup>(1,5%) respectivement. On observe également la présence d'un deuxième pic, large et moins intense à des températures plus faibles que le pic de la transformation en alumine alpha, et qui apparaît plus nettement dans le cas où ce dernier est fortement déplacé vers les hautes températures.

2) Influence de la pression de vapeur d'eau.

La figure 4 présente les courbes de transformation à 1130°C en fonction du temps sous différentes pressions de vapeur d'eau. Très rapide sous air, avec une pression de vapeur d'eau fixée à 15 torrs (courbe 4), la transformation est fortement ralentie si elle est effectuée sous un vide dynamique de l'ordre de 10<sup>-2</sup> torr (courbe 1). Si après mise sous vide, on introduit la vapeur d'eau, on observe alors une évolution intermédiaire (courbes 2 et 3), avec un effet accélérateur lorsque la pression de vapeur d'eau passe de 1 à 15 torrs. D'autre part, pour une même pression de vapeur d'eau (15 torrs), la transformation est plus rapide en présence d'air (courbes 3 et 4). Enfin, par analyse thermique différentielle sous circulation d'argon sec, puis d'argon chargé en vapeur d'eau, nous avons obtenu un décalage reproductible de la température du pic de transformation en alpha de 6°C (±1) en accord avec l'effet accélérateur de la vapeur d'eau.

Cet effet est analogue à celui observé au cours d'études de l'étape initiale du frittage de poudres d'oxydes, tels que MgO(9) ; il pourrait en effet résulter d'une diminution initiale plus rapide de la surface spécifique, et être discuté selon différentes hypothèses (augmentation de la diffusion superficielle, création de lacunes cationiques par adsorption d'eau, etc...). Le rôle de la vapeur d'eau dans la transformation elle-même reste également à déterminer.

CONCLUSIONS.

Cette étude a permis de déterminer l'effet de codopage sur la transformation des aluminés de transition en alumine alpha, et de trouver un couple Mg<sup>2+</sup>-Zr<sup>4+</sup> intéressant pour la stabilisation de la surface spécifique des aluminés de transition. D'autre part, les expériences

obtenues sous l'influence de la vapeur d'eau seront poursuivies et complétées afin de préciser son rôle et la nature des interactions avec la surface.

REFERENCES

- 1 P.Burtin, J.P.Brunelle, M.Pijolat et M.Soustelle, à publier
- 2 P.Burtin, Thèse Docteur-Ingénieur, St-Etienne, 1985
- 3 V.J.Vereschagin, V. Yu Zelinskii, T.A.Khabas et N.N.Kolova, Zh.Prikl.Khim., 55(1982) 1946
- 4 G.C.Bye et G.T.Simpkin, J.Am.Ceram.Soc., 57 (1974) 367
- 5 P.Nortier, T.Dupin, D.Latourrette, (Rhône-Poulenc Spécialités Chimiques), Brevet Européen, n°85 402353.8, Juin 86.
- 6 H.Schaper, D.J.Amesz, E.B.M.Doesburg et L.L. Van Reijnen, Appl. Catal., 9 (1984) 129
- 7 H.Yanagida, G.Yamaguchi et J.Kubota, J.Ceram. Assoc.Japan, 74 (1966) 371
- 8 R.F.Waters, J.B.Peri, G.S.John et H.S.Seelig, 52 (1960) 415
- 9 E.Longo, J.A.Varela, C.V.Santilli, et O.J.Whittemore, Advances in Ceramics, 10 (1985), 592

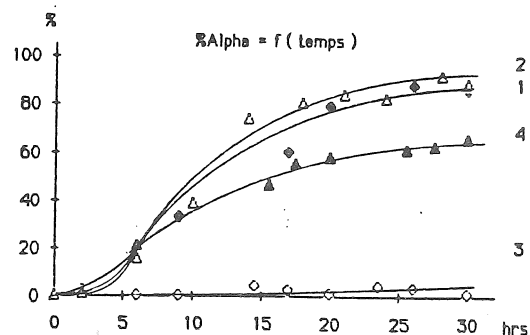


FIGURE 1 : 1 Produit de référence  
2 Dopé Mg 1,5%  
3 Dopé Mg 1% - Zr 0,5%  
4 Dopé Mg 5% - Zr 0,5%

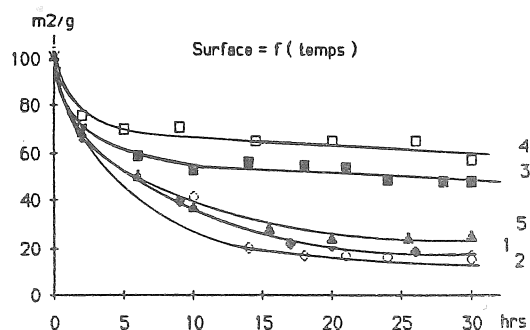


FIGURE 2 : 1 Produit de référence  
2 Dopé Mg 1,5%  
3 Dopé Zr 1,5%  
4 Dopé Mg 1% - Zr 0,5%  
5 Dopé Mg 5% - Zr 0,5%

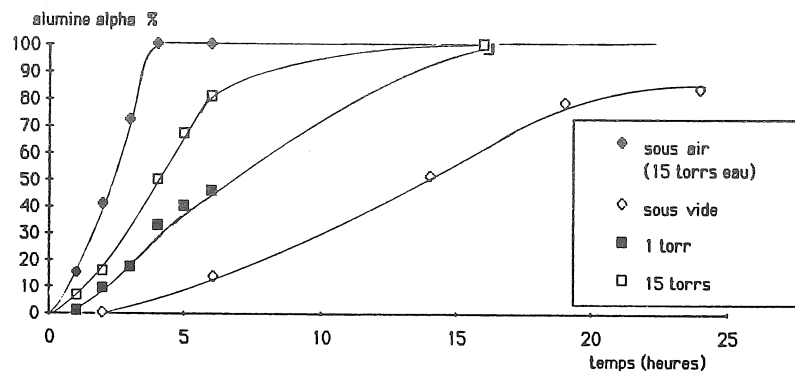


FIGURE 4 - INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU SUR LA FORMATION D'ALUMINE ALPHA.

RAPID CHARACTERISATION OF SOLID FLUID INTERFACES BY FLOW ADSORPTION MICROCALORIMETRY

C.E. Templer and M.A. Groszek  
Microscal Ltd., 79 Southern Row, London W10 5AL

EXTENDED ABSTRACT

INTRODUCTION

The evolution and absorption of heat at solid/fluid interfaces is a phenomenon which gives insight into the mechanism of the formation and the stability of adsorbed films on surfaces.

Historically, heats of adsorption have been measured by calorimeters which used thermocouples as heat detectors. The development of thermistors has made it possible to construct compact flow microcalorimeters having a high sensitivity and ease of operation. This is a feature of the flow microcalorimeter designed by Microscal, incorporating carefully matched thermistors, enabling researchers to study a wide range of interactions at solid/liquid and solid/gas interfaces by determining:

- a) heats of desorption and adsorption.
- b) rates of adsorption and desorption.
- c) the degree of reversibility of surface interactions.
- d) sequential adsorption of several components, competitive adsorption and synergistic surface effects.
- e) preferential adsorption on specific surface sites.
- f) effects of temperature on heats of adsorption.

The following outlines of a few interactions serve to illustrate the potential of flow adsorption microcalorimetry in surface chemistry.

1. HEATS OF EVACUATION (DEGASSING) AND HEATS OF WETTING

An indication of the affinity of the surfaces of a given adsorbent for atmospheric air ( $O_2$ ,  $N_2$  and  $H_2O$ ) can be obtained by subjecting it to evacuation in the cell of the flow microcalorimeter. Various adsorbents can behave very differently in this respect as illustrated by results obtained for  $TiO_2$  and a graphitised carbon black (Graphon). The heats of degasification were found to be 1.38 and  $0.0005 J m^{-2}$  respectively, the difference being due to the relatively high surface