

# Transformation des alumines de transition en alumine alpha. Influence d'éléments étrangers sur la stabilité des alumines.

Pierre Burtin

▶ **To cite this version:**

Pierre Burtin. Transformation des alumines de transition en alumine alpha. Influence d'éléments étrangers sur la stabilité des alumines.. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1985. Français. NNT : . tel-00845793

**HAL Id: tel-00845793**

**https://theses.hal.science/tel-00845793**

Submitted on 17 Jul 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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 48 C. I.

# THESE

présentée par

**PIERRE BURTIN**

**Ingénieur ESCIL**

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE GENIE CHIMIQUE

## TRANSFORMATION DES ALUMINES DE TRANSITION EN ALUMINE ALPHA INFLUENCE D'ELEMENTS ETRANGERS SUR LA STABILITE DES ALUMINES

Soutenue à St-Etienne ,le 15 Novembre 1985
devant la Commission d'Examen

| | | |
|---|---|---|
| MM. | M. CAILLET | Président |
| | P. COURTINE<br>B. GUILHOT<br>R. POISSON<br>M. SOUSTELLE | Examinateurs |

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 48 C. I.

# THESE

présentée par

**PIERRE BURTIN**

**Ingénieur ESCIL**

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE GENIE CHIMIQUE

## TRANSFORMATION DES ALUMINES DE TRANSITION EN ALUMINE ALPHA
## INFLUENCE D'ELEMENTS ETRANGERS SUR LA STABILITE DES ALUMINES

Soutenue à St-Etienne ,le 15 Novembre 1985
devant la Commission d'Examen

| | | |
|---|---|---|
| MM. | M. CAILLET | Président |
| | P. COURTINE<br>B. GUILHOT<br>R. POISSON<br>M. SOUSTELLE | Examinateurs |

*Le présent travail a été effectué dans les laboratoires du département de Chimie Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.*

*Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma gratitude à Monsieur le professeur SOUSTELIE, directeur du département pour avoir dirigé cette étude, et qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les conseils et la sollicitude qu'il n'a cessé de me prodiguer.*

*Je remercie très vivement, Monsieur CAILLET, maître de recherche, qui a bien voulu juger ce travail, et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury de thèse.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le professeur COURTINE pour l'intérêt qu'il a portée à ce travail en acceptant de participer à ce jury.*

*Que Monsieur GUILHOT, maître de recherche, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour sa participation à ce jury.*

*Ce travail a été réalisé avec le concours de la Société RHONE POULENC RECHERCHE, et je remercie Monsieur POISSON, directeur de recherche, pour l'attention qu'il a portée à cette étude en s'associant à ce jury. Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance au laboratoire d'analyse du Centre de Recherche d'AUBERVILLIERS pour sa collaboration.*

*Je ne saurais oublier tous mes camarades du laboratoire, et je leur adresse tous mes remerciements pour leur amicale collaboration et le sympathique climat qu'ils ont toujours su créer.*

*Je remercie aussi les nombreuses personnes des différents services de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines qui m'ont aidé au cours de ce travail.*

*Ma gratitude va tout particulièrement à Madame BLANC pour sa contribution et à Madame LE THIESSE pour le soin qu'elle a apporté à la dactylographie de cette thèse.*

# SOMMAIRE

Page

3 INTRODUCTION

GENERALITES

5 I - Les alumines

9 II - Les gaz d'échappement et le pot catalytique d'épuration
- composition des gazs d'échappement
- pot catalytique
- perte d'efficacité du système catalytique

11 III - Défauts de structure dans les alumines

12 IV - Utilisation de dopants pour le frittage des alumines

15 V - Etude du dopage de l'alumine

VI - Conclusion

19 OBTENTION ET CARACTERISATION DES PRODUITS ETUDIES

20 Préparation des échantillons de boehmite et des alumines étudiées

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

33 I - Préparation des échantillons
- détermination des volumes poreux
- dopage par imprégnation à sec

34 II - Transformation des alumines : calcination

39 III - Analyse et caractérisation des produits
- spectroscopie de diffraction des rayons X
- surfaces spécifiques
- analyse thermique différentielle
- spectroscopie infrarouge
- microscopie électronique à balayage

RESULTATS EXPERIMENTAUX

47 I - Influence de la morphologie de la boehmite de départ
- analyse thermique différentielle
- formation de l'alumine α à 1105°C
- évolution de la surface spécifique
- étude de la calcination par spectroscopie infrarouge
- examen des produits en microscopie électronique

57 II - Influence d'ajouts sur la transformation
- nature des éléments ajoutés
- calcination et analyse - analyse thermique différentielle
- calcination à 1105°C
- microscopie électronique

71 III - Influence d'un même élément sur différentes alumines
- transformation à 1105°C des alumines
- évolution de la surface spécifique

77 IV - Influence de la concentration en élément ajouté dans l'alumine
- analyse thermique différentielle
- calcination à 1105°C

81 V - Influence de la température sur la transformation
- alumine pure
- alumine dopée au zirconium
- alumine dopée au lanthane

ANALYSE DES RESULTATS

87 I - Calcination des alumines pures

88 II - Calcination des alumines dopées

90 III - Les éléments de structure des alumines de transition

97 IV - Alumines pures
- équilibre
- vitesse de transformation

104 V - Alumines dopées par des éléments cationiques

127 VI - Energie d'activation et variation d'enthalpie des réactions

140 VII - Présence d'une espèce anionique dans l'alumine γ

145 CONCLUSION

149 BIBLIOGRAPHIE

155 ANNEXES

# INTRODUCTION

Les oxydes et hydroxydes d'aluminium sont des produits chimiques très répandus industriellement. La principale utilisation des alumines est la production de l'aluminium, mais elles sont également très employées dans l'industrie des abrasifs, des céramiques et des matériaux réfractaires.

De même parmi les oxydes métalliques utilisés dans les processus catalytiques, l'alumine est l'un des plus employés. Elle peut être utilisée comme catalyseur intrinsèque, ou comme l'un des éléments d'un catalyseur multicomposant ou encore comme support d'un catalyseur métallique.

En tant que support de catalyseur, une des applications de l'alumine est l'épuration des gaz d'échappement des véhicules automobiles rendue obligatoire depuis quelques années dans certains pays (1974 pour les U.S.A. et le JAPON), et qui le deviendra également dans certains pays de la Communauté Européenne au cours des prochaines années (vers 1989 en ALLEMAGNE) (1,2,3).

Les normes ainsi imposées pour la composition des effluents gazeux rejetés par les moteurs et leur teneur en composés nocifs nécessitent de la part du catalyseur une bonne efficacité. D'autre part le support du catalyseur est caractérisé par la nature du produit, sa résistance mécanique, sa texture et sa stabilité. Toutes ces propriétés doivent être conservées dans les conditions d'utilisation.

L'épuration des gaz d'échappement demande donc un système catalytique très performant, notamment pour les propriétés mécaniques et surtout pour la résistance à l'attrition. Et ces propriétés ne doivent pas être affectées aux hautes températures (1000 à 1100°C). A ces températures le support doit également rester neutre vis-à-vis des espèces catalytiques (métal ou oxyde) déposées à sa surface (4).

Aussi celà a amené de nombreuses études sur la perte de rendement des systèmes catalytiques (5-9). Cette désactivation peut avoir plusieurs origines, d'ordre physique ou chimique :

- empoisonnement du catalyseur par formation de complexes ou d'alliages,
- apparition de dépôts sur le catalyseur,
- perte de la surface spécifique par suite de la transformation du support ou agglomération du catalyseur,
- diminution du volume poreux et limitation de la cinétique d'ordre diffusionnel.

En outre une diminution de la résistance mécanique du support peut résulter de son évolution.

La plupart des travaux traitent en général du comportement du catalyseur lui-même, ou de l'influence des paramètres extérieurs sur celui-ci (nature ou composition des milieux ambiants) (10-12). Par contre peu d'études ont pour objet le comportement du support.

Or dans certaines conditions, les alumines de transition employées évoluent vers une espèce thermodynamiquement plus stable, le corindon ou alumine alpha, impliquant une modification de la structure, et en particulier une diminution de la surface spécifique (donc moins de contact entre le catalyseur et le milieu) et du volume poreux (diffusion moins facile des gaz dans les pores du solide).

Le but recherché dans l'étude entreprise est la compréhension du phénomène de transformation des alumines de transition en alumine alpha en fonction de différents paramètres ; en particulier de connaître le rôle des défauts de structure pouvant exister à la surface ou dans le solide et dont la nature peut-être liée à la présence d'impuretés dans l'alumine. Ceci doit aussi permettre de déterminer des critères visant à améliorer la stabilité des alumines employées comme support de catalyseur.

# GENERALITES

## I LES ALUMINES

Le terme alumine est utilisé très généralement et indifféremment pour les matériaux alumineux, aussi bien pour les oxydes d'aluminium anhydres qu'hydratés ou amorphes ou cristallisés, sans distinction des phases présentes.

Ainsi plus de vingt cinq variétés ont pu être décrites. Certains oxydes mixtes, plus proches des aluminates sont aussi regroupés sous la dénomination d'alumine (13-14).

Ces différentes variétés sont en général désignées par des lettres grecques, mais il existe plusieurs systèmes de nomenclature dont les plus utilisés sont ALCOA pour l'AMERIQUE et HABER pour l'EUROPE. Dans la suite de notre travail, nous utiliserons la nomenclature ALCOA, plus largement employée actuellement. Les différents systèmes sont résumés dans un tableau reproduit en Annexe I.

Parmi ces différents produits, six composés (oxydes ou hydroxydes d'aluminium) sont parfaitement définis(15) :

* les hydroxydes d'aluminium qui existent sous deux formes et qui sont souvent dénomés dans le langage industriel hydrates d'alumine :

- les trihydroxydes d'aluminium ou thihydrates d'alumine : $Al(OH)_3$ ou $Al_2O_3$, $3H_2O$ :
  - . bayerite,
  - . gibbsite ou hydrargillite (contenue dans les bauxites américaines ou obtenue par le procédé BAYER),
  - . nordstrandite.

- les oxyhydroxydes d'aluminium ou monohydrates d'alumine : AlOOH ou $Al_2O_3$, $H_2O$ :

. boehmite qui est le constituant essentiel des bauxites européennes,
. diaspore qui est une variété minérale peu répandue.

* l'oxyde d'aluminium $Al_2O_3$, variété stable thermiquement qui est appelé alumine alpha ou corindon et est le résultat de la calcination au-dessus de 1200°C de toutes les autres espèces d'alumine.

La déshydratation des hydroxydes ou oxyhydroxydes d'aluminium par chauffage modéré conduit aux alumines de transition, dont la nature dépend des conditions d'obtention et de préparation, comme la nature du matériau de départ, la dimension des particules, la température et l'atmosphère de calcination, la présence de dopants ou d'impuretés.

De nombreux auteurs ont étudié l'obtention de ces alumines de transition et aboutissent à des schémas très différents (16,17). Ces alumines de transition sont métastables et gardent leurs propriétés en-dessous d'une certaine température limite qui est sensible à l'action de divers facteurs.

Des travaux ont permis de constater qu'une alumine amorphe commence à se transformer en corindon vers 900°C alors qu'une forme plus cristallisée n'évolue vers la forme $\alpha$ que vers 1100 à 1200°C (18). D'autre part la cinétique d'évolution des alumines de transition dépend des conditions de traitement (temps et température) (11).

La figure 1 résume les différentes transitions et montre de façon simplifiée les domaines d'existence des diverses espèces d'alumines, faisant apparaître que toutes évoluent vers l'alumine $\alpha$, forme thermodynamiquement stable.

Parmi toutes ces alumines de transition, celles qui nous intéressent plus particulièrement sont celles issues de la calcination de la boehmite.

Une des caractéristiques les plus importantes de ces alumines de transition est leur grande surface spécifique (environ 100 à 250 $m^2/g$). Ce critère est très important pour un support de catalyseur, et contribue à leur emploi malgré leur métastabilité. Cette surface devient très faible après la fomation de l'alumine alpha (1 à 5 $m^2/g$).

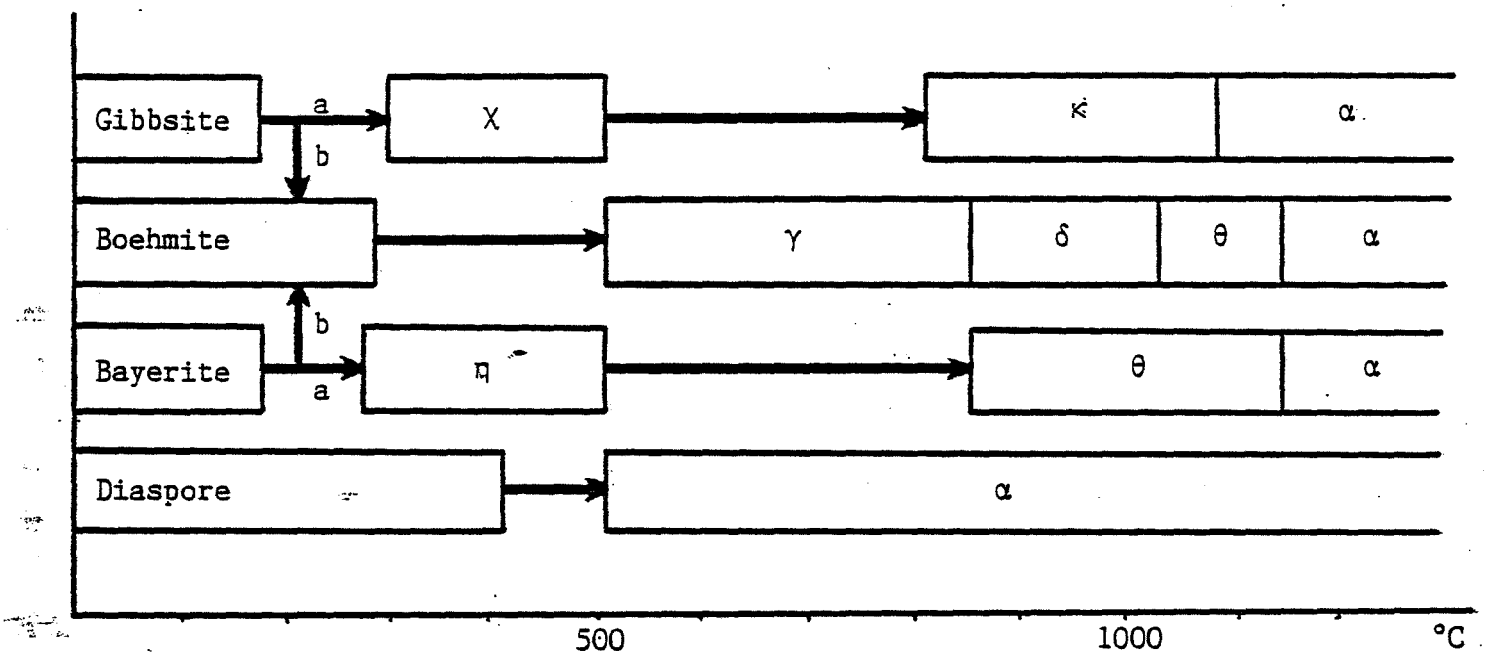



Figure 1 : Séquence de déshydratation de l'alumine à l'air
(voie b : favorisée par l'humidité, l'alcalinité ou de grosses particules (100µ),
voie a : favorisée par de fines particules (<10µ)).

## II GAZ D'ECHAPPEMENT ET POT CATALYTIQUE D'EPURATION

La législation de certains pays fixe les tolérances acceptées pour la composition des rejets nocifs (toxiques ou corrosifs) des moteurs, et l'épuration des gaz d'échappement est obtenue en les faisant passer dans un pot catalytique. Les catalyseurs employés permettent l'oxydation des composés organiques et de l'oxyde de carbone en même temps que la réduction des oxydes d'azote.

### 1 - Composition des gaz d'échappement

A côté des produits résultant de la combustion des essences (gaz carbonique $CO_2$, oxyde de carbone CO, et vapeur d'eau $H_2O$) il existe des hydrocarbures imbrulés ($C_xH_y$) et il se forme également différents oxydes d'azote ($NO_x$).

Des réactions comme celle du réformage à la vapeur d'eau ou du gaz à l'eau entrainent également la présence d'hydrogène dans les effluents gazeux (19).

Or parmi les différents composés rejetés seuls quelques uns sont inertes : ce sont les constituants ordinaires de l'air (azote $N_2$, oxygène $O_2$, gaz carbonique $CO_2$, hydrogène $H_2$ et vapeur d'eau $H_2O$). Les autres doivent être éliminés, ou à défaut leur concentration fortement réduite. Ainsi l'oxyde de carbone doit être oxydé en gaz carbonique, les hydrocarbures restant complètement brûlés pour donner de la vapeur d'eau et du gaz carbonique, et les oxydes d'azote reconvertis en azote et oxygène. Cette épuration sera rendue possible par l'utilisation de catalyseurs.

Il convient de noter que les véhicules munis de pots catalytiques fonctionnent avec de l'essence sans plomb, c'est-à-dire sans les additifs antidétonnants (plomb trétraéthyle) et sans les additifs halogénés les accompagnant (dibromoéthane et dichloroéthane) contenus dans les essences normales. La supression de ces additifs a deux buts : d'abord d'éliminer le plomb responsable d'intoxication dans l'organisme humain (saturnisme) et ensuite d'éviter l'empoisonnement des catalyseurs par le plomb ou les halogènes.

### 2 - Pot catalytique

Les catalyseurs utilisés pour l'épuration des gaz d'échappement sont habituellement constitués par un métal précieux (platine ou paladium) déposé

sur un support. Ce support est constitué par des billes d'alumine macroporeuses ou par une céramique monolithique (cordiérite) pourvue de petits canaux parallèles et recouverte d'alumine (20).

Des améliorations ont été apportées au système catalytique en combinant différents métaux (19,21), par exemple platine, rhodium et métal de transition. Le platine a un rôle favorisant l'oxydation des hydrocarbures et du monoxyde d'azote, le rhodium abaisse la température d'ammorçage de la réaction tout en favorisant la conversion des oxydes d'azote, et de même que le métal de transition, il présente une aptitude à "stocker" l'oxygène sous forme d'oxyde pendant les phases oxydantes et à le "libérer" pendant les phases réductrices du fonctionnement. L'addition de divers oxydes à ces métaux renforce cette propriété et contribue à améliorer le rendement des pots catalytiques (22).

Ces catalyseurs trifonctionnels sont en général efficaces, que les mélanges de l'admission aient une proportion relative en carburant et comburant stoechiométrique, inférieure ou supérieure à 1. Mais le rendement optimal est obtenu pour les mélanges pauvres (rapport air/carburant inférieur à 1) (19,23), ce qui est en opposition avec le meilleur rendement énergétique du moteur et ne va pas dans le sens des économies d'énergie recherchées par les constructeurs de "petites voitures".

### 3 - Perte d'efficacité des catalyseurs

Au fur et à mesure du fonctionnement du catalyseur il s'en suit un vieillissement, qui se traduit par une perte d'efficacité et une baisse de leur activité (24). Plusieurs phénomènes en sont la cause :

- agglomération ou frittage des métaux précieux avec formation d'alliage (25),
- diffusion du dépôt catalytique dans le support,
- accumulation de carbone (décomposition des hydrocarbures) sur les catalyseurs (8),
- transformation du support (2,10), avec diminution de la surface spécifique, réduction du volume poreux, inclusion des catalyseurs et fragilisation.

Tous ces phénomènes ne sont pas indépendants et peuvent intervenir plus ou moins simultanément, avec des effets contraires, additifs ou accélé-

rateurs (synergie) sur l'évolution du catalyseur et du support.

L'atmosphère gazeuse et notamment la vapeur d'eau est un élément important dans les processus d'évolution des solides. D'autre part il a été observé que les oxydes métalliques (métaux du groupe VIb) stabilisent la surface des supports alumineux alors que des métaux comme le platine ou le nickel abaissent la stabilité des alumines de transition (10,12).

## III DEFAUTS DE STRUCTURE DANS LES ALUMINES

On rencontre généralement dans les cristaux des imperfections locales (lacunes, insertions, dislocations... ). Les lacunes se forment lorsqu'un atome quitte un noeud du réseau pour aller sur un site en surface (défaut de SCHOTTKY) ou en position interstitielle (défaut de FRENKEL). Il existe également des composés non stoechiométriques (défaut de WAGNER).

A ces défauts ponctuels s'ajoutent ceux créés par la présence d'atomes étrangers dans le cristal (impuretés substitutionnelles si cet atome prend la place d'un atome de la matrice ou interstitielles s'il se place dans un vide de la maille). Ces impuretés affectent les propriétés du cristal (propriétés optiques, conductivité électrique, luminescence, éxoémission... ).

Pour représenter les sites existant dans un réseau cristallin, et donc faire ressortir les imperfections locales, plusieurs systèmes de notation ont été proposés. Ils sont résumés dans le tableau I, et montrent les différentes espèces que l'on peut rencontrer dans l'alumine, en faisant apparaître pour chacune d'elles la charge effective du site occupé.

Nous utiliserons dans la suite de notre travail les notations de BESSON pour représenter les sites et les défauts ponctuels de l'alumine (26).

De nombreuses études ont mis en évidence ces défauts dans l'alumine, mais essentiellement pour la forme alpha. Les défauts les plus répandus sont du type de SCHOTTKY (25). Il existe des centres V (lacunes d'aluminium) et des centres F (lacunes d'oxygène) qui peuvent être ionisés (28-30).

Les lacunes facilitent la diffusion des espèces dans les solides et les discontinuités réticulaires (pièges associés à des impuretés substitutionnelles) ont également un rôle dans les phénomènes de diffusion (31-34).

La mise en évidence de certains types de défauts dans le réseau des alumines de transition devrait permettre de comprendre, voire d'expliquer leur comportement dans certains milieux et sous l'influence de certaines conditions (chauffage, pression d'oxygène ou de vapeur d'eau, impuretés... ) et de connaître leur rôle dans les mécanismes de transformation.

## IV UTILISATION DE DOPANTS POUR LE FRITTAGE DES ALUMINES

L'utilisation d'additifs dans les opérations de frittage permet d'obtenir de meilleurs résultats dans la densification des céramiques.

Leurs rôles sont multiples (35) et dans une solution solide un ajout peut :
- modifier les concentrations en défauts ponctuels (27),
- ralentir les phénomènes de diffusion (36),
- modifier les énergies de surfaces et influencer les forces motrices pour la densification (37) et la morphologie des pores (38),
- aider au frittage par création et anihilation des défauts ponctuels aux joints de grains, où les réactions d'interface sont importantes (39).

Pour activer le frittage des alumines, on emploie couramment des ajouts : certains (oxydes métalliques) ont un rôle sur les propriétés du matériau obtenu (densité, porosité, fragilité... ) et d'autres (fluorures) ne servent qu'à favoriser les transformations des alumines basses températures en corindon. Ainsi le frittage des alumines s'accompagne d'une transformation de phase (10).

Des oxydes comme l'oxyde de magnésium MgO, l'oxyde de titane $TiO_2$, l'oxyde de zirconium $ZrO_2$ augmente la vitesse de frittage et la densification (35, 40, 41), d'autres comme l'oxyde chrome $Cr_2O_3$ accroissent la porosité (42) et diminue la résistance à la rupture. D'autre part, il a été observé que le frittage de l'alumine est très sensible à la présence de vapeur d'eau (43).

Cependant les mécanismes intervenant dans le frittage sont mal connus et il est difficile d'expliquer le rôle exact joué par les impuretés ou les dopants. Mais il semble que ce soit la diffusion des espèces qui régisse la vitesse de frittage (41). En effet l'addition d'un élément crée des défauts ponctuels (lacune d'aluminium, aluminium interstitiel, lacune d'oxygène... ) et ce sont ceux-ci qui favorisent les transferts de matière.

| Type de défauts ou de sites | Notations de BESSON (26) | Notations de KROEGER (27) | Charge effective |
|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | $2<Al^{3+}>^{0}_{3+}, 3<O^{2-}>^{0}_{2-}$ | $Al_2^{3+}\ O_3^{2-}$ | 0 |
| Lacune d'Al | $< >^{3-}_{3+}$ | $(V_{Al}{}^{3+})'''$ | +3 |
| Lacune d'O | $< >^{2+}_{2-}$ | $(V_O{}^{2-})^{\cdot\cdot}$ | +2 |
| Al interstitiel | $(Al^{3+})^{3+}$ | $(Al_i^{3+})^{\cdot\cdot\cdot}$ | +3 |
| O interstitiel | $(O^{2-})^{2-}$ | $(O_i^{2-})''$ | -2 |
| Mg substitué à Al | $<Mg^{2+}>^{-}_{3+}$ | $(Mg_{Al}^{2+}3+)'$ | -1 |
| Ga substitué à Al | $<Ga^{3+}>^{0}_{3+}$ | $(Ga_{Al}^{3+}3+)^{x}$ | 0 |
| Zr substitué à Al | $<Zr^{4+}>^{+}_{3+}$ | $(Zr_{Al}^{4+}3+)^{\cdot}$ | +1 |
| Cl substitué à O | $<Cl^{-}>^{+}_{2-}$ | $(Cl_O^{-}2-)^{\cdot}$ | +1 |
| Lacune d'Al | $<h^{+}>^{2-}_{3+}$ | $(V_{Al}^{+}3+)''$ | -2 |
| ionisée ( trou | $<2h^{+}>^{-}_{3+}$ | $(V_{Al}^{2+}3+)'$ | -1 |
| d'électron quasi-libre) | $<3h^{+}>^{0}_{3+}$ | $(V_{Al}^{3+}3+)^{x}$ | 0 |
| lacune d'O | $<e^{-}>^{+}_{2-}$ | $(V_O^{-}2-)^{\cdot}$ | +1 |
| ionisée | $<2e^{-}>^{0}_{2-}$ | $(V_O^{2-}2-)^{x}$ | 0 |
| Electron interstitiel | $(e^{-})^{-}$ | $(e_i^{-})'$ | -1 |

Tableau I : Différents systèmes de notation utilisés pour représenter les espèces présentes dans un cristal

## V ETUDE DU DOPAGE DE L'ALUMINE

L'introduction d'un élément dans le réseau de l'alumine va provoquer la création de défauts ponctuels. Ainsi dans le cas de l'addition de magnésium (sous forme d'oxyde MgO), celà peut s'écrire sous la forme de la réaction quasi-chimique suivante :

$$2|MgO| \rightarrow 2<Mg^{2+}>^{-}_{3+} + 2<O^{2-}>^{0}_{2-} + <>^{2+}_{2-} \qquad (1)$$

Le magnésium en se substituant à l'aluminium dans un site cationique fait apparaître une lacune d'oxygène.

Cette introduction de magnésium peut également s'écrire sous la forme d'une autre réaction :

$$3|MgO| \rightarrow (Mg_i^{2+})^{2+} + 2<Mg^{2+}>^{-}_{3+} + 3<O^{2-}>^{0}_{2-} \qquad (2)$$

Dans ce cas le défaut créé est un ion magnésium interstitiel dans le réseau de l'alumine, mais dans les deux cas, la charge effective du défaut créé est la même.

Mais revenons à la réaction (1), et de façon plus générale, pour un oxyde métallique de formule $M_2O_z$, elle devient :

$$|M_2O_z| \rightarrow 2<M^{z+}>^{z-3}_{3+} + z<O^{2-}>^{0}_{2-} + 3-z<>^{2+}_{2-}$$

Il ressort donc de cette équation qu'un élément de degré d'oxydation +2 (comme c'est le cas du magnésium) crée des lacunes d'oxygène dans le réseau de l'alumine, alors qu'un élément de degré d'oxydation +4 en fera au contraire diminuer le nombre.

Aussi le choix de l'élément dopant de façon appropriée permet de maîtriser la quantité et la nature des défauts ponctuels engendrés.

## VI CONCLUSION

L'ensemble des informations recueillies sur les alumines, leur frittage et leur évolution montre que le support du catalyseur employé pour l'épuration des gaz d'échappement qu'est l'alumine se trouve dans des conditions de fonctionnement très sévères, et qu'il est soumis à une quantité de facteurs importante susceptibles d'intervenir dans son évolution.

Les dépôts de catalyseurs métalliques ou d'oxydes sur l'alumine diffusent plus ou moins au cours de leur utilisation dans le réseau cristallin du support en créant des défauts.

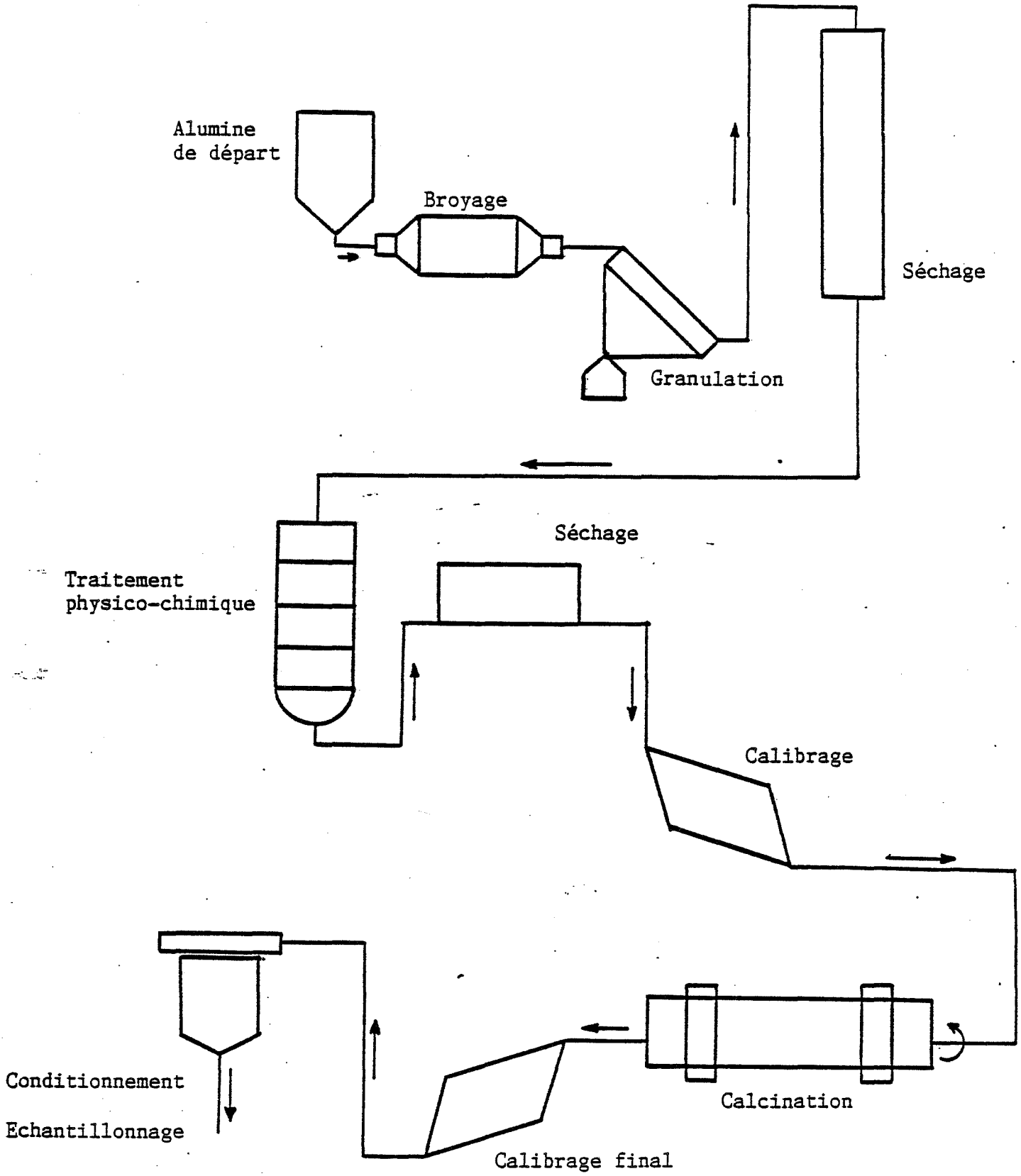
La nature des gaz d'échappement, et en particulier la présence de vapeur d'eau aura un rôle important à jouer dans l'évolution du support du catalyseur.

La transformation des alumines employées comme support de catalyseur se fait donc sous l'action simultanée de plusieurs paramètres, et il est difficile d'en séparer les effets. D'autre part, l'évolution d'un solide est aussi fortement influencée par son histoire (conditions d'obtention, divers traitements mécaniques ou chimiques... ) (44).

Aussi pour simplifier l'étude de la transformation des alumines de transition en alumine alpha, nous séparerons les différents paramètres et nous attacherons à voir essentiellement l'importance qu'à la préparation du support et sa morphologie, puis l'influence des ajouts sur la vitesse de la transformation.

# OBTENTION ET CARACTERISATION DES PRODUITS ETUDIES

Figure 2 : Schéma de circulation du procédé industriel de préparation des billes d'alumine , support de catalyseur



# OBTENTION ET CARACTERISATION DES PRODUITS ETUDIES

Notre étude a été effectuée sur des échantillons d'alumine équivalents au support de catalyseur qui se présente sous forme de billes macroporeuses et qui est commercialisé par la Société RHONE-POULENC. L'Annexe II résume les principales caractéristiques et la composition chimique de ce produit.

Cette alumine est en fait un mélange de plusieurs phases : alumines de transition (delta : $\delta$ et théta : $\theta$) et d'une partie amorphe. Elle provient de la calcination à 900°C d'un oxyhydroxyde constitué de deux phases :

- de la boehmite,
- d'un hydrate d'oxyde d'aluminium mal cristallisé qui apparaît amorphe en diffraction des rayons X.

Les conditions d'obtention de cet hydrate permettent de moduler dans une large mesure la proportion de boehmite dans le mélange et ainsi d'influer sur les caractéristiques du produit qui en est issu par calcination.

Le schéma de fabrication des billes, support de catalyseur, est représenté sur la figure 2 (45), et les étapes principales en sont les suivantes (46) :

- une alumine amorphe "$\rho$", de grande surface spécifique (350 $m^2/g$) est obtenue par calcination d'une hydrargilite préparée par le procédé "Bayer",
- cette alumine est agglomérée par la technique du granulateur tournant pour former les billes dont le diamètre moyen est de 3 mm environ,
- après séchage, ces granulles subissent un traitement hydrothermal sous pression, qui en fonction des conditions opératoires permet de moduler la taille des cristallites et le taux de boehmite de l'alumine obtenue.

Préparation des échantillons d'alumine étudiés

Tous nos échantillons sont préparés à partir d'un lot unique de billes d'alumine jusqu'au séchage et prélevé avant le traitement hydrothermal (physico-chimique).

Ces billes sont ensuite traitées à l'autoclave sous une pression de 18 atm à la température de 204°C, et par modification de la durée du traitement seulement, on obtient quatre lots d'alumine qui diffèrent entre eux par leur teneur en boehmite et ci-après référencés Ech 1, Ech 2, Ech 3 et Ech 4.

Séchés 24 heures à 110°C, ces échantillons sont caractérisés par leur spectre de diffraction des rayons X (figure 3) et l'examen des clichés fait ressortir des différences très nettes de morphologie. Les pics sont d'autant mieux définis que l'état de cristallisation est meilleur. Le taux de boehmite et la taille des cristallites sont déterminés à partir du pic (012) (d = 3,16 Å), respectivement par la mesure de sa surface et de sa largeur à mi-hauteur avec application de la formule de SCHERRER, par rapport à une boehmite de référence. Le tableau II résume les résultats obtenus pour chaque échantillon ainsi que les valeurs de leur surface spécifique.

Pour éviter l'introduction de paramètres dus au vieillissement qui peuvent influer sur le comportement ultérieur de ces "boehmites", la calcination à 900°C pendant 1 heure n'est effectuée qu'au fur et à mesure de l'utilisation de ces échantillons.

Les spectres de diffraction X de ces produits calcinés sont comparables et correspondent à ceux d'une alumine de transition, avec prédominance de la phase $\delta$ (pics d = 1,98 Å, d = 1,95 Å, d = 1,39 Å). Il n'est pas exclu qu'une certaine quantité de phase $\theta$ soit présente. Les pics qui caractérisent cette forme sont inclus dans les massifs dus à l'alumine $\delta$ (pics d = 2,02 Å, d = 1,91 Å et d = 1,40 Å) (figure 4).

Le tableau III rassemble la surface spécifique, le volume poreux (déterminé par la méthode d'imprégnation à sec) avec de l'eau pure (voir la description du procédé dans le chapitre Techniques Expérimentales), la perte au feu à 1000°C. A chaque échantillon de boehmite correspond un échantillon d'alumine calciné à 900°C pendant 1 heure et référencé A1, A2, A3 et A4.

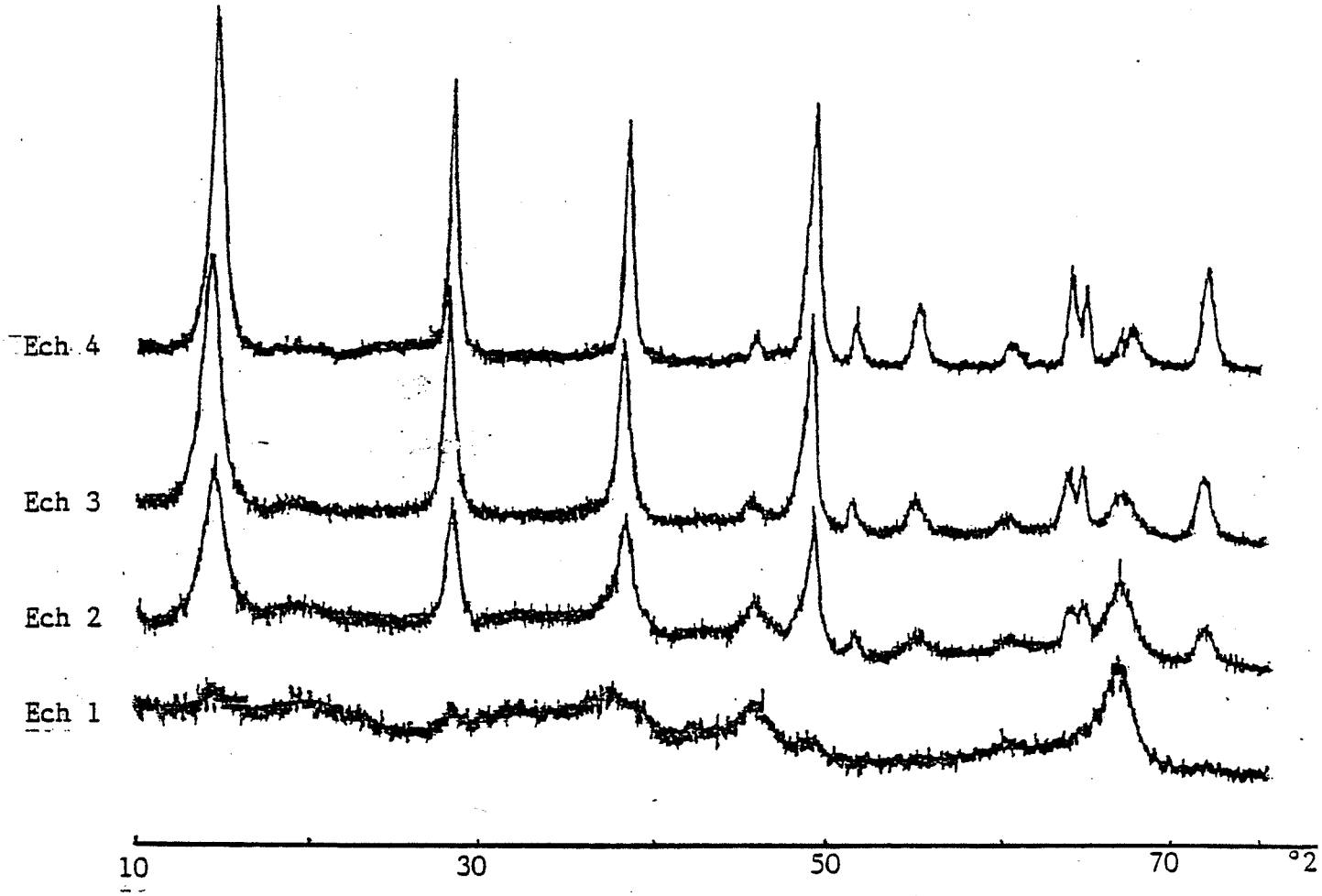



Figure 3 : Spectres de diffraction des rayons X des différents échantillons de boehmite (Ech 1, Ech 2, Ech 3, Ech 4)

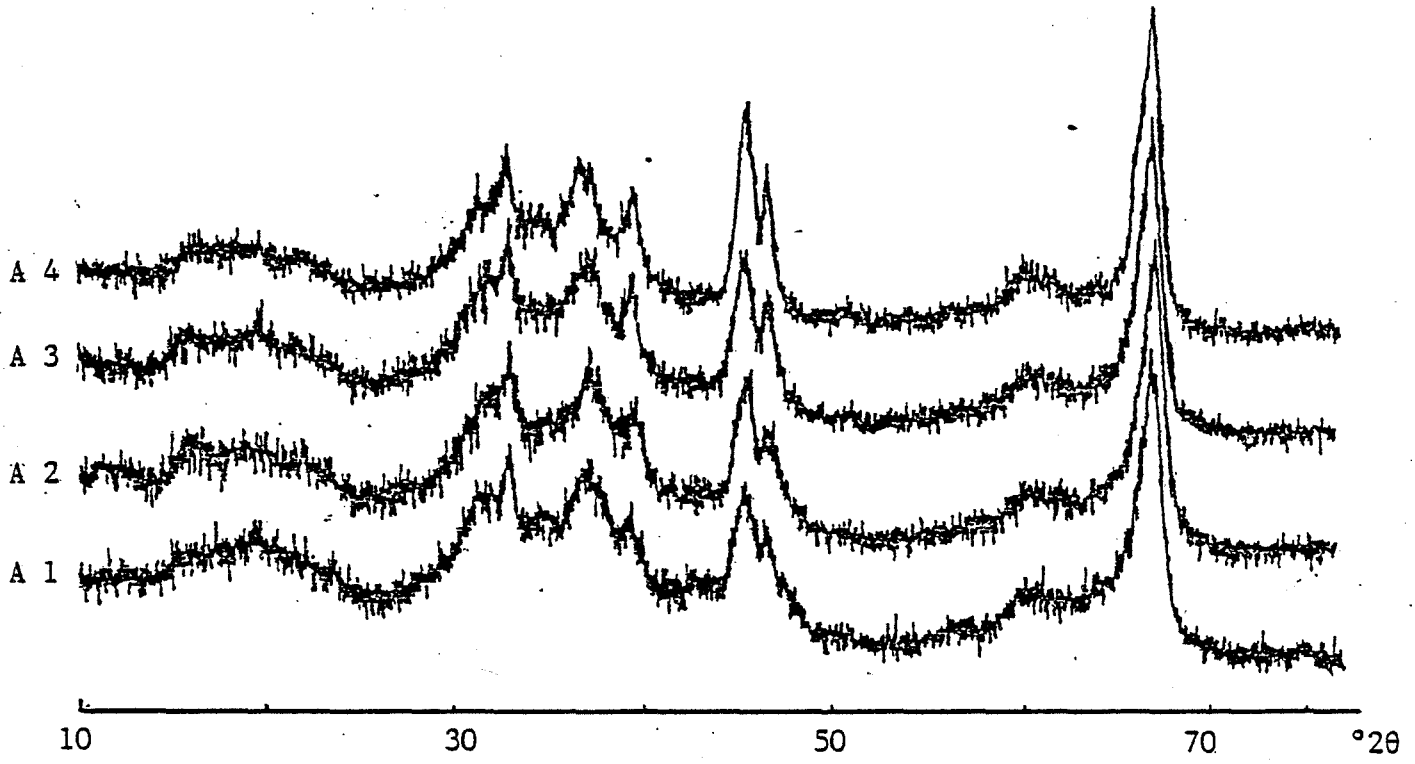



Figure 4 : Spectres de diffraction des rayons X des alumines A 1, A 2, A 3, A 4 obtenues par calcination des échantillons de boehmite Ech 1, Ech 2, Ech 3 et Ech 4 à 900°C pendant 1 heure.

| Référence de l'alumine | Taux de boehmite % | Diamètre des cristallites Å | Surface spécifique $m^2/g$ |
|---|---|---|---|
| Ech 1 | <8 | ∿50 | 241 |
| Ech 2 | 35 | 120 | 205 |
| Ech 3 | 62 | 130 | 158 |
| Ech 4 | 89 | 180 | 90 |

Tableau II : Caractéristiques des échantillons préparés

| Référence de l'alumine calcinée | Surface spécifique $m^2/g$ | Volume poreux $cm^3/100g$ | Perte au feu à 1000°C % | Boehmite de départ |
|---|---|---|---|---|
| A 1 | 130 | 77 | 2 | Ech 1 |
| A 2 | 124 | 86 | 2,5 | Ech 2 |
| A 3 | 118 | 92 | 1 | Ech 3 |
| A 4 | 80 | 104 | 1,2 | Ech 4 |

Tableau III : Caractéristiques des alumines après calcination à 900°C

L'Annexe III donne les propriétés texturales et mécaniques de ces produits et l'Annexe IV résume l'analyse chimique. L'impureté la plus importante présente dans les échantillons d'alumine est l'ion calcium à la cencentration de 0,038 %.

D'autre part, la répartition du diamètre des pores mesurée au porosimètre à mercure s'étend de 100 à 500 Å pour l'ensemble des échantillons étudiés et

montre pour chacun d'eux une distribution étroite de la porosité (de l'ordre de 100 à 150 Å) qui représente les trois quarts du volume poreux total (Annexe V).

Les spectres infrarouges de ces alumines ne présentent pas de particularité notable (figure 5). Le massif compris entre 980 et 500 $cm^{-1}$ correspond bien à celui de l'alumine, de même que les deux pics situés entre 370 et 325 $cm^{-1}$ dont la définition devient meilleure pour le composé le plus cristallisé. Il convient aussi de noter la présence des pics situés entre 1200 et 1100 $cm^{-1}$ qui caractérisent certaines vibrations OH et traduisent donc l'existence de groupements hydroxyles dans ces alumines de transition.

L'observation au microscope électronique à balayage des échantillons A 1, A 2, A 3 et A 4 montre les différences de morphologie qui existent entre ces alumines (photo MEB 1 à 4). Le composé A 1 présente de nombreux petits grains alors que le produit A 4 a des agglomérats plus gros et plus soudés. Un fort grossissement des grains permet de voir pour tous les échantillons de fines aiguilles qui recouvrent toute leur surface.

En outre ces photographies permettent de voir également les dimensions importantes des vides intergranulaires.

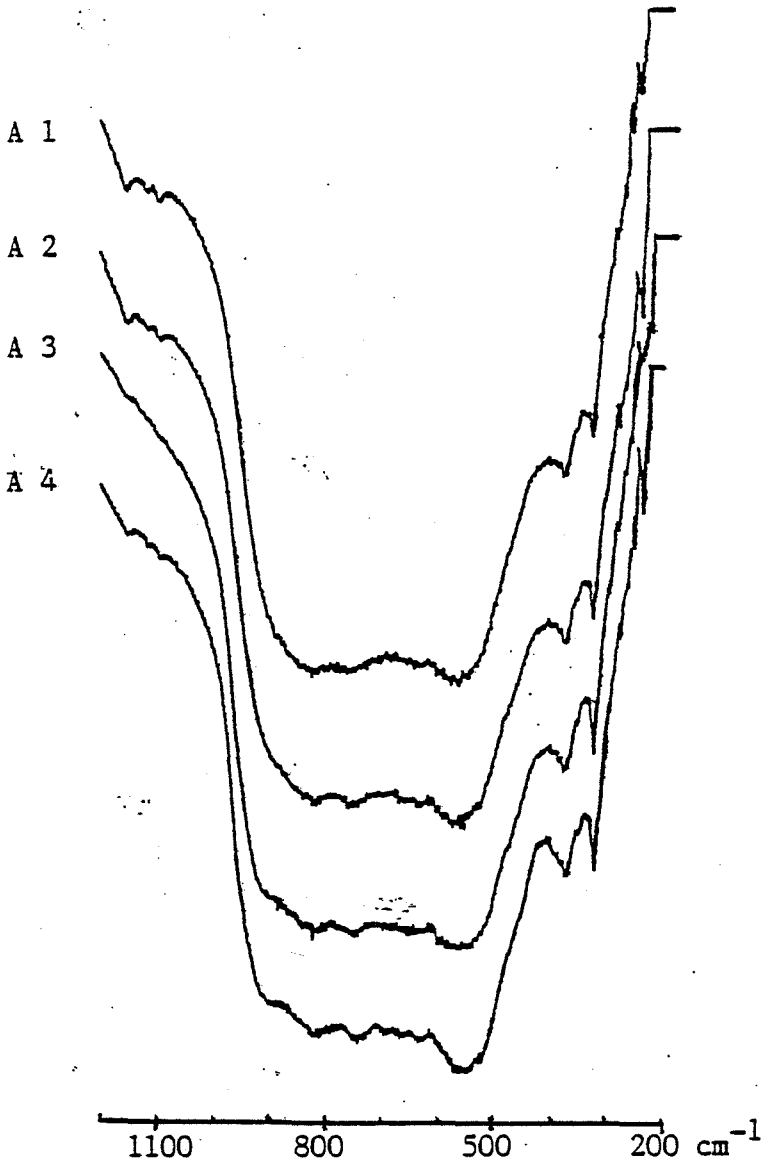
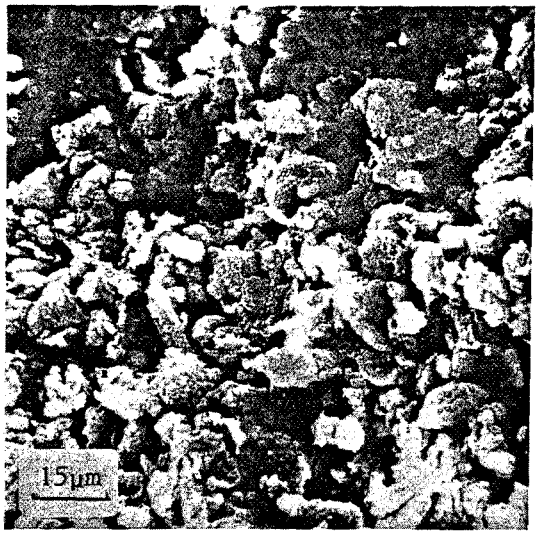



Figure 5 : Comparaison des spectres infrarouges des alumines A 1, A 2, A 3 et A 4



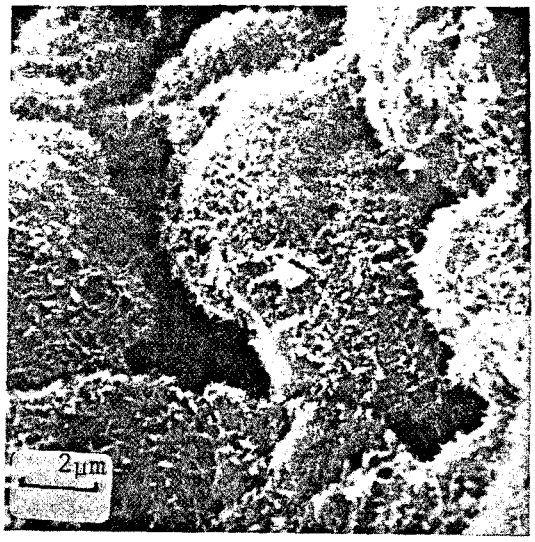




Photo MEB 1 : alumine A 1







Photo MEB 2 : alumine A 2

Photographies des alumines prises

au microscope électronique à balayage

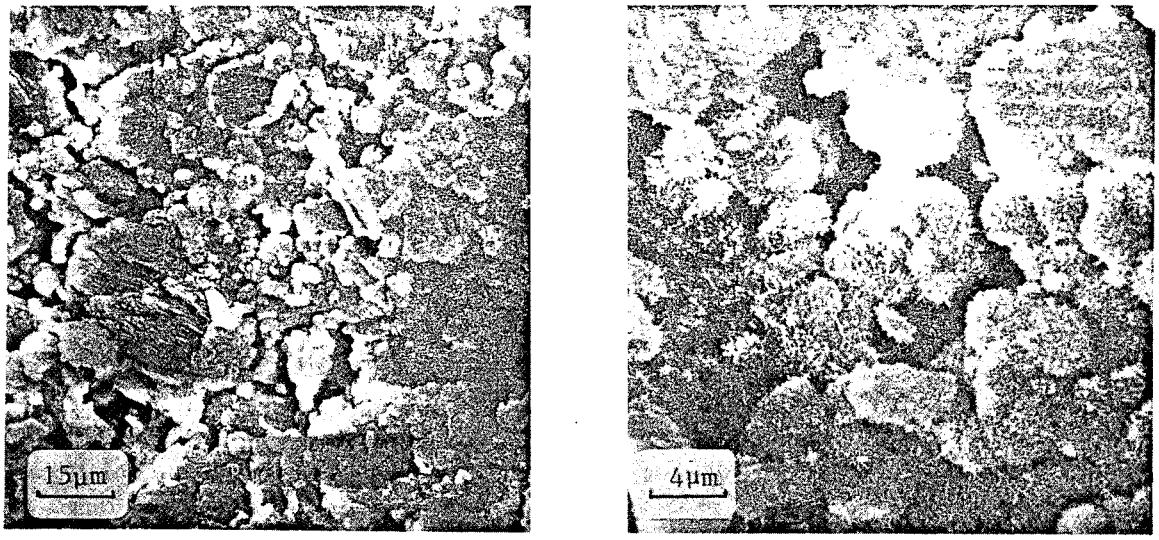



Photo MEB 3 : alumine A 3

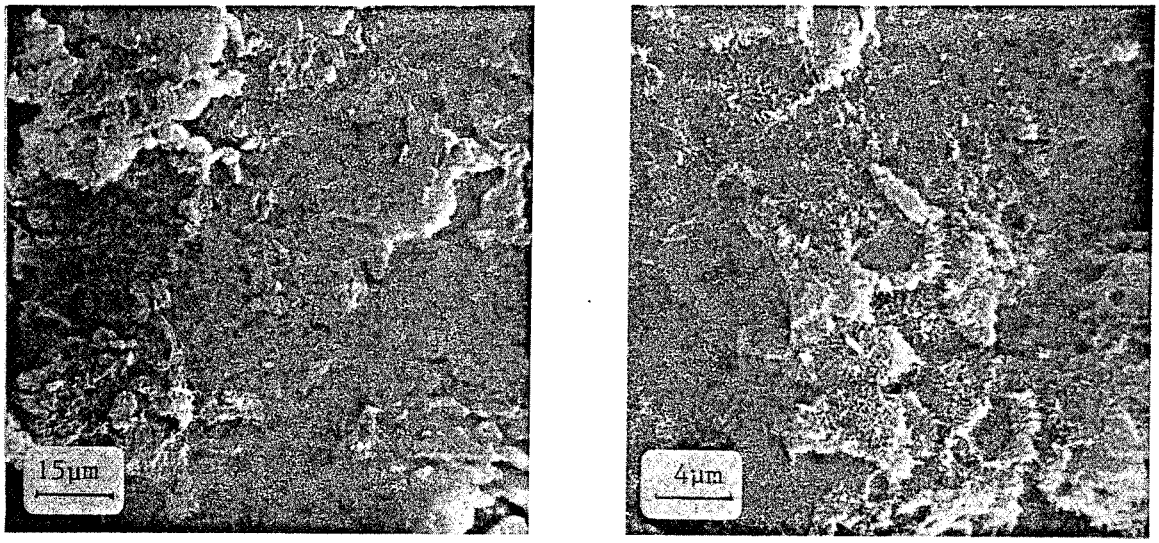



Photo MEB 4 : alumine A 4

Photographies des alumines prises

au microscope électronique à balayage

# TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## I PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'introduction des éléments dopants dans les alumines se fait par la méthode d'imprégnation à sec. Cette même technique est utilisée pour déterminer le volume poreux des billes en les mouillant avec de l'eau pure.

Le montage permettant cette imprégnation comprend un cristallisoir (diamètre 170 mm et hauteur 80 mm) incliné de 30° environ sur son axe et tournant à la vitesse de 50 tours par minute. Ce dispositif est représenté sur la figure 8.

### 1 - Détermination des volumes poreux

Les billes d'alumine (environ 10 g) sont placées dans le cristallisoir et sont imprégnées avec de l'eau qui est ajoutée à la burette goutte à goutte. Le volume poreux correspond à la quantité d'eau qui fait s'agglutiner les granulles et les colle sur les parois. Il est exprimé en $cm^3$ et défini pour 100 g de billes.

### 2 - Dopage des alumines

L'élément dopant est introduit dans les billes sous forme d'un de ses sels en solution aqueuse (en général le nitrate).

Une quantité de billes déterminée est imprégnée avec un volume de solution de concentration connue correspondant au volume des pores. La teneur en ajout dans l'échantillon est modulée en modifiant la concentration de la solution d'imprégnation.

Cette teneur en élément dopant est exprimée dans la suite de notre travail sous forme de fraction cationique (rapport du nombre de cations d'élé-

ment ajoutés au nombre total de cations) ou de concentration (pourcentage massique en oxyde l'élément dopant).

Les billes imprégnées sont laissées à l'air pendant 1 heure puis séchées pendant 24 heures dans une étuve à 110°C et subissent ensuite une calcination à 600°C pendant 24 heures. Ce recuit provoque la décomposition thermique du sel en oxyde et assure la diffusion de l'élément dans l'alumine.

## II TRANSFORMATION DES ALUMINES

La transformation des alumines de transition en corindon ne s'effectue qu'à haute température aussi, pour permettre leur évolution, nos échantillons sont calcinés à 1105°C. A cette température, la cuisson des divers oxydes d'aluminium étudiés conduit à la formation d'alumine alpha en quantité plus ou moins importante.

Le traitement thermique des billes est fait dans un four à moufle "NETSCH 417" dont la température maximale est 1700°C. Cet appareil est représenté sur la figure 9. Il est équipé d'un système de régulation, proportionnel, intégral et dérivé qui permet de stabiliser et de maintenir la température de travail à ± 2°C de la valeur de consigne.

Le profil thermique de ce four montre une zone située entre les éléments chauffants où le gradient de température est très faible, et les dimensions importantes de cette zone (110 x 100 mm) permettent de traiter plusieurs échantillons simultanément. Une coupe schématique du four est représentée en Annexe VI.

Les alumines sont calcinées sous forme de billes, placées dans le four à la température de traitement et ressorties à la même température au bout d'un temps de calcination variant de 1 à 45 heures. Chaque échantillon (environ 1 g d'alumine) est placé dans une nacelle dont les dimensions approximatives intérieures sont 80 x 8 x 5 mm.

Après traitement les produits obtenus sont fractionnés en deux parties :
- l'une conservée sous forme de billes et caractérisée par mesure des surfaces spécifiques ou examen en microscopie électronique à balayage,

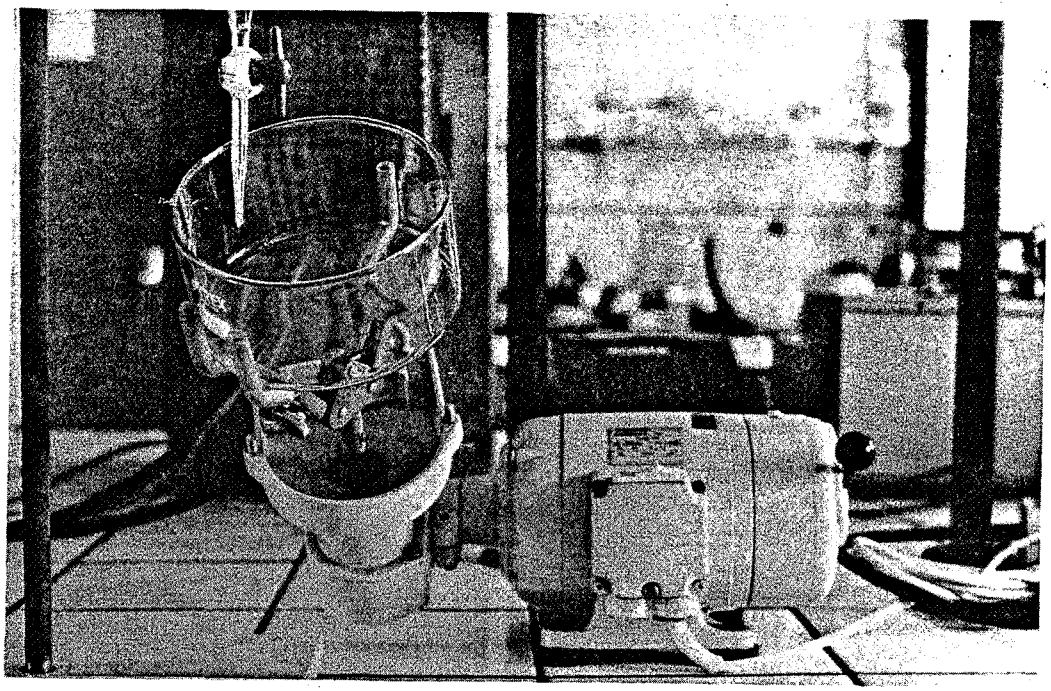


Figure 8 : Montage utilisé pour l'imprégnation

des billes d'alumine

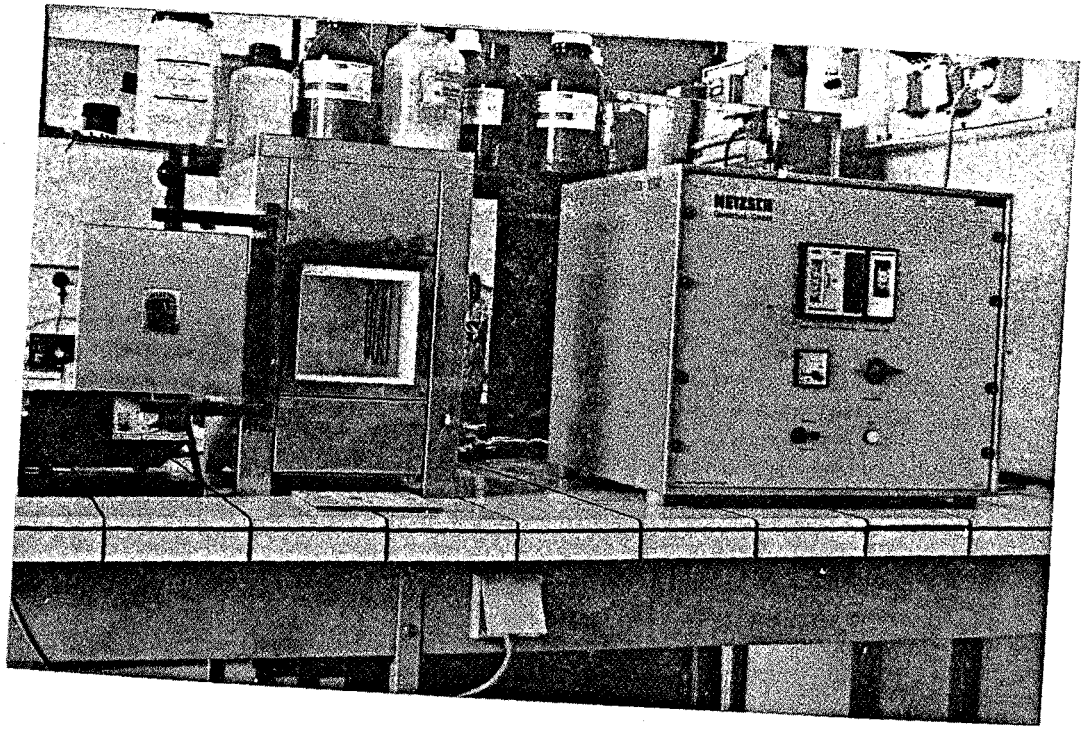



Figure 9 : Four haute température et dispositif de régulation

- l'autre broyée dans un mortier en agathe et analysée par spectroscopie de diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge...

## III ANALYSE ET CARACTERISATION DES PRODUITS

### 1 - Spectrographie de diffraction des rayons X

L'identification des différentes phases résultant de la calcination des échantillons est faite par analyse de diffraction des rayons X. Les clichés obtenus servent également à la détermination de la teneur pondérale en alumine alpha dans le produit calciné, après un étalonnage à l'aide demélanges connus.

Cependant la caractérisation des différentes phases est difficile (47,48). Si la forme "α" de l'alumine a un spectre de diffraction avec des raies spécifiques très bien définies, il n'en est pas de même pour les alumines de transition qui ont des spectres plus ou moins superposables avec des bandes de diffraction très larges (cristallites petites et organisation cristalline faible). En outre, ces phases ne sont en général pas pures, mais présentes simultanément dans les échantillons.

C'est pourquoi seule la phase α est dosée dans le produit de calcination, car même à de très faibles teneurs ses raies caractéristiques sont suffisemment bien définies. Ce dosage est effectué sur trois pics bien séparés de l'alumine α (d = 2,08 Å, plan (113) ; d = 1,74 Å, plan (024) ; d = 160 Å, plan (116)) et la concentration retenue est la valeur moyenne des trois résultats.

Les clichés de diffraction des rayons X sont effectués avec un diffractomètre à compteur à impulsions "D 500 SIEMENS" couplé à un calculateur "DIGITAL PDP 11/23". Le générateur de rayons X est un tube à anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu\ K_\alpha}$ = 1,5418 Å) (figure 10).

L'ordinateur donne le spectre sous forme d'un tableau de résultats rassemblant pour chaque pic l'angle de diffraction (mesuré en degré 2θ), la distance interréticulaire $d_{hkl}$ correspondante et les intensités relatives des bandes (en surface et en hauteur).

Il permet aussi la mémorisation des clichés sur disque et l'exploitation de ces fichiers (tracés ou différences de spectres).

Pour faciliter la reproductibilité de la préparation de l'échantillon à analyser, la poudre d'alumine est placée sur un porte échantillon en verre dépoli possédant une cavité (dont les dimensions sont de l'ordre de 30 x 9 x 0,5 mm

2 - Mesure des surfaces spécifiques

La mesure de la surface spécifique est basée sur la détermination du volume gazeux nécessaire pour former une monocouche de gaz à la surface de l'échantillon.

L'appareil utilise le procédé classique d'adsorption en multicouches de gaz à basse température suivant la théorie de BRUNAUER, EMETT et TELLER (49).

En effet ceux-ci ont établi une équation représentative de l'isotherme d'adsorption, relation qui présente une partie linéaire pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 :

$$\frac{P/P_o}{V\,(1 - P/P_o)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{C - 1}{C.V_m}\,(P/P_o)$$

où : - V est le volume adsorbé à la pression P,
- $P_o$ est la pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail,
- $V_m$ est le volume de la monocouche,
- C est une constante liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

Cette relation permet de connaitre $V_m$, et ensuite connaissant $\sigma$ la surface du maître couple d'une molécule de gaz adsorbé, la surface spécifique est donnée par :

$$S = \frac{\sigma . V_m . \mathcal{N}}{\overline{V}}$$

où $\overline{V}$ est le volume molaire et $\mathcal{N}$ le nombre d'AVOGADRO.

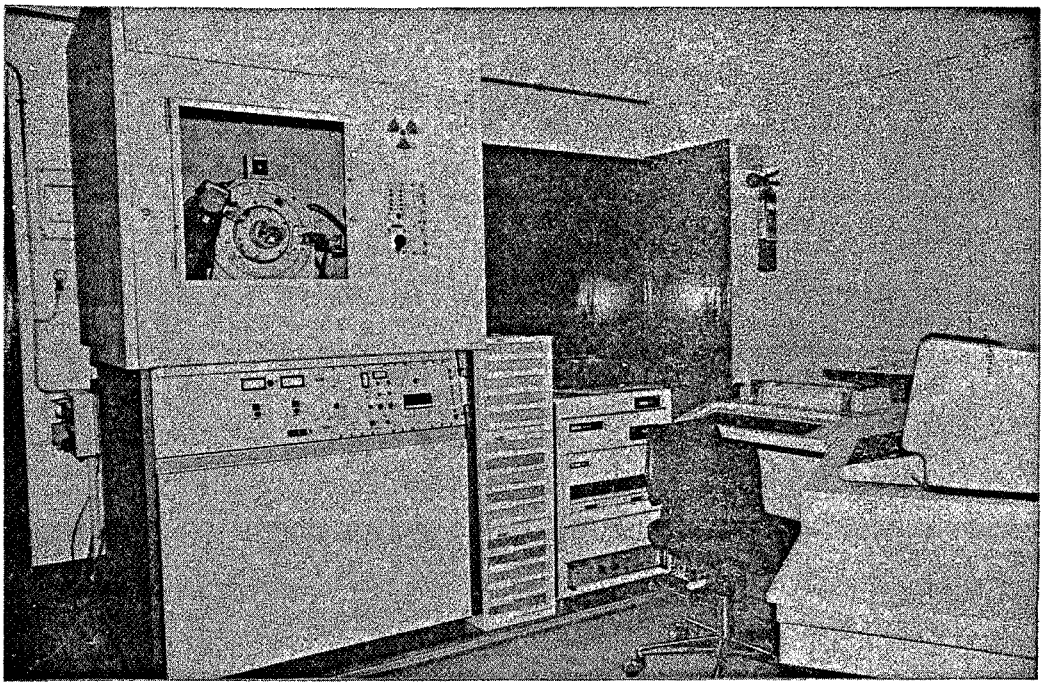


Figure 10 : Appareillage de Spectroscopie de diffraction des rayons X

L'appareil de mesure utilisé est un instrument "MICROMERITICS Modèle 2100D". L'étalonnage des volumes morts se fait par introduction d'hélium, et les mesures de surface par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide.

3 - Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

La comparaison des températures instantanées d'un échantillon et d'une référence au cours de leur chauffage dans un four à température linéairement croissante permet de déceler les phénomènes accompagnés d'effet thermique (réaction endothermique ou exothermique).

Les départs d'eau, les transformations allotropiques, les précipitations de phases ou encore d'autres phénomènes de changement d'état ou réactionnels se font généralement avec absorption ou dégagement de chaleur, ce qui se traduit par des pics sur les graphes d'analyse thermique différentielle.

L'appareillage d'analyse thermique différentielle utilisé est un ensemble "PERKIN ELMER" (figure 11) composé de :

- un contrôleur d'analyse thermique "SYSTEME 7/4" programmable,
- un four haute température "DTA 1700",
- un enregistreur "SEFRAM T.G. 164" qui permet le tracé des graphes $\Delta T = f(T)$.

La vitesse de montée en température est de 20°C par minute, le produit (environ 30 mg) est étudié entre 100 et 1450°C sous balayage d'argon (débit : 1 $cm^3/s$). L'alumine de référence est un échantillon de produit étudié qui a été transformé en alumine $\alpha$ au cours d'une première montée en température dans les conditions de l'analyse.

4 - Spectroscopie infrarouge (I.R.)

L'application de la spectroscopie infrarouge pour l'identification des composés minéraux est beaucoup moins facile que dans le cas de substances organiques.

Cependant les produits inorganiques peuvent être caractérisés par leur spectre infrarouge dans lequel les vibrations intervenant dans la région

4000 - 400 $cm^{-1}$ sont spécifiques des molécules et des groupes polyatomiques et celles apparaissant dans la zone 400 - 10 $cm^{-1}$ sont plutôt liées au mode cristallin et caractérisent la géométrie du cristal (50).

De nombreux travaux ont d'ailleurs montré l'importance de leur utilisation pour suivre les réarrangements cristallins lors de la variation de la teneur en eau du cristal (51,52).

Un spectrographe "PERKIN ELMER 683" couplé au calculateur "DIGITAL PDP 11/23" permet l'enregistrement et le traitement des spectres infrarouges. Ceux-ci représentent le pourcentage de transmition en fonction du nombre d'onde et sont tracés entre 4000 et 200 $cm^{-1}$.

Les échantillons d'alumine sont dispersés dans du bromure de potassium (à la concentration pondérale de 0,5 %) et le mélange est comprimé en pastille de 150 mg sous une pression de 8 $T/cm^2$. Une pastille de bromure de potassium pur sert de référence pour le tracé des graphes.

5 - Microscopie électronique à balayage

Les états de surface et la morphologie des alumines sont examinés en microscopie, et cette étude est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage "CAMECA MEB 07".

La surface observée est celle résultant de la fracture d'une bille, recouverte d'une fine couche d'or.

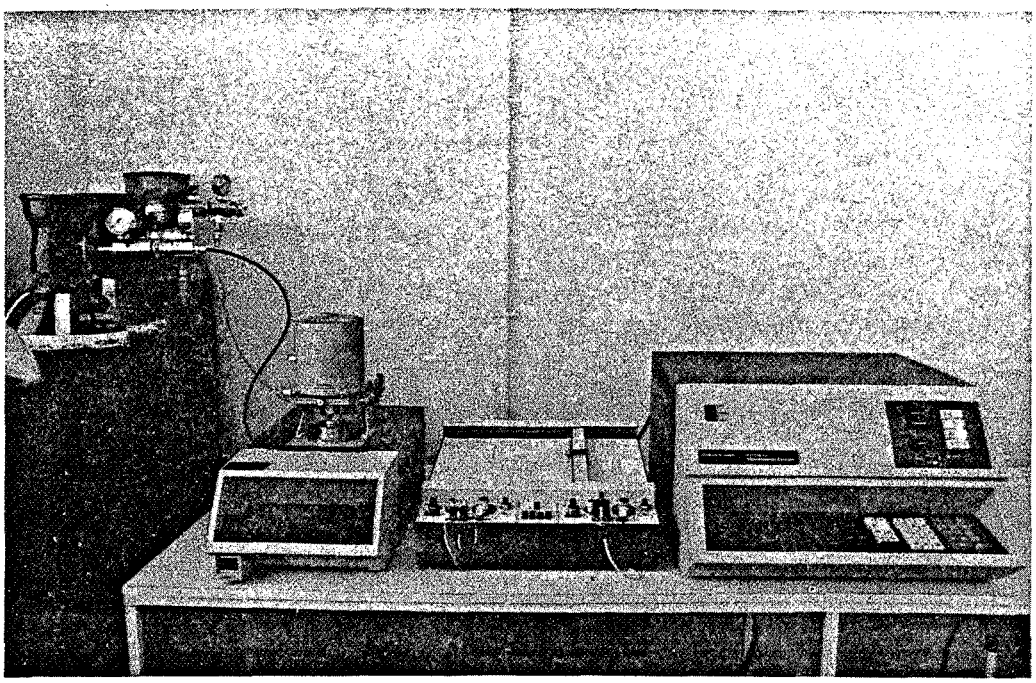


Figure 11 : Appareil d'analyse

thermique différentielle .

# RESULTATS EXPERIMENTAUX

## I INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE DE LA BOEHMITE DE DEPART

Les alumines de transition étudiées, (A 1, A 2, A 3 et A 4) sont obtenues dans des conditions identiques et résultent de la calcination à 900°C pendant 1 heure des hydroxydes d'aluminium Ech 1, Ech 2, Ech 3 et Ech 4. Ceux-ci ont été préparés à partir d'une même alumine de départ et ne se distinguent que par la durée du traitement hydrothermique lors de leur préparation.

Les différences qui existent entre ces hydrates sont donc essentiellement d'ordre morphologique et se traduisent par des modifications de leurs caractéristiques essentielles :

- taux de boehmite,
- diamètre des cristallites,
- surface spécifique.

### 1 - Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

L'étude des alumines A 1, A 2, A 3 et A 4 par analyse thermique différentielle entre 100 et 1450°C montre nettement la transformation exothermique des alumines de transition en alumines $\alpha$.

Selon la nature du produit initial, le maximum du pic de transformation se situe à des températures différentes (tableau IV).

| Référence de l'alumine | Température du pic °C |
|---|---|
| A 1 | 1256 |
| A 2 | 1278 |
| A 3 | 1280 |
| A 4 | 1290 |

Tableau IV : Température du maximum du pic de transformation des alumines étudiées

Les thermogrammes des échantillons A 1, A 2, A 3 et A 4 sont reproduits en Annexe VII et comparés à celui de l'hydroxyde Ech 3, précurseur de A 3. Le graphe obtenu pour l'hydrate montre le pic de perte d'eau de la boehmite situé à 500°C. Entre 880°C et 1100°C il apparait également une zone dont la concavité traduit un phénomène endothermique et qui correspond au domaine d'évolution des alumines de transition.

2 - Etude de la formation d'alumine - α à 1105°C

Les alumines A 1, A 2, A 3 et A 4 sont calcinées à 1105°C et les courbes tracées pour chaque produit, représentant le taux d'alumine - α formée en fonction du temps de calcination, ont une même allure sigmoïde (figure 12).

L'influence de la nature de l'échantillon apparait nettement sur la cinétique de transformation. La période d'induction est plus au moins longue suivant que l'alumine est plutôt cristallisée ou plutôt amorphe. Ainsi le produit A 1 est celui qui donne la quantité d'alumine α la plus grande dans un temps donné.

Il semble cependant qu'à partir d'une certaine structure de l'hydrate de départ la vitesse de transformation atteigne une limite traduite par la supperposition des courbes d'évolution des produits A 3 et A 4.

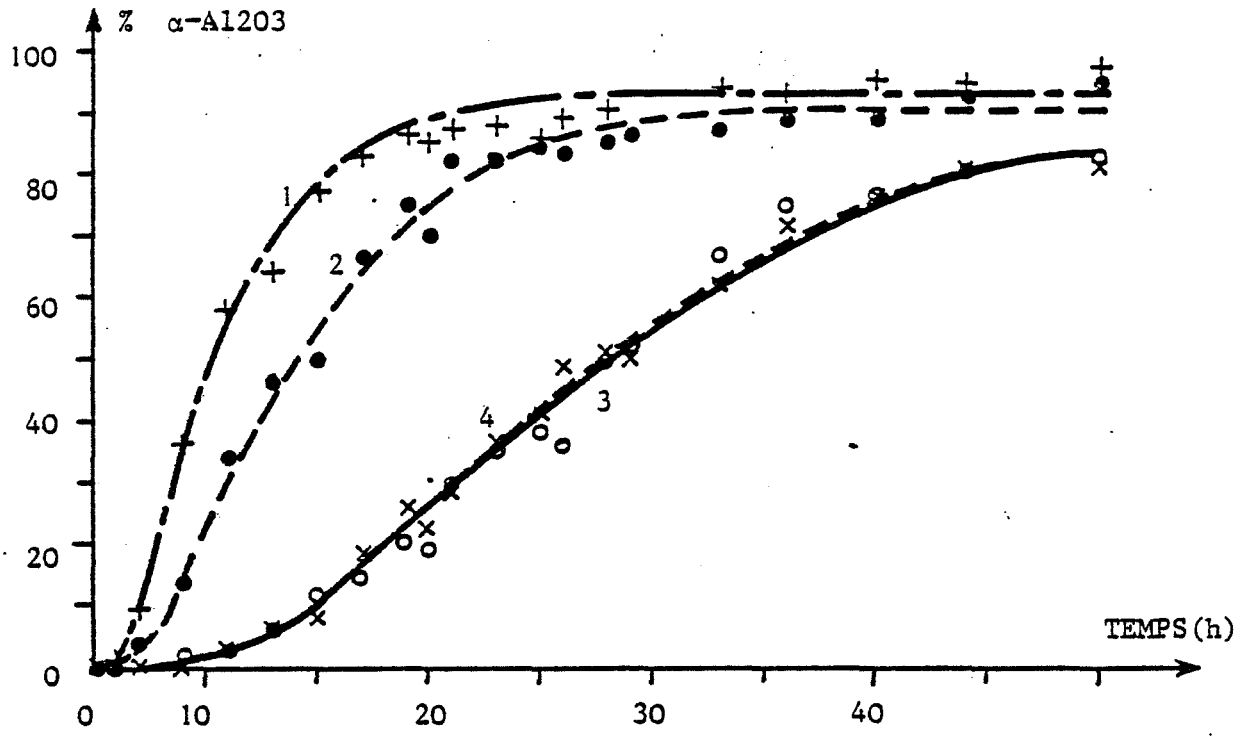



Figure 12 : Evolution du taux d'alumine α formée en fonction du temps de calcination des alumines pures

1 - A1

2 - A2

3 - A3

4 - A4

Chaque courbe obtenue tend vers une teneur maximale en alumine α formée différente, et la valeur de cette limite est plus grande lorsque l'évolution de l'oxyde étudié est plus rapide.

La comparaison des spectres de diffraction des rayons X des produits de calcination de chacune des alumines A 1, A 2, A 3 et A 4 correspondant à un même degré d'avancement (35 %) montre pour l'alumine α une intensité identique des pics, quel que soit le composé considéré, alors que pour les alumines de transition l'intensité des bandes est fonction de la structure cristalline de l'oxyde de départ (Annexe VIIIa). Les alumines A 2 et A 3 qui avaient initialement des cristallites de taille proche ont des raies de diffraction d'intensité voisine alors que pour A 1 elles sont plus faibles et pour A 4 plus intenses.

La comparaison des spectres de produits calcinés pendant un même temps (6 heures) fait ressortir les mêmes remarques concernant les phases des alumines de transition et montre que les intensités des pics de l'alumine α dépendent de la quantité de corindon formé pendant la calcination (Annexe VIIIb).

Remarque : Lors du broyage des billes calcinées, il convient de noter que celles qui se sont transformées le plus rapidement sont beaucoup plus friables que celles qui ont peu évolué.

3 - Evolution de la surface spécifique au cours de la calcination

Les mesures de surfaces sont faites sur les alumines A 1 et A 3 : la première est celle qui se transforme le plus rapidement, la seconde est celle qui évolue le plus lentement et est la plus proche du produit industriel.

Les courbes représentant la variation de la surface spécifique en fonction du temps de calcination montrent que l'aire de l'alumine A 1, produit le moins cristallisé, diminue plus rapidement que celle de l'alumine A 3 (figure 13 a).

Par contre l'examen des courbes traduisant la variation de la surface spécifique en fonction du taux d'alumine α fait ressortir une diminution rapide des surfaces avec l'apparition du corindon puis montre que ces surfaces évoluent linéairement avec le taux d'alumine α formée (figure 13 b).

Pour un même degré d'avancement, la différence entre les surfaces des deux alumines est faible, et l'évolution des aires spécifiques est donc directement liée à la formation d'alumine α.

4 - Etude des produits de calcination des alumines A 1 et A 3 par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des produits purs (cf. figure 5) avant calcination sont peu différents et ne montrent essentiellement qu'un massif très large entre 980 et 400 $cm^{-1}$. Les spectres obtenus sur les alumines calcinées à 1105°C pendant des temps plus ou moins longs font apparaître différents pics et une amélioration de la définition de ceux-ci.

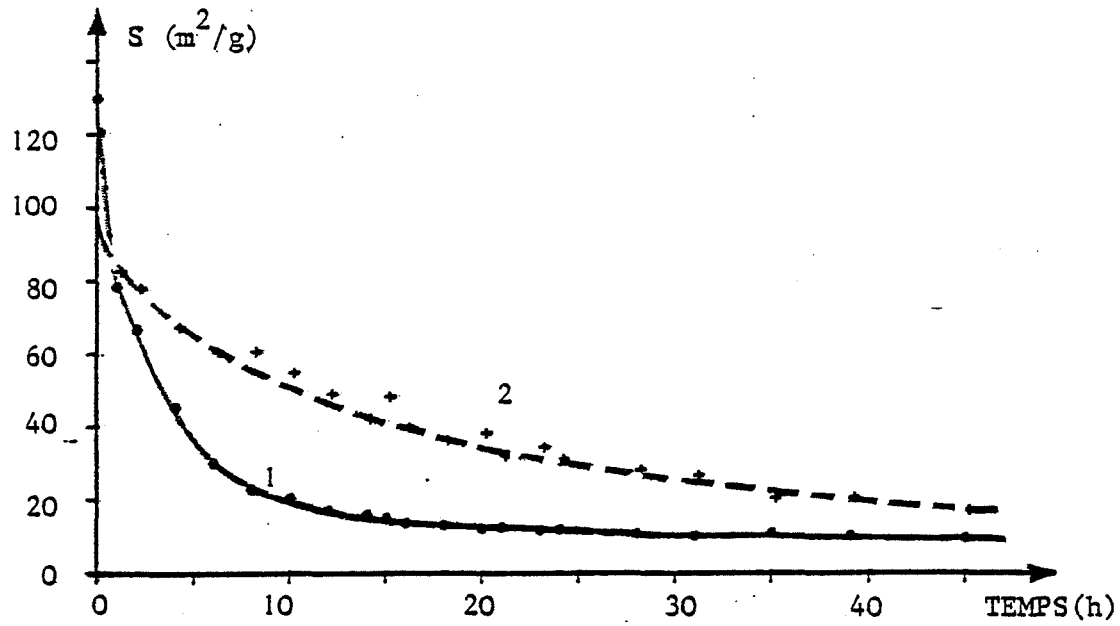
Ainsi dans le cas de l'alumine A 1 (Annexe IX) le massif très large tend à se dédoubler en deux groupes de pics, l'un centré sur 850 $cm^{-1}$ et l'autre sur 500 $cm^{-1}$, en même temps que deux pics se distinguent nettement à 370 $cm^{-1}$ et 325 $cm^{-1}$. L'intensité de ces deux bandes croît avec l'augmentation du temps de chauffage, et diminue lors de la formation de l'alumine α caractérisée par les pics à 445 $cm^{-1}$ et 385 $cm^{-1}$.

Dans le cas de l'alumine A 3 (Annexe X), le phénomène est sensiblement analogue, et les mêmes pics apparaissent. Il convient de noter que les pics situés à 370 $cm^{-1}$ et 325 $cm^{-1}$ voient leur intensité devenir plus importante que dans le cas de l'alumine A 1 avant l'apparition de l'alumine α. De même les deux groupes de pics deviennent mieux définis, ce qui traduit la meilleure organisation du produit et ils caractérisent la structure spinelle de l'alumine de transition avant sa transformation. Un tel spectre peut être considéré comme représentatif de l'alumine θ. Les deux pics à 370 $cm^{-1}$ et 325 $cm^{-1}$ sont décrits comme caractéristiques des lacunes et de l'organisation de ces défauts dans les alumines de transition (52).

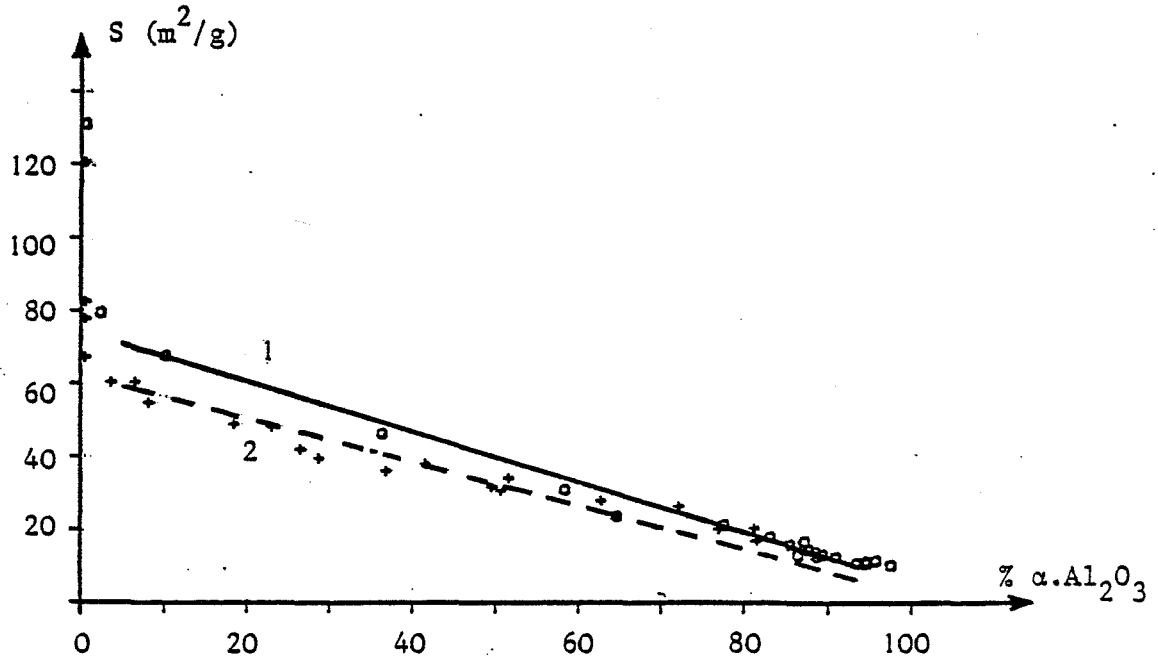
5 - Examen de la structure des produits calcinés par microscopie électronique à balayage

Après calcination à 1105°C pendant 45 heures, l'alumine A 3 est examinée au microscope électronique à balayage (photo MEB 5). La taille des grains et leur nombre ne semblent pas modifiés, par contre, l'examen d'un grain avec

Figure 13 : Evolution de la surface spécifique au cours de la calcination d'alumines pures




a - en fonction du temps de traitement.




b - en fonction du taux d'alumine α formée.

1 - Alumine A1
2 - Alumine A3

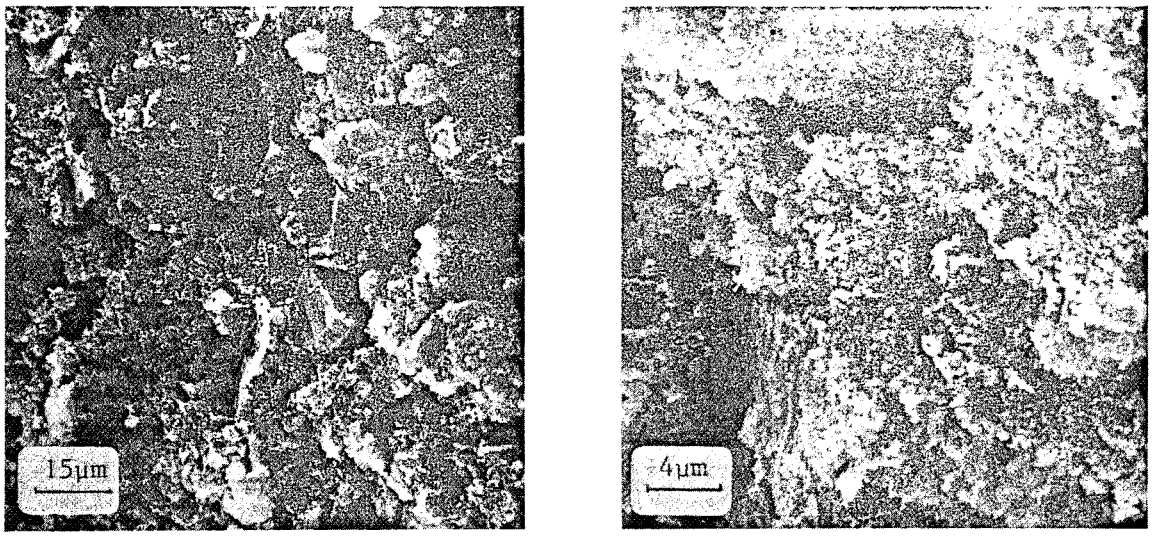



Photo MEB 5 : alumine A 3 calcinée 45 heures à 1105°C

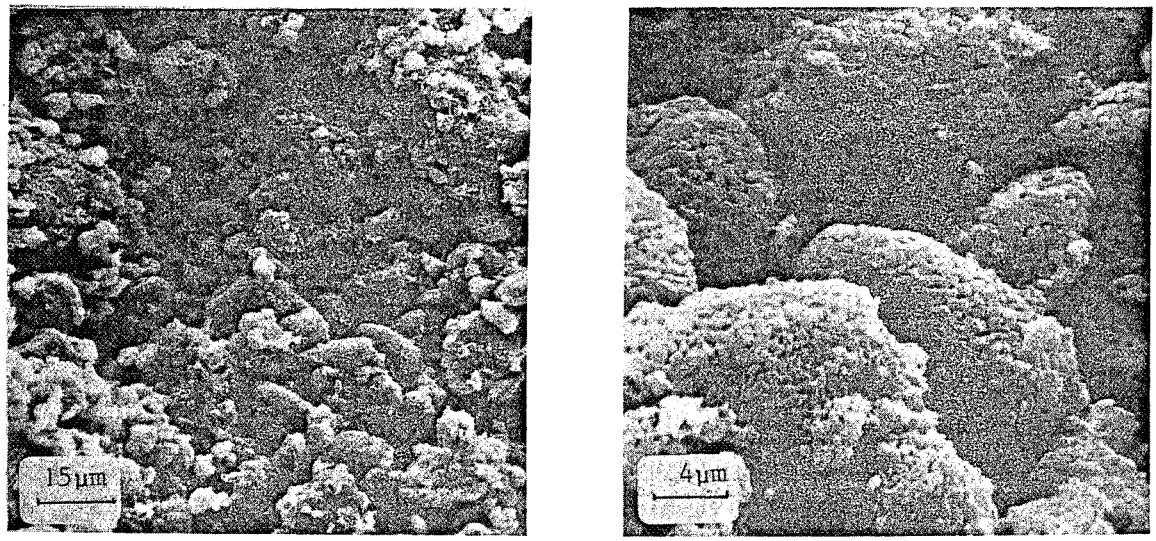



Photo MEB 6 : alumine A 3 calcinée 2 heures à 1450°C

Photographies des alumines calcinées

prises au microscope électronique à balayage

un fort grandissement montre une surface très différente et plus irrégulière que celle du produit initial (cf. photo MEB 3), et les aiguilles qui la recouvraient semblent avoir grossi , donnant un aspect "spongieux" à cette surface.

Après une calcination à 1450°C, l'examen de la même alumine A 3 au microscope électronique à balayage montre des grains de formes plus arrondies et qui sont composés de très nombreuses petites particules agglomérées (photo MEB 6).

## II INFLUENCE D'AJOUTS SUR LA TRANSFORMATION DES ALUMINES DE TRANSITION

### 1 - Nature des éléments additionnés aux alumines

Les éléments dopants sont choisis en fonction des critères suivants :

- leur rayon cationique, de taille voisine ou très différente de celle de l'aluminium,
- leur degré d'oxydation unique pour éviter les phénomènes parasites dus à l'oxydation ou la réduction de l'élément,
- leur existence sous forme de sels solubles dans l'eau pour faciliter la préparation des solutions d'imprégnation.

Le rayon du cation a une influence sur le mécanisme de diffusion de l'élément dans le réseau du cristal d'oxyde d'aluminium et sur la nature du site qu'il occupera.

Le degré d'oxydation unique permet de prévoir la nature des défauts ponctuels que l'élément peut induire lors de son insertion dans le réseau cristallin de l'alumine.

Le sel soluble choisi est le nitrate pour sa bonne solubilité dans l'eau. D'autre part, les nitrates se décomposent facilement à des températures relativement peu élevées. L'emploi d'autres anions superposerait aux effets du dopage cationique des perturbations qui rendraient difficile la comparaison des phénomènes dus aux cations seuls.

Ainsi les ions suivants ont été choisis :

- degré d'oxydation + 3 :
  gallium ($Ga^{3+}$), indium ($In^{3+}$) et lanthane ($La^{3+}$)
- degré d'oxydation + 2 :
  magnésium ($Mg^{2+}$) et calcium ($Ca^{2+}$)
- degré d'oxydation + 4 :
  zirconium ($Zr^{4+}$) et thorium ($Th^{4+}$).

L'aluminium est également utilisé comme ajout de valence 3+ pour mettre en évidence le rôle de l'anion et l'influence de la méthode de préparation des échantillons d'alumines dopées.

Le rôle de l'anion est également vérifié en imprégnant un échantillon de billes d'alumine avec une solution d'acide nitrique qui a la même concentration en ions $NO_3^-$ que celle de nitrate d'aluminium servant à introduire les cations $Al^{3+}$ dans les alumines.

Les principales caractéristiques des éléments et l'oxyde résultant de la pyrolyse de leur nitrate sont réunis dans le tableau V.

| Element dopant | Poids atomique | Degré d'oxydation | Rayon cristallin Å (53) | Oxyde |
|---|---|---|---|---|
| Mg | 24 | + 2 | 0,65 | MgO |
| Ca | 40 | + 2 | 0,99 | CaO |
| Al | 27 | + 3 | 0,50 | $Al_2O_3$ |
| Ga | 70 | + 3 | 0,62 | $Ga_2O_3$ |
| In | 115 | + 3 | 0,81 | $In_2O_3$ |
| La | 139 | + 3 | 1,15 | $La_2O_3$ |
| Zr | 91 | + 4 | 0,80 | $ZrO_2$ |
| Th | 232 | + 4 | 0,95 | $ThO_2$ |

Tableau V : caractéristiques des éléments dopants
et nature de l'oxyde formé

2 - Transformation d'une alumine de transition en présence d'ajouts

Parmi les quatre composés de morphologie différente étudiés sans additif , l'alumine A 3 est choisie pour être dopée par les différents éléments car ses caractéristiques générales sont les plus proches de celles du support de catalyseur produit industriellement.

Plusieurs échantillons contenant les différents ajouts sont donc préparés et leurs concentrations (fraction cationique et teneur pondérale en oxyde) sont indiquées dans le tableau VI ainsi que leur référence.

| Ion ajouté | Fraction cationique | Teneur en oxyde % | Référence de l'alumine |
|---|---|---|---|
| $Mg^{2+}$ | 0,025 | 2 % | A 3 (Mg) |
| $Ca^{2+}$ | 0,01 | 1,1 | A 3 (Ca) |
| $Al^{3+}$ | 0,01 | 1 | A 3 (Al) |
| $Ga^{3+}$ | 0,01 | 1,8 | A 3 (Ga) |
| $In^{3+}$ | 0,01 | 2,7 | A 3 (In) |
| $La^{3+}$ | 0,01 | 3,1 | A 3 (La) |
| $Zr^{4+}$ | 0,01 | 2,4 | A 3 (Zr) |
| $Th^{4+}$ | 0,01 | 5 | A 3 (Th) |
| $NO_3^-$ | — | — | A3 ($NO_3$) |

Tableau VI : Références et concentrations des alumines dopées

2a - Etude des alumines dopées par analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle de ces échantillons d'alumine A 3 dopée permet d'observer les déplacements du pic de transformation des phases de transition en forme $\alpha$ en fonction de la nature de l'ajout. Les courbes enregistrées sont reproduites en Annexe XI et les valeurs de la température du maximum du pic sont rassemblées dans le tableau VII.

La température de transformation peut être modifiée de quelques degrés pour certains éléments (Mg, Ga) à plusieurs dizaines dans d'autres cas (Th, La) par rapport à celle de l'alumine non dopée.

Les pics de la transition alpha ont une allure identique en largeur et intensité lorsque la température est peu déplacée, mais ils sont plus étalés pour des températures plus élevées et surtout leur intensité diminue.

| Référence de l'alumine dopée | Elément | Température du pic °C |
|---|---|---|
| A 3 (Mg) | $Mg^{2+}$ | 1277 |
| A 3 (Ca) | $Ca^{2+}$ | 1350 |
| A 3 (Al) | $Al^{3+}$ | 1272 |
| A 3 (Ga) | $Ga^{3+}$ | 1276 |
| A 3 (In) | $In^{3+}$ | 1260 |
| A 3 (La) | $La^{3+}$ | 1384 |
| A 3 (Zr) | $Zr^{4+}$ | 1345 |
| A 3 (Th) | $Th^{4+}$ | 1386 |
| A 3 ($NO_3$) | $NO_3^-$ | 1368 |
| A 3 | — | 1279 |

Tableau VII : Température du maximum du pic de la transformation en alumine α obtenue en A.T.D.

2b - Transformation à 1105°C des alumines de transition dopées

Les courbes traduisant la variation du taux d'alumine α formée en fonction du temps de calcination pendant le traitement thermique à 1105°C des produits dopés sont représentées sur la figure 14 et ont toujours une allure sigmoïde.

Deux familles de courbes séparées par celle de l'alumine A 3 sans dopant apparaissent nettement : l'une qui correspond aux éléments ayant un effet accélérateur de la transformation en alumine α et l'autre aux ajouts qui limitent cette même transformation.

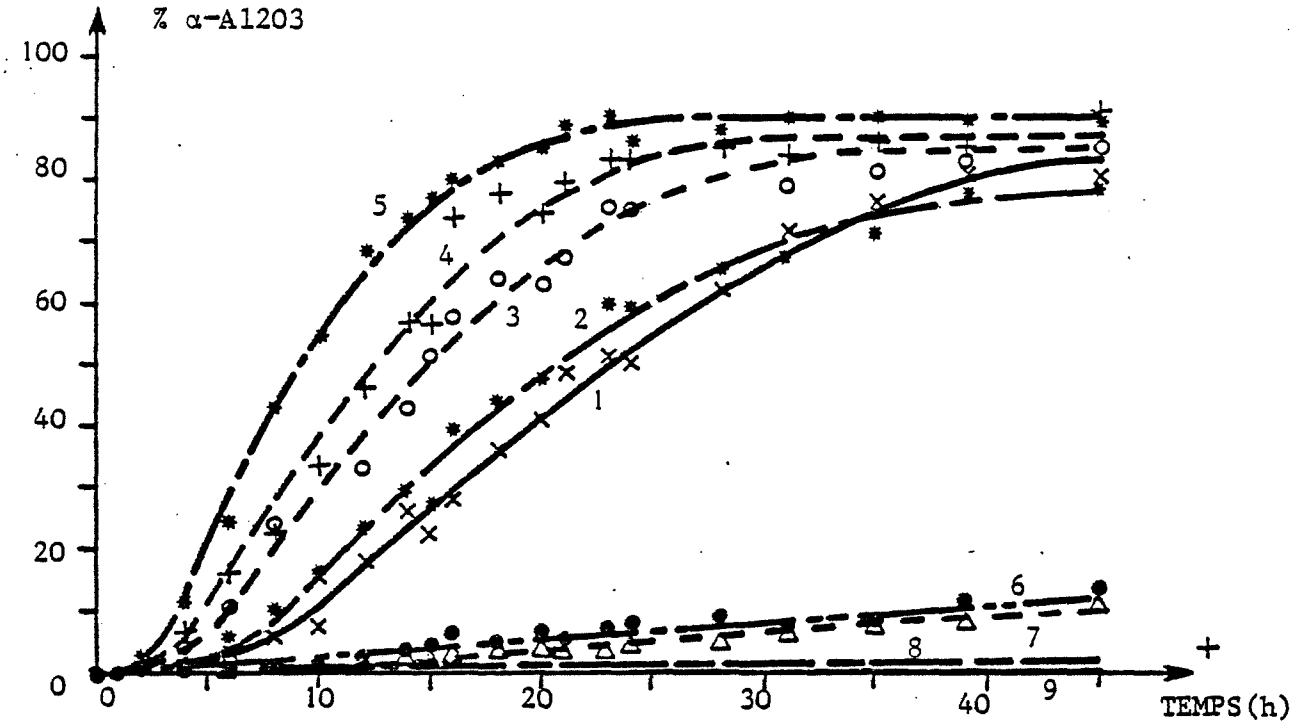



Figure 14 : Evolution du taux d'alumine α formée en fonction du temps de calcination.

1 - A3
2 - A3(In)
3 - A3(Ga)
4 - A3(Al)
5 - A3(Mg)
6 - A3(Zr)
7 - A3(Ca)
8 - A3(Th)
9 - A3(La)

Les courbes obtenues pour les billes imprégnées avec une solution de nitrate d'aluminium ou d'acide nitrique sont très voisines (figure 15) et mettent en évidence l'influence de l'anion, celui-ci est certainement l'agent provoquant l'accélération lors du "dopage" à l'aluminium.

Dans le cas du thorium la formation d'alumine α est très faible après 45 heures de calcination (1,5 %) et il faut calciner le produit à 1105°C pendant 160 heures pour obtenir un taux significatif de corindon (4,5 %).

Pour le lanthane, l'effet ralentisseur est encore plus marqué puisqu'aucune trace d'alumine α n'est obtenue après 45 heures de traitement et que la quantité formée n'atteint que 1,4 % après 150 heures de calcination à 1105 °C.

L'examen des spectres des produits résultant de la calcination de l'alumine dopée au magnésium pour un degré d'avancement élevé fait apparaître en plus des pics caractéristiques des différents oxydes d'aluminium (formes de transition et alumine α) certaines bandes qui traduisent la formation d'une autre phase.

Pour identifier ce produit, il convient d'avoir des spectres précis, qui présentent un minimum de pics bien définis, c'est-à-dire exempts de ceux des alumines de transition. Pour celà elles sont transformées en totalité en alumine α par calcination à 1450°C pendant 2 heures.

Pour vérifier qu'un composé apparait à côté de l'alumine α , tous les échantillons dopés sont calcinés à 1450°C et les spectres des produits obtenus (Annexe XII) permettent de caractériser par ses principales raies, et dans la plupart des cas, une nouvelle phase contenant l'élément ajouté, dont la nature et les principaux pics de diffraction des rayons X sont rassemblés dans le tableau VIII.

L'addition d'aluminium ne provoque pas l'apparition d'autres composés que l'alumine α. De même le gallium n'apparaît pas dans une nouvelle phase (proche de l'aluminium dans la classification périodique (même groupe) il a pratiquement les mêmes caractéristiques et peut s'y substituer facilement dans l'alumine).

L'alumine α précipite donc sous forme d'une phase pure à côté d'un autre oxyde (simple ou mixte) qui contient l'élément dopant.

| Elément dopant | Composé formé | Pics de diffraction RX angle 2θ | $d_{hkl}$ Å |
|---|---|---|---|
| $Mg^{2+}$ | $MgAl_2O_4$ | 36,96 | 2,44 |
| | | 44,95 | 2,02 |
| | | 59,50 | 1,55 |
| | | 65,41 | 1,45 |
| $Ca^{2+}$ | $CaAl_{12}O_{19}$ | 34,21 | 2,62 |
| | | 36,28 | 2,48 |
| | | 42,00 | 2,11 |
| | | 45,15 | 2,01 |
| | | 60,91 | 1,53 |
| | | 67,41 | 1,39 |
| $In^{3+}$ | $In_2O_3$ | 30,66 | 2,92 |
| | | 35,70 | 2,53 |
| | | 51,10 | 1,79 |
| | | 60,80 | 1,52 |
| $Zr^{4+}$ | $ZrO_2$ mono | 28,36 | 3,15 |
| | | 31,53 | 2,48 |
| | tétra | 30,24 | 2,96 |
| | | 50,26 | 1,82 |
| | | 60,19 | 1,54 |
| $Th^{4+}$ | $ThO_2$ | 27,63 | 3,23 |
| | | 32,01 | 2,80 |
| | | 45,87 | 1,98 |
| | | 54,37 | 1,69 |

Tableau VIII : Nature des phases obtenues à côté de l'alumine α lors de la calcination des alumines dopées à 1450°C pendant 2 heures

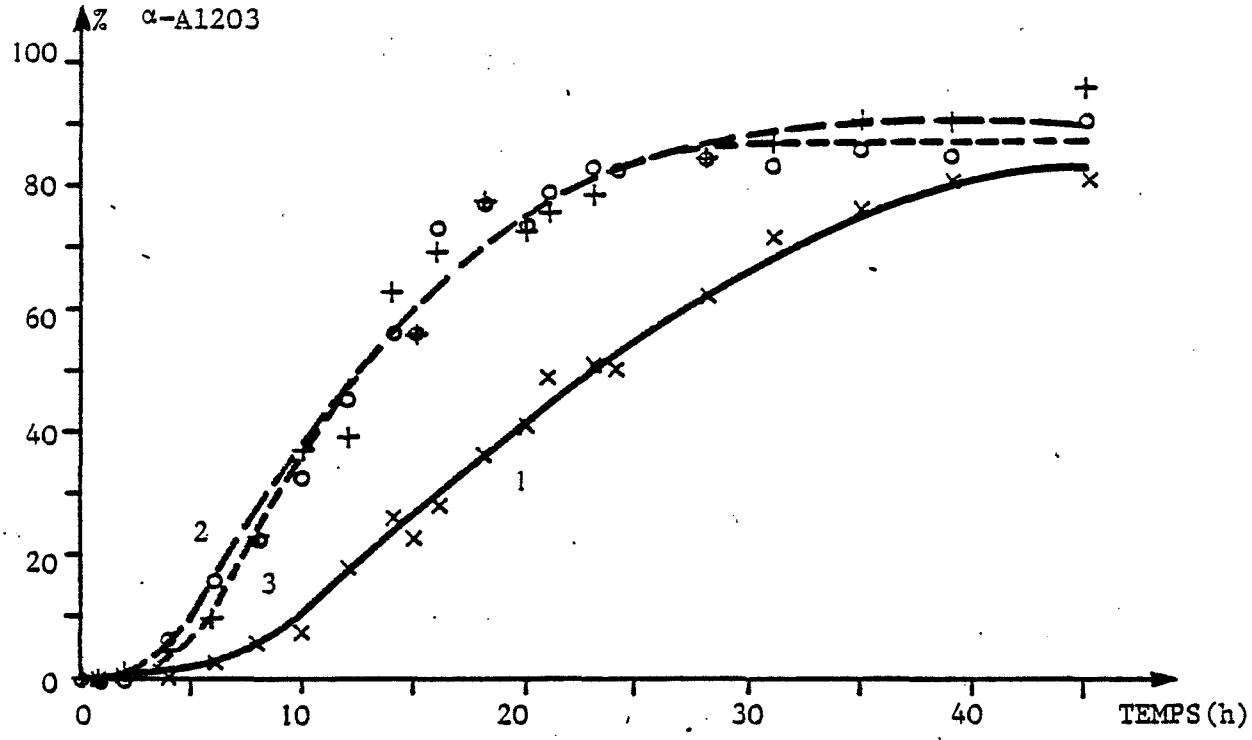



Figure 15 : Evolution du taux d'alumine α formée en fonction du temps de calcination.

1 - A3

2 - A3(Al)

3 - A3($NO_3$)

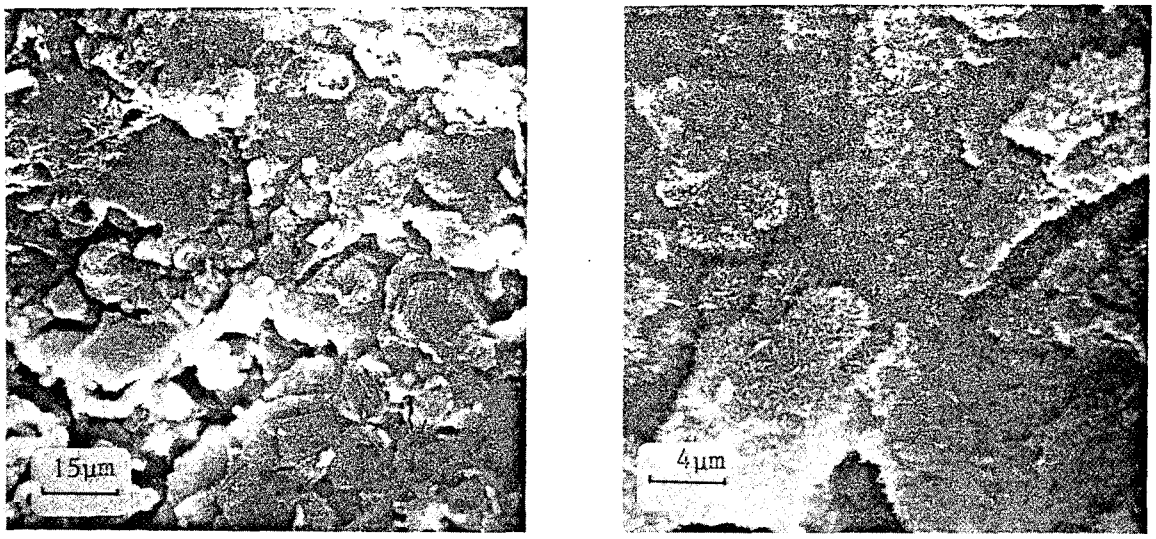



Photo MEB 7 : alumine A 3 (Mg)

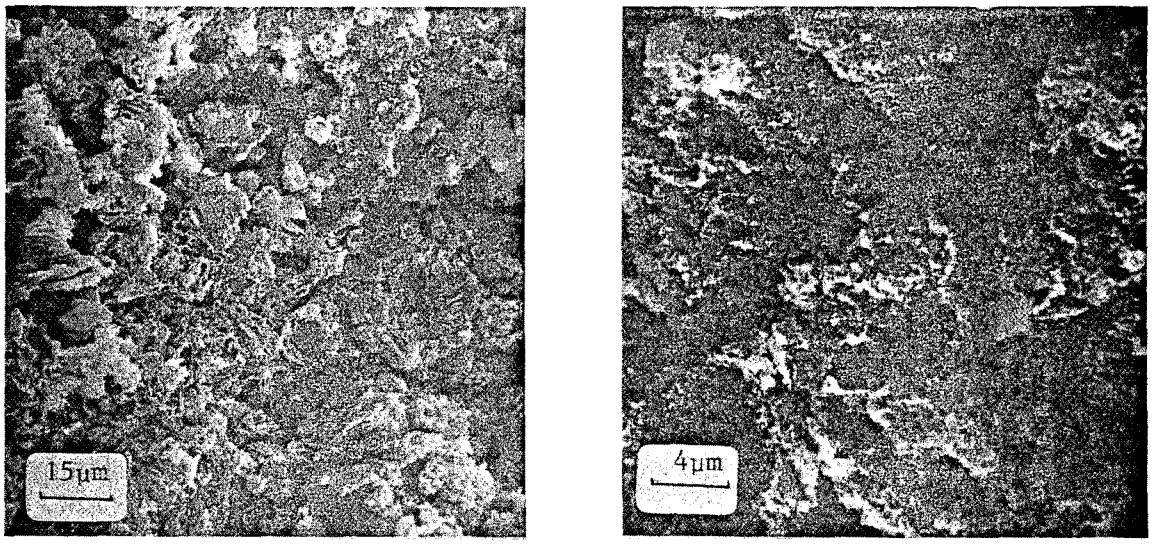



Photo MEB 8 : alumine A 3 (Mg) après calcination
à 1105°C pendant 45 heures

Photographies d'une alumine dopée au magnésium

prises au microscope électronique à balayage

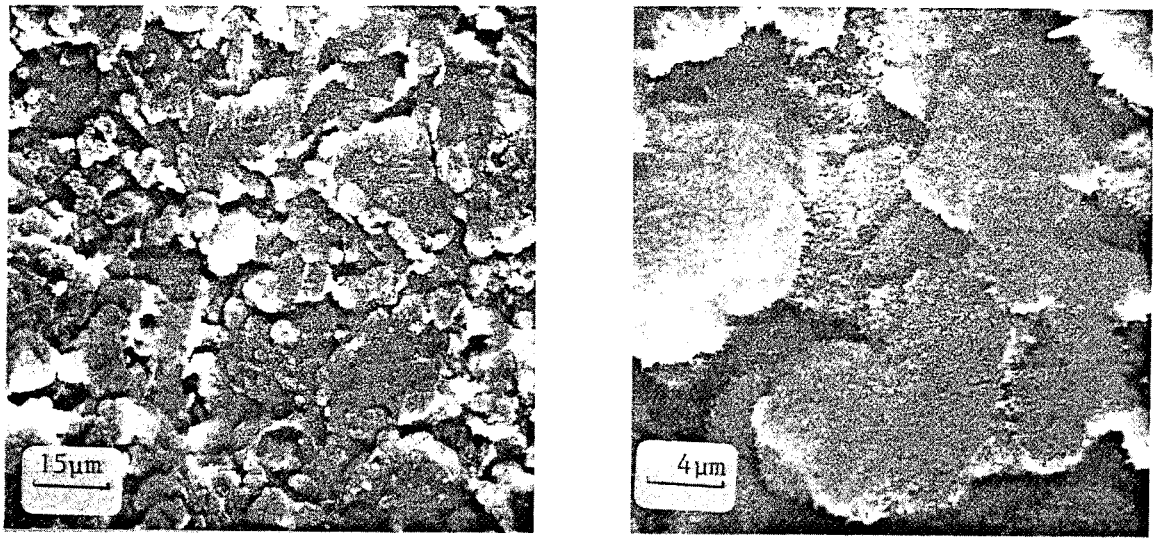



Photo MEB 9 : alumine A 3 (Zr)

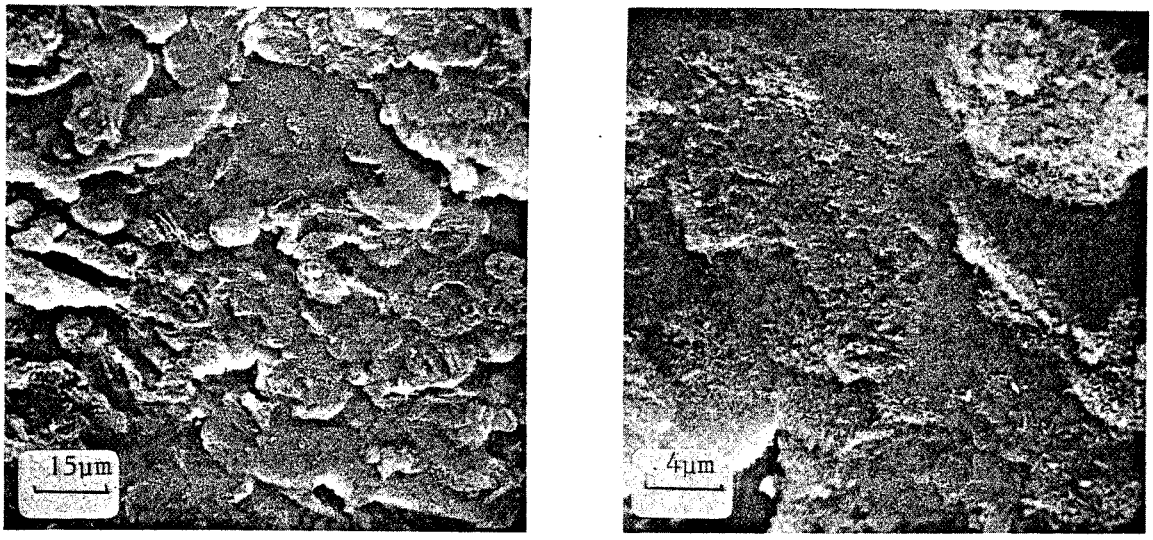



Photo MEB 10 : alumine A 3 (Zr) après calcination
à 1105°C pendant 45 heures

Photographies d'une alumine dopée au zirconium

prises au microscope électronique à balagage

### 2c - Etude de l'évolution des alumines dopées par microscopie électronique à balayage

L'observation au microscope électronique à balayage de l'alumine A 3 (Mg) permet de constater que l'aspect du produit dopé est voisin de celui du produit A 3 pur (photo MEB 3 et 7).

Après calcination à 1105°C pendant 45 heures, l'examen de l'alumine A 3 (Mg) fait ressortir le frittage des grains et donne au produit un aspect très spongieux (photo MEB 8).

Dans le cas de l'alumine A 3 (Zr), les photos MEB 9 et 10 ne font pas apparaître des différences très marquées entre les produits avant et après calcination, ni par rapport à l'alumine A 3 pure (Photo MEB 3).

## III INFLUENCE D'UN ELEMENT (ACCELERATEUR) SUR DIFFERENTES ALUMINES

Les alumines A 3 et A 4 donnent des courbes d'évolution identiques lors de leur calcination à 1105°C malgré leur structure cristalline différente. L'addition de magnésium provoque une accélération du phénomène de transformation dans le cas de l'alumine A 3. Pour contrôler si cette action est indépendant de l'influence de la morphologie du produit de départ, deux autres alumines (A 1 et A 4) sont dopées avec le magnésium, et leur composition est indiquée dans le tableau IX avec celle du produit A 3 (Mg).

| Référence | Fraction cationique | Teneur en MgO |
|---|---|---|
| A 1 (Mg) | 0,025 | 2 % |
| A 3 (Mg) | 0,025 | 2 % |
| A 4 (Mg) | 0,025 | 2 % |

Tableau IX : Références et concentrations des différentes alumines dopées au magnésium

1 - Transformation à 1105°C de ces oxydes d'aluminium dopés au magnésium

L'analyse thermique différentielle ne donne pas de résultat surprenant : pour chacun des produits dopés la température du maximum du pic de la transformation alpha est abaissée par rapport à celle du produit non dopé. Ces températures sont comparées dans le tableau X.

La comparaison des courbes d'évolution représentant la quantité d'alumine α formée en fonction du temps de calcination pour les échantillons dopés ou non dopés traduit bien l'effet accélérateur du magnésium dans tous les cas (figure 16). Mais cet effet n'a pas la même importance sur les produits selon leur plus au moins bonne cristallisation ou leurs surfaces spécifiques initiales plus ou moins grandes (celle de A 1, A 3 et A 4 sont respectivement égales à 130, 118 et 80 $m^2/g$).

Les courbes d'évolution des produits A 3 et A 4 sont superposées en absence de dopant, mais sont séparées par addition de magnésium.

| Référence de l'alumine | Température du maximum du pic |
|---|---|
| A 1 | 1256 |
| A 1 (Mg) | - |
| A 3 | 1280 |
| A 3 (Mg) | 1277 |
| A 4 | 1288 |
| A 4 (Mg) | 1286 |

Tableau X : Températures comparées du maximum du pic de transition α obtenues en A.T.D. pour les alumines avec ou sans magnésium

2 - Evolution de la surface spécifique d'alumines dopées au cours de la calcination

L'évolution de la surface spécifique des alumines A 1 et A 3 a été regardée sans additifs dans les échantillons. La calcination de A 1 (Mg) et A 3 (Mg) permet de suivre l'évolution de leur surface spécifique (figure 17).

Il convient de noter que le traitement d'imprégnation ne modifie pas ou très peu la surface spécifique de l'alumine avant la calcination ( A 1 : 130 $m^2/g$

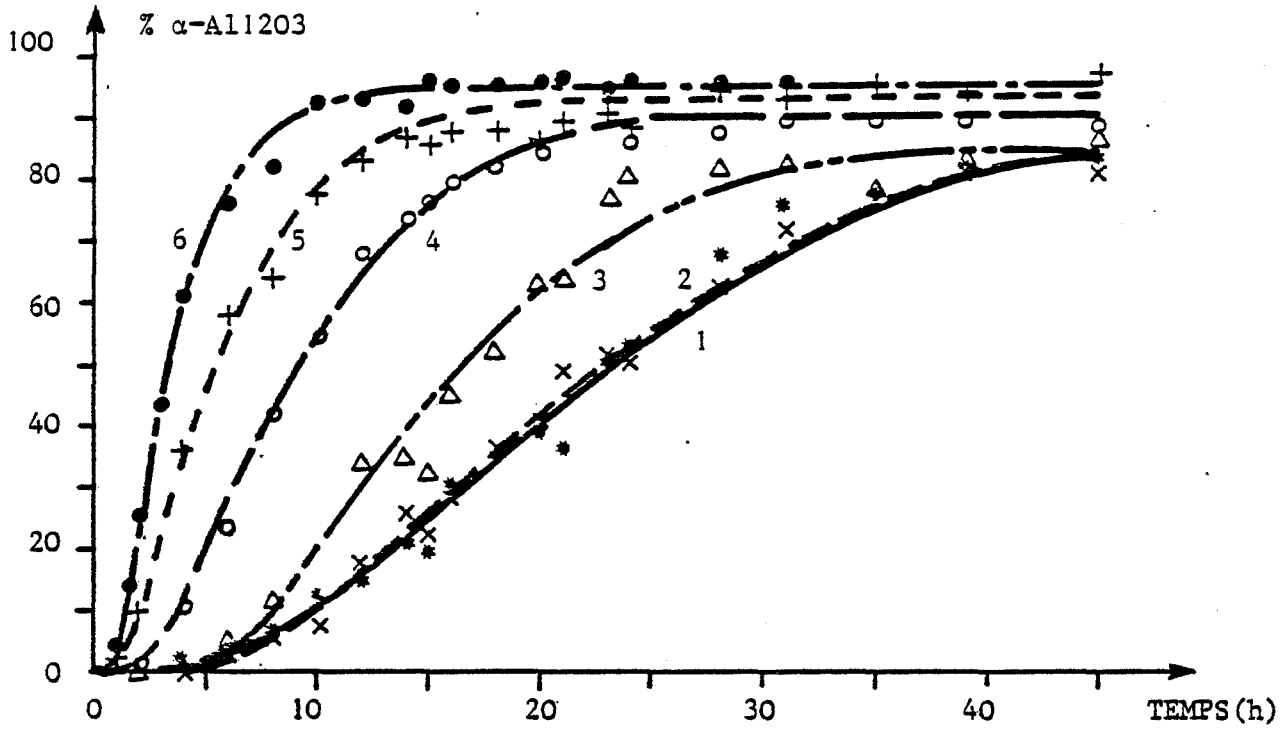
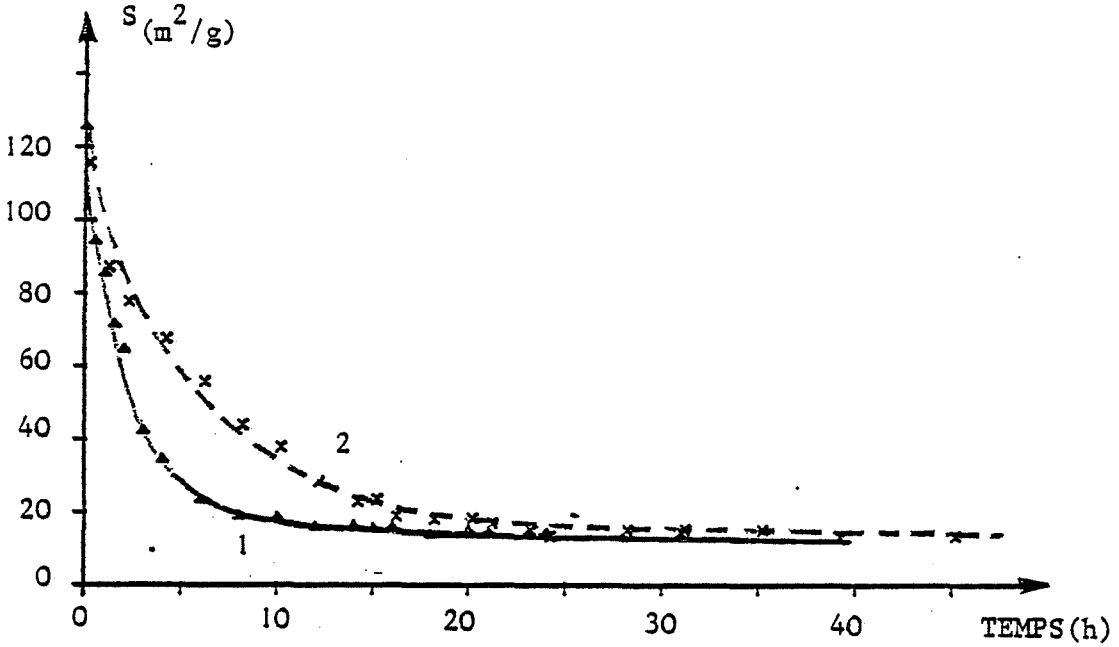


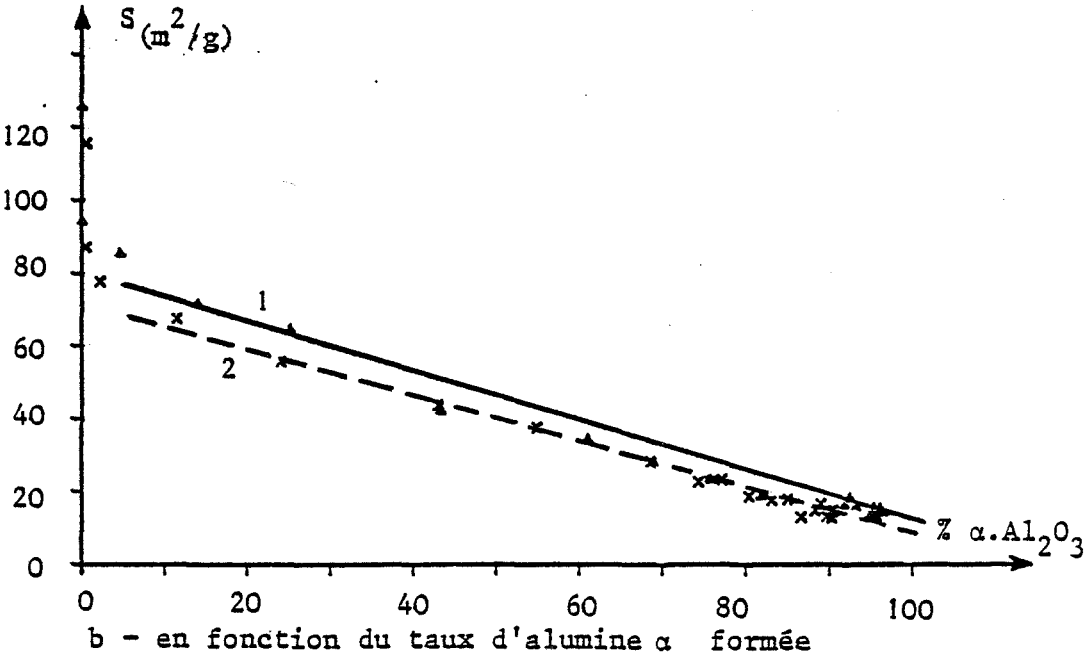

Figure 16 : Evolution du taux d'alumine α en fonction du temps de calcination de différentes alumines dopées ou pures :

1 - A3
2 - A4
3 - A4 (Mg)
4 - A3 (Mg)
5 - A1
6 - A1 (Mg)

Figure 17 : Evolution de la surface spécifique au cours de la calcination d'alumines dopées




a - en fonction du temps de traitement




b - en fonction du taux d'alumine α formée

1 - Alumine A1(Mg)

2 - Alumine A3(Mg)

A 1 (Mg) : 126 $m^2/g$ ; A 3 : 118 $m^2/g$ et A 3 (Mg) : 114 $m^2/g$).

La calcination, et plus particulièrement la vitesse de transformation en alumine - $\alpha$ fait ressortir des évolutions différentes des surfaces spécifiques de chaque produit. Mais cette variation de surface reste liée à la proportion de corindon formé, sauf au début de la calcination où la diminution de l'aire est très forte. Les courbes traduisant l'évolution de la surface spécifique en fonction du taux d'alumine $\alpha$ sont des droites, tout comme dans le cas des produits purs, et les pentes de ces droites sont les mêmes pour des produits de même origine (A 1 et A 1 (Mg) ou A 3 et A 3 (Mg)).

## IV INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN ELEMENT AJOUTE DANS L'ALUMINE

Les éléments ajoutés dans l'alumine A 3 ont une influence importante sur la vitesse de transformation, et dans le cas particulier du thorium, celle-ci est fortement ralentie. Mais la teneur pondérale en oxyde de thorium est relativement élevée (5 %), et pour voir quelle est l'importance de cette concentration, d'autres échantillons d'alumine A 3 dopée au thorium sont préparés avec des quantités d'oxyde de thorium plus faibles (Tableau XI).

| Référence | Fraction cationique | Teneur en $ThO_2$ % |
|---|---|---|
| A 3 (Th) | 0,01 | 5 |
| A 3 (Th 0,005) | 0,005 | 2,5 |
| A 3 (Th 0,002) | 0,002 | 1 |

Tableau XI : Références et concentrations des différents échantillons d'alumine A 3 dopée au thorium

### 1 - Analyse thermique différentielle des échantillons

Les diagrammes d'analyse thermique différentielle des trois échantillons montrent toujours un pic de formation de l'alumine $\alpha$ qui a son maximum situé vers 1388°C. Mais dans le cas de l'échantillon A 3 (Th 0,002), dont la teneur est la plus faible, le pic de transformation correspondant au produit A 3 non dopé existe également. Les valeurs de ces températures sont rassemblées dans le tableau XII et les thermogrammes sont reproduits en Annexe XIII.

L'échantillon A 3 (Th 0,002) à faible teneur en oxyde de thorium n'est pas totalement stabilisé et se comporte comme si deux composés parfaitement indépendants étaient en présence :

- l'un qui serait l'alumine A 3 pure,
- l'autre qui correspondrait à l'alumine A 3 dopée au thorium.

| Référence | Fraction cationique en $Th^{4+}$ | Température du pic °C |
|---|---|---|
| A 3 | - | 1279 |
| A 3 (Th) | 0,01 | 1387 |
| A 3 (Th 0,005) | 0,005 | 1389 |
| A 3 (Th 0,002) | 0,002 | 1283/1387 |

Tableau XII : Température du maximum du pic de transformation A.T.D. d'alumines dopées au thorium

Les produits dopés, recueillis après qu'ils aient subi l'analyse thermique différentielle sont étudiés par spectroscopie de diffraction des rayons X ; et les spectres obtenus sont reproduits en Annexe XIV.

Lorsque l'analyse thermique différentielle est poussée jusqu'à 1450°C, les graphes de diffraction montrent pour les trois échantillons une transformation totale en alumine $\alpha$ et oxyde de thorium. Pour ce dernier, l'intensité relative de ses bandes traduit sa concentration dans le produit de départ.

Cependant, lorsque l'analyse thermique différentielle est arrêtée à 1300°C, après le premier pic, le cliché de diffraction ne fait ressortir que les bandes relatives aux alumines $\alpha$ ou de transition (parmi ces dernières la forme $\theta$ prédomine). L'oxyde de thorium n'apparaît pas, il est dispersé dans l'alumine de transition qu'il stabilise et avec laquelle il forme une solution solide.

2 - Transformation de ces alumines dopées au thorium à 1105°C

Les courbes représentant l'évolution du taux d'alumine $\alpha$ formée en fonction du temps de calcination traduisent l'effet ralentisseur du thorium (figure 18). Celles qui correspondent aux alumines contenant les plus fortes

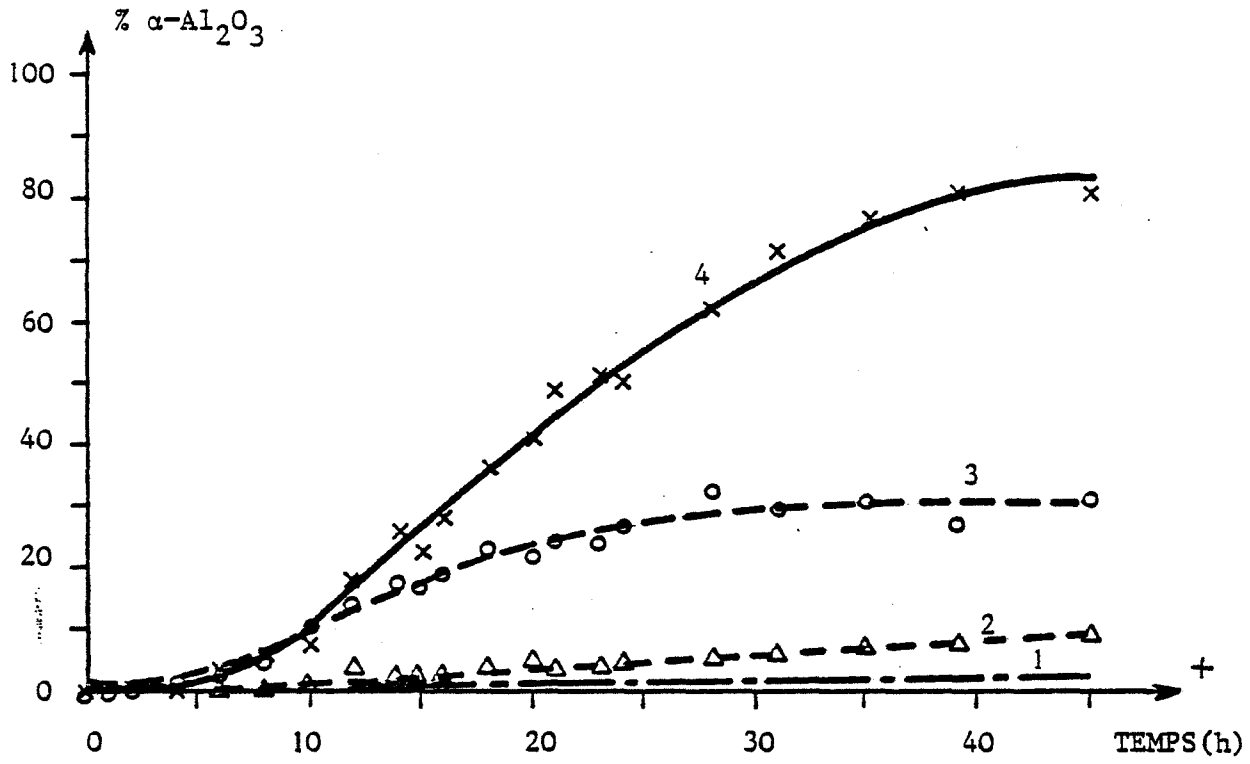



Figure 18 : Evolution du taux d'alumine α en fonction du temps de calcination d'alumine dopée avec diverses teneurs en thorium.

1 - A3(Th.0,01)
2 - A3(Th.0,005)
3 - A3(Th.0,002)
4 - A3

concentrations en thorium (A 3 (Th) et A 3 (Th 0,005)) montrent une évolution très lente du taux d'alumine α. Par contre pour le produit A 3 (Th 0,002) le phénomène est différent : le graphique fait apparaître une progression d'abord rapide, analogue à celle de la transformation du produit A 3 pur, puis un ralentissement identique à celui des autres composés dopés au thorium.

La concentration de l'élément semble avoir une influence faible sur son effet dans l'alumine dopée, mais une quantité minimale est nécessaire pour que le phénomène qu'il produit concerne la totalité de l'oxyde d'aluminium étudié.

## V INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA TRANSFORMATION D'ALUMINE DE TRANSITION EN ALUMINE α

Les résultats obtenus jusque là découlent de traitements thermiques à une même température de 1105°C, et montrent l'influence que peuvent avoir la structure de l'alumine de départ, la nature de l'élément dopant et sa concentration.

La transformation d'une alumine de transition en corindon, phénomène exothermique, doit être sensible à la variation de la température du traitement, et l'influence de celle-ci est étudiée sur différents produits :

- l'alumine A 3 pure,
- l'alumine A 3 dopée au zirconium,
- l'alumine A 3 dopée au lanthane.

### 1 - Alumine pure

Pour vérifier l'importance de la température sur la vitesse de formation de l'alumine α à partir d'alumines de transition, des échantillons du produit A 3 sont calcinés à 1070°C, 1130°C et 1155°C, et les résultats sont comparés à ceux obtenus à 1105°C.

Les différentes courbes représentant les variations du taux d'alumine α formée en fonction du temps qui correspondent à ces traitements thermiques sont représentées sur la figure 19. Elles montrent nettement l'importance de la température sur la vitesse de transformation, et même une faible variation de cette température entraine une forte modification de la teneur en alumine α : par exemple, après un temps de calcination de 10 heures, la quantité

de corindon formé est de 3,8 % à 1070°C, 7,5 % à 1105°C, 76 % à 1130°C et 88 % à 1155°C.

2 - Alumine dopée au zirconium (A 3 (Zr))

L'alumine A 3 (Zr) évolue peu à 1105°C (10 % d'alumine α sont formées après 45 heures de calcination). Pour augmenter ce taux de conversion et voir dans ce cas le rôle de la température, des échantillons de cette alumine dopée au zirconium sont calcinés aux différentes températures suivantes : 1155°C, 1205°C et 1235°C.

Les courbes d'évolution du taux d'alumine α en fonction du temps de calcination ont dans ce cas une allure différente de celle obtenue jusque là (figure 20). Elles ne présentent pas de partie relative à l'initiation du phénomène de transformation mais montrent uniquement la partie correspondant à son évolution. Cette partie garde cependant des analogies avec celle qui lui correspond sur les tracés obtenus précédemment.

3 - Alumine dopée au lanthane (A 3 (La))

L'addition de lanthane dans les alumines de transition limite fortement leur transformation en corindon à 1105°C : il ne se forme que 1,4 % d'alumine α après 150 heures de calcination.

Traité à 1235°C, le produit A 3 (La) évolue plus rapidement, et le taux de transformation atteint 60 % au bout de 45 heures de chauffage (figure 20).

Cette proportion est cependant plus faible que celle obtenue avec le produit A 3 (Zr) dans les mêmes conditions (85 %). Le lanthane ralentit plus fortement le passage des alumines de transition en alumine α que le zirconium.

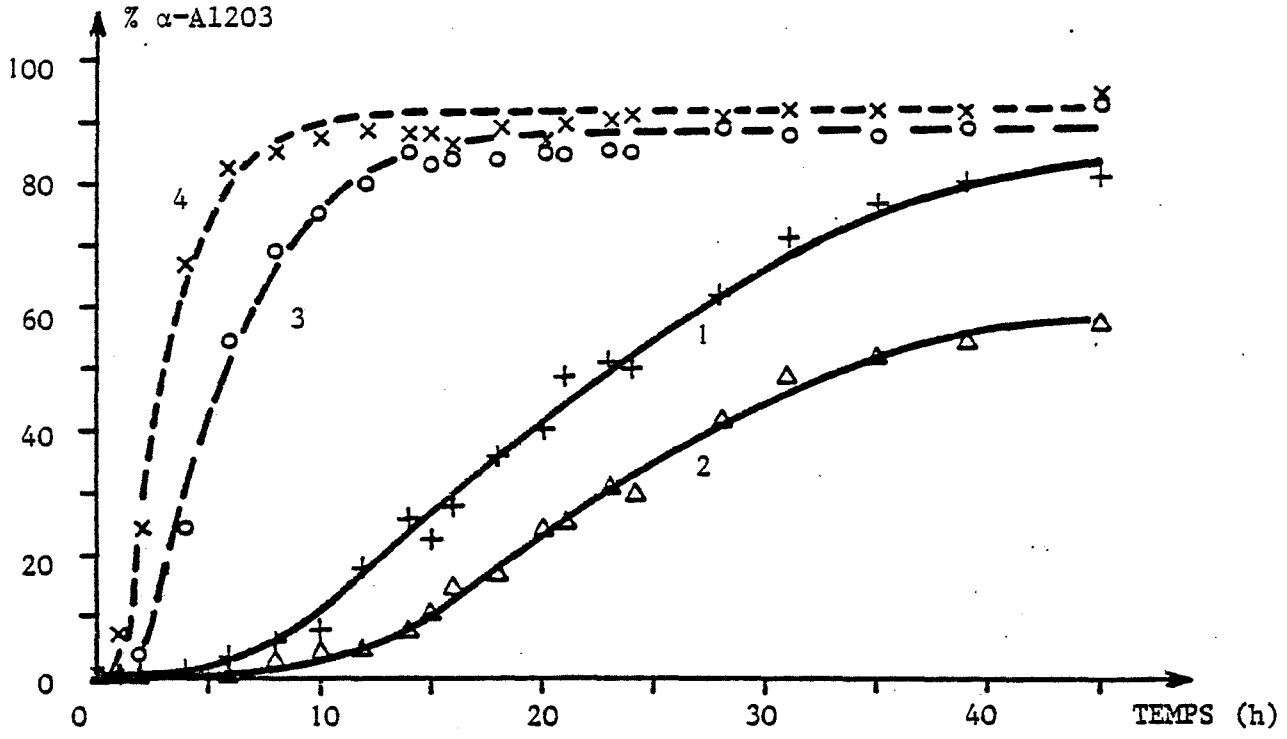



Figure 19 : Evolution du taux d'alumine α en fonction du temps de calcination de l'échantillon A3 à différentes températures :

1 - A3 (1105)
2 - A3 (1070)
3 - A3 (1130)
4 - A3 (1155)

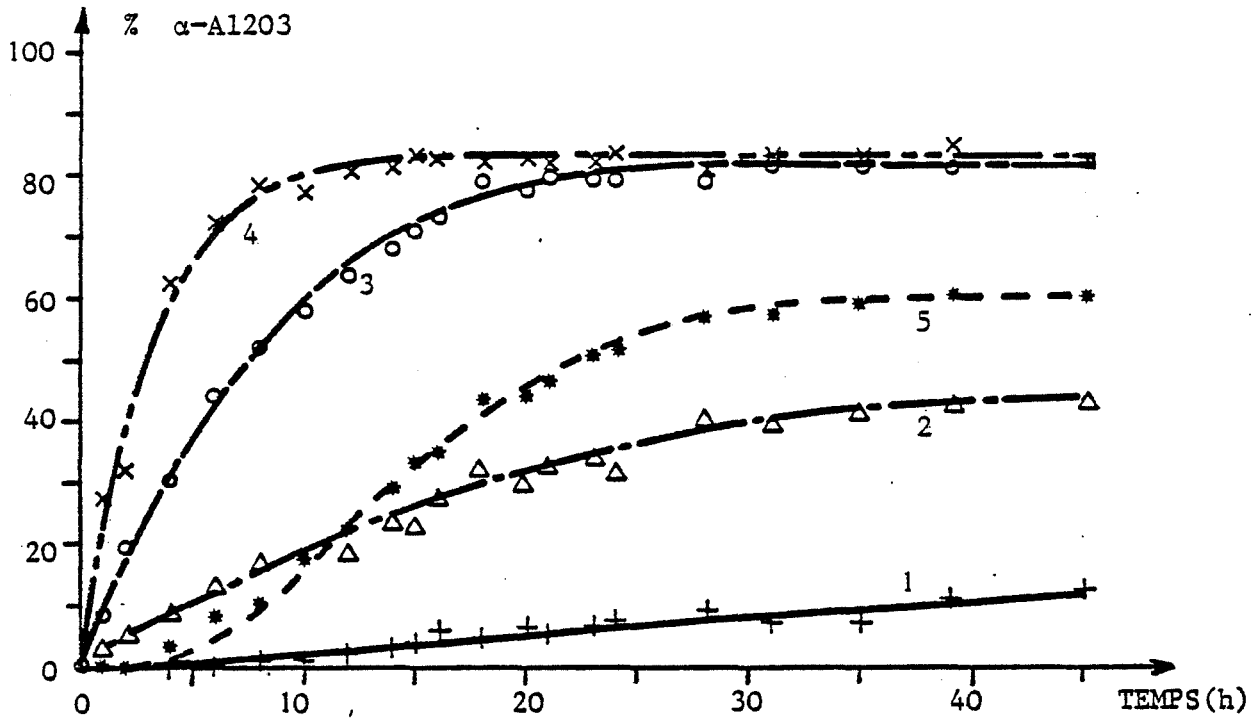



Figure 20 : Evolution du taux d'alumine α en fonction du temps de calcination d'alumines dopées.

1 - A3(Zr.1105)
2 - A3(Zr.1155)
3 - A3(Zr.1205)
4 - A3(Zr.1235)
5 - A3(Ln.1235)

# ANALYSE DES RESULTATS

Les alumines présentent généralement différents types de défauts (défauts de SCHOTTKY, défauts de FRENKEL... ) ; ceux-ci ont un rôle prépondérant dans les mécanismes de leur transformation et les phénomènes de leur évolution (cf. Généralités).

L'ensemble des résultats obtenus, aussi bien pour les alumines pures que pour celles qui contiennent des éléments dopants montre toujours une évolution similaire ; et les courbes qui représentent la variation du taux d'alumine - $\alpha$ en fonction du temps de calcination ont toutes une allure sigmoïde (cf. figures 12, 14, 15, 16, 18, 19 et 20), ce qui révèle l'existence d'une phase d'initiation du mécanisme (germination) de transformation précédant la propagation de celle-ci (croissance), qui est d'abord rapide pendant l'accroissement du nombre de germes, puis qui est ralentie après le point d'inflexion par la diminution de l'interface réactionnel à nombre de germes sensiblement constant.

## I ALUMINES PURES

La calcination des alumines A 1, A 2, A 3 et A 4 qui sont issues d'hydrates différents essentiellement par leur organisation cristalline et la taille de leurs cristallites montre nettement l'influence de la nature du produit de départ. En effet c'est le produit le moins organisé et avec les plus petites cristallites (surface la plus grande) qui évolue le plus rapidement.

Il est donc logique de penser que les phénomènes qui interviennent dans la transformation se produisent à la surface du solide et qu'ils sont liés à la présence de défauts ponctuels.

Dans le cas des alumines A 3 et A 4 qui ont les plus grosses cristallites, les courbes de transformation se confondent. Ce résultat montre que les phénomènes de surface ne sont pas les seuls à intervenir ; mais d'autres paramètres ont un rôle dans la transformation, comme le réarrangement cristallin qui se fait par diffusion des espèces (et transfert de matière) et qui est plus difficile pour ces produits que pour ceux les moins organisés que sont A 1 et A 2.

Cependant l'influence de la morphologie et de la structure cristalline plus ou moins bien organisée de l'alumine considérée ne permet pas de connaitre quelle est la nature des paramètres et surtout des défauts susceptibles d'intervenir dans le mécanisme de la transformation.

## II ALUMINES DOPEES

Les différents ajouts étudiés sur la même alumine peuvent se classer en deux groupes si l'on compare les courbes cinétiques des produits dopés à celle de l'oxyde d'aluminium pur :

- ceux qui favorisent la transformation en l'accélérant, c'est le cas des cations : $Mg^{2+}$, $Ga^{3+}$, $Al^{3+}$ et de l'anion $NO_3^-$,
- ceux qui ralentissent cette réaction : comme les cations $Zr^{4+}$, $Ca^{2+}$, $Th^{4+}$ et $La^{3+}$.

Certains éléments, comme l'indium $In^{3+}$, ont très peu d'effet sur la vitesse de transformation.

L'effet produit par l'addition d'ions aluminium dans l'alumine étudiée n'est pas dû directement à sa présence, mais plutôt aux ions nitrates l'accompagnant, la solution d'imprégnation étant préparée à partir de nitrate d'aluminium ; et celà explique également que les courbes de transformation de A 3 (Al) et A 3 ($NO_3$) soient très proches (cf. figure 15).

Il n'est pas possible d'établir directement la corrélation entre l'élément ajouté et la vitesse de transformation à partir des caractéristiques cristallographiques et de la nature chimique des ajouts. En effet les ions magnésium accélèrent la réaction et les défauts ponctuels induits par leur degré d'oxydation +2 sont à priori les mêmes que ceux créés par les ions calcium ; or ce dernier ralentit la transformation. Le degré d'oxydation de l'élément utilisé

pour doper l'alumine n'est donc pas le seul paramètre qui intervient dans l'évolution du produit.

Si l'on prend en compte le rayon cristallin du cation introduit dans l'alumine, car cette taille de l'élément a un rôle dans les phénomènes de diffusion des espèces dans le réseau cristallin, l'effet accélérateur du magnésium ne se retrouve pas pour le zirconium qui a des dimensions voisines ; par contre le zirconium conduit à des résultats plus proches de ceux obtenus avec le calcium de taille plus importante.

Ainsi le rayon cristallin et le degré d'oxydation de l'élément ajouté dans l'alumine n'ont pas une influence totalement indépendante.

Schématisons sur un graphique la position des différents éléments en fonction de la charge qu'ils portent et de leur rayon cristallin (figure 21). Sur ce schéma deux zones peuvent être délimitées, l'une correspondant aux éléments accélérant la transformation, l'autre correspondant aux éléments qui ralentissent le phénomène. Si l'on fait pivoter la droite qui sépare ces deux domaines autour du point O, on constate que plus l'écart par rapport à la position initiale est important, plus l'effet accélérateur ou inhibiteur de l'élément sur la vitesse de transformation est grand.

Ainsi le schéma charge-rayon donne le même classement des éléments selon leur influence relative sur la vitesse de transformation que celui observé en analyse thermique différentielle en comparant les températures des pics de la transition $\alpha$, depuis l'effet accélérateur du magnésium à l'action fortement inhibitrice du lanthane.

Et si cette classification se retrouve également pour les courbes de formation de l'alumine $\alpha$ en fonction du temps de calcination à partir des produits dopés, seules ces dernières montrent réellement l'amplitude de l'effet produit par l'addition d'élément étranger à l'alumine de transition.

Cet effet produit par l'addition de dopant à l'alumine a déjà fait l'objet d'études. Le magnésium facilite le passage des alumines de transition en alumine $\alpha$ lors des opérations de frittage (31,45,54). Le lanthane est un additif stabilisant des alumines de transition (55,56). Divers autres éléments ont été essayés : le thorium et le calcium (54) sont des inhibiteurs de la transition $\alpha$.

Il convient de noter aussi certains résultats comme l'effet accélérateur des fluorures (43), du nickel (8) du manganèse (54) et stabilisatrice du chrome (42,57).

D'autre part les alumines dopées évoluent en donnant naissance à deux phases : l'alumine α et un oxyde mixte ou simple contenant l'ajout. La formation d'alumine - α à partir d'alumine de transition peut donc être considérée comme la précipitation d'une phase pure à partir d'une solution solide, dont les composants sont les atomes d'aluminium et d'oxygène et les groupes hydroxyles qui forment le réseau cristallin, et cette solution peut contenir, outre les défauts ponctuels, un élément étranger (cation ou anion).

L'effet simultané du rayon et de la charge de l'élément dopant ne peut s'expliquer ni par de simples défauts ponctuels (le calcium et le magnésium induisent les mêmes défauts), ni par un simple phénomène de diffusion (le calcium et le thorium devraient avoir des paramètres de diffusion voisins).

Pour préciser l'action des additifs dans les alumines de transition, il convient d'en connaitre leur structure et les diverses espèces qui constituent leur réseau, notamment la nature des défauts ponctuels possibles, et leur comportement lors de la calcination de l'oxyde d'aluminium étudié.

## III LES ALUMINES DE TRANSITION

Parmi les alumines de transition, les formes dites basse température telle que l'alumine γ sont décrites comme ayant une structure spinelle (52,58-59). Celà implique un arrangement des atomes d'oxygène selon un système cubique compact (réseau cubique faces centrées).

L'évolution de ces alumines basse température vers les formes haute température correspond à l'apparition de désordre dans l'organisation des atomes d'oxygène, aux dépens de groupes hydroxyles et à une distribution différente des cations dans les sites cationiques (60).

La formule générale des oxydes de type spinelle peut être schématisée sous la forme $AB_2O_4$. Il ressort d'une telle structure un rapport entre le nombre des sites anioniques et celui des sites cationiques égal à 4/3. On distingue :

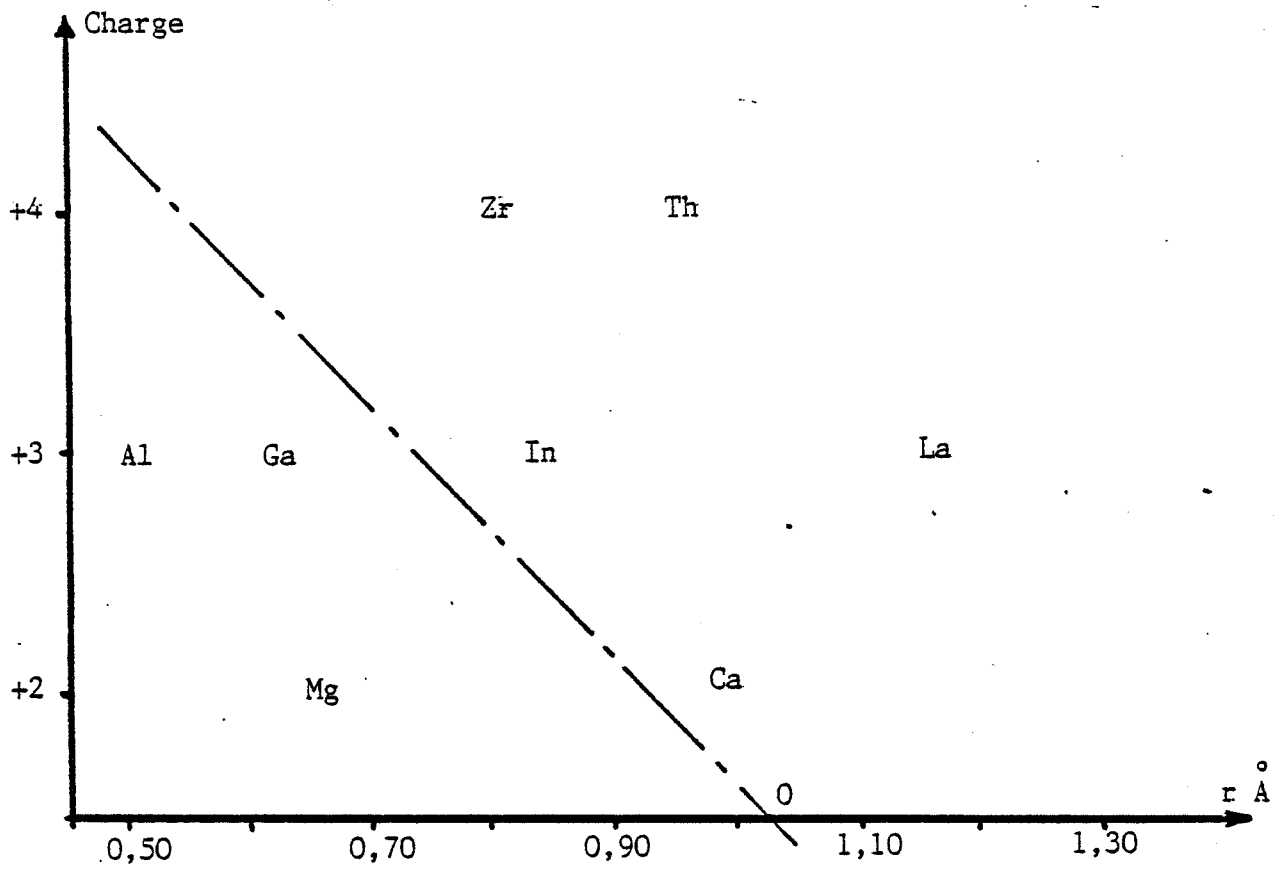



Figure 21 : Schéma liant le degré d'oxydation et le rayon du cation, et traduisant son influence sur la vitesse de transformation

- les spinelles normaux ou directes dont le réseau cubique faces centrées est un empilement compact d'atomes d'oxygène dans lequel un huitième des sites tétraèdriques est occupé par les ions métalliques divalents A et la moitié des sites octaèdriques par les cations trivalents B,
- les spinelles inverses dans lesquels la moitié des cations trivalents voient leur position inversée avec celle des éléments divalents,
- les spinelles mixtes qui ont une distribution aléatoire des cations entre les sites tétraèdriques et les sites octaèdriques.

Les alumines de transition présentent donc la structure spinelle mixte, et les cations aluminium sont répartis dans les positions octaèdriques et tétraèdriques.

Dans son traité (61), WELLS proposait donc pour l'alumine $\gamma$ la formule suivante :

$$Al_{8/3} \square_{1/3} O_4$$

dans laquelle $\square$ représente des sites cationiques vacants, et qui est en accord avec les exigences de stoechiométrie et de neutralité électrique.

Cette formulation ne fait pas ressortir les groupes hydroxyles présents dans ou sur la surface des particules et mis en évidence dans certains travaux (52,59). SOLED propose donc pour l'alumine $\gamma$ deux nouvelles approches de cette formule (58) :

- la première : $Al_{8/3} \square_x \quad O_{4-y/2} \quad (OH)_y$,
  qui demande deux relations entre x et y pour définir ces paramètres : l'une est donnée par le rapport des sites anioniques aux sites cationiques de 4/3 et l'autre par la perte de masse lors de la déshydratation totale de l'alumine $\gamma$ et conversion en alumine $\alpha$.

- la seconde : $Al_{8/3-x'} \square_{1/3+x'} \quad O_{4-y'} \quad (OH)_{y'}$
  où la neutralité électrique implique $3x' = y'$ et la combinaison de ce résultat avec la perte d'eau en fonction de y' permet de connaitre y' et x'.

Ces différentes formules essaient de rendre compte de la structure spinelle de l'alumine $\gamma$ en conservant la neutralité électrique, le rapport entre le nombre des sites anioniques et celui des sites cationiques, et la nature chimique avec les groupements hydroxyles.

Cependant un paramètre ne répond pas à la structure spinelle : le rapport existant entre les sites cationiques trivalents et les sites cationiques divalents égal à 2.

Celui-ci pour être conservé nécessite l'introduction dans la formule d'une entité nouvelle : les sites correspondant aux lacunes d'oxygène. C'est pourquoi nous proposons d'écrire l'alumine - $\gamma$ de la façon suivante :

$$Al_2 \square O_{4-y-v} (OH)_v <>_y$$

L'absence de l'élément divalent est schématisée par $\square$ et les lacunes d'oxygène sont représentées par < >.

Dans cette formule, les différents sites et les diverses espèces chimiques sont représentés, les rapports entre les différentes entités conservés ; d'autre part la neutralité électrique doit également être conservée. Pour le vérifier, représentons la formule en utilisant la notation de BESSON (26) qui fait ressortir la charge effective portée par chaque site, et rappelons que trois types de sites existent dans la structure spinelle : les sites anioniques $<>_{2-}$, les sites cationiques divalents $<>_{2+}$ et les sites cationiques trivalents $<>_{3+}$ ; on peut donc écrire l'alumine $\gamma$ sous la forme :

$$2\,<Al^{3+}>^{0}_{3+} + <>^{2-}_{2+} + 4-y-v<O^{2-}>^{0}_{2-} + v<OH^{-}>^{+}_{2-} + y<>^{2+}_{2-}$$

L'équilibre des charges permet d'écrire :

$$v + 2y = 2 \qquad \text{soit} \qquad y = 1 - \frac{v}{2}$$

Cette relation entre v et y permet de simplifier notre écriture de l'alumine $\gamma$ :

$$Al_2 \square O_{3-v/2} (OH)_v <>_{1-v/2}$$

L'absence totale de lacunes d'oxygène ou l'inexistence de groupes hydroxyles permet d'obtenir deux valeurs limites pour le paramètre v :

v = 0 pas de groupement hydroxyle,

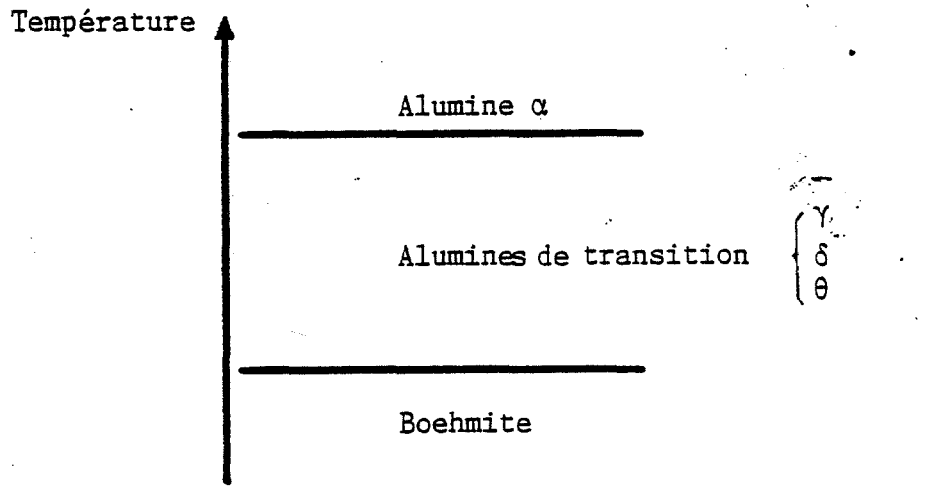
v = 2 pas de lacune d'oxygène.

Dans ces deux cas extrêmes la formule de l'alumine devient :

* v = 0 $Al_2 \square O_3$ < > de composition identique à l'alumine - α : α - $Al_2O_3$
* v = 2 $Al_2 \square O_2 OH_2$ de composition analogue à celle de deux molécules d'oxyhydroxyde d'aluminium AlOOH, autrement dit de la boehmite.

Ces deux formules sont obtenues pour les deux valeurs limites d'un paramètre dans une même formule et permettent de voir que le passage de la boehmite à l'alumine α n'est dû qu'à une évolution de la stoechiométrie des espèces quasichimiques qui composent les alumines de transition ; et la perte progressive des groupements hydroxyles qui restent dans ces dernières est le seul critère qui les différencie.

Cette composition variant de façon continue explique qu'il est difficile d'obtenir une alumine de transition donnée et de la caractériser, notamment par un spectre de diffraction des rayons X précis ; les modifications d'un cliché d'une phase à l'autre résultent de l'arrangement et de la répartition des espèces dans les divers plans.




L'évolution des alumines de transition se fait donc par une diminution du nombre des groupes hydroxyles et formation de vapeur d'eau. Cette condensation peut s'écrire sous la forme de l'équation quasichimique suivante :

$$2\langle OH^- \rangle^{+}_{2-} \rightarrow |H_2O| + \langle O^{2-} \rangle^{0}_{2-} + \langle \rangle^{2+}_{2-} \qquad (1)$$

Cette écriture du départ d'eau montre en même temps la formation de lacunes d'oxygène, dont nous avons mis le rôle en évidence dans les calcinations d'alumines dopées (par l'intermédiaire du cation ajouté qui modifie leur nombre).

La loi d'action de masse appliquée à cette équation, en notant y la concentration en lacunes d'oxygène et v la concentration en groupes hydroxyles, s'écrit :

$$K_T = \frac{P_{H_2O} \cdot y}{v^2} = K_o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

où $P_{H_2O}$ est la pression de vapeur d'eau, et $\Delta H$ la variation d'enthalpie de la réaction (1).

Après la déshydratation de l'alumine de transition, la différence de composition entre celle-ci et l'alumine $\alpha$ est essentiellement due à la présence de lacunes anioniques et cationiques.

La disparition de ces lacunes lors de la formation de l'alumine $\alpha$ peut s'écrire :

$$< >_{2+}^{2-} + < >_{2-}^{2+} \rightarrow 0 \qquad (2)$$

La formation de l'alumine $\alpha$ serait donc liée à l'anihilation des différents types de sites vacants qui existent, celle-ci intervenant certainement à la surface et explique en même temps la contraction du volume des cristallites qu'entraine cette formation (62).

Dans ce cas, écrivons également la loi d'action de masse en considérant les lacunes comme étant dans une solution solide :

$$K'_T = \frac{1}{x \cdot y} = K'_o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H'}{RT}\right)$$

où x est la concentration en lacunes cationiques et y celle des lacunes anioniques, $\Delta H'$ représentant la variation d'enthalpie de la réaction (2).

Cette réaction (2) traduit la précipitation de la phase alumine - $\alpha$, et cette précipitation de phase explique que la transformation d'alumine de transition en corindon se caractérise par un pic exothermique en analyse thermique différentielle. Une telle précipitation de phase (analogie avec la précipitation

d'un sel à partir de sa solution aqueuse quand l'eau disparait par évoporation) a déjà été mise en évidence pour la transformation $\gamma$ $\beta$ du sulfate de calcium (63).

## IV EVOLUTION D'UNE ALUMINE PURE

Considérons le cas où l'on a une alumine pure, l'équilibre entre la vapeur d'eau, l'alumine $\gamma$ et l'alumine $\alpha$ résulte de la superposition des deux réactions (1) et (2). Et dans ce cas, x devient constant car le nombre des lacunes cationiques n'est pas influencé par la pression de vapeur d'eau.

$$K'_T = \frac{1}{y} = K'_o.\exp\left(-\frac{\Delta H'}{RT}\right)$$

$$K_T = \frac{P_{H_2O}.y}{v^2} \qquad \frac{P_{H_2O}}{v^2} = \frac{K_T}{y} = \frac{1}{y}.K_o.\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

$$P_{H_2O} = v^2.K'_o.K_o.\exp\left(-\frac{\Delta H + \Delta H'}{RT}\right)$$

Soit sous forme logarithmique :

$$\text{Ln } P_{H_2O} = \text{Ln } K_o.K'_o + 2 \text{ Ln } v - \frac{\Sigma \Delta H}{RT}$$

or $v = 2(1-y)$
avec y petit devant 1, ce qui permet de simplifier :

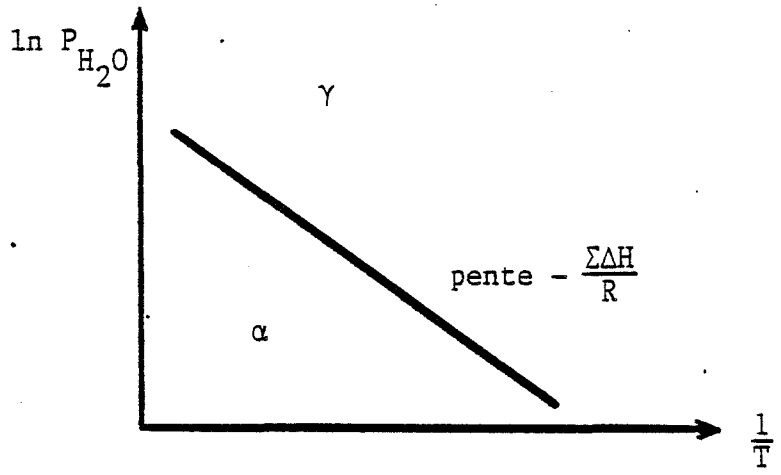
$$\text{Ln } v = (\text{Ln } 2) - y$$

ainsi :

$$\text{Ln } P_{H_2O} = \text{Ln } 4\ K_o.K'_o - 2y - \frac{\Sigma \Delta H}{RT}$$

En considérant y petit, il devient négligeable, et l'on obtient une relation entre la température de transition $\gamma \rightarrow \alpha$ et la pression de vapeur d'eau.

$$\text{Ln } P_{H_2O} = \left(-\frac{\Sigma \Delta H}{R}\right).\frac{1}{T} + \text{Ln } 4\ K_o.K'_o$$

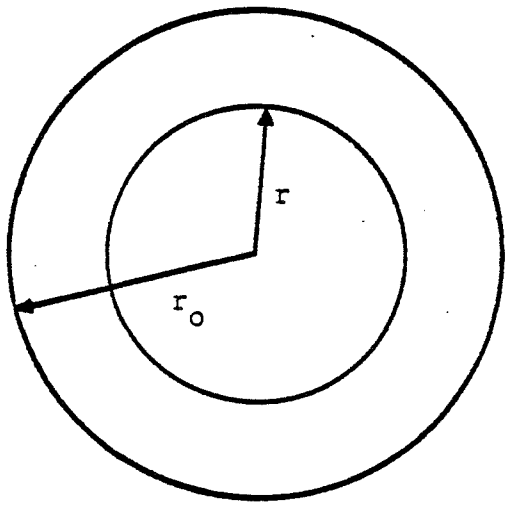



Les relations thermodynamiques montrent qu'une augmentation de la pression de vapeur d'eau sur l'alumine γ accroît la température de la transformation en alumine α.

D'ailleurs, l'augmentation importante de la pression de vapeur d'eau (traitement en autoclave) peut permettre la réhydratation des alumines de transition, c'est-à-dire d'inverser l'équilibre (1).

1 - Etude de la vitesse de transformation

Pour cette étude nous considérerons un modèle simple : l'alumine γ est une sphère de rayon initial $r_o$, qui se transforme en alumine α à sa surface. Nous supposerons également qu'à l'interface alumine γ - alumine α se produit la réaction de transformation et que les phénomènes de diffusion des espèces sont très rapides. Nous ne prendrons pas en compte le phénomène de germination, en admettant qu'il est homogène sur toute la surface, les lois obtenues ne seront applicables qu'après le point d'inflexion des courbes en "S".




Le nombre de moles d'alumine γ peut s'exprimer à partir de sa densité ρ et de sa masse molaire M :

$$n = \frac{4}{3} \cdot \frac{\Pi . r^3 . \rho}{M} \qquad (a)$$

Le nombre initial de moles d'alumine γ étant :

$$n_o = \frac{4}{3} \cdot \frac{\Pi . r_o^3 . \rho}{M} \qquad (b)$$

La variation du nombre de moles d'alumine $\gamma$ est proportionnelle à la surface de l'interface réactionnel ($4.\Pi.r^2$), et à la concentration en défauts ponctuels à la surface (x pour les lacunes cationiques et y pour les lacunes anioniques) :

$$-\frac{dn}{dt} = k.x.y.4\,\Pi.r^2 \qquad (c)$$

$$< >^{2+}_{2-} + < >^{2-}_{2+} \rightarrow 0$$

Pour cette réaction, cette loi du 2° ordre est considérée comme "simple" au sens cinétique du terme (ordre = molécularité).

La dérivée par rapport au temps de la relation (a) combinée avec la relation (c) conduit à :

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{kM}{\rho}.x.y \qquad (d)$$

Exprimons le degré d'avancement $\lambda$ de la réaction, c'est-à-dire le rapport du nombre de moles d'alumine $\alpha$ formées au nombre de moles d'alumine $\gamma$ initiales $n_o$, le nombre de moles d'alumine $\alpha$ formées étant égal au nombre de moles d'alumine $\gamma$ transformées $n_o - n$.

$$\lambda = \frac{n_o - n}{n_o}$$

$$\lambda = 1 - \frac{n}{n_o}$$

En utilisant les relations (a) et (b), l'expression devient :

$$\lambda = 1 - \frac{r^3}{r_o^3} \qquad (e)$$

d'où : $$r = (1 - \lambda)^{1/3}.r_o \qquad (f)$$

La dérivée de la relation (e) par rapport à r donne :

$$\frac{d\lambda}{dr} = -\frac{3\,r^2}{r_o^3}$$

soit, puisque $\lambda$ et r sont fonction de t :

$$\frac{d\lambda}{dt} = -\frac{3\,r^2}{r_o^3} \cdot \frac{dr}{dt}$$

Dans cette expression, r peut être remplacé par sa valeur (f) et $\frac{dr}{dt}$ par la sienne (d).

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{3\,(1-\lambda)^{2/3}}{r_o} \cdot \frac{k.M}{\rho} \cdot x \cdot y \qquad (g)$$

L'intégration de cette équation permet d'avoir le degré d'avancement en fonction du temps :

$$-(1-\lambda)^{1/3} = \frac{k.M}{\rho . r_o} \cdot x \cdot y \cdot t + C$$

à t = 0, $\lambda$ = 0 puisque la période de germination est négligée, ce qui donne :

$$C = -1$$

et $$\lambda = 1 - \left(1 - \frac{k.M}{\rho . r_o} \cdot x \cdot y \cdot t\right)^3 \qquad (h)$$

Cette relation permet de tracer la courbe du degré d'avancement en fonction du temps, et la figure 22 montre l'accord entre cette expression et les courbes expérimentales obtenues lors de la calcination des alumines A 1, A 2, A 3 et A 4 pures. Cette expression est analogue à celle formulée par VERESCHAGIN et Coll. (60). Or la réaction (2) a permis d'établir :

$$K'_T = \frac{1}{x.y}$$

En reportant cette relation dans l'expression (h) on obtient :

$$\lambda = 1 - \left(1 - \frac{k}{K'_T} \cdot \frac{M}{\rho . r_o} \cdot t\right)^3$$

L'établissement de la surface spécifique de l'alumine initiale, dans le cas d'un grain sphérique donne :

$$S_o = \frac{4.\Pi.r_o^2}{4/3.\Pi.r_o^3.\rho} = \frac{3}{r_o.\rho}$$

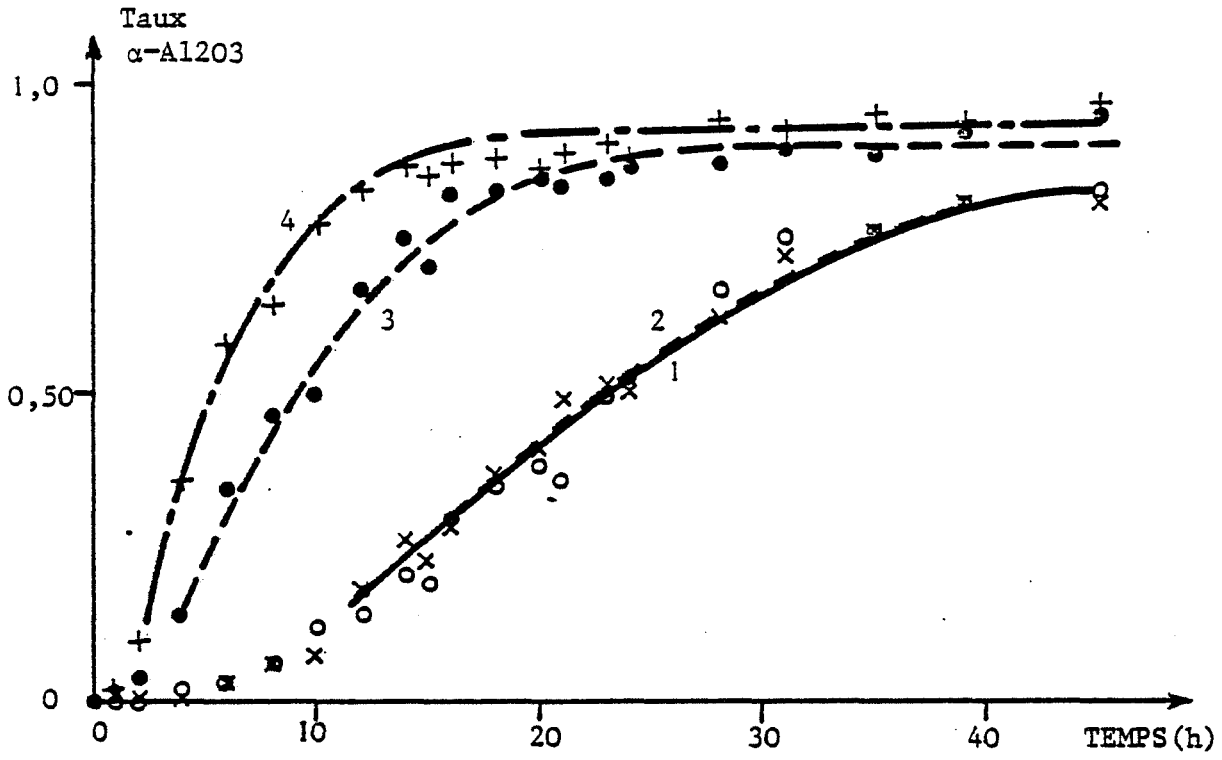



Figure 22 : Variation du degré d'avancement de la réaction de transformation en fonction du temps de calcination.

1 - A3
2 - A4
3 - A2
4 - A1

donc $$\lambda = 1 - \left(1 - \frac{k}{K'_T} \cdot M \cdot \frac{S_o}{3} \cdot t\right)^3 \qquad (i)$$

Cette expression du degré d'avancement en fonction du temps montre bien que le taux de transformation de l'alumine de transition en alumine α est également fonction de la surface spécifique du produit initial.

De même, si on combine l'expression de la surface avec la relation (g) de la vitesse, on peut écrire :

$$\frac{d\lambda}{dt} = (1 - \lambda)^{2/3} \cdot \frac{k}{K'_T} \cdot M \cdot S_o \qquad (j)$$

Les courbes représentant la variation de cette vitesse de transformation en fonction du degré d'avancement de la réaction, représentées figure 23, sont obtenues à partir des résultats expérimentaux.

Pour un même degré d'avancement, l'expression (j) indique la proportionalité qui existe entre la vitesse et la surface spécifique du produit initial. Les valeurs de la vitesse $d\lambda/dt$ pour un degré d'avancement $\lambda = 0,40$ sont indiquées, pour chacune des alumines étudiées, avec leur surface spécifique respective dans le tableau XIII.

| Référence de l'alumine | Surface spécifique ($m^2/g$) | Vitesse $d\lambda/dt \times 10^2$ ($h^{-1}$) |
|---|---|---|
| A 1 | 130 | 10,99 |
| A 2 | 124 | 6,59 |
| A 3 | 118 | 2,88 |
| A 4 | 80 | 2,95 |

Tableau XIII : Valeur de la vitesse obtenue pour un degré d'avancement de 0,40 pour les alumines étudiées

Le graphe représentant la variation de la vitesse en fonction de la surface spécifique de l'alumine pour un degré d'avancement $\lambda = 0,40$ montre une évolution linéaire de la vitesse avant qu'elle ne devienne constante (figure 24).

La pente de la droite ainsi obtenue est : $6,76.10^{-3}$ (pour $d\lambda/dt$ exprimée en $h^{-1}$ et $S_o$ en $m^2/g$).

$$\frac{k}{K'_T}.M = \frac{6,76.10^{-3}}{(1 - 0,4)^{2/3}} = 9,5.10^{-3} \text{ g m}^{-2}.\text{h}^{-1}$$

soit : $$\frac{k}{K'_T} = 2,6 . 10^{-8} \text{ mole} . \text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

## V ALUMINES DOPEES PAR DES ELEMENTS CATIONIQUES

L'introduction d'un élément cationique M de degré d'oxydation z+ dans l'alumine $\gamma$ peut se faire par substitution des ions aluminium dans un site normal trivalent ou par insertion dans une lacune cationique divalente. La répartition entre les deux types de sites va dépendre des dimensions du cation. Un élément de taille voisine de celle de l'aluminium pourra s'y substituer alors que si ses dimensions sont plus importantes il occupera l'espace laissé libre par l'absence de l'élément divalent dont la taille est plus grande que celle de l'élément trivalent.

En considérant que N est la proportion des cations substituant l'aluminium et 1 - N celle des cations se plaçant dans les lacunes divalentes cationiques, et si 2 $\beta$ est la fraction cationique de l'élément (rapport du nombre de cations M au nombre total de cations) dans l'alumine, on peut alors représenter l'alumine $\alpha$ dopée par le schéma suivant :

$$2\beta(1-N) <Al^{3+}>^{0}_{3+} + 2\beta N <M^{z+}>^{z-3}_{3+} + 2\beta(1-N) <M^{z+}>^{z-2}_{2+} + (1-2\beta(1-N)) < >^{2-}_{2+}$$

$$+ (4-y-v) <O^{2-}>^{0}_{2-} + v<OH^{-}>^{+}_{2-} + y< >^{2+}_{2-}$$

En respectant la neutralité électrique du cristal, une relation peut être établie :

$$v = 2(1 + 3\beta N - z\beta - y)$$

Si l'on reprend les expressions des lois d'action de masse des équilibres (1) et (2), qui restent toujours ceux traduisant les phénomènes d'évolution de l'alumine, on a :

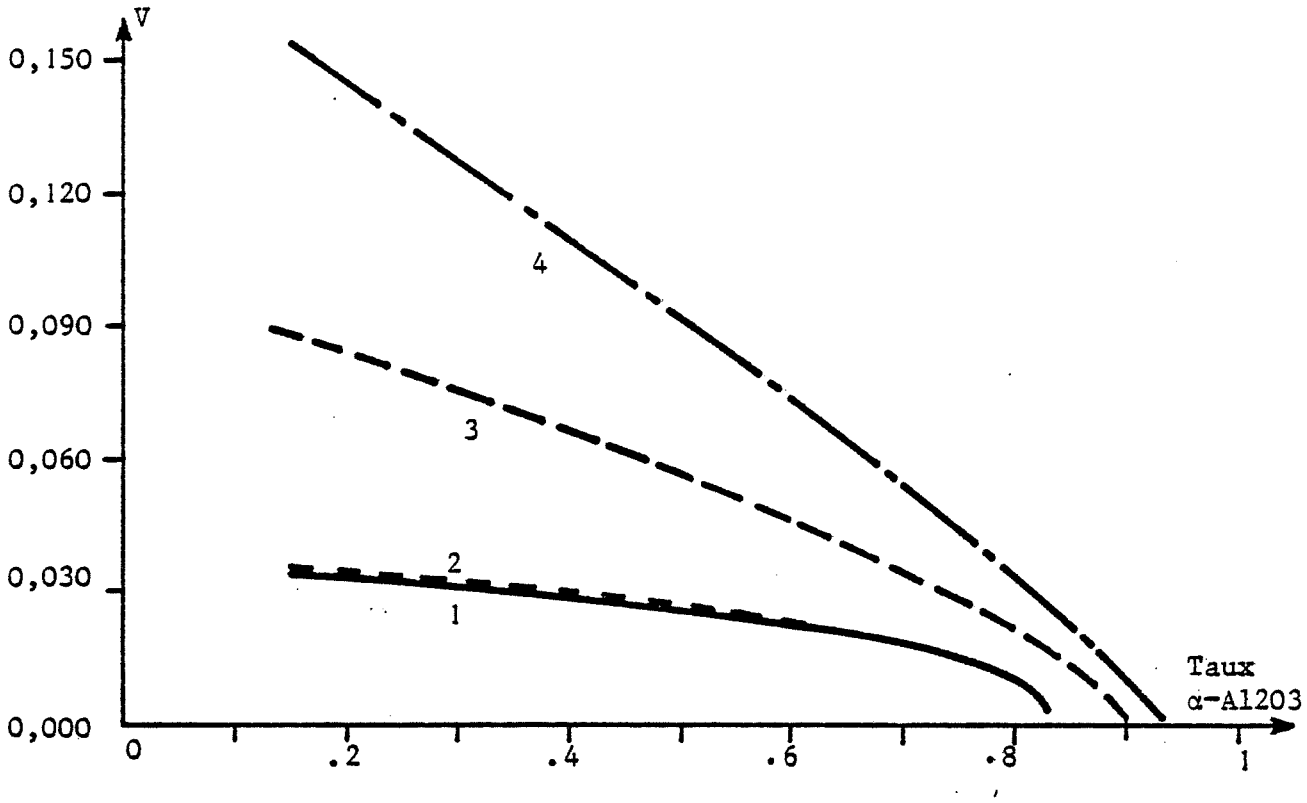



Figure 23 : Variation de la vitesse de transformation en fonction du taux d'alumine α formé pour différentes alumines.

1 - A3

2 - A4

3 - A2

4 - A1

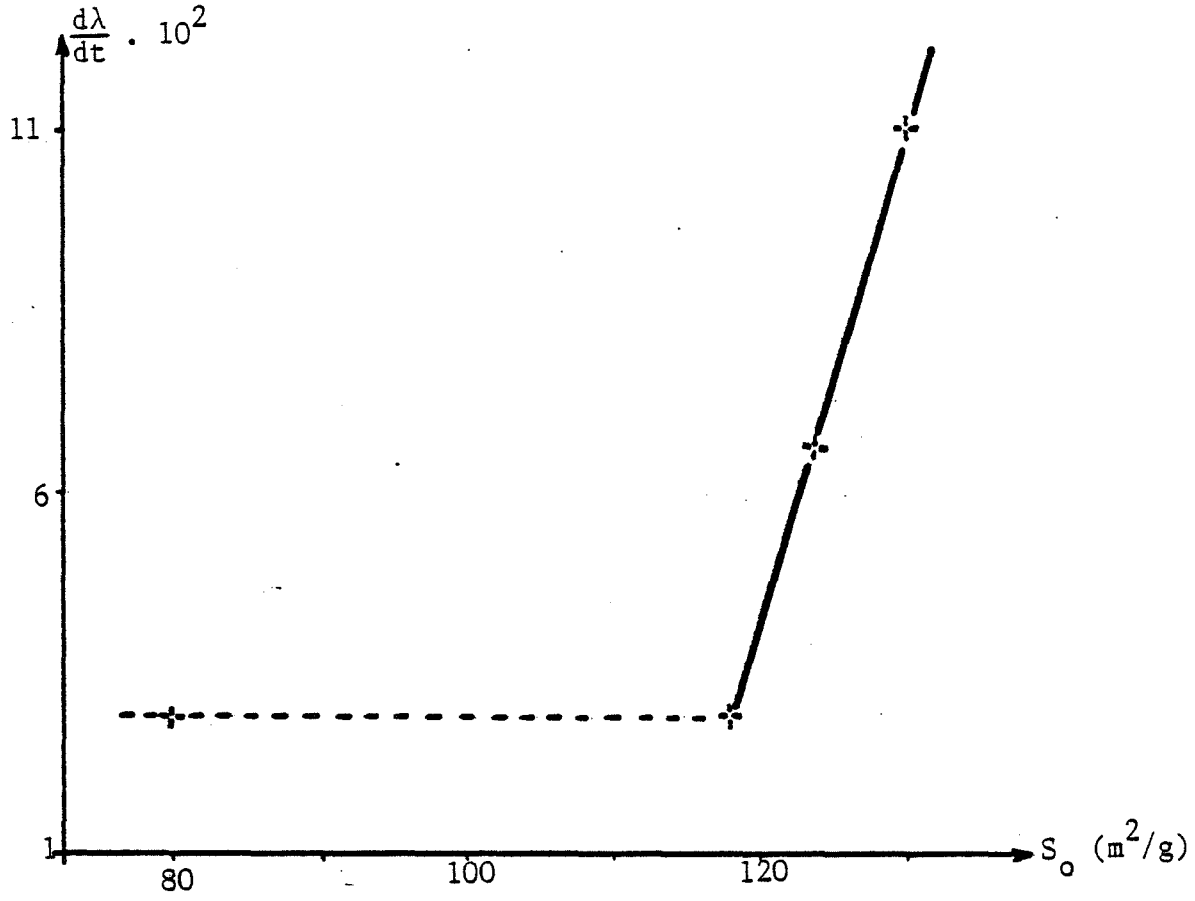



Figure 24 : Variation de la vitesse de transformation $\frac{d\lambda}{dt}$ en fonction de la surface spécifique initiale de l'alumine pour un degré d'avancement $\lambda = 0,40$

$$K_T = \frac{P_{H_2O} \cdot y}{v^2}$$

$$K'_T = \frac{1}{x \cdot y}$$

Dans ces expressions, y est la concentration en lacunes d'oxygène, x la concentration en lacunes cationiques.

$$x = 1 - 2\beta.(1 - N)$$

donc : $$\frac{P_{H_2O}}{v^2} = K_T.K'_T.x = K_o.K'_o.\left(\exp\left(-\frac{\Sigma\Delta H}{RT}\right)\right).(1 - 2\beta\ (1 - N))$$

En remplaçant v par sa valeur, et en écrivant l'expression sous forme logarithmique, on obtient :

$$\text{Ln } P_{H_2O} = \text{Ln } 4K_o.K'_o - \frac{\Sigma\Delta H}{RT} + \text{Ln}(1 - 2\beta(1 - N)) + 2\text{Ln } (1 + 3\beta N - z\beta - y)$$

En négligeant y petit, et en exprimant les valeurs approchées des expressions logarithmiques, la relation devient :

$$\text{Ln } P_{H_2O} = \text{Ln } 4K_o.K'_o - \frac{\Sigma\Delta H}{RT} + 2\beta\ (4N - z - 1) \qquad (k)$$

Cette relation a une forme analogue à celle établie dans le cas des alumines pures, et elle fait ressortir l'influence de l'élément dopant qui intervient par sa concentration (2β), sa charge (z) et sa dimension, liée à la répartition entre les sites cationiques divalents ou trivalents (N).

## 1 - Etude cinétique de la transformation des alumines dopées

La relation (h) établie précédemment exprime le degré d'avancement de la réaction de transformation des alumines de transition en corindon en fonction du temps.

$$\lambda = 1 - \left(1 - \frac{k.M}{\rho.r_o} \cdot x \cdot y \cdot t\right)^3 \qquad (h)$$

Dans une alumine dopée, les concentrations des lacunes anioniques ou cationiques sont :

$$x = 1 - 2\beta\ .\ (1 - N)$$

$$y = 1 + \beta.(3N - z) \text{ quand } v = 0$$

D'où en négligeant les termes du second degré, la valeur de x.y est :

$$x.y \simeq 1 + \beta(5N - z - 2)$$

Et en reportant cette valeur dans le relation (h) et en faisant ressortir la surface spécifique, le degré d'avancement devient :

$$\lambda = 1 - \left(1 - k.M.\frac{S_o}{3}.(1 + \beta(5N - z - 2).t\right)^3 \qquad (1)$$

Cette expression est comparable à celle obtenue pour les alumines non dopées, et traduit à la fois l'influence de l'élément dopant par ses caractéristiques, traduites par le terme $\beta(5N - z - 2)$, et également l'influence de la surface spécifique $S_o$ de l'alumine de départ.

Ces effets sont traduits par les courbes représentées figure 25 pour l'influence d'éléments dopants dans une même alumine ($S_o$ constante, mais $\beta(5N - z - 2)$ variable) et figure 26 pour le rôle d'un même élément dans différentes alumines ($S_o$ variable mais $\beta(5N - z - 2)$ constant).

De même nous avons établi l'expression donnant la vitesse de la réaction de transformation en fonction du degré d'avancement.

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{3(1 - \lambda)^{2/3}}{r_o} \cdot \frac{k.M}{\rho} \cdot x.y \qquad (g)$$

Et en reportant dans cette relation les valeurs de x.y et $S_o$, on obtient :

$$\frac{d\lambda}{dt} = (1 - \lambda)^{2/3}.k.M.S_o.(1 + \beta(5N - z - 2)) \qquad (m)$$

Cette expression montre l'influence de l'élément dopant sur la vitesse d'évolution des alumines dopées. Les courbes de vitesse représentées sur la figure 27 mettent en évidence le rôle des divers éléments dopants dans une même alumine, et celles de la figure 28 montrent le rôle de la morphologie des alumines (notamment de la surface) dopées par le même élément.

La relation (m) appliquée à une même alumine, et pour un même degré d'avancement permet de relier la vitesse aux caractéristiques de l'élément dopant.

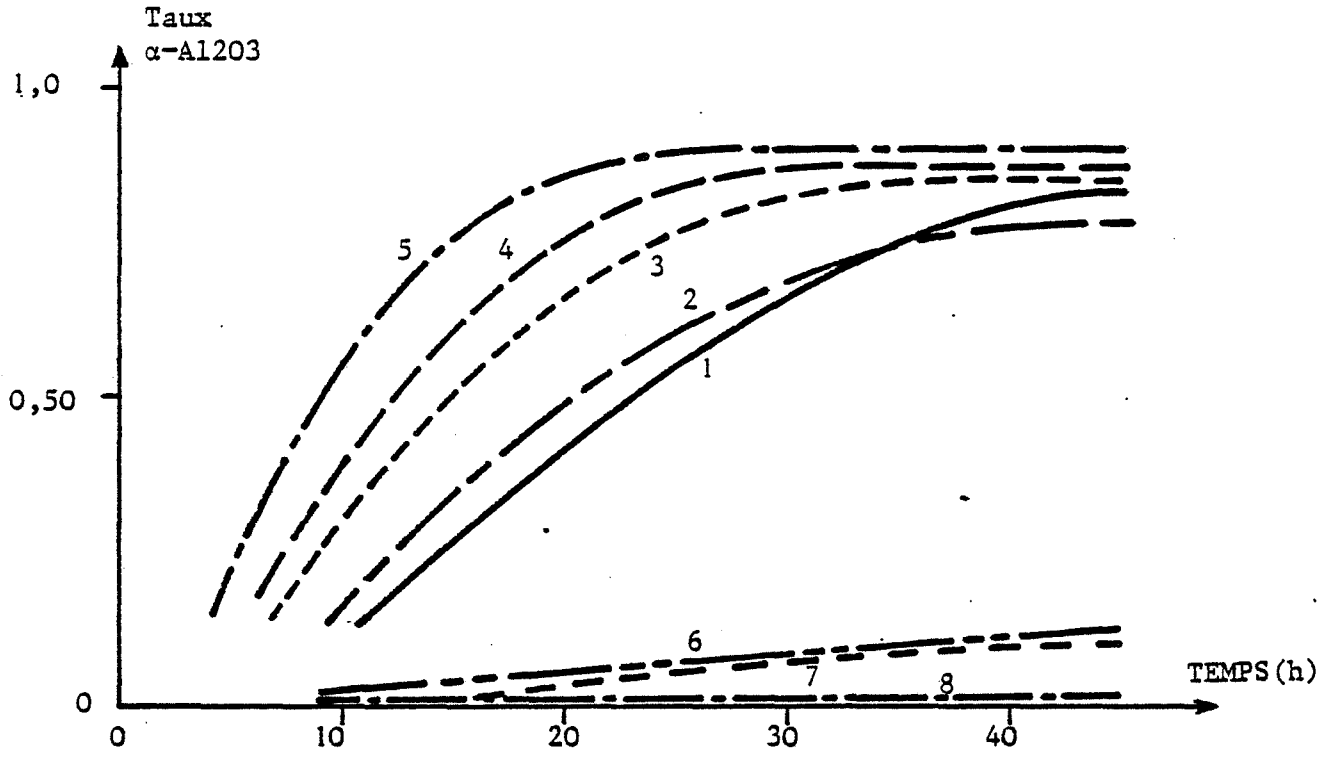



Figure 25 : Variation du degré d'avancement de la réaction de transformation en fonction du temps de calcination d'une même alumine dopée avec différents éléments.

1 - A3
2 - A3(In)
3 - A3(Ga)
4 - A3(Al)
5 - A3(Mg)
6 - A3(Zr)
7 - A3(Ca)
8 - A3(Th)

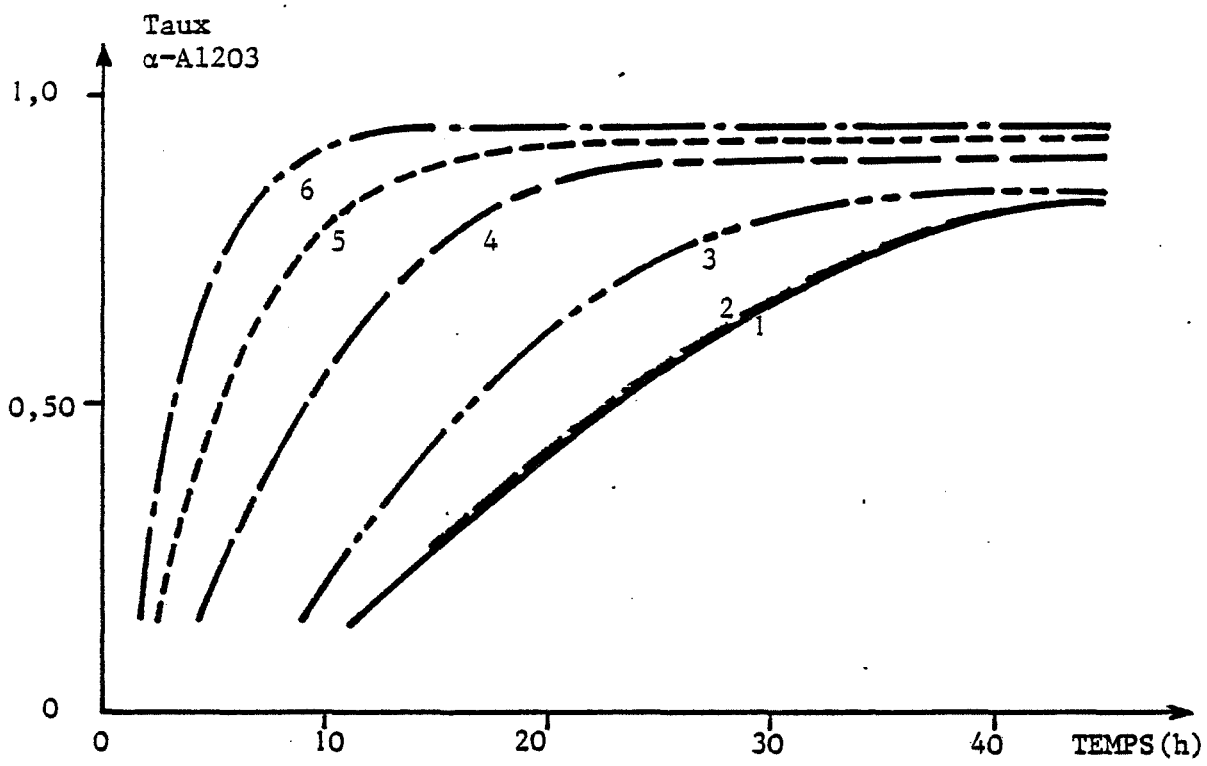



Figure 26 : Variation du degré d'avancement de la réaction de transformation en fonction du temps de calcination de différentes alumines dopées avec du Magnésium.

1 - A3
2 - A4
3 - A4 (Mg)
4 - A3 (Mg)
5 - A1
6 - A1 (Mg)

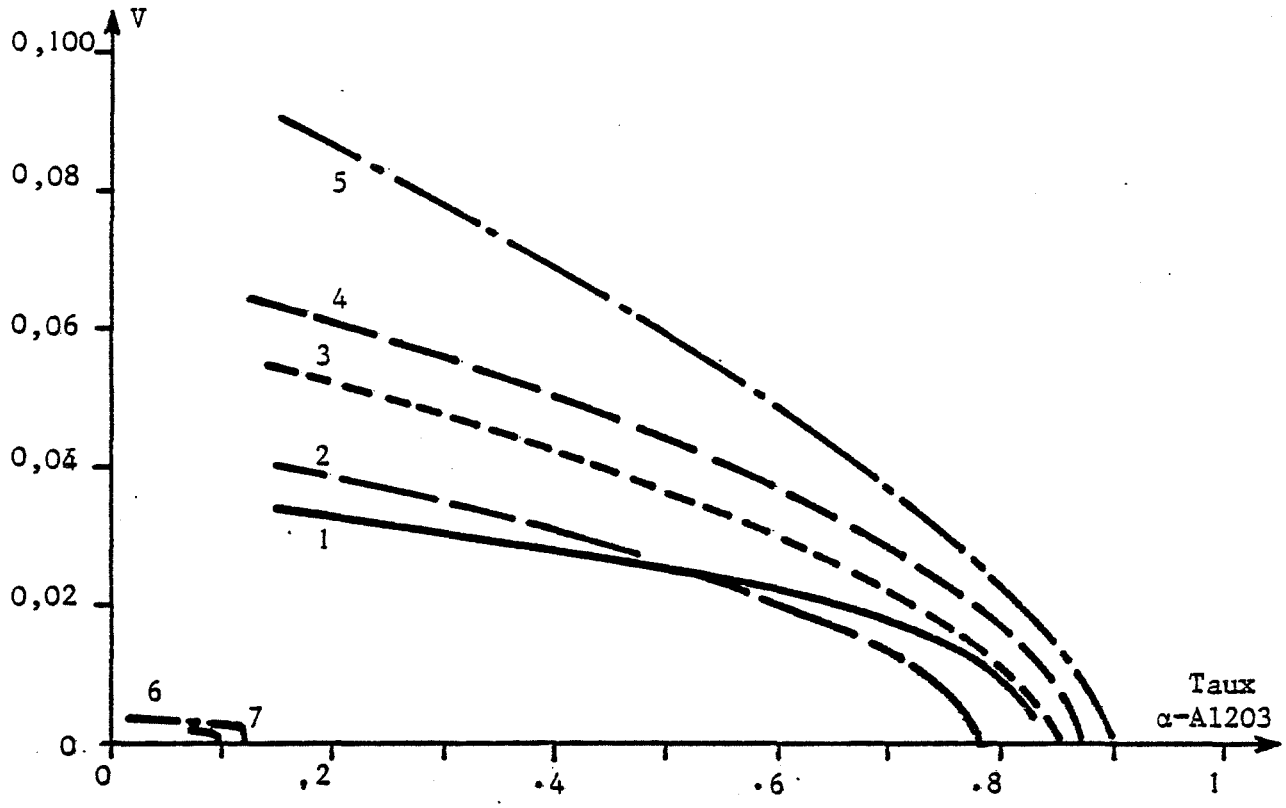



Figure 27 : Variation de la vitesse de transformation en fonction du taux d'alumine α formée dans le cas de différents additifs à l'alumine A3.

1 - A3
2 - A3(In)
3 - A3(Ga)
4 - A3(Al)
5 - A3(Mg)
6 - A3(Zr)
7 - A3(Ca)

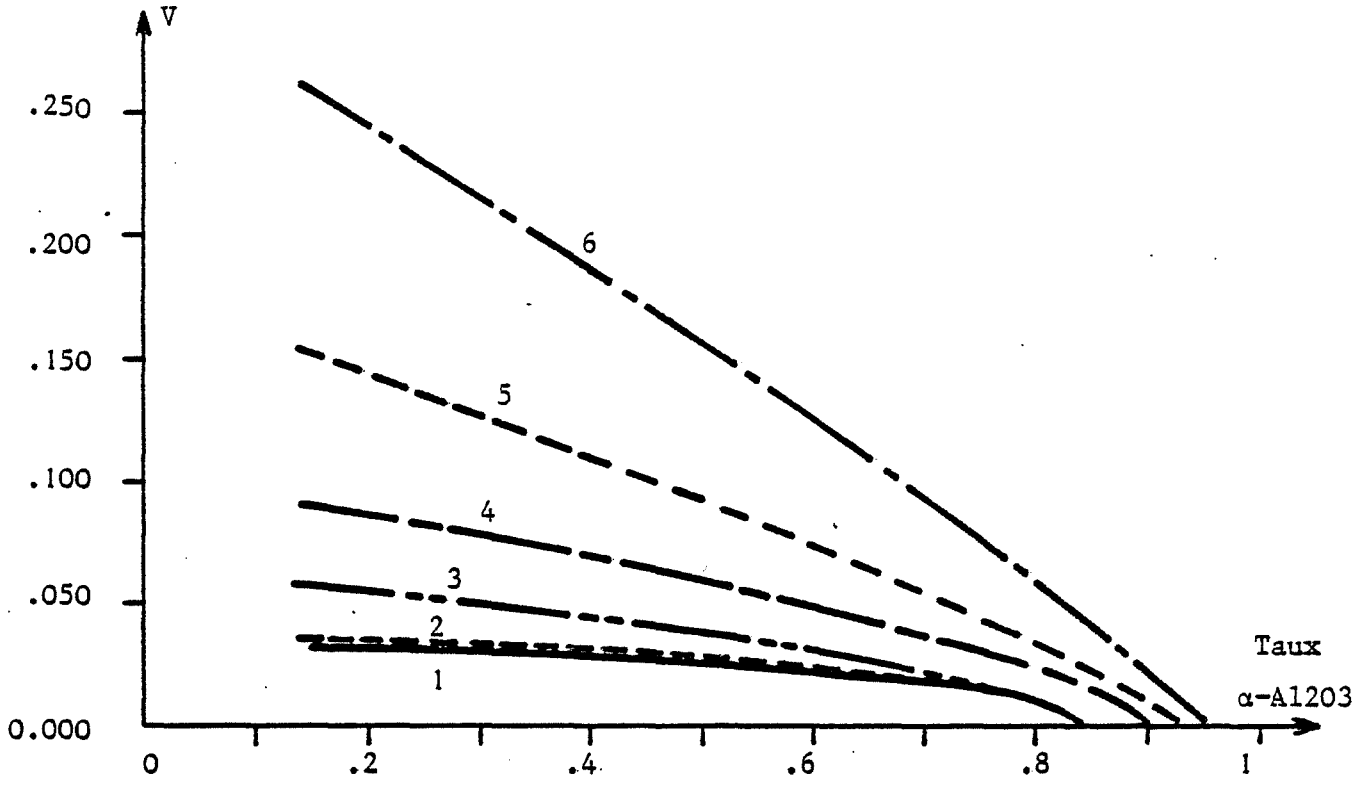



Figure 28 : Variation de la vitesse de transformation en fonction du taux d'alumine α formée pour différentes alumines dopées au magnésium.

1 - A3
2 - A4
3 - A4(Mg)
4 - A3(Mg)
5 - A1
6 - A1(Mg)

Posons : $A = (1 - \lambda)^{2/3} . k.M.S_o$

Ce coefficient A est une constante pour une même alumine à un degré d'avancement donné.

La vitesse devient :

$$\frac{d\lambda}{dt} = A\,(1 + \beta(5N - z - 2))$$

Le tableau XIV donne les valeurs de cette expression obtenues pour les valeurs extrèmes de N (1 et 0) et les degrés d'oxydation des divers éléments utilisés comme dopants.

| Charge du cation z | N = 1 | | N = 0 | |
|---|---|---|---|---|
| | $v = \frac{d\lambda}{dt} = A(1-\beta(z-3))$ | Exemple de cation | $v = \frac{d\lambda}{dt} = A(1-\beta(z+2))$ | Exemple de cation |
| 2 | $v_1 = A(1 + \beta)$ | Mg | $v_3 = A(1 - 4\beta)$ | Ca |
| 3 | $v_o = A$ | Al-Ga/In | $v_4 = A(1 - 5\beta)$ | In/La |
| 4 | $v_2 = A(1 - \beta)$ | Zr | $v_5 = A(1 - 6\beta)$ | Th |

Tableau XIV : Vitesse pour les valeurs limites de N et les différents degrés d'oxydation des éléments dopants étudiés

Ce tableau permet d'obtenir une indication sur l'effet produit par l'élément dopant, comparativement avec celui produit par l'addition d'aluminium. Cependant il est difficile de retrouver le classement donné par les résultats expérimentaux. Pour situer chaque élément, sur un graphique qui représente les courbes équivitesses dans un système d'axes N, z superposons le schéma traduisant l'influence rayon-charge déjà vu (cf. figure 21) en faisant correspondre à N = 1 le rayon de l'aluminium et à N= 0 le rayon le plus grand (celui du lanthane) (figure 29).

Ainsi cette figure fait ressortir un classement des éléments, en donnant une idée de la vitesse correspondant à chacun d'eux, et la valeur N qui traduit la distribution de l'élément dans les sites. Mais des différences par

rapport aux résultats expérimentaux sont à noter : le magnésium se trouve sur une droite de vitesse supérieure à celle de l'aluminium, et les vitesses liées à la présence de calcium et zirconium sont inversées ; ces écarts sont cependant très faibles et ils peuvent s'expliquer par le fait que les dimensions utilisées pour chaque élément sont les rayons cristallins tels qu'ils sont indiqués dans les tables établies par PAULING (53), alors qu'il conviendrait de les modifier en prenant en compte le degré de coordination de l'ajout (sites tétraèdriques ou sites octaèdriques) qui a également une influence sur son rayon.

L'évolution de la vitesse en fonction du taux d'alumine $\alpha$ formée est traduite par les courbes de la figure 27 pour l'alumine A 3 dopée avec différents éléments. Pour un degré d'avancement donné ($\lambda = 0,40$) cette vitesse devient proportionnelle au facteur $\beta(5N - z - 2)$. Les différentes valeurs retenues pour étudier la fonction $d\lambda/dt = f(\beta(5N - z - 2))$ sont rassemblées dans le tableau XV.

| Référence de l'alumine | Vitesse à $\lambda = 0,4$ $d\lambda/dt.10^2$ $(h^{-1})$ | $\beta(-5N + z + 2)$ | N |
|---|---|---|---|
| A 3 (Mg) | 6,826 | - 1,25 | 1 |
| A 3 (Al) | 4,972 | 0 | 1 |
| A 3 (Ga) | 4,202 | 0,520 | 0,8 |
| A 3 (In) | 3,052 | 1,30 | 0,48 |

Tableau XV : Valeur de la vitesse obtenue pour différentes alumines dopées à un degré d'avancement $\lambda = 0,40$ en fonction de la valeur estimée de N

La droite correspondante est représentée sur la figure 30, et la pente obtenue pour celle-ci est - 0,0148

donc : $A = k.M.(1 - \lambda)^{2/3}.S_o = - (- 0,0148)$

d'où : $k.M = 1,76.10^{-2}$ $g.h^{-1}.m^{-2}$

ou bien : $k = 4,7.10^{-8}$ $mole.s^{-1}.m^{-2}$

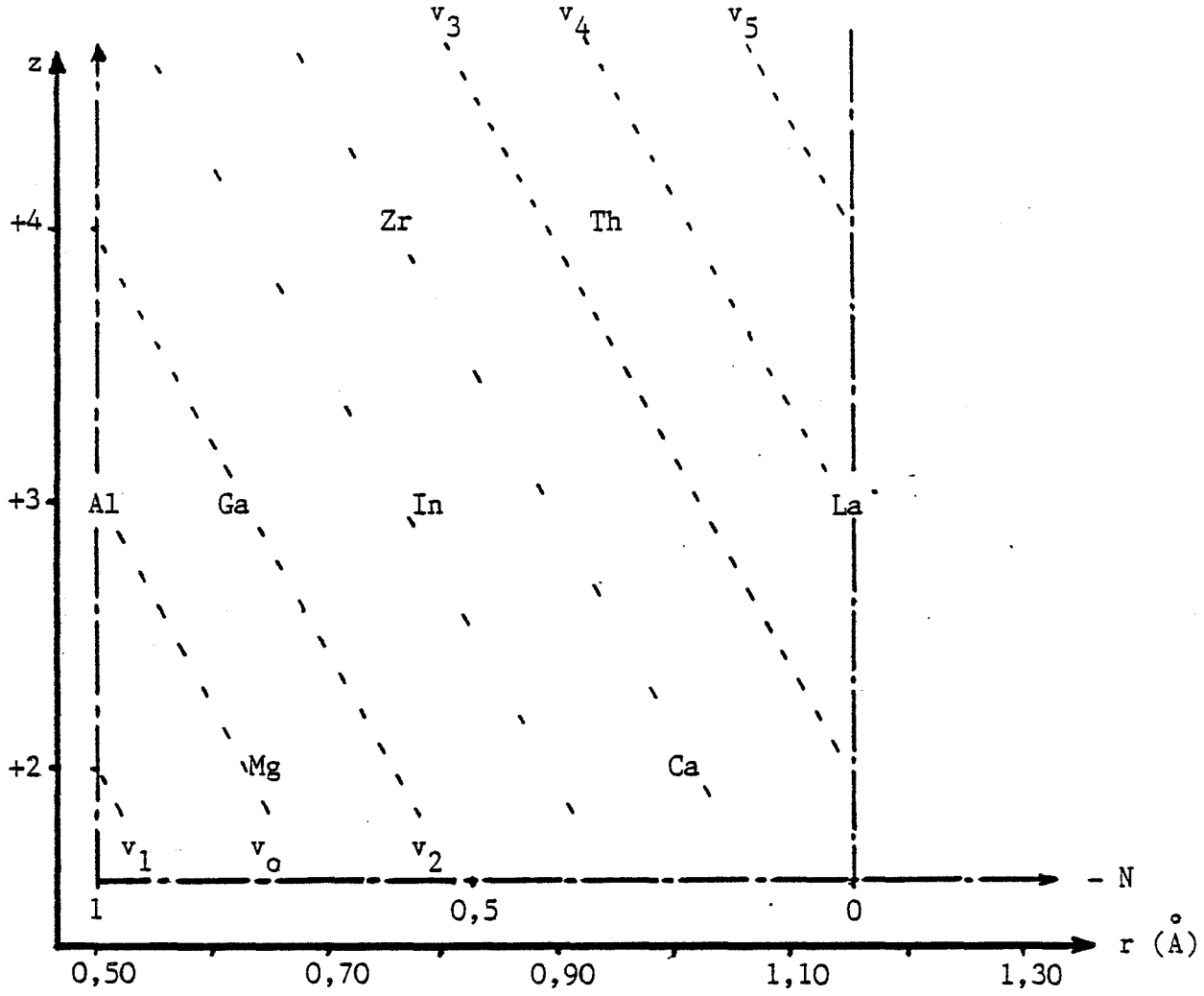



Figure 29 : Représentation des droites équivitesses v en fonction du degré d'oxydation z, du rayon cristallin r des éléments et de la répartition N de ceux-ci dans les sites divalents ou trivalents.

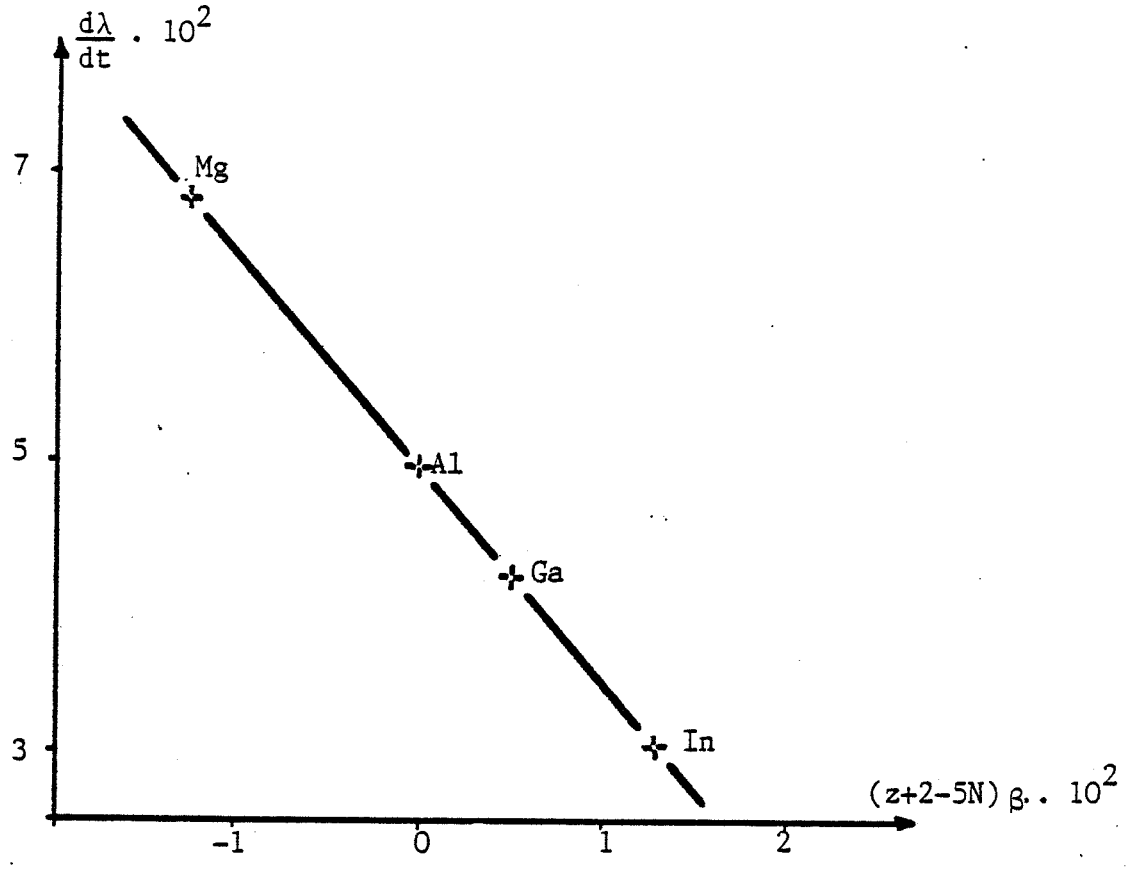



Figure 30 : Variation de la vitesse de la réaction de transformation de l'alumine en fonction des caractéristiques du dopant traduites par le facteur $\beta(z+2-5N)$

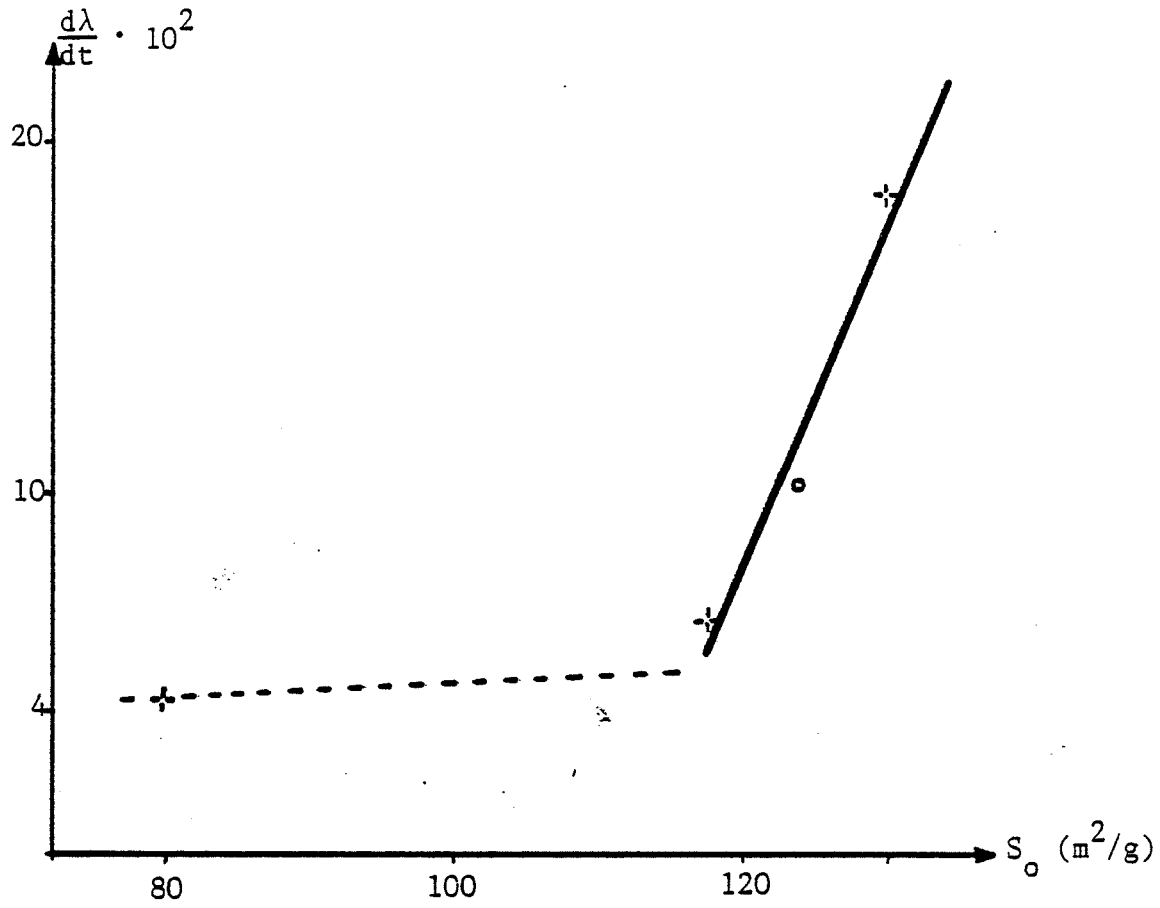



Figure 31 : Variation de la vitesse en fonction de la surface spécifique dans le cas d'alumines dopées au magnésium
( ⊹ points expérimentaux,
o point calculé).

De même, l'évolution de la vitesse de transformation de différentes alumines dopées avec le même élément (magnésium) est représentée par les courbes de la figure 28.

Les différentes valeurs obtenues pour cette vitesse pour un degré d'avancement $\lambda = 0,40$ sont indiquées dans le tableau XVI et la courbe représentant la variation de la vitesse, en fonction de la surface est représentée sur la figure 31, et est parfaitement semblable à celle obtenue dans le cas des alumines pures (cf. figure 24).

| Référence de l'alumine | Vitesse à $\lambda = 0,04$ $d\lambda/dt\ 10^2\ h^{-1}$ | Surface spécifique ($m^2/g$) |
|---|---|---|
| A 1 (Mg) | 18,54 | 130 |
| A 3 (Mg) | 6,83 | 118 |
| A 4 (Mg) | 4,40 | 80 |

Tableau XVI : Vitesse de transformation à $\lambda = 0,40$ pour différentes alumines dopées au magnésium

La pente de la droite obtenue est : 0,009758 (avec $S_o$ en $m^2/g$ et $d\lambda/dt$ en $h^{-1}$).

Or pour Mg, $2\beta = 0,025$, $N = 1$ et $z = 2$,

donc : $k.M = 1,35.10^{-2}\ g.h^{-1}.m^{-2}$

soit : $k = 3,7.10^{-8}\ mole.s^{-1}.m^{-2}$

Les deux valeurs obtenues pour la constante de vitesse de réaction sont relativement voisines, et ce résultat montre que le modèle cinétique considéré est cohérant avec l'expérience en dépit des approximations faites.

## VI- ETUDE DE L'ENERGIE D'ACTIVATION ET DE LA VARIATION D'ENTHALPIE DE LA REACTION

Les résultats obtenus jusque là sont le fait d'une calcination à une même température de 1105°C. Or la transformation des alumines de transition en corindon est très sensible à la variation de température, et les courbes expé-

rimentales des figures 19 et 20 qui représentent l'évolution du taux d'alumine $\alpha$ formée en fonction du temps de calcination à différentes températures pour l'alumine A 3 pure et pour l'alumine dopée au zirconium A 3 (Zr) montrent bien cette influence.

Les courbes montrant l'évolution de la vitesse de transformation en fonction du degré d'avancement pour les différentes températures et qui traduisant aussi cette influence sont représentées sur les figure 32 et 33.

A partir de ces résultats, il est possible de tracer sur un graphique, en coordonnées d'ARRHERNIUS, l'évolution de la vitesse en fonction de la température Lnv = f(1/T) (figure 34). Les valeurs utilisées pour construire la courbe correspondant à l'alumine A 3 pure sont rassemblées dans le tableau XVII, et celles utilisées pour l'alumine dopée A 3 (Zr) dans le tableau XVIII.

| Température θ°C | $1/T.10^2$ $K^{-1}$ | Vitesse à $\lambda = 0,40$ $d\lambda/dt.10^2$ $h^{-1}$ | - Ln v |
|---|---|---|---|
| 1070 | 7,446 | 1,40 | 4,27 |
| 1105 | 7,257 | 2,88 | 3,55 |
| 1130 | 7,128 | 11,40 | 2,17 |
| 1155 | 7,003 | 20,84 | 1,57 |

Tableau XVII : Valeur de la vitesse pour un degré d'avancement $\lambda = 0,40$ lors de la transformation de l'alumine A 3 pure, à différentes températures

| Température θ°C | $1/T.10^4$ $K^{-1}$ | Vitesse à $\lambda = 0,2$ $d\lambda/dt.10^2$ $h^{-1}$ | - Ln v |
|---|---|---|---|
| 1105 | 7,257 | - | - |
| 1155 | 7,003 | 1,81 | 4,01 |
| 1205 | 6,766 | 7,38 | 2,61 |
| 1235 | 6,631 | 17,49 | 1,74 |

Tableau XVIII : Valeur de la vitesse pour un degré d'avancement $\lambda = 0,20$ lors de la transformation de l'alumine dopée A 3 (Zr), à différentes températures

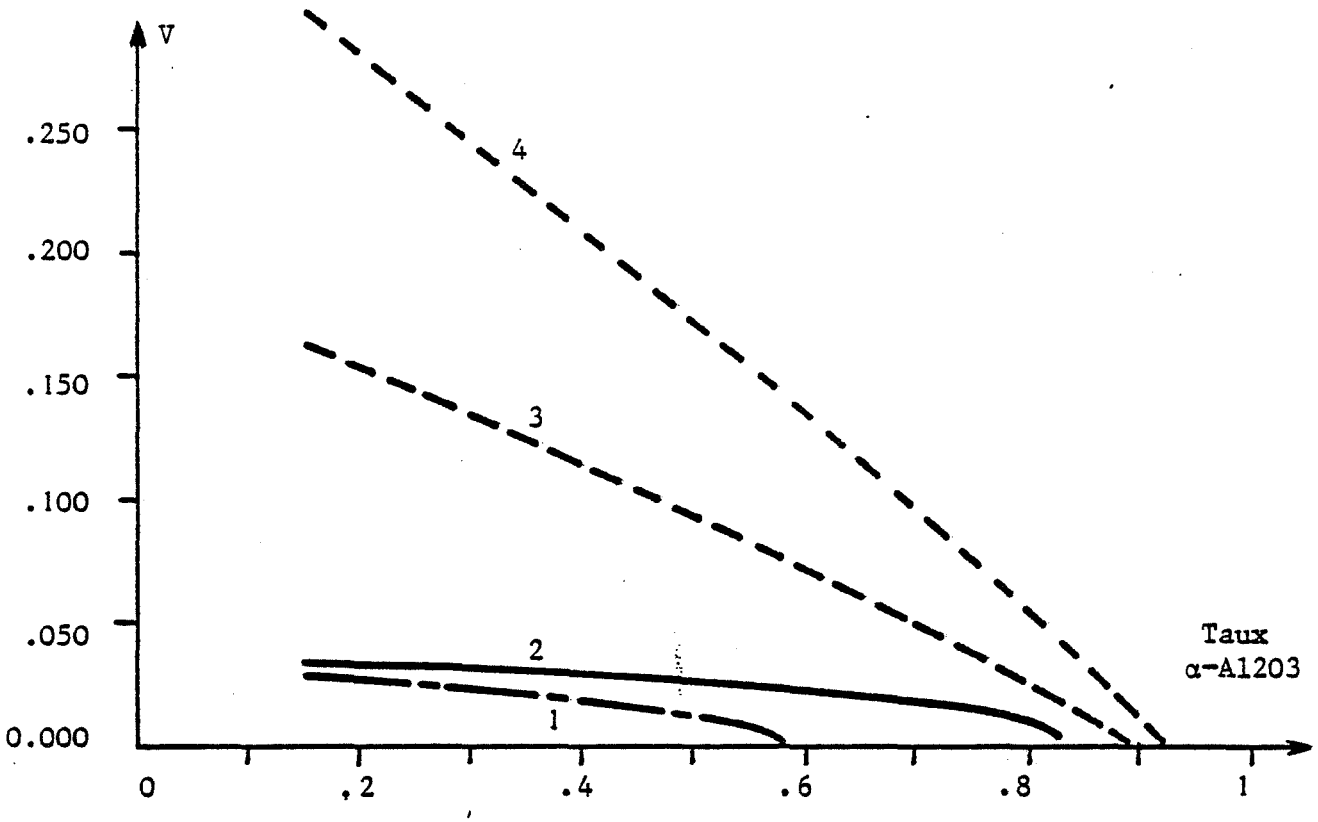



Figure 32 : Variation de la vitesse de transformation en fonction du taux d'alumine α formée pour différentes températures de calcination.

1 - A3(1070)
2 - A3
3 - A3(1130)
4 - A3(1155)

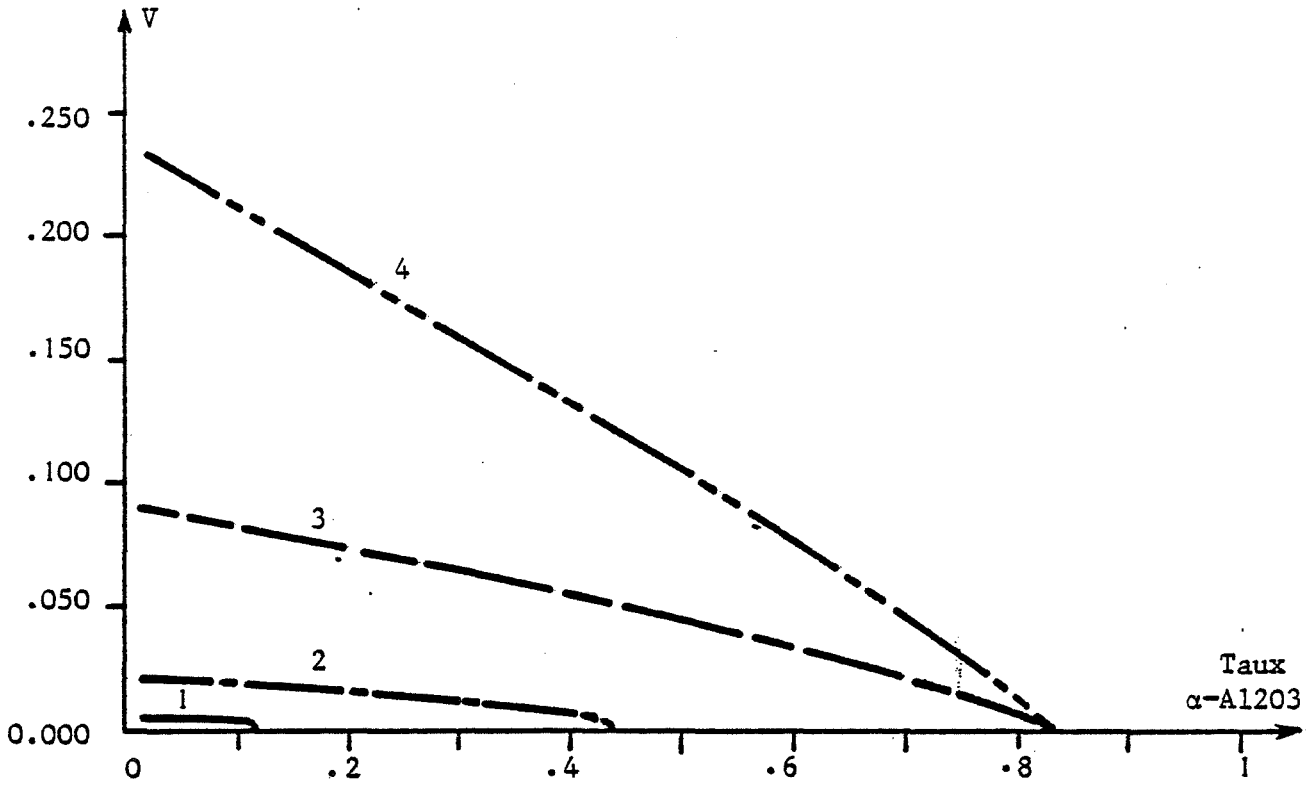



Figure 33 : Variation de la vitesse de transformation en fonction du taux d'alumine α formée pour différentes températures de calcination.

1 - A3(Zr)
2 - A3(Zr-1155)
3 - A3(Zr-1205)
4 - A3(Zr-1235)

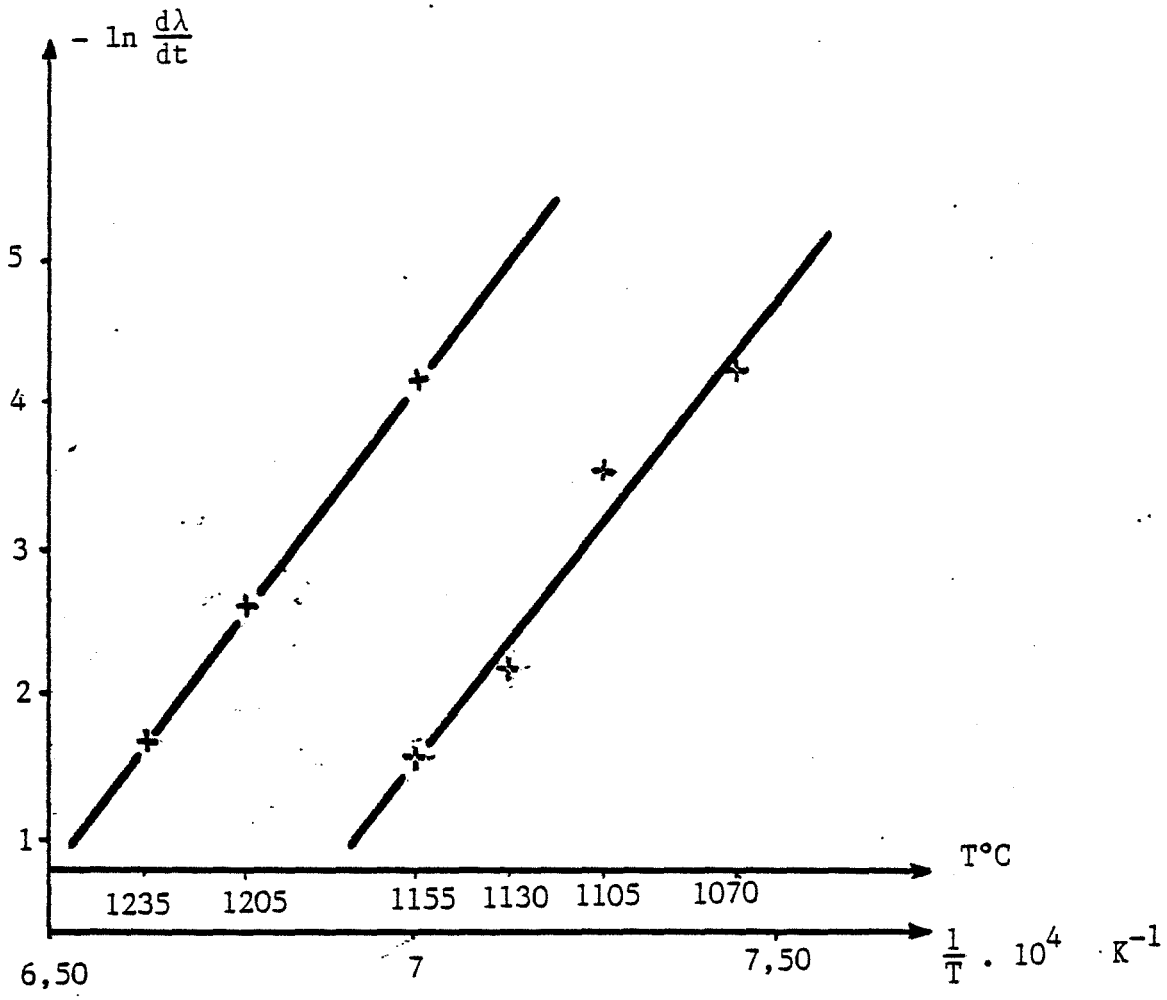



Figure 34 : Variation de ln v en fonction de 1/T traduisant l'influence de la température sur la vitesse de transformation d'une alumine pure A 3 et d'une alumine dopée A 3(Zr)

La pente de chacune des droites obtenues permet de connaître l'énergie d'activation relative à chacun des produits étudiés.

Ainsi, la valeur de l'énergie d'activation pour la transformation de l'alumine pure A 3 est :

$$E_1 = 533 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

et pour l'alumine dopée A 3 (Zr) :

$$E_2 = 506 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

Les relations que nous avons établies pour la vitesse de transformation sont :

- pour l'alumine pure :

$$v = \frac{d\lambda}{dt} = \frac{k}{K'_T} \cdot M \cdot S_o \cdot (1 - \lambda)^{2/3} \qquad (j)$$

- et pour l'alumine dopée :

$$v = \frac{d\lambda}{dt} = k.M.S_o.(1 - \lambda)^{2/3}.(1 + \beta(5N - z - 2) \qquad (m)$$

La loi d'ARRHENIUS appliquée à ces relations permet d'écrire :

$$v = v_o \exp - \frac{E_1}{RT} = \frac{k_o}{K'_o} \cdot (\exp \left( - \frac{E_a - \Delta H'}{RT} \right)).M.S_o.(1 - \lambda)^{2/3}$$

d'où l'on tire :

$$E_1 = E_a - \Delta H' = 533 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

et : $$v = v_o . \exp - \frac{E_2}{RT} = k'_o (\exp - \frac{E_a}{RT}) M.S_o.(1 - \lambda)^{2/3}.(1 + \beta(5N - z - 2)$$

soit : $$E_2 = E_a = 506 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

Ainsi, les valeurs suivantes sont obtenues :

- énergie d'activation :

$$E_a = 506 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

- variation d'enthalpie :

$$\Delta H' = - 27 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

La valeur négative de cette variation d'enthalpie traduit bien la transformation exothermique observée par analyse thermique différentielle.

Cette variation d'enthalpie est encadrée par les différentes valeurs relevées dans la littérature (65) qui varient de - 21 kJ.mole$^{-1}$ à - 46 kJ.mole$^{-1}$ selon la méthode utilisée pour leur détermination.

Pour l'énergie d'activation la même dispersion existe, de 225 à 850 kJ.mole$^{-1}$ (11,64,66-69).

En reprenant la relation (k) qui traduit l'équilibre entre le pression de vapeur d'eau et la température de transformation d'une alumine dopée :

$$\text{Ln } P_{H_2O} = \text{Ln } 4K_o.K'_o - \frac{\Sigma\Delta H}{RT} + 2\beta(4N - z - 1) \qquad (k)$$

on peut écrire pour une pression de vapeur d'eau donnée P :

$$\text{Ln } P - \text{Ln } 4K_o.K'_o = - \frac{\Sigma\Delta H}{RT} + 2\beta(4N - z - 1)$$

et dans le cas particulier de l'aluminium (N = 1, z = 3) utilisé comme dopant, en appelant $T_o$ la température d'équilibre :

$$\text{Ln } P - \text{Ln } 4K_o.K'_o = - \frac{\Sigma\Delta H}{RT_o}$$

Ce qui permet d'établir la relation entre la température d'équilibre d'une alumine dopée et celle de la même alumine "dopée" avec de l'aluminium, sous la même pression de vapeur d'eau :

$$- \frac{\Sigma\Delta H}{RT_o} = - \frac{\Sigma\Delta H}{RT} + 2\beta(4N - z - 1)$$

d'où :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T - T_o}{T} = 2\beta(z + 1 - 4N)\frac{RT_o}{\Sigma\Delta H}$$

En considérant que ce rapport $\Delta T/T$ peut être voisin de celui obtenu à partir des valeurs des températures du pic d'analyse thermique différentielle,

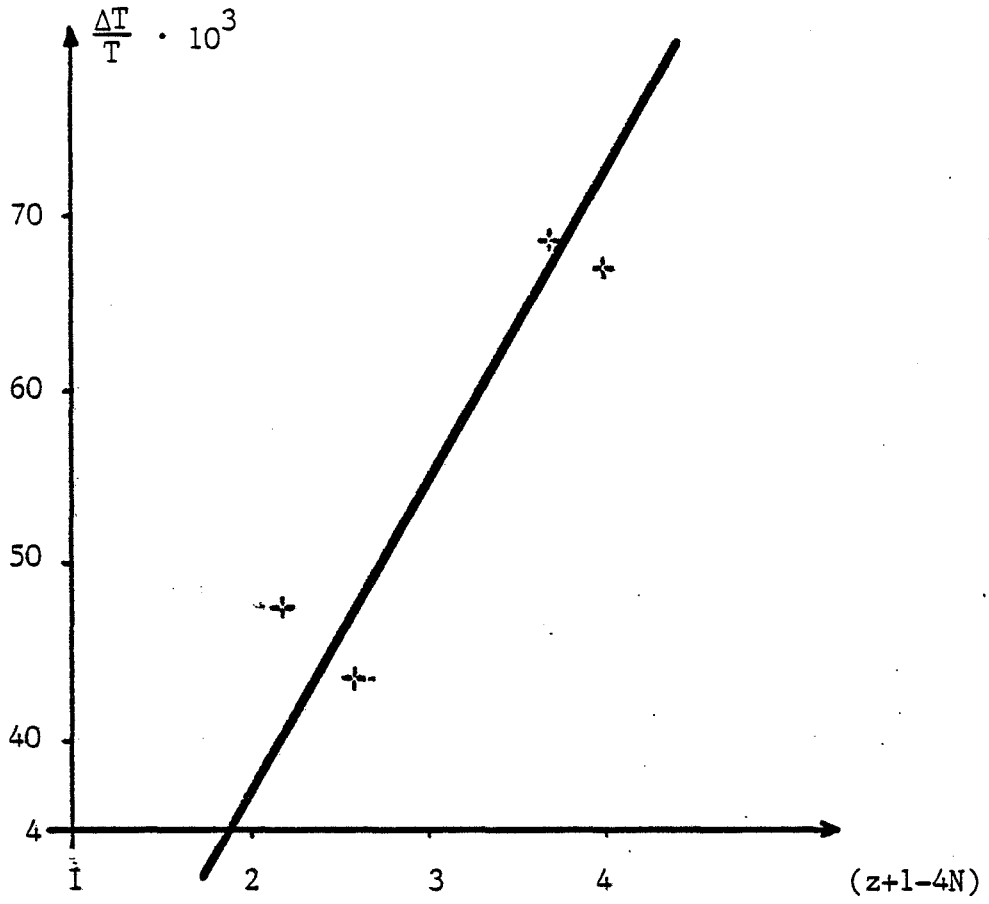



Figure 35 : Variation de $\frac{\Delta T}{T}$ en fonction de (z+1-4N)

plus particulièrement lorsque les écarts sont importants, et en utilisant les valeurs de N estimées à partir du schéma représenté sur la figure 29, le tableau XIX peut être établi, puis le graphe $\Delta T/T = f(z + 1 - 4N)$ tracé (figure 35).

| Référence de l'alumine | Température du pic °C | $\frac{\Delta T}{T} \cdot 10^3$ | N | z+1-4N |
|---|---|---|---|---|
| A 3 (Al) | 1272 | 0 | 1 | 0 |
| A 3 (Zr) | 1343 | 43,9 | 0,6 | 2,6 |
| A 3 (Ca) | 1350 | 48,1 | 0,2 | 2,2 |
| A 3 (La) | 1384 | 67,6 | 0 | 4 |
| A 3 (Th) | 1386 | 68,7 | 0,3 | 3,8 |

Tableau XIX : Valeurs de $\Delta T/T$ calculées à partir des températures du pic d'analyse thermique différentielle et valeurs estimées de N pour différentes alumines dopées

La pente de la droite obtenue est : $18.10^{-3}$

Elle représente :

$$2\beta \cdot \frac{RT_o}{\Sigma \Delta H} = 18 \cdot 10^{-3}$$

d'où l'on tire :

$$\Sigma \Delta H = 7,14 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

or : $\Sigma \Delta H = \Delta H' + \Delta H$

soit : $\Delta H = 34,14 \text{ kJ.mole}^{-1}$

## VII PRESENCE D'UNE ESPECE ANIONIQUE DANS L'ALUMINE

L'introduction d'une espèce anionique A de valence z- dans l'alumine $\gamma$ ne peut se faire que dans un site anionique $< >_{2-}$, mais elle peut se faire par substitution de l'oxygène, par substitution d'un groupe hydroxyle ou encore par insertion dans une lacune d'oxygène.

Si la fraction anionique de l'espèce est $2\beta$ et si la répartition se fait avec les proportions respectives suivantes : B pour la substitution des hydroxyles, C pour l'insertion dans les lacunes d'oxygène et ( 1 - B - C) pour la substitution d'oxygène, la formulation de l'alumine devient :

$$2 <Al^{3+}>^{O}_{3+} + < >^{2-}_{2+} + 4-v-y-2\beta(1-B-C) <O^{2-}>^{O}_{2-} + v-2\beta B <OH^{-}>^{+}_{2-}$$

$$+ y-2\beta C < >^{2+}_{2-} + 2\beta <A^{z-}>^{2-z}_{2-}$$

La conservation de la neutralité électrique permet d'écrire :

$$v = 2 (1 - y - \beta(2 - z - B - 2C))$$

En reprenant les lois d'action de masse établies précédemment :

$$K_T = \frac{P_{H_2O} \cdot y}{v^2}$$

$$K'_T = \frac{1}{x.y}$$

Les espèces anioniques n'ont pas d'action sur le nombre des lacunes cationiques qui peut être considéré constant :

donc : $K'_T = \frac{1}{y}$

$$\frac{P_{H_2O}}{v^2} = K_T . K'_T = K_o . K'_o . \exp - \frac{\Sigma \Delta H}{RT}$$

$$\text{Ln } P_{H_2O} = 2 \text{ Ln } v + \text{Ln } K_o . K'_o - \frac{\Sigma \Delta H}{RT}$$

$$\text{Ln } P_{H_2O} = \text{Ln } 4K_o.K'_o - \frac{\Sigma\Delta H}{RT} - y - \beta(2 - z - B - 2C)$$

En négligeant y qui est petit :

$$\text{Ln } P_{H_2O} = \text{Ln } 4K_o.K'_o - \frac{\Sigma\Delta H}{RT} - \beta(2 - z - B - 2C)$$

De même, si l'on reprend la relation donnant le degré d'avancement :

$$\lambda = 1 - \left(1 - k.M.\frac{S_o}{3}.x.y.t\right)^3 \qquad (h)$$

et celle représentant la vitesse de la réaction de transformation de l'alumine en fonction du degré d'avancement :

$$\frac{d\lambda}{dt} = (1 - \lambda)^{2/3}.k.M.S_o.x.y \qquad (g)$$

et que l'on reporte dans celles-ci la valeur de y, x étant constant :

$$y = 1 - \beta(2 - z - B - 2C) \qquad \text{quand } v = 0$$

elles deviennent :

$$\lambda = 1 - \left(1 - k.M.S_o.(1 - \beta(2 - z - B - 2C)).t\right)^3$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = (1 - \lambda)^{2/3}.k.M.S_o.(1 - \beta(2 - z - B - 2C))$$

et en posant $A = (1 - \lambda)^{2/3}.k.M.S_o$

$$\frac{d\lambda}{dt} = A\,(1 - \beta(2 - z - B - 2C))$$

Cette dernière expression est plus complexe que celle établie dans le cas d'un dopage cationique, et il est beaucoup plus difficile de connaître l'effet produit par l'addition d'un anion dans une alumine de transition.

Cependant, il ressort que la présence d'un ajout de degré d'oxydation supérieur ou égal à 2 provoquera une accélération de la vitesse de transformation, alors que dans le cas où la valence est inférieure à 2, l'effet produit dépendra des valeurs de B et de C.

Examinons les cas extrêmes d'addition d'une espèce anionique dans l'alumine :

- tous les anions se substituent à des atomes d'oxygène :
  B = 0 et C = 0

  soit : $\frac{d\lambda}{dt} = A\ (1 - \beta(2 - z)$

  * si z est inférieur à 2, la vitesse diminue,
  * si z est égal à 2, la vitesse n'est pas modifiée,
  * si z est supérieur à 2, la vitesse augmente.

- tous les anions se substituent à des groupes hydroxyles :
  B = 1 et C = 0

  soit : $\frac{d\lambda}{dt} = A\ (\ 1 - \beta(1 - z)$

  * si z est égal à 1, la vitesse est constante,
  * si z est supérieur à 1, la vitesse augmente.

- tous les anions s'insèrent dans les lacunes d'oxygène :
  B = 0 et C = 1

  soit : $\frac{d\lambda}{dt} = A\ (1 + \beta\ z)$

  * dans ce cas, quel que soit z, la vitesse augmente.

Les résultats expérimentaux obtenus avec une alumine traitée par des ions nitrates montrent une accélération de la vitesse de transformation par rapport à l'alumine non dopée. Or l'espèce anionique $NO_3^-$ a une charge -1, et pour qu'elle provoque une accélération, il convient de considérer que ces anions se placent dans les lacunes d'oxygène.

De même, l'augmentation de la pression de vapeur d'eau entraîne généralement une accélération de la vitesse de transformation des alumines de transition (43,46,62). Ce phénomène est en contradiction avec les équilibres thermodynamiques établis précédemment, cependant si la présence de vapeur d'eau entraîne un dopage par les groupes hydroxyles et que ces espèces anioniques se positionnent essentiellement et préférentiellement dans les lacunes d'oxygène, la cinétique d'évolution sera effectivement accélérée.

# CONCLUSION

L'étude de la transformation des alumines de transition, qui sont issues de la boehmite, en corindon par calcination à 1105°C permet de mettre en évidence le rôle important des caractéristiques cristallochimiques de l'hydroxyde de départ (diamètre des cristallites et taux de boehmite).

Les courbes expérimentales qui traduisent la variation du taux d'alumine $\alpha$ formée en fonction du temps de calcination ont une allure sigmoïde et impliquent la présence d'un phénomène de germination - croissance lors de la transformation.

L'évolution de ces alumines de transition est accélérée ou ralentie par l'addition dans celles-ci d'un élément cationique étranger. Cet ajout modifie la quantité de défauts ponctuels dans le réseau cristallin (défauts de SCHOTTKY, notamment lacunes d'oxygène) dont le rôle est prépondérant dans les réactions contrôlant la formation du corindon. L'action du cation dopant est liée à la fois à son degré d'oxydation et à son rayon cristallin.

L'influence de l'élément dopant peut être décelée par analyse thermique différentielle et se traduit par le déplacement du pic de la transition - $\alpha$. Ce pic représente une transformation exothermique et est représentatif de la précipitation d'une phase pure, l'alumine - $\alpha$, à partir d'une solution solide, l'alumine de transition contenant des ions $OH^-$ dopée ou non.

L'étude de l'alumine - $\gamma$, qui a une structure cristalline du type spinelle, aboutit à l'écriture de sa formule quasichimique :

$$Al_2 \square \; O_{3-v/2}(OH)_v < >_{1-v/2}$$

qui met en évidence tous les éléments de structure, et plus particulièrement les lacunes cationiques $\square$ et anioniques $<>$.

A partir de cette formulation de l'alumine, il est possible d'établir un modèle cinétique qui donne le degré d'avancement en fonction du temps de calcination :

$$\lambda = 1 - \left(1 - k \cdot M \cdot \frac{S_o}{3} \cdot (1 + \beta(5N - z - 2)) \cdot t\right)^3$$

et la vitesse de la réaction en fonction du degré d'avancement :

$$\frac{d\lambda}{dt} = (1 - \lambda)^{2/3} \cdot k \cdot M \cdot S_o \cdot (1 + \beta(5N - z - 2))$$

Ces expressions font ressortir l'influence de la surface spécifique du produit de départ $S_o$, l'action d'un dopant par sa charge z et sa taille (répartition selon les différents sites cationiques N), et sa concentration $\beta$.

Elles sont parfaitement en accord avec les résultats expérimentaux et permettent à partir de ceux-ci de déterminer la constante de vitesse à 1105°C ($k \simeq 4.10^{-8}$ mole.$s^{-1}$.$m^{-2}$), l'énergie d'activation ($E_a = 506$ kJ.$mole^{-1}$) et les variations d'enthalpie des réactions intervenant dans le processus de transformation :

$$2 <OH^->^{+}_{2-} \rightarrow (H_2O)_{gaz} + <O^{2-}>^{0}_{2-} + <>^{2+}_{2-} \qquad \Delta H = 34 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

$$<>^{2-}_{2+} + <>^{2+}_{2-} \rightarrow 0 \qquad \Delta H' = -27 \text{ kJ.mole}^{-1}$$

Ces deux réactions quasichimiques qui illustrent l'évolution de l'alumine $\gamma$ et la précipitation de la phase alpha montrent que les alumines de transition $\gamma$, $\delta$ et $\theta$ ne sont qu'une même solution solide de composition variable.

Tous les essais expérimentaux et la modélisation réalisés sur la transformation des alumines de transition en alumine $\alpha$ montrent le rôle des éléments étrangers contenus dans celles-là, et traduisent donc l'importance que peut avoir la présence d'impuretés dans les différentes formes de transition sur leur évolution vers la corindon.

L'ensemble des résultats permet de comprendre les processus et les mécanismes qui interviennent dans les transformations des alumines support de catalyseurs. Ces dernières sont recouvertes de dépôts divers : catalyseurs métalliques ou oxydes qui agissent comme dopants par diffusion, et sont également soumises à des atmosphères diverses (oxydantes, réductrices, humides ...) dont le rôle n'est pas négligeable dans l'évolution des solides. Il conviendrait donc d'étudier l'influence de ces atmosphères, et plus particulièrement celle de la vapeur d'eau, pour confirmer leur rôle dans la transformation des alumines de transition.

# BIBLIOGRAPHIE

( 1) - J.P. Brunelle, H. Dexpert, J.J.Ehrhardt, E. Freund, N. Pacia, A. Pentenero, G. Praline, M. Prigent, Stud. Surf. Sci. Catal., 1980, 6 (Catal. Deact.), 233-50.

( 2) - L.D. Ferguson, Ceram. Eng. Sci. Proc., 1981, 2, 375-84.

( 3) - J. Delsey, La Recherche, 1983, 14, 1450-7.

( 4) - R. Gauguin, M. Graulier, D. Papee, Adv. Chem. Ser., 1975, 143 (Catal. Control Autom. Pollut. Symp. 1974), 147-60.

( 5) - E.E. Weaver, SAE paper n° 690016.

( 6) - A. Sugier, M. Prigent, Vth Ibero American Symposium on Catalyst - Lisbonne 1976.

( 7) - K. Otto, C.N. Montreuil, environnemental Science and Technology, 1976, 10(2), 154-8.

( 8) - M. Prigent, B. Raynal, A. Sugier, G. Praline, 1er Symposium "Action thématique programmée : Pollution, énergie des véhicules", Bordeaux-le-lac, Oct. 1978.

( 9) - G.J. Barnes, K. Baron, J.C. Summers, SAE paper n° 741062.

(10) - D.J. Young, P. Udaja, D.L. Trimm, Stud. Surf. Sci. Catal., 1980, 6 (catal. Deact.), 331-40.

(11) - S.J. Wilson, J.D.C. Mc Connell, J. Sol. State Chem., 1980, 34, 315-22.

(12) - P. Tittarello, A. Iannibello, P.L. Villa, J. Sol. State Chem., 1981, 37, 95-102.

(13) - W.H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Material", 1970,

(14) - J.M. Cowley,
Acta Cryst., 1953, 6, 846-53.

(15) - I.P.A.I. Technical Note n°1
1980, Edited by C.E. Ransley, "environnemental Committee of the International Primary Aluminium Institute".

(16) - P. Pascal,
"Nouveau traité de Chimie Minérale", 1961, 6, 574-89.

(17) - M.V. Mathieu,
1955, Thèse Lyon.

(18) - C. Hoang Van,
1978, Thèse Lyon.

(19) - M. Henault,
Poll. Atm., 1980, 85, 154-61.

(20) - M. Prigent,
Poll. Atm., 1980, 85, 122-27.

(21) - E. Koberstein, H. Völker,
Chem. Ing. Tech., 1978, 50(12), 905-10.

(22) - H.C. Yao, Y.F. Yu Yao,
J. Catal., 1984, 86, 254-65.

(23) - A. Roussel,
Poll. Atm., 1983,

(24) - G. Praline,
1978, Thèse Nancy.

(25) - C.R.A. Caltow, R. James, W.C. Mackrodt, R.F. Stewart,
Phys. Rev. B, 1982, 25(2), 1006-26.

(26) - J. Besson,
J. Chem. Phys., 1965, 63, 937-41.

(27) - F.A. Kroeger, H.J. Vink,
Solid State Physics, Edited by F. Seitz et D. Turnbull, (Academic, New York 1956), vol. 3, 307.

(28) - T.J. Turner, J.H. Crawford Jr.,
Solid. State Commun., 1975, 17, 167-9.

(29) - K.H. Lee, J.H. Crawford Jr.,
Phys. Rev. B, 1977, 15(8), 4065-74.

(30) - B.J. Jeffries, J.D. Brewer, G.P. Summers,
Phys. Rev. B, 1981, 24(10), 6074-82.

(31) - M. Petel,
1976, Thèse Toulouse - Rapport C.E.A. R 4754.

(32) - R.B. Mc Lellan, R. Kirchheim,
J. Phys. Chem. Solids, 1980, 41, 1241-6

(33) - S.K. Mohapatra, S.K. Tiku, F.A. Kroeger,
J. Am. Ceram. Soc., 1979, 62, 50-7.

(34) - H.A. Wang, F.A. Kroeger,
J. Am. Ceram. Soc., 1980, 63, 613-9.

(35) - M.P. Harmer, R.J. Brook,
J. Mater. Sci., 1980, 15, 3017-24.

(36) - J.W. Cahn,
Acta Met., 1962, 10, 789.

(37) - S. Prochazka, R.M. Scanlan,
J. Am. Ceram. Soc., 1975, 58, 72.

(38) - W.D. Kingery, B. François,
in "sintering and Related Phenomena", edited by G.C. Kuczinski, N.A. Hooten, C.F. Gibbon (Gordon et Breach, New York 1967), 471-98.

(39) - D.L. Johnson,
in "Processing of Crystalline Ceramics", Materials Science Research, vol. 11, edited by H. Palmour III, R.F. Davis et T.M. Hare (Plenum Press N.Y.), 137.

(40) - F.A. Kroeger,
J. Am. Ceram. Soc., 1984, 67(6), 390.

(41) - M.H. Harmer, E.W. Roberts, R.J. Brook,
Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 1979, 78(1), 22.

(42) - H. Tomazsewski,
Ceram. Int., 1982, 8(2), 60.

(43) - D.J. Harris, D.J. Young, D.L. Trimm,
Chemeca 82 (eighty-two) : Resour. Dev. Eighties, Aust. Chem. Eng. Conf., 10th, 1982, 175-9.

(44) - W. Dekeyser,
Proc. Int. Symp. Reactivity Solids, 4th, Amsterdam, 1960, 376-91, (Pub. 1961).

(45) - Documentation Technique RHONE POULENC SPECIALITES CHIMIQUES, S.C., Min. F., 81, 1, 3.

(46) - T. Dupin, F. Van Den Busche, R. Gauguin,
(RHONE POULENC), Communication personnelle.

(47) - J.R. Burleson,
Adv. X-Ray Anal., 1981, 24, 271-5.

(48) - N.M. Drobot, T.V. Sozinnova, E.V. Portiannikova,
Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsevetn. Metall., 1980, 2, 45-8.

(49) - S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller,
J. Am. Chem. Soc., 1938, 60 , 309.

(50) - R.A. Nyquist, R.O. Kagel,
1971, Academic Press, New York et Londres.

(51) - C. Duval, J. Lecomte,
Bull. Soc. Chim. Fr., 1948, 16, 764.

(52) - M.I. Baraton, P. Quintard,
J. Mol. Struct., 1982, 79, 337-40.

(53) - L. Pauling,
"The Nature of the chemical bonds", 1960, Cornell Univ. Press, New York.

(54) - V.J. Vereschagin, V.Yu. Zelinskii, T.A. Khabas, N.N. Kolova,
Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 1982, 55(9), 1946-51.

(55) - H. Schaper, E.B.M. Doesburg, L.L. Van Reijen,
Appl. Catal., 1983, 7, 211-30.

(56) - H. Schaper, D.J. Amesz, E.B.M. Doesburg, L.L. Van Reijen,
Appl. Catal., 1984, 9, 129-32.

(57) - T. Tsuchida, R. Furuichi, T. Ishii, K. Itoh,
Thermochim. Acta, 1983, 64, 337-53.

(58) - S. Soled,
J. Catal., 1983, 81, 252-7.

(59) - D. Fargeot, P. Lortholary, A. Dauger,
Mater. Sci. Monograph., 1983, 16, 977-85.

(60) - V.A. Ushakov, E.M. Moroz,
React. Kinet. Catal. Lett., 1984, 24(1-2), 113-8.

(61) - A.F. Wells,
"Structural Inorganic Chemistry", 1962, Oxford Press, Londres.

(62) - F.W. Dynys, J.W. Holloran,
J. Am. Ceram. Soc., 1982, 65(9), 442-8.

(63) - M. Soustelle, J.J. Gardet, B. Guilhot,
C.R. Acad. Sc., 1970, 271, 834-6.

(64) - H. Schaper, L.L. Van Reijen,
Thermochim. Acta, 1984, 77, 383-93.

(65) - D. Phan Xuan, R. Castanet, M. Laffite,
Rev. Int. Htes Temp. et Refract., 1974, 11, 285-8.

(66) - Y.H. Oishi, W.D. Kingery,
J. Chem. Phys., 1960, 33, 480.

(67) - N.M. Drobot, K.G. Ione, N.E. Buyanova,
Kinet. Katal.(USSR), 1970, 11, 1280.

(68) - C.J.P. Steiner, D.P.H. Hasselman, R.M. Spiggs,
J. Am. Ceram. Soc., 1971, 54, 412.

(69) - P.N. Clark, J. White,
Trans. Br. Ceram. Soc., 1980, 49, 305.

# ANNEXE I

## Nomenclature des alumines cristallines (13)

| Mineralogical Name | Phase or Form Name | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Symposium (1) | Alcoa (2) | Haber (3) | British (4) | French (5) | Other |
| **Hydroxides** | | | | | | |
| Gibbsite (6) Hydrargillite | $Al(OH)_3$ | $\alpha$-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ | $\gamma$-$Al(OH)_3$ | $\gamma$-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ | | |
| Bayerite (7) | $Al(OH)_3$ | $\beta$-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ | $\alpha$-$Al(OH)_3$ | $\alpha$-$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ | | |
| Nordstrandite (1) Randomite (8) Bayerite II (8) | $Al(OH)_3$ | | | | | |
| Bauxite (9) | | | | | | $Al(OH)_2$ |
| Boehmite (10) | AlOOH | $\alpha$-$Al_2O_3 \cdot H_2O$ | $\gamma$-$AlO_2H$ | $\gamma$-$Al_2O_3 \cdot H_2O$ | | |
| Diaspore | AlOOH | $\beta$-$Al_2O_3 \cdot H_2O$ | $\alpha$-$AlO_2H$ | | | |
| Tohdite (11) | | | | | | $5Al_2O_3 \cdot H_2O$ $\epsilon$-$Al_2O_3$ (12) |
| **Aluminas** | | | | | Rho | |
| | Chi | Chi | – | Chi + Gamma | Chi + Gamma | |
| | Eta | Eta | – | Gamma | Eta | |
| | Gamma | Gamma | Gamma | Delta | Gamma | |
| | Delta | Delta | – | Delta + Theta | Delta | |
| | Kappa | Kappa Iota (17) | – | Kappa + Theta | Kappa + Delta | $Xi^1$, $Xi^2$ (13) |
| Corundum, Sapphire | Alpha | Alpha | Alpha | Alpha | Alpha | |
| | AlO | | | | | |
| | $Al_2O$ | | | | | |
| | $M_2O \cdot 11Al_2O_3$ (14) | | | | | |
| | $M_2O \cdot 6Al_2O_3$ (15) | | | | | |
| | $MO \cdot 6Al_2O_3$ | | | | | |
| Zeta Alumina | $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ (16) | | | | | |


Ref.: (1) Ginsberg, Hüttig, Strunk-Lichtenberg
(2) Edwards, Frary, Stumpf, et al.
(3) Haber, Weiser, and Milligan
(4) Rooksby, Day, and Hill
(5) Thibon, Tertian, and Papée
(6) Dewey
(7) Fricke
(8) Teter, Gring, and Keith
(9) Böhm
(10) de Lapparent
(11) Yamaguchi
(12) Steinheil
(13) Cowley
(14) Rankin and Merwin
(15) Scholder
(16) Barlett
(17) P. A. Foster

# ANNEXE II

## Fiche technique du support de catalyseur commercialisé par RHONE POULENC SPECIALITES CHIMIQUES

Caractéristiques :

| | |
|---|---|
| - billes | 2,4 à 4 mm |
| - densité apparente | 0,450 $g/cm^3$ |
| - surface spécifique | 100 $m^2/g$ |
| - volume poreux total | 100 $cm^3$/100 g |
| - résistance moyenne à l'écrasement | 3 kg/bille |
| - attrition | 0,8 % |
| - perte au feu à 1000°C | 2,0 % |
| - contraction à 380°C | 2,0 % |

Composition chimique :

| | |
|---|---|
| - $Na_2O$ | 800 ppm |
| - CaO | 500 ppm |
| - $SiO_2$ | 400 ppm |
| - $Fe_2O_3$ | 400 ppm |
| - MgO | 100 ppm |

# ANNEXE III

## ANALYSES TEXTURALES

## ET

## MESURES DE PROPRIETES MECANIQUES

| | A1 | A2 | A3 | A4 |
|---|---|---|---|---|
| Perte au feu (%) (1000°C - 1 nuit) | 1,50 | 1,27 | 1,45 | 0,98 |
| S.B.E. ($m^2/g$) (Surface BET) | 127 | 122 | 114 | 83 |
| D.G. ($g/cm^3$) Densité de grains | 0,89 | 0,85 | 0,78 | 0,70 |
| V.P.T. ($cm^3/100$ g) Volume poreux total | 80 | 87 | 96 | 113 |
| V.M.P. ($cm^3/100g$) >1µ | 31 | 26 | 26 | 39 |
| Volume Macroporeux >1µ | 23 | 16 | 12 | 18 |
| E.G.G. (kg) Ecrasement grain à grain | 2,2 | 3,6 | 3,3 | 2,1 |
| A.I.F. (%) Attrition I.F.P. | 92,6 | 97,9 | 99,6 | 98,2 |

ANNEXE IV

ANALYSES CHIMIQUES

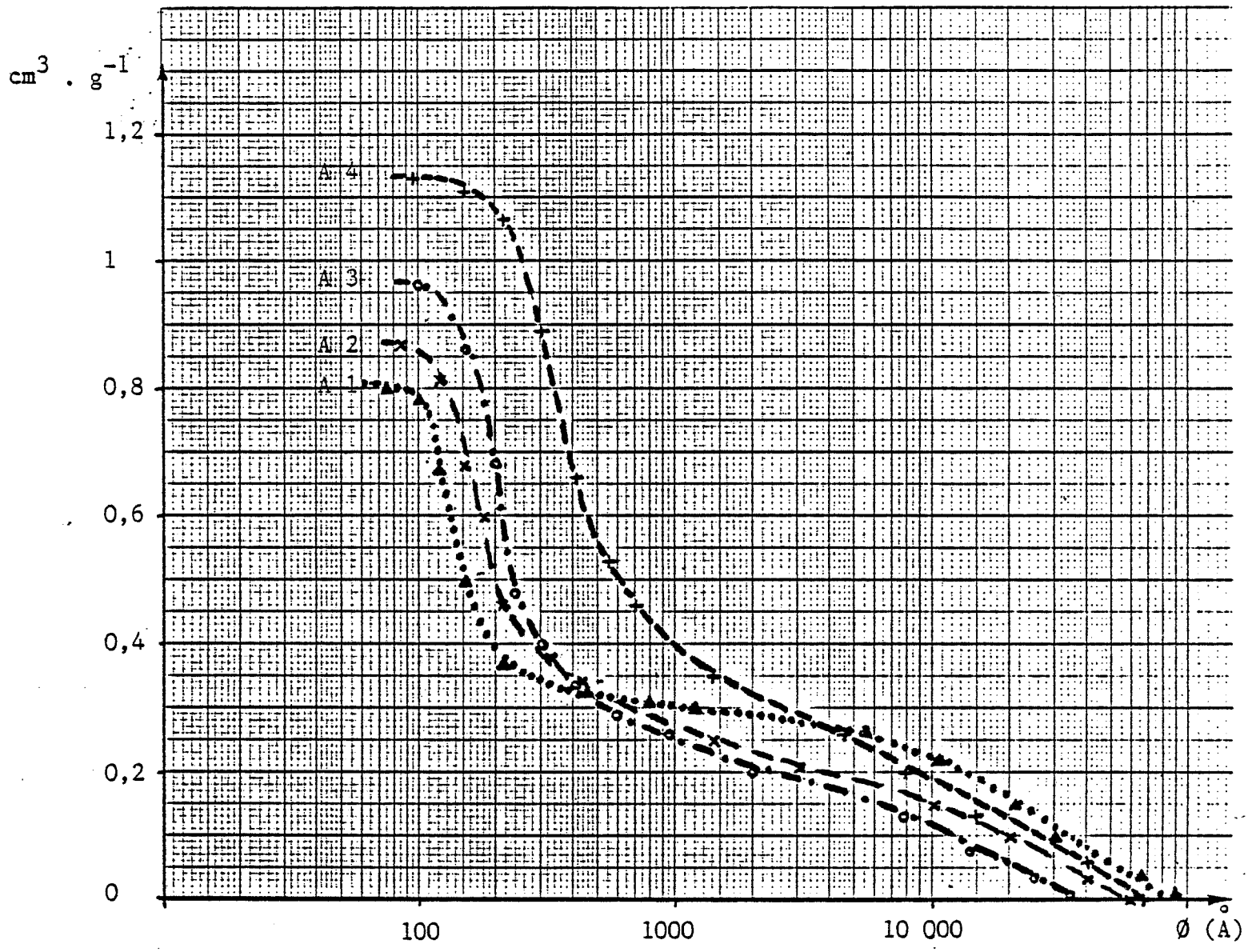
(Analyses effectuées sur le produit calciné 1 nuit à 1000°C.)

| | A1 | A2 | A3 | A4 |
|---|---|---|---|---|
| Soufre S % | 0,13 | 0,13 | 0,13 | 0,13 |
| Carbone $C_{ppm}$ | 250 | 200 | 200 | <100 |
| Sodium Na % | 0,026 | 0,024 | 0,024 | 0,016 |
| Potassium $K_{ppm}$ | 75 | 50 | ≤35 | ≤35 |
| Silicium Si % | 0,013 | 0,019 | 0,017 | 0,022 |
| Calcium Ca % | 0,035 | 0,039 | 0,038 | 0,035 |
| Magnésium $Mg_{ppm}$ | 55 | 55 | 70 | 55 |
| Fer Fe % | 0,020 | 0,021 | 0,014 | 0,016 |

1 à 10 ppm : Manganèse, Cuivre, Chrome
10 à 50 ppm : Vanadium

Eléments recherchés et non détectés par spectrographie d'émission dans l'arc :
.< 10 ppm : Bore, Argent, Bérylium, Gallium, Bismuth, Nickel, Zinc, Plomb , Molybdène, Antimoine, Platine, Tantale, Paladium, Strontium
.< 50 ppm : Cobalt, Lithium, Etain.
.<500 ppm : Cadmium, Tungstène, Arsenic, Phosphore, Zirconium, Thorium.

ANNEXE V




Répartition poreuse

(Appareil : Porosimètre AG 70, 2000 bars)

ANNEXE VI

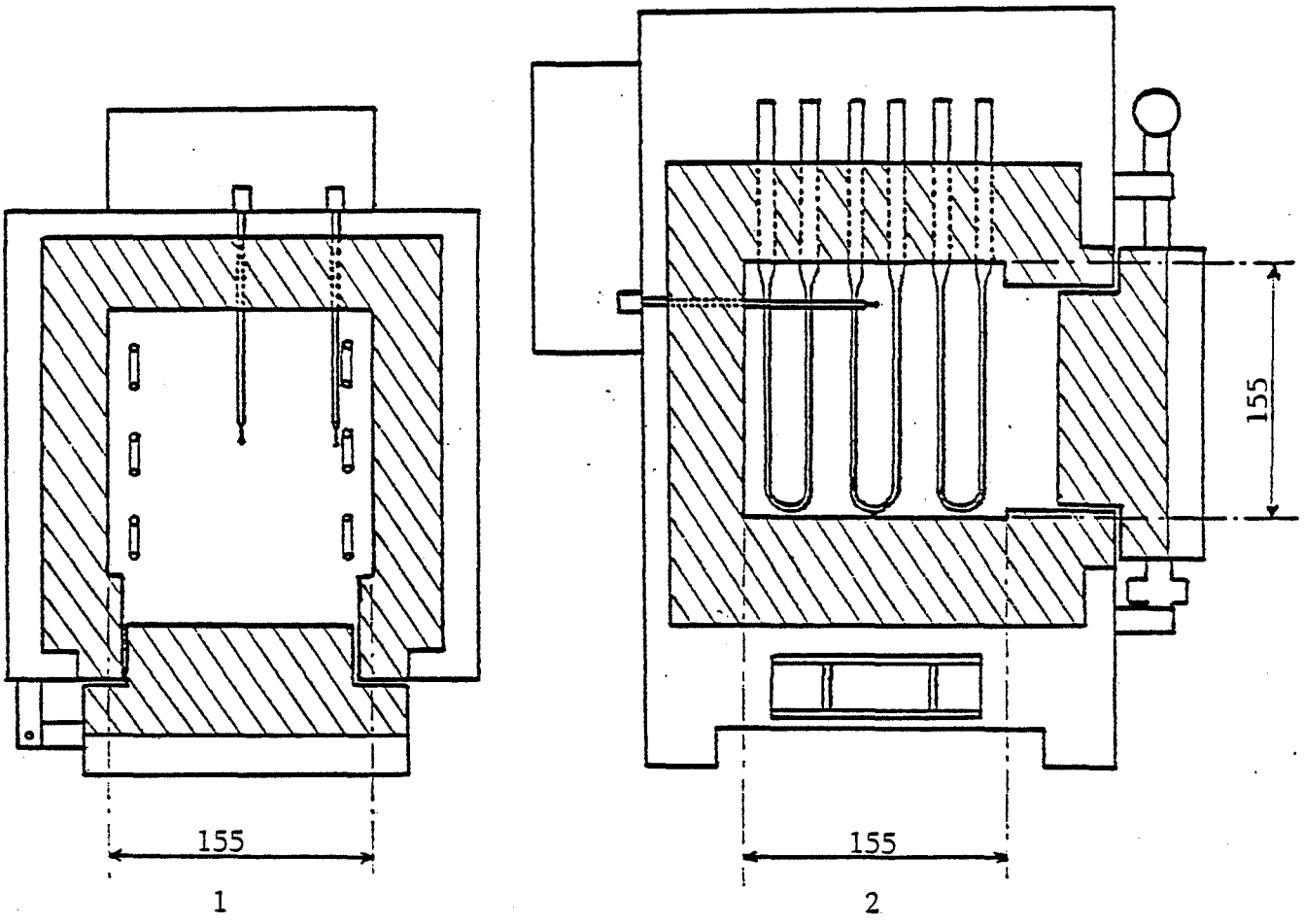


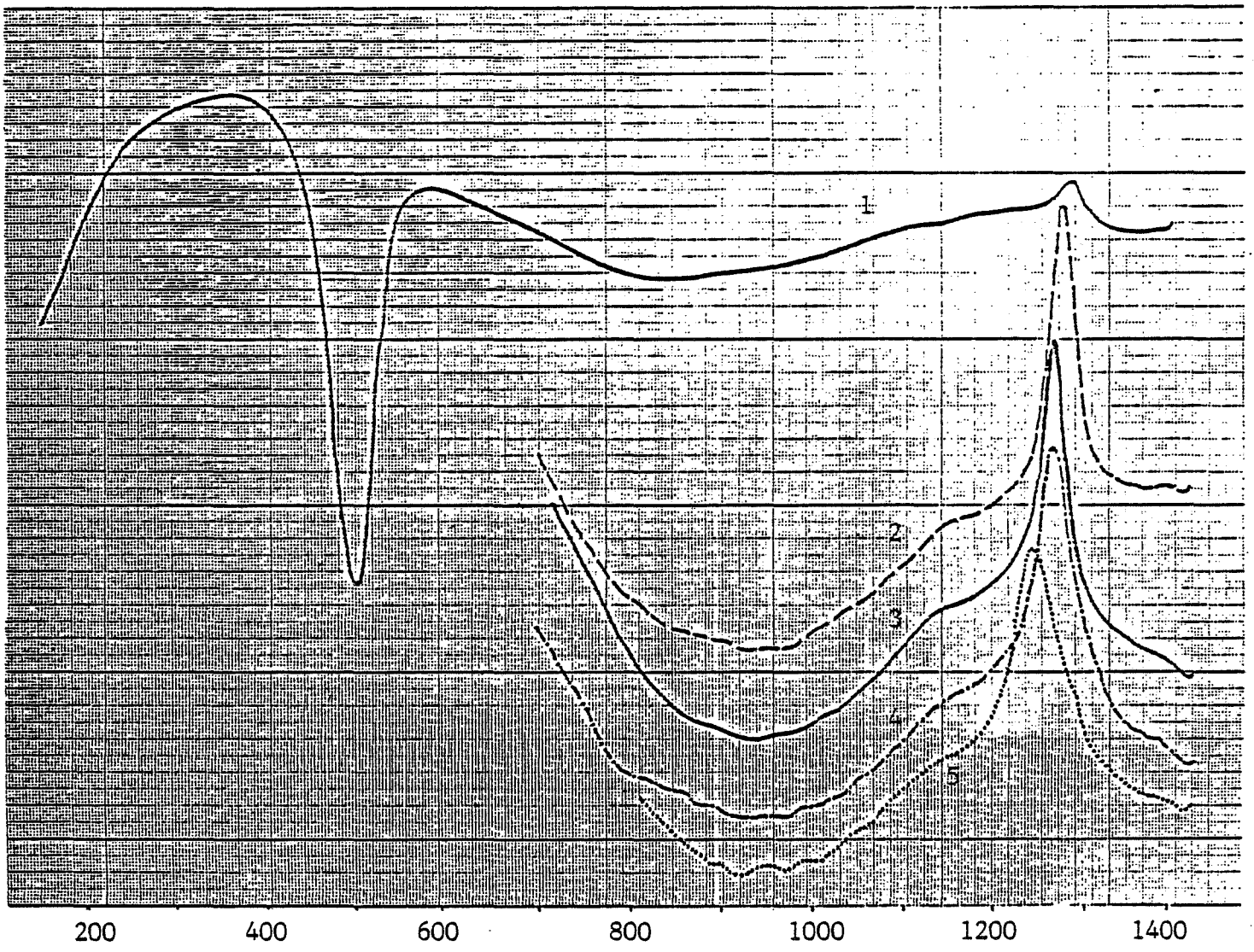

Schéma du four haute température

1 - Vue de dessus (coupe)

2 - Vue de profil (coupe)

(cote en cm)

ANNEXE VII




Analyse thermique différentielle d'une boehmite et de différentes alumines de transition pures de morphologie différente

1 - Ech 3 (Sensibilité 5)

2 - A 4 (Sensibilité 2)

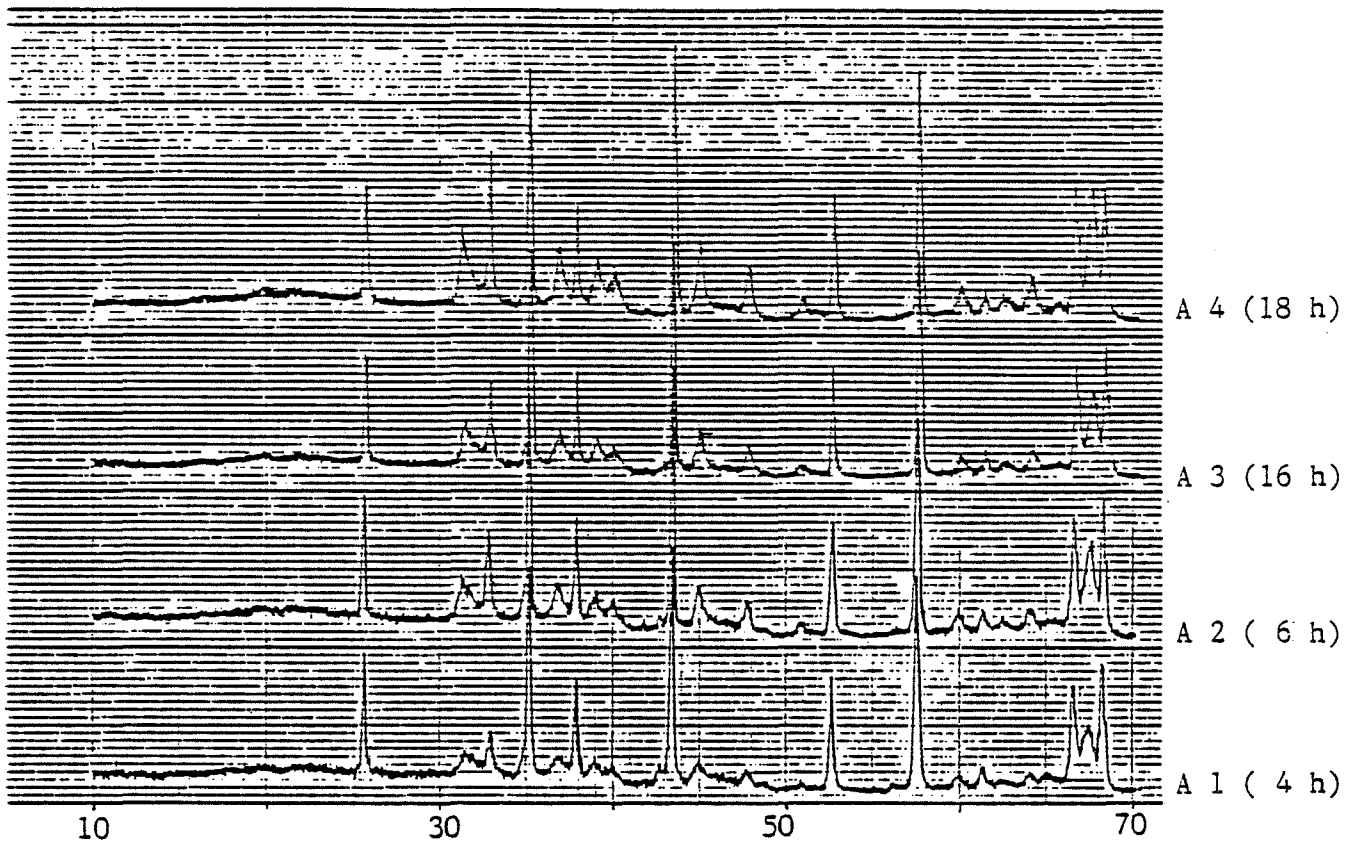
3 - A 3 (Sensibilité 2)

4 - A 2 (Sensibilité 2)

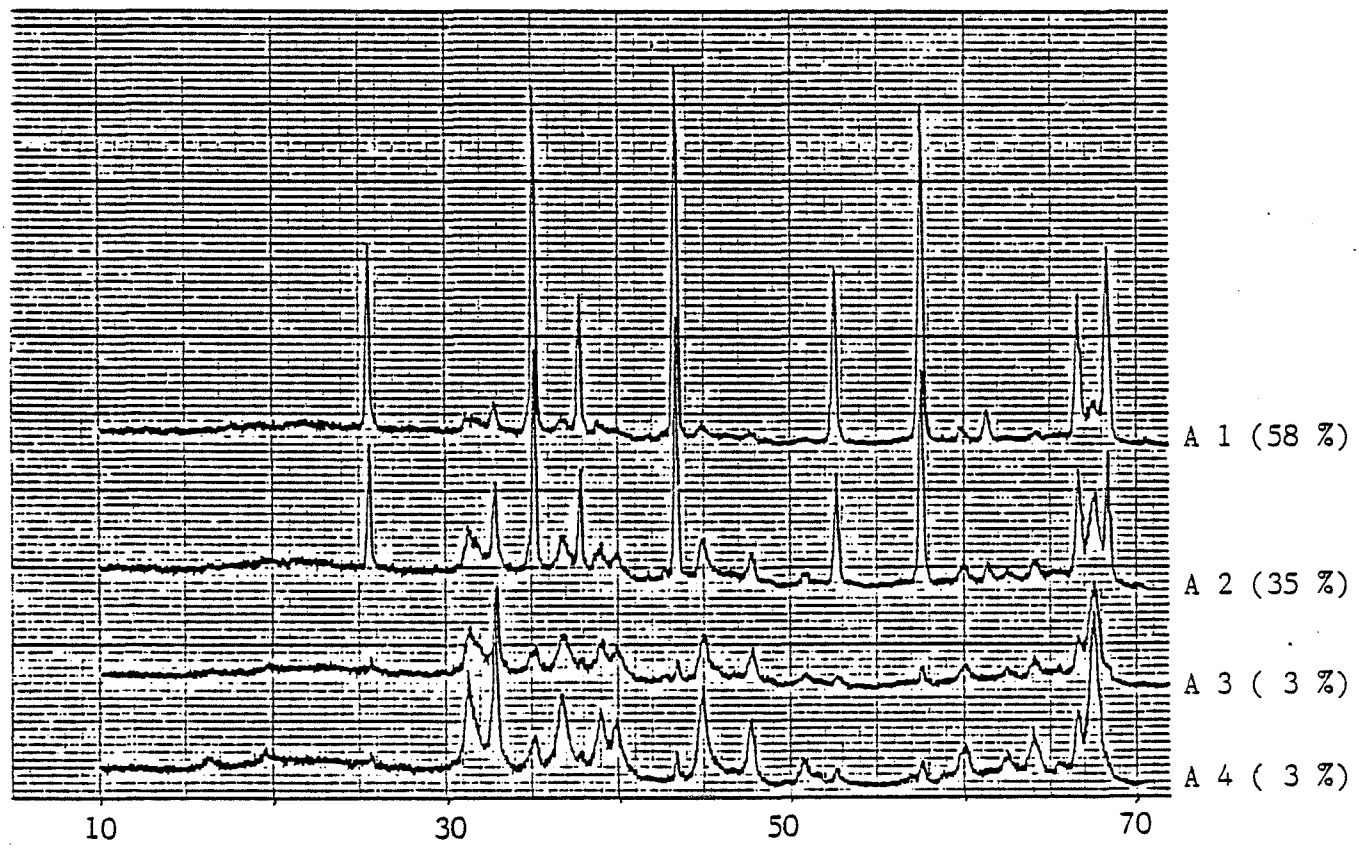
5 - A 1 (Sensibilité 2)

ANNEXE VIII

a




b

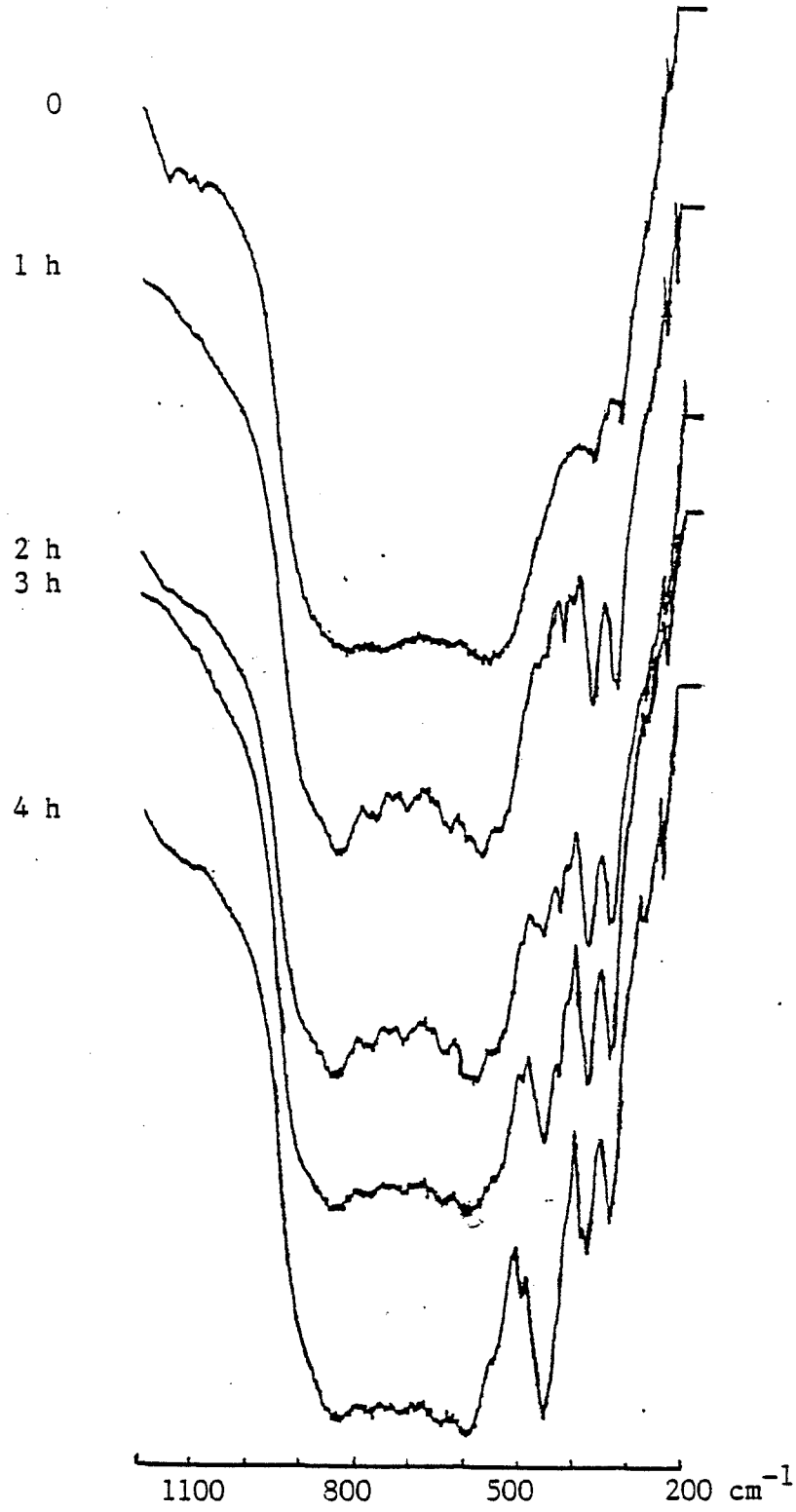



Spectres de rayons X d'alumines calcinées à 1105°C

a : Taux d'$\alpha - Al_2O_3$ formée identiques (0,35 %)

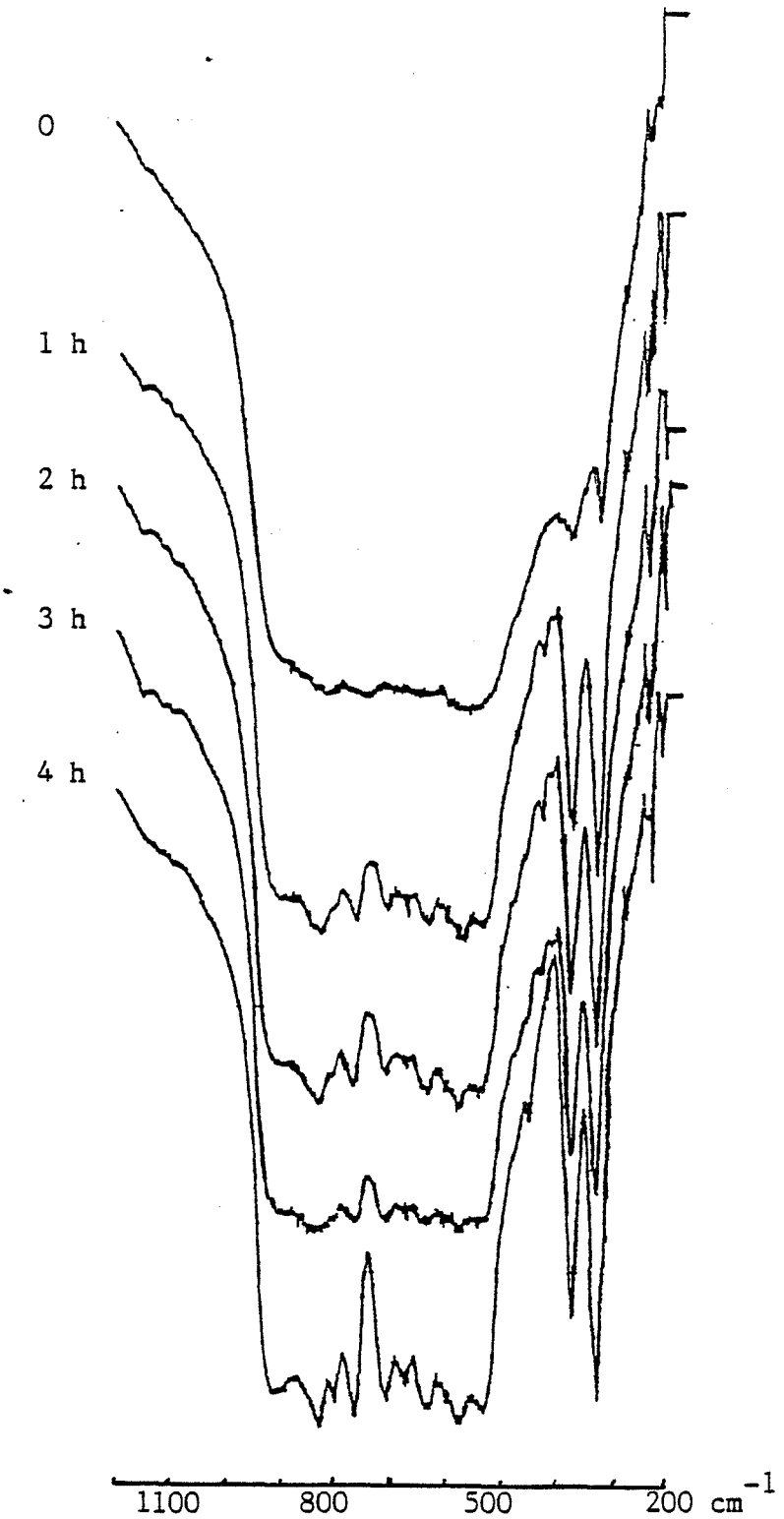
b : Temps de calcination égal (6 h)

ANNEXE IX



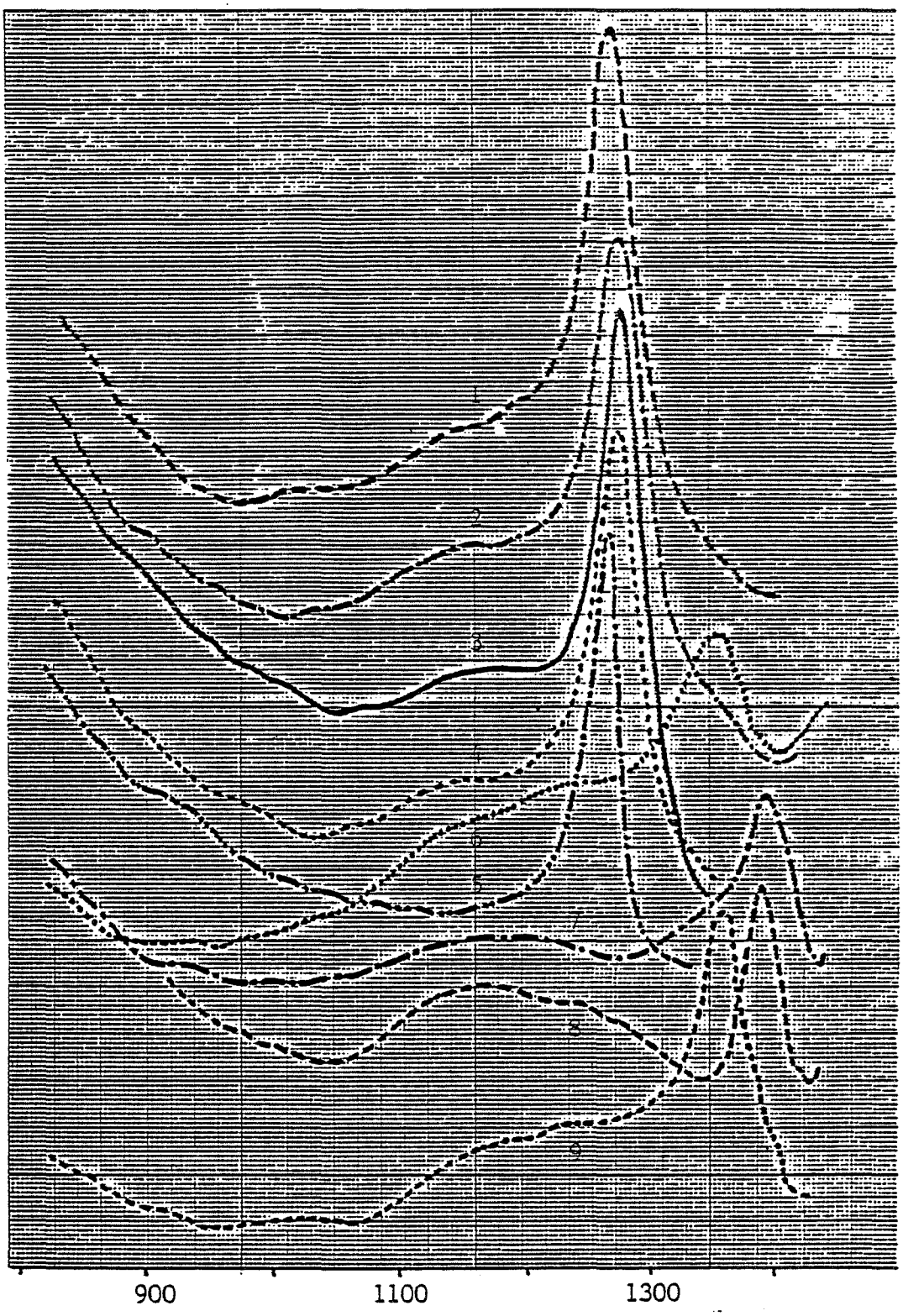

Spectres infrarouges de L'alumine A 1 calcinée à 1105°C pendant différents temps de chauffage

ANNEXE X




Spectres infrarouges de l'alumine A 3 calcinée à 1105°C pendant différents temps de chauffage

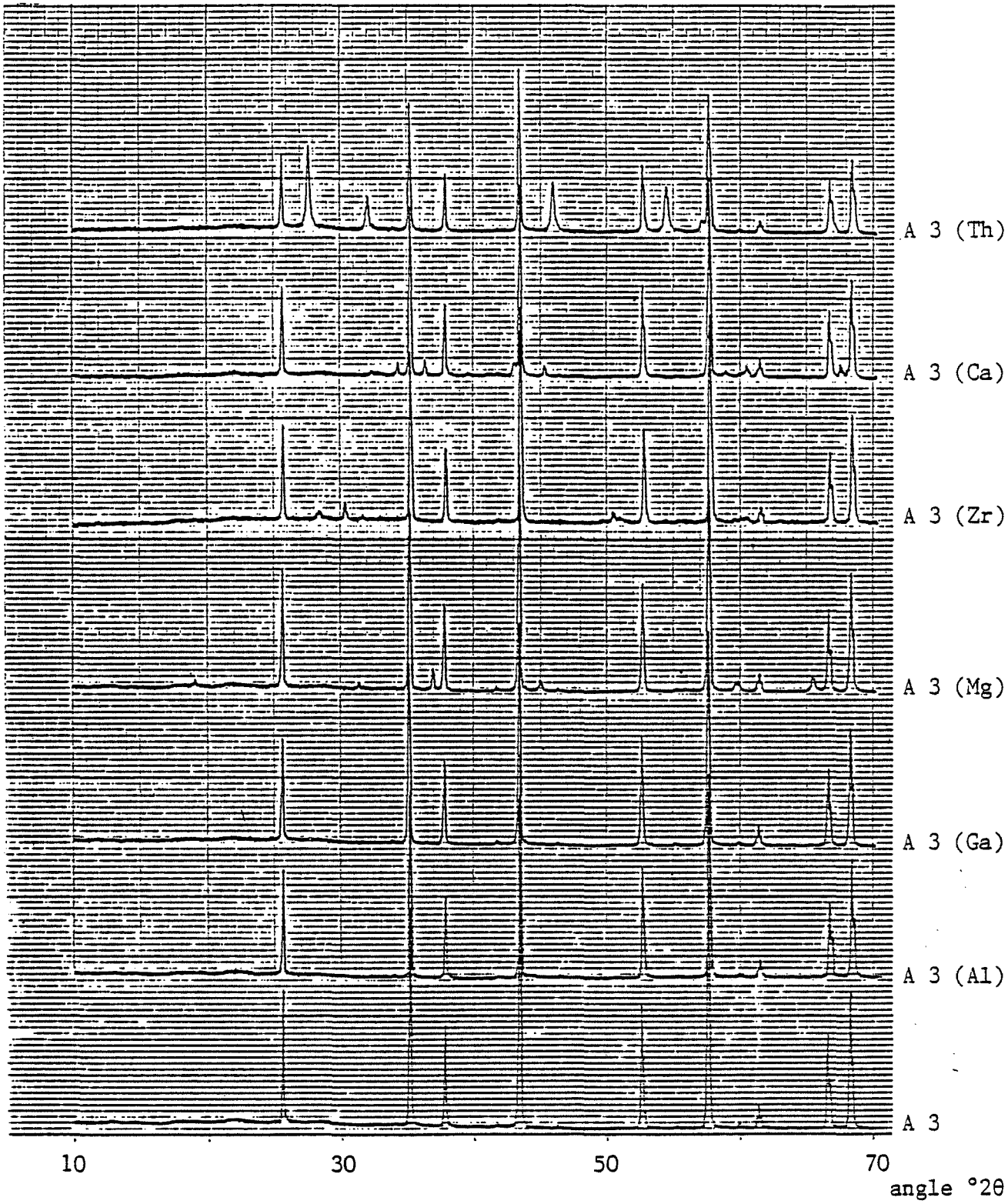
ANNEXE XI




Pics de transformation en alumine α de différentes alumines dopées étudiées en analyse thermique différentielle

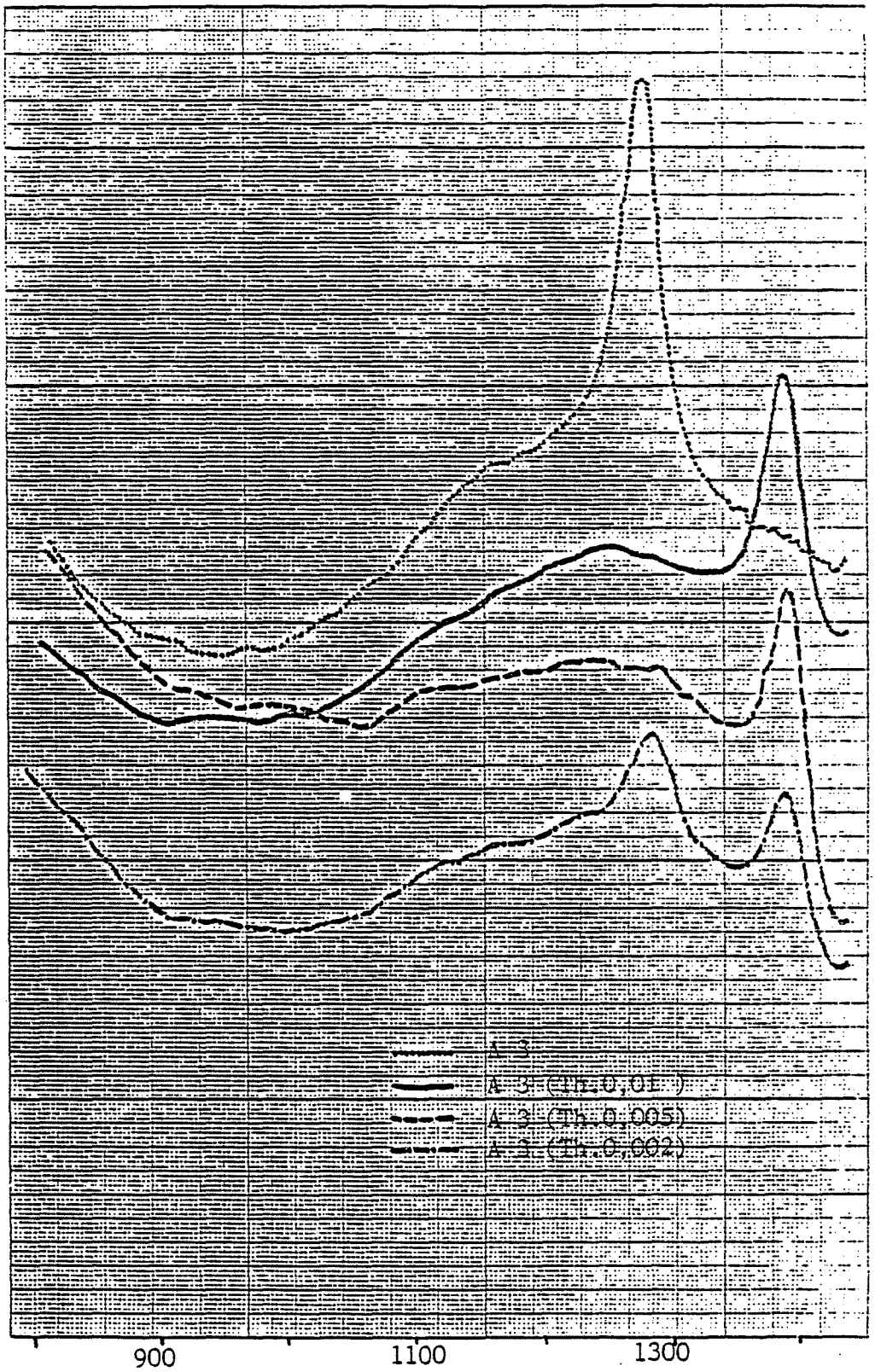
| | |
|---|---|
| 1.A 3 (Al) | 6.A 3 (Zr) |
| 2.A 3 (Ga) | 7.A 3 (La) |
| 3.A 3 | 8.A 3 (Th) |
| 4.A 3 (Mg) | 9.A 3 (Ca) |
| 5.A 3 (In) | |

ANNEXE XII



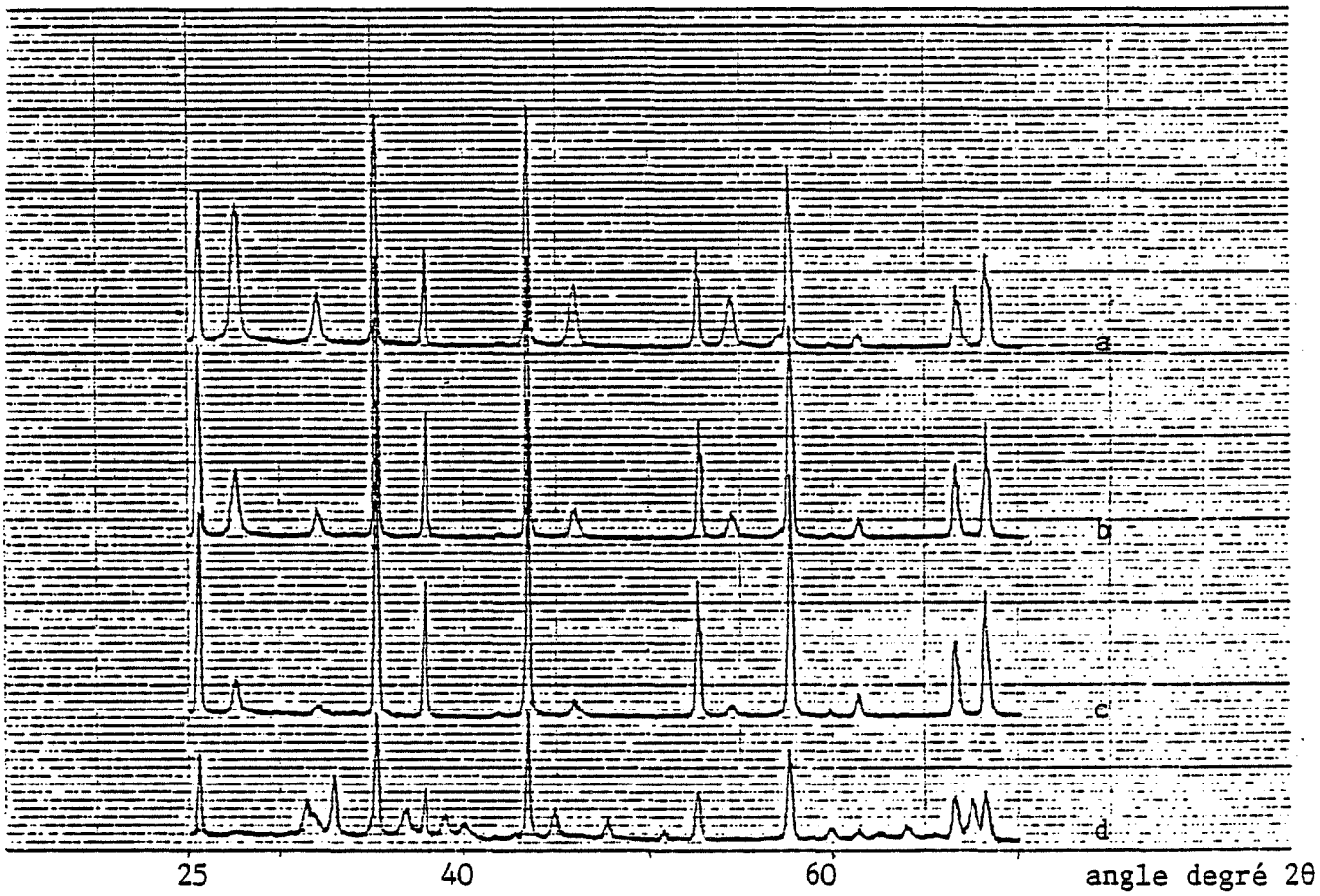

Spectres de diffraction des rayons X des alumines dopées et calcinées à 1450°C pendant 2 h

ANNEXE XIII




Analyse thermique différentielle : pics de la transformation en alumine alpha d'une alumine A 3 dopée et contenant différentes teneurs en thorium

ANNEXE XIV




Spectres de diffraction des rayons X pour des produits recueillis après l'analyse thermique différentielle

a - A 3 dopée à 1 % de $Th^{4+}$ et chauffée jusqu'à 1450°C
b - A 3 dopée à 0,05 % de $Th^{4+}$ et chauffée jusqu'à 1450°C
c - A 3 dopée à 0,2 % de $Th^{4+}$ et chauffée jusqu'à 1450°C
d - A 3 dopée à 0,2 % de $Th^{4+}$ et chauffée jusqu'à 1300°C

# AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,

VU les rapports de présentation de Messieurs CAILLET et SOUSTELLE

Monsieur Pierre BURTIN

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité Génie chimique

Fait à Saint-Etienne, le 7 novembre 1985

Le Directeur de l'EMSE,

