

50376
1993
280

50376
1993
280

N° d'Ordre : 1190

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de
DOCTEUR EN CHIMIE
Spécialité : Spectrochimie

par

Jean-François LAMONIER



**"RECHERCHE DE NOUVEAUX CATALYSEURS
DANS LA REDUCTION DU MONOXYDE D'AZOTE
PAR L'AMMONIAC"**

Soutenue le 27 octobre 1993 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

- **Monsieur J.P. BONNELLE, Président**
- **Monsieur G. DJEGA-MARIADASSOU, Rapporteur**
- **Monsieur A. FRENNET, Rapporteur**
- **Monsieur S. BIECHLIN, Examineur**
- **Madame G. LECLERCQ, Examineur**
- **Monsieur L. LECLERCQ, Examineur**

A mon épouse, Carole

Je remercie Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, de m'avoir accueilli au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène et d'avoir bien voulu présider ce jury de thèse.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Madame G. LECLERCQ, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille qui m'a dirigé et conseillé au cours de ces trois années.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur L. LECLERCQ qui m'a initié à la recherche.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de thèse de Messieurs G. DJEGAMARIADASSOU, Professeur à l'Université de Paris VI et A. FRENNET, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles et leur suis très reconnaissant d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur S. BIECHLIN, Ingénieur de Recherches à la Société Grande-Paroisse d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de siéger dans ce jury.

Je voudrais ensuite tout particulièrement remercier Monsieur A. D'HUYSSER, Maître de Conférences à l'U.S.T.L. pour m'avoir fait profiter de sa grande expérience scientifique dans notamment l'analyse SPX de l'élément cuivre.

Je ne saurais suffisamment remercier Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur C.N.R.S. qui a su allier compétence scientifique et qualités humaines.

Je suis très heureux de témoigner à Murielle DUFOUR, Maître de Conférences à l'U.S.T.L., ma très sincère reconnaissance pour ses conseils et ses encouragements amicaux.

A Daniel CLAEYS, j'adresse mes vifs remerciements pour sa précieuse collaboration technique.

Dans un même remerciement, j'associe tous mes camarades de laboratoire qui ont su établir et entretenir un climat amical.

Cet ouvrage n'aurait pu être terminé sans la participation matérielle et technique de Catherine GOBERT qui s'est chargée avec beaucoup de patience de la partie dactylographiée et de Madame SAINLEGER qui en a assuré le tirage.

Un grand merci à Emilie et Pierre, J.J., Pascale, Philippe et Z.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE SITUATION DU SUJET

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I : Bibliographie

I-1 Introduction	6
I-2 Principaux systèmes catalytiques	7
I-2-1 Platine	7
I-2-2 Oxydes de vanadium	9
2-2-1 Influence du support	9
2-2-2 Influence de la température de calcination	10
2-2-3 Influence de la concentration de la phase active	10
2-2-4 Mécanisme réactionnel	11
I-2-3 Zéolithes échangées	11
2-3-1 Introduction	11
2-3-2 Influence du type de zéolithe	12
2-3-3 Influence du cation dans les zéolithes de type Y	12
2-3-4 Influence du pourcentage de Cu échangé	13
2-3-5 Mécanisme réactionnel	13
2-3-6 Effet de l'oxygène	14
I-3 Influence de la composition du mélange gazeux	15
I-3-1 Effet de l'oxygène	15
I-3-2 Effet du rapport molaire NH_3/NO_x	16
I-3-3 Effet de la température de réaction	17
I-3-4 Effet de la vapeur d'eau	17
I-3-5 Effet du dioxyde de soufre	18
I-4 Principales techniques d'analyse	19
I-4-1 La chimiluminescence	19
I-4-2 La spectrométrie de masse	20
I-4-3 La chromatographie en phase gaz	20

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE II - Techniques expérimentales mises en oeuvre

II-1 Préparation des catalyseurs	27
II-1-1 Préparation des carbures de tungstène	27
1-1-1 Dispositif expérimental	27
1-1-2 Mode opératoire	29
II-1-2 Imprégnation de supports par des sels de métaux	29
1-2-1 Evaporateur rotatif sous vide	29
1-2-2 Bain de sable (Pt/Al ₂ O ₃)	30
II-2 Tests catalytiques	31
II-2-1 Montage à recirculation	31
2-1-1 Introduction	31
2-1-2 Boucle de recirculation	31
2-1-3 Introduction des gaz	31
2-1-4 Rampe à vide	33
2-1-5 Réacteur	35
II-2-2 Analyse chromatographique	35
2-2-1 Appareillage	35
2-2-2 Analyse des produits	37
2-2-3 Etalonnage du détecteur	39
2-2-4 Limitation de la méthode	40
II-2-3 Analyse spectroscopique de masse	40
2-3-1 Description de l'appareillage	40
a) introduction	40
b) système d'admission	40
c) chambre d'analyse	42
d) analyseur	42
2-3-2 Mode de fonctionnement et de service	44
2-3-3 Etalonnage	45
a) généralités	45
b) contraintes	46
c) étalonnage proprement dit	46
II-2-4 Procédure expérimentale	49
II-2-5 Exploitation des résultats	49

2-5-1 Taux de conversion de NO et NH ₃	49
A - Choix du mode de calcul	49
B - Calcul des taux	50
a) Rappel des équations chimiques	50
b) Ecriture des taux de conversion en fonction de la stoechiométrie des réactions	51
c) Calcul des concentrations par spectrométrie de masse	51
2-5-2 Sélectivité en N ₂ O	52
II-3 Caractérisations physico-chimiques	53
II-3-1 Analyse de surface	53
3-1-1 Analyse par la Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	53
a) aspect fondamental	53
b) principe de la mesure	53
c) appareillages	55
d) références énergétiques	55
e) mise en oeuvre de l'échantillon	57
f) analytique	57
3-1-2 Mesure de la surface spécifique (BET)	59
II-3-2 Analyse en masse	60
3-2-1 Analyse par diffraction de rayons X (DRX)	60
3-2-2 Analyse thermogravimétrique	61

TROISIEME PARTIE

CATALYSEURS DE REFERENCE

CHAPITRE III : Platine déposé sur alumine γ

III-1 Caractérisations physico-chimiques	63
III-1-1 Diffraction de rayons X	63
1-1-1 Avant tests catalytiques	63
1-1-2 Après tests catalytiques	63
III-1-2 Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	63
1-2-1 Contraintes d'analyse	63
a) Introduction	63
b) Support Al ₂ O ₃ γ	64
c) Niveau 4d du platine	64

1-2-2 Analyse	64
a) Echantillons analysés	64
b) Analyse qualitative	66
c) Analyse quantitative	69
III-2 Tests catalytiques	70
III-2-1 Présentation	70
III-2-2 Résultats	70
2-2-1 Tests NO + NH ₃ sans oxygène	70
2-2-2 Tests NO + NH ₃ avec oxygène	72
III-2-3 Discussion	74
2-3-1 Réaction NO + NH ₃	74
2-3-2 Réaction NO + NH ₃ + O ₂	76
A - Influence de la présence d'oxygène	76
a) sur la conversion de NH ₃	76
b) sur la conversion de NO	76
c) sur la sélectivité en N ₂ O	76
B - Influence du prétraitement	78
a) sur la conversion de NO	78
b) sur la conversion de NH ₃	78
c) sur la sélectivité en N ₂ O	79

CHAPITRE IV : Pentoxyde de vanadium supporté sur oxyde de titane

IV-1 Caractérisations physico-chimiques	82
IV-1-1 Provenance et mode de préparation du V ₂ O ₅ /TiO ₂	82
IV-1-2 Diffraction de rayons X	82
IV-1-3 Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	82
1-3-1 Introduction	82
1-3-2 Analyse qualitative	84
a) Généralités	84
b) Résultats	84
c) Discussion	86
1-3-3 Aspect quantitatif	86
a) Résultats	86
b) Discussion	87
IV-2 Tests catalytiques	88

IV-2-1 Introduction	88
IV-2-2 Test NO + NH ₃ en absence d'oxygène	88
2-2-1 Résultats	88
2-2-2 Discussion	88
IV-2-3 Test NO + NH ₃ en présence d'oxygène	90
2-3-1 Résultats	90
2-3-2 Discussion	91

CHAPITRE V : Zéolithe (Y) échangée par des ions cuivriques

V-1 Caractérisations physico-chimiques	95
V-1-1 Diffraction de rayons X	95
V-1-2 Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	95
1-2-1 Généralités sur l'analyse SPX du cuivre	95
a) Raie 2p _{3/2} du cuivre	95
b) Raie Auger du cuivre	97
1-2-2 Rappel bibliographique sur l'analyse de surface des zéolites	98
1-2-3 Analyse du support zéolithique	99
1-2-4 Analyse de l'échantillon Cu/zéolithe (Y)	101
a) Avant tests catalytiques	101
b) Après tests catalytiques	103
c) Etude de la réduction in situ du cuivre dans le spectrophotomètre	105
1-2-5 Discussion	105
a) Enrichissement en aluminium	105
b) Environnement du cuivre	106
V-2 Tests catalytiques	110
V-2-1 Présentation	110
V-2-2 Résultats	110
2-2-1 Tests NO + NH ₃ en absence d'oxygène	110
2-2-2 Tests NO + NH ₃ en présence d'oxygène	113
V-2-3 Discussion	113
2-3-1 Réaction NO + NH ₃	113
2-3-2 Réaction NO + NH ₃ + O ₂	115

QUATRIEME PARTIE

NOUVEAUX MATERIAUX CATALYTIQUES

CHAPITRE VI : Carbure de tungstène	122
VI-1 Caractérisations physico-chimiques	122
VI-1-1 Synthèse du carbure de tungstène par réaction thermoprogrammée	122
1-1-1 Suivi chromatographique	122
1-1-2 Stoechiométrie du carbure	122
VI-1-2 Diffraction de rayons X	124
VI-1-3 Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	127
1-3-1 Echantillon avant tests catalytiques	127
a) Analyse qualitative	127
b) Aspect quantitatif	132
1-3-2 Echantillon après tests catalytiques	134
a) Introduction	134
b) Analyse qualitative	134
c) Aspect quantitatif	136
VI-1-4 Etude de la stabilité du carbure de tungstène	138
1-4-1 En présence d'hydrogène	138
a) Introduction	139
b) Mode opératoire	139
c) Résultats	139
1-4-2 En présence d'oxygène	142
a) Par DRX en programmation de température	144
b) Par thermogravimétrie programmée	144
c) Discussion	144
VI-2 Tests catalytiques	148
VI-2-1 Test NO + NH ₃ en absence d'oxygène	148
VI-2-2 Test NO + NH ₃ en présence d'oxygène	156
CHAPITRE VII : Carbure de chrome	
VII-1 Caractérisations physico-chimiques	164
VII-1-1 Synthèse du carbure de chrome	164

VII-1-2 Nettoyage de la surface	164
1-2-1 Conditions	164
1-2-2 Résultats	164
1-2-3 Interprétation	166
VII-1-3 Diffraction de rayons X	166
VII-1-4 Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	168
1-4-1 Analyse qualitative	168
a) Avant tests catalytiques	168
b) Après tests catalytiques	171
1-4-2 Aspect quantitatif	172
VII-2 Tests catalytiques	173
VII-2-1 Introduction	173
VII-2-2 Résultats	173
VII-2-3 Discussion	175
CHAPITRE VIII : Boue rouge	
VIII-1 Caractérisations physico-chimiques	178
VIII-1-1 Introduction	178
VIII-1-2 Diffraction de rayons X	178
VIII-1-3 Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	178
1-3-1 Analyse avant tests catalytiques	180
a) Aspect quantitatif	180
b) Analyse qualitative	180
1-3-2 Analyse après tests catalytiques	184
1-3-3 Conclusion	185
VIII-2 Tests catalytiques	186
VIII-2-1 Test NO + NH ₃ en absence d'oxygène	186
VIII-2-2 Test NO + NH ₃ en présence d'oxygène	192
Conclusion de la quatrième partie	198

CINQUIEME PARTIE

CATALYSEURS COMPOSITES A BASE DE CUIVRE

CHAPITRE IX : Cuivre déposé sur alumine γ

IX-1 Caractérisations physico-chimiques	199
IX-1-1 Diffraction de rayons X	199
IX-1-2 Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	199
1-2-1 Analyse de l'échantillon séché à 500°C sous flux d'hélium	199
A - Analyse quantitative	199
B - Nature des espèces chimiques	201
C - Epaisseur de la couche cuivrique	204
a) Calcul de la monocouche	204
b) Libres parcours moyens	204
c) Epaisseur statistique d de la couche formée	204
d) Comparaison de d avec la valeur d_m donnée par la chimie	205
D - Distribution des sites	205
E - Discussion	206
a) Comparaison avec $CuAl_2O_4$	206
b) Comparaison avec Cu/Al_2O_3	206
c) Conclusion	208
1-2-2 Analyse de l'échantillon après tests catalytiques $NO + NH_3$	208
a) Introduction	208
b) Analyse quantitative	209
c) Analyse qualitative	209
IX-2 Tests catalytiques	211
IX-2-1 Présentation	211
IX-2-2 Résultats	211
2-2-1 Tests catalytiques $NO + NH_3$ en absence d'oxygène	211
2-2-2 Tests catalytiques $NO + NH_3$ en présence d'oxygène	213
IX-2-3 Discussion	215
2-3-1 Réaction $NO + NH_3$	215
2-3-2 Réaction $NO + NH_3 + O_2$	216
A - Influence de l'oxygène	216
a) Sur la conversion de NO	216

b) Sur la conversion de NH ₃	216
B - Influence du prétraitement	217

CHAPITRE X : Cuivre supporté sur boue rouge

X-1 Caractérisations physico-chimiques	220
X-1-1 Introduction	220
X-1-2 Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	220
1-2-1 Résultats	220
1-2-2 Discussion	221
A - Avant test catalytique	221
a) Influence de l'imprégnation du cuivre	221
b) Nature chimique du cuivre	225
B - Après test catalytique	225
X-2 Tests catalytiques	228
X-2-1 Présentation	228
X-2-2 Tests NO + NH ₃ en absence d'oxygène	228
X-2-3 Tests NO + NH ₃ en présence d'oxygène	230

CHAPITRE XI: Cuivre supporté sur carbure de tungstène

XI-1 Caractérisations physico-chimiques	236
XI-1 1 Introduction	236
XI-1 2 Diffraction de rayons X	236
XI-1 3 Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	236
1-1-1 Introduction	236
1-1-2 Analyse de l'échantillon avant test	239
A- Emergence normale	239
a) Nature des espèces chimiques	239
b) Aspect quantitatif	244
B- Emergence rasante	245
a) Introduction	245
b) Allure des photopics - analyse qualitative	245
c) Répartition des différentes couches - analyse semi-quantitative	247
C - Modélisation	248
a) Calcul des épaisseurs de couches	248
b) Comparaison de la composition de la surface de WC avant et après l'imprégnation	251

c) Schématisation de l'empilement des couches	251
D - Critiques	252
1-1-3 Analyse de l'échantillon après test NO + NH ₃	253
a) Nature des espèces chimiques	253
b) Aspect quantitatif	257
c) Conclusion	257
XI-2 Tests catalytiques	259
XI-2 1 Introduction	259
XI-2 2 Tests catalytiques NO + NH ₃ en absence d'oxygène	259
XI-2 3 Tests catalytiques NO + NH ₃ en présence d'oxygène	262
XI-2 4 Discussion	265
Discussion et conclusion de la cinquième partie	267

CONCLUSION GENERALE

Annexe 1	273
Annexe 2	274
Résumé	276

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE : SITUATION DU SUJET

Parmi les constituants gazeux rejetés dans l'atmosphère par le fait de l'activité humaine, nombreux sont ceux qui ont une action indésirable sur les équilibres naturels. Certains même sont nocifs pour l'environnement et présentent des effets pathologiques sur l'homme.

Les oxydes d'azote, le méthane, le dioxyde de carbone, l'eau entre autres gaz participent à l'effet de serre. Ce sont des gaz qui laissent passer le rayonnement solaire incident mais qui absorbent les rayonnements infrarouges de grande longueur d'onde renvoyés par la surface de la terre les empêchant de s'échapper vers l'espace [1].

Les uns sont présents naturellement dans l'atmosphère et l'effet de serre qu'ils engendrent a permis à la vie de se développer. En fait c'est leur teneur anormalement élevée (due à la pollution) qui est dangereuse. Ainsi les gouvernements ont imposé des réglementations sévères sur les émissions de gaz polluants et plus particulièrement sur les émissions d'oxydes d'azote.

Les NOx constitués à 80 % de monoxyde d'azote ont des effets nocifs sur l'écosystème et la santé des hommes notamment au niveau des voies respiratoires [2]. Le monoxyde d'azote (NO) peut être lentement converti en dioxyde d'azote NO₂ par une oxydation photochimique ou rapidement oxydé en NO₂ par des oxydants atmosphériques tel que l'ozone (O₃). Le produit formé dans les deux cas est un précurseur de l'acide nitrique responsable en partie des pluies acides. Un rapport du Parlement Européen considère que l'acidité des pluies serait due pour 30 % aux oxydes d'azote, le reste étant imputable aux oxydes de soufre [3] ; les uns et les autres proviennent principalement de sources naturelles. On estime à 90 % la contribution de ces dernières dans l'émission annuelle des 600 millions de tonnes d'oxydes d'azote. Les sources fixes et mobiles de combustion représentent les 10 % restants [4].

Le trafic aérien et routier ainsi que l'utilisation domestique et industrielle de combustibles constituent les principales sources d'oxydes d'azote découlant de l'activité humaine. Bien que les émissions de NOx résultant de procédés chimiques ne représentent qu'une très faible proportion des rejets gazeux, leur réduction a fait l'objet

d'études poussées car ces sources sont d'habitude très concentrées et souvent localisées près des grands centres urbains.

La limitation de l'émission des NOx implique soit l'amélioration de la combustion elle-même, soit le traitement des effluents gazeux après cette combustion par voie sèche ou par voie humide.

Procédé par voie sèche :

Dans la réduction non catalytique, les NOx sont sélectivement réduits en azote (N_2) et (H_2O) par un agent réducteur entre $850^{\circ}C$ et $1050^{\circ}C$. Mais la réduction catalytique sélective apparaît énergétiquement plus rentable puisque les NOx sont réduits entre seulement 150 et $500^{\circ}C$ en présence d'un catalyseur.

Procédé par voie humide [5] :

C'est un procédé non catalytique qui est appliqué à des faibles sources de NOx. Cette technique encore appelée lavage chimique a l'avantage de réduire simultanément les NOx et les SOx, mais a deux sérieux inconvénients : le monoxyde d'azote (peu soluble dans l'eau) doit être oxydé en NO_2 avant de pouvoir passer en milieu aqueux (très coûteux), et de plus les sous-produits formés contiennent des nitrates et des nitrites très solubles dans l'eau qui polluent la nappe phréatique.

Les avantages du système à voie sèche sur celui à voie humide sont entre autres un investissement réduit, une simplicité d'utilisation plus grande, un rendement de conversion des NOx plus important. Certes la réduction des oxydes d'azote à travers l'amélioration de la combustion est bien moins coûteuse que le traitement des effluents gazeux, mais en raison des contraintes d'émissions de NOx grandissantes, le traitement des gaz par "Selective Catalytic Reduction" (S.C.R.) devient nécessaire et indispensable.

Pour la S.C.R., de nombreuses recherches ont été menées sur différents systèmes catalytiques ; ainsi plus de mille compositions de catalyseurs auraient été testées [6]. On peut classer ces solides en trois catégories : ceux à base de métaux nobles supportés, d'oxydes de métaux de transition massiques ou supportés et de zéolithes échangées.

Les principaux réducteurs des oxydes d'azote sont :

- l'ammoniac (NH_3),
- le monoxyde de carbone (CO),
- l'hydrogène (H_2),
- les hydrocarbures ($CH_4...$).

Le monoxyde de carbone de par sa grande toxicité n'est pas facile d'utilisation. L'hydrogène est certes efficace mais peut pousser la réduction jusqu'à la formation de NH_3 . L'ammoniac semble être le réducteur le plus intéressant puisque les NO_x formés dans la production d'acide nitrique peuvent être réduits directement par NH_3 employé dans la fabrication de cet acide.

L'amélioration de la réduction de NO par NH_3 nécessite l'usage de nouveaux matériaux. C'est pourquoi notre travail a porté essentiellement sur la recherche de nouveaux systèmes catalytiques moins onéreux ou plus performants.

Par exemple les carbures et nitrures de métaux de transition (essentiellement du groupe VI B) qui présentent des analogies dans leurs propriétés catalytiques avec celles des métaux précieux pour de nombreuses réactions [7 - 12] pourraient peut-être avoir des activités et des sélectivités intéressantes dans la réduction des NO_x . Ce type de solides a déjà été testé dans les réactions de réduction de NO par CO et dans les réactions intervenant dans les pots catalytiques [13]. Ils présentent des activités intéressantes et même meilleures que le $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, malheureusement leur oxydabilité dans le milieu réactionnel à haute température est un obstacle à leur emploi dans les pots catalytiques. Par contre, en réduction sélective de NO_x par NH_3 , ils pourraient peut-être être utilisables puisqu'il est nécessaire que les catalyseurs agissent à basse température (de préférence vers 200-300°C). Nous avons donc étudié les performances de ce type de solides dans la réduction du monoxyde d'azote par l'ammoniac.

Par ailleurs, toujours dans l'optique d'utiliser des matériaux peu coûteux, la littérature signalant fréquemment l'emploi de catalyseurs à base de fer pour la réduction de NO , il nous a semblé intéressant d'utiliser une boue rouge, déchet de la production industrielle de l'alumine, qui contient, entre autres, un mélange de plusieurs oxydes de métaux de transition dont le fer.

Les catalyseurs à base de carbures et de boue rouge ont été comparés à des catalyseurs de référence appartenant à chacune des catégories signalées plus haut : un platine sur alumine, un catalyseur V_2O_5 sur TiO_2 et enfin une zéolithe échangée par des ions cuivriques qui nous a été fournie par la société La Grande Paroisse.

Dans un premier temps, nous ferons un rappel bibliographique très général sur la réduction catalytique sélective.

Le deuxième chapitre nous décrira les méthodes expérimentales mises en oeuvre pour les tests catalytiques et les caractérisations des échantillons.

La troisième partie, regroupant les chapitres III , IV et V, sera consacrée aux catalyseurs de référence respectivement platine déposé sur alumine, pentoxyde de vanadium supporté sur oxyde de titane et ensuite zéolithe Y échangée par des ions cuivriques.

L'étude des nouveaux matériaux massiques carbure de tungstène WC (chapitre VI), carbure de chrome Cr_7C_3 (chapitre VII) et boue rouge (chapitre VIII) sera développée dans la quatrième partie.

Enfin nous examinerons dans une dernière partie l'effet de l'ajout du cuivre sur le carbure de tungstène et la boue rouge.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] La Recherche n°243 Mai 1992 vol 23 p 550
- [2] Matheson Gas Data Book (1971) p 405
- [3] M. BOHY - L'Actualité Chimique n°7 Septembre 1985 p 39
- [4] F. LUCK et J. ROIRON - Catalysis Today, 4 (1989) p 205
- [5] H. BOSCH et F. JANSSEN - Catalysis Today, 2 (1988) p 399
- [6] F. JANSSEN et R. MEIJER - Catalysis Today, 16 (1993) p 157
- [7] F. H. RIBEIRO, M. BOUDART, R. A. DALLA BETTA et E. IGLESIA
J. Catal., 130 (1991) p 498
- [8] E. IGLESIA, J.E. BAUMGARTNER, F. H. RIBEIRO et M. BOUDART
J. Catal., 131 (1991) p 523
- [9] J.S. LEE, S. LOATELLI, S.T. OYAMA et M. BOUDART
J. Catal., 125 (1990) p 157
- [10] F. H. RIBEIRO, R. A. DALLA BETTA, M. BOUDART, J. BAUMGARTNER
et E. IGLESIA - J. Catal., 130 (1991) p 86
- [11] G.J. GUSKEY, M. BOUDART et A. FRENNET
Workshop on Hydrogen Behaviour and Mitigation in Water - Cooled Nuclear
Power Reactors 4-8 March 1991, Brussels, BELGIUM
- [12] L. LECLERCQ, M. PROVOST, H. PASTOR et G. LECLERCQ
J. Catal., 117 (1989) p 384
- [13] G. LECLERCQ, C. DATHY, G. MABILON et L. LECLERCQ
Catalysis and Automotive Pollution Control II (1991) p 181

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I :

BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre ne se veut pas une mise au point bibliographique exhaustive, il a pour but de faire tout d'abord un rappel sur les principaux systèmes catalytiques utilisés dans la S.C.R. des NO_x par l'ammoniac. Comme nous l'indiquions dans l'introduction générale, les trois types de matériaux les plus souvent utilisés, sont les métaux nobles, les oxydes de métaux de transition et les zéolithes échangées par des cations métalliques. Dans ce premier paragraphe nous nous limiterons volontairement à l'étude du platine, des oxydes de vanadium et des zéolithes échangées essentiellement par du cuivre. D'autres solides seront également abordés dans le paragraphe suivant consacré à l'examen de l'influence du mélange gazeux initial sur le comportement catalytique des échantillons. Nous évoquerons enfin dans une dernière partie les différentes techniques mises en oeuvre afin de tester les catalyseurs.

I-1 INTRODUCTION

La S.C.R. permet en présence d'un agent réducteur de réduire les oxydes d'azote NO_x en azote entre 150 et 500°C sur un catalyseur.

L'ammoniac apparaît être un réducteur très sélectif ne réagissant pas préférentiellement avec l'oxygène présent dans le mélange gazeux.

L'hydrogène et le monoxyde de carbone sont nettement moins sélectifs. Néanmoins, récemment, des travaux essentiellement menés par des chercheurs japonais, ont montré qu'une petite quantité d'hydrocarbures (propane [1], éthène [2]) pouvait réduire NO de manière sélective en présence d'oxygène et que cette présence était même indispensable à la réduction de NO [3]. Cette recherche trouve son application dans l'émission des NO_x par des moteurs diésels ou des moteurs à combustion pauvre, les gaz émis contenant des hydrocarbures imbrûlés. L'utilisation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone comme agents réducteurs a fait l'objet d'études poussées dans les années 70 [4, 5] et s'applique en partie maintenant dans les pots catalytiques, l'hydrogène et le monoxyde de carbone étant les composés réducteurs majoritaires sortant d'un gaz d'échappement.

La réduction des NO_x par l'ammoniac est la plus étudiée et vise surtout le contrôle d'émission des NO_x venant de centrales électriques, d'usines de production d'acide nitrique ou d'acide adipique.

Dans la suite de ce travail, nous ne nous intéresserons qu'à la réduction des NO_x par NH₃.

I-2 PRINCIPAUX SYSTEMES CATALYTIQUES

I-2-1 PLATINE

De tous les métaux précieux testés dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$, les catalyseurs à base de platine montrent la conversion la plus complète. De nombreuses études concernant la réduction de NO par NH_3 sur le platine ont été publiées mais le mécanisme exact fait encore l'objet de spéculations et spécialement le rôle de l'oxygène n'est pas encore pleinement compris.

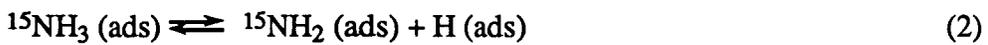
Le rôle accélérateur de l'oxygène a été tout d'abord étudié en 1967 par MARKVART et POUR sur un platine (1 %) supporté sur alumine en présence d'un mélange gazeux contenant 0,4 % de NO , 0,4 % de NH_3 et 3 % d' O_2 dilué dans l'azote [6]. Une conversion identique à celle trouvée sans O_2 est obtenue pour une température de réaction plus basse de 75°C . Les auteurs expliquent leurs résultats en proposant un modèle dans lequel NO et NH_3 seraient adsorbés sur le catalyseur. L'oxygène réagirait avec un des fragments N , NH_2 et éventuellement NH obtenus par l'adsorption dissociative de l'ammoniac provoquant une augmentation du taux de réaction entre les fragments restants et NO . En accord avec cette hypothèse, les auteurs ont trouvé qu'une quantité plus importante de NH_3 que celle correspondant à la stoechiométrie de réaction était consommée.

Par la suite OTTO et Coll ont étudié plus en détails le mécanisme de la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ par marquage isotopique [7, 8]. Leurs expériences ont été réalisées dans un réacteur fermé avec des pressions partielles de $^{15}\text{NH}_3$ et ^{14}NO comprises entre 30 et 120 torr dilués dans 300 torr d'argon sur un platine (0,8 %) déposé sur alumine entre 200 et 250°C . Les pourcentages moyennés des différents produits obtenus sont les suivants : $^{14}\text{N} \ ^{15}\text{N}$ (50 %), $^{15}\text{N} \ ^{14}\text{NO}$ (13 %), $^{14}\text{N}_2\text{O}$ (32 %) et $^{14}\text{N}_2$ (6%). Ils ne dépendent pratiquement pas des pressions partielles dans les gammes étudiées.

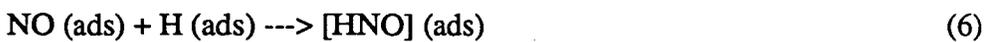
Ces résultats ont été confirmés en utilisant un mélange $^{15}\text{NH}_3$ et ^{14}NO . Par ailleurs, les auteurs mentionnent que les produits $^{14}\text{N} \ ^{15}\text{NO}$, $^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $^{15}\text{N}_2$ dans le cas du mélange $^{15}\text{NH}_3 + ^{14}\text{NO}$ et $^{15}\text{N} \ ^{14}\text{NO}$, $^{14}\text{N}_2\text{O}$ et $^{14}\text{N}_2$ pour le mélange $^{14}\text{NH}_3 + ^{15}\text{NO}$ n'ont pas été détectés dans la limite des erreurs expérimentales.

Ceci montre que N_2O est formé à partir d'une molécule NO non dissociée, mais N_2 ne se serait pas formé avec deux atomes d'azote provenant chacun d'une molécule

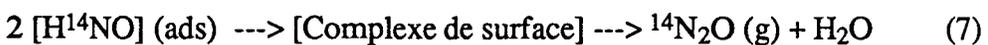
d'ammoniac. Cependant il faut remarquer que dans ce cas, les masses de N_2 seraient respectivement de 30 et 28 pour les mélanges $^{15}NH_3 + ^{14}NO$ et $^{14}NH_3 + ^{15}NO$ et seraient ainsi perturbées par les pics 30 de ^{14}NO et 28 du CO résiduel du spectromètre de masse. La précision pour $^{15}N_2$ et $^{14}N_2$ n'est donc pas bonne. Il n'est pas exclu alors qu'un faible pourcentage de ces produits soit formé. Les auteurs concluent que N_2 est formé principalement par l'interaction d'une molécule NH_3 avec une molécule NO et N_2O par l'interaction d'une paire de molécules de NO . Ils proposent le mécanisme de type LANGMUIR - HINSHELWOOD suivant :



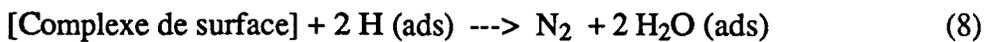
Pour expliquer la formation de $^{14}N_2O$ et $^{14}N_2$, OTTO propose la formation d'un composé intermédiaire $[HNO]$ à la surface du catalyseur selon :



N_2O est alors formé par la combinaison de deux espèces HNO de surface.



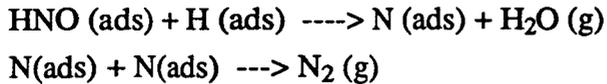
Les auteurs proposent ensuite que HNO formé réagit essentiellement avec un atome d'hydrogène adsorbé pour produire un atome d'azote.



Ce schéma a été repris par GLAND et KORCHAK [9] pour une face à marche d'un monocristal de platine.

Cependant ces auteurs n'ont pas observé de N_2O dans leurs conditions expérimentales. Ils ont donc admis qu'à très basse pression (10^{-9} torr) la concentration

de HNO n'est pas assez importante pour permettre une recombinaison de deux espèces HNO pour former N₂O. N₂ serait formé par les deux étapes suivantes :



La tendance actuelle serait maintenant d'essayer d'expliquer sur des catalyseurs modèles (monocristal Pt/100) la cinétique d'adsorption et de désorption par des études d'oscillations cinétiques [10]. VESER et Coll [11] ont même remarqué un comportement similaire dans les réactions NO + H₂, NO + CO, NO + NH₃ probablement lié au besoin de sites vacants (*) adjacents pour la dissociation de NO qui serait l'étape limitante de la réaction



1-2-2 OXYDES DE VANADIUM

Les catalyseurs à base de vanadium sont les plus étudiés dans la S.C.R. des NOx par NH₃. L'oxyde de vanadium V₂O₅ est l'un des meilleurs catalyseurs pour cette réaction. Il donne en effet une haute activité à basse température (75°C à 375°C), une forte sélectivité en azote et une bonne résistance à l'empoisonnement par SO₂.

Mais en dépit de l'importance des recherches menées sur les oxydes de vanadium supportés, il n'y a pas de consensus général notamment sur le rôle de la phase support et de l'interaction support-catalyseur. Bien que certains auteurs ne trouvent pas de différence significative entre les activités de catalyseurs supportés sur les deux phases anatase et rutile de TiO₂ [12], plusieurs études reportent que la phase anatase est supérieure comme support à la phase rutile[13]. Ce phénomène est attribué à l'accord cristallographique parfait entre V₂O₅ et la phase anatase de TiO₂ [14].

2-2-1 Influence du support

Le mécanisme de la réaction ainsi que l'activité catalytique semblent dépendre fortement du support utilisé. La modification de ce support est l'une des voies employées pour améliorer l'activité, la sélectivité en azote et la résistance au dioxyde de soufre du catalyseur.

Les trois supports les plus couramment cités sont :

- TiO_2 (oxyde de titane)
- SiO_2 (silice)
- Al_2O_3 (alumine)

Le support TiO_2 semble être supérieur à tous les autres supports à cause d'une meilleure dispersion de V_2O_5 . Il faut en effet une plus grande quantité de vanadium sur SiO_2 et Al_2O_3 pour avoir la même conversion qu'avec V_2O_5 sur TiO_2 [15,16].

Bien que l'oxyde de titane soit le support le plus utilisé pour V_2O_5 , il a une faible aire spécifique et une faible résistance mécanique comparé à l'alumine et la silice. C'est pourquoi des supports mixtes ont été développés tels que $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ [17-19], et à moins grande échelle $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ [20] pour augmenter les performances des catalyseurs. L'effet bénéfique de l'alumine (de 2 à 20 % en poids) sur l'activité catalytique et sur l'empoisonnement par SO_2 est important [20]. Une petite quantité d'alumine dans le support augmente l'activité et la résistance à l'empoisonnement du catalyseur final.

2-2-2 Influence de la température de calcination

Il semble admis que la température de calcination du catalyseur soit directement liée à l'activité de l'oxyde. Ainsi l'activité de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ augmente considérablement avec la température de calcination jusqu'à 300°C , atteint un maximum à 350°C et décroît ensuite pour une température de calcination supérieure [21]. Il est à noter également que l'activité catalytique et l'aire spécifique ont des comportements identiques en fonction de la température de calcination [21].

2-2-3 Influence de la concentration de la phase active

SHIKADA et Coll [21] montrent que l'activité d'un $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ est maximale pour une quantité de V_2O_5 comprise entre 12 et 15 %. La perte d'activité pour des catalyseurs ayant une teneur en V_2O_5 supérieure à 15 % est expliquée en terme de "bouchage" des micropores du support qui a lieu lorsque la quantité d'oxyde de vanadium augmente. Il a été aussi montré par BAUERLE et Coll [22] et confirmé par PEARSON et Coll [13] que les compositions optimales pour $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ sont respectivement de 15 et 10 % en V_2O_5

De nombreux essais d'ajouts à la phase active V_2O_5 ont été effectués et il semblerait que WO_3 ait un grand intérêt. En effet $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ (catalyseur commercial) présente une haute résistance à l'empoisonnement par des composés soufrés présents dans les effluents gazeux [23].

2-2-4 Mécanisme réactionnel

Deux types de mécanismes sont proposés pour la réduction de NO par NH_3 sur l'oxyde vanadium supporté ou non.

- le mécanisme de type LANGMUIR-HINSHELWOOD
- le mécanisme de type ELEY RIDEAL

TAKAGI et Coll [24] suggèrent que la réaction procède via NO_2 et NH_4^+ adsorbés, lesquels réagissent à la surface du catalyseur selon un mécanisme LANGMUIR-HINSHELWOOD, alors que MIYAMOTO et Coll [25] développent un schéma différent basé sur le mécanisme de ELEY RIDEAL où une réaction a lieu entre NO en phase gaz et NH_3 adsorbé sous la forme de NH_4^+ pour conduire à N_2 et H_2O .

Mais en dépit des nombreuses études réalisées sur le système V_2O_5 , il n'y a pas d'accord général sur la nature des sites actifs en surface dans la réaction $NO + NH_3$.

Ainsi INOMATA et Coll [26] concluent de leurs études sur V_2O_5 que le site responsable est l'espèce $V^{5+} = O$ qui est réduit en V^{4+} sous la forme de groupement VOH après réaction de NH_3 adsorbé avec NO en phase gaz et étendent plus tard cette conclusion à V_2O_5/TiO_2 [27] et V_2O_5/Al_2O_3 [28] pour lesquels ils ont trouvé que le nombre d'espèces vanadyl se corrèle avec l'activité catalytique. BOND et Coll [29] proposent les espèces oxohydroxy VOx liées à 2 atomes d'oxygène de surface comme sites importants présents à la surface de V_2O_5/TiO_2 . GASIOR et Coll trouvent que les sites ne peuvent pas être $V^{5+} = O$ mais sont des groupements hydroxyl acides sur V_2O_5 [30]. Ce point de vue a récemment été partagé par RAJADHYAKSHA [18] dans ses études sur l'adsorption de l'ammoniac sur V_2O_5/TiO_2-SiO_2 .

1-2-3 ZEOLITHES ECHANGEES

2-3-1 Introduction

Les zéolithes échangées avec des ions métalliques montrent une excellente activité catalytique dans la réduction des NOx. Récemment IWAMOTO [3] a rapporté

que Cu-ZSM5 était actif dans la réaction NO-hydrocarbures en présence d'une quantité importante d'oxygène. Dans la réduction des NO_x par l'ammoniac, c'est le catalyseur Cu (II) - Y qui semble être le plus étudié. Néanmoins les zéolithes de type Y échangées avec des métaux précieux (Pt, Pd), du Fe, Ni ou Co ont été testées dans la réaction NO + NH₃ [31].

2-3-2 Influence du type de zéolithe

Le cuivre peut être échangé dans de nombreuses zéolithes telles que les H mordenite et les zéolithes H, X, Y ou A [31]. SEYAMA a comparé l'activité des 3 dernières. Même s'il apparaît que le profil de conversion est identique pour les 3 catalyseurs, l'activité catalytique est moindre pour Cu (II) - A et équivalente pour Cu (II) - X et Cu (II) - Y [31].

Ainsi les activités spécifiques rapportées à l'ion de Cu (II) au maximum de conversion (120°C) sont de 19,6, 20,3 et 4,8 mmole de NO par minute pour du Cu (II) échangé dans des zéolithes de type Y, 13 X et 5A respectivement.

La séquence Y ~ X > A peut être attribuée à une diffusion moléculaire différente dans les trois types de zéolithes.

2-3-3 Influence du cation dans les zéolithes de type Y

Il est apparu que le catalyseur non échangé Na-Y n'a pas d'activité détectable dans la réaction NO + NH₃. Mais en revanche on peut mettre en évidence deux groupes de catalyseurs échangés [31].

1er groupe :

Il comprend ceux qui possèdent une croissance monotone de l'activité catalytique avec l'augmentation de la température. C'est le cas du Pt (II), Pd (II), Fe(III), Ni (II) et Co (III) qui possèdent les températures croissantes d'allumage (50 % de conversion de NO) suivantes :

Pt (II) - Y (165°C) > Pd (II) - Y (180°C) >> Fe (III) - Y (310°C) > Ni (II) - Y (390°C) > Co (III) - Y (460°C).

2ème groupe :

C'est le plus intéressant puisqu'il regroupe 2 catalyseurs Cu (II) - Y et Co (II) - Y, actifs à basse température et ayant une activité catalytique en fonction de la

température en forme de cloche. Les conversions maximales de NO pour Cu (II) - Y (35 %) et Co (II) - Y (25 %) sont respectivement obtenues à 120 et 80°C.

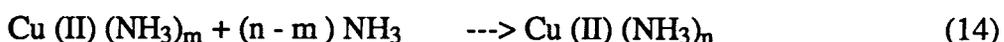
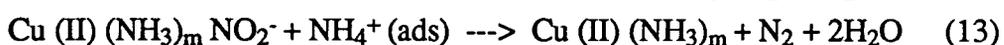
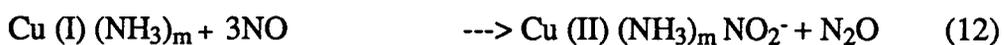
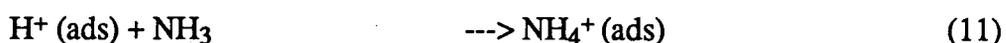
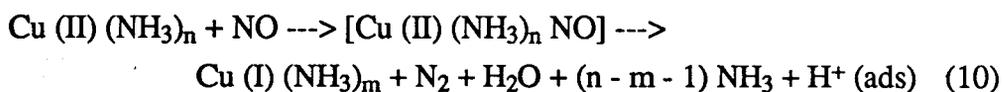
Cette dépendance à la température est complètement réversible pour le cuivre. La baisse d'activité à 120°C observée correspondrait à une réduction du Cu (II) en Cu (I) [bleu à 100°C puis blanc à 200°C]. Pour le cobalt cette dépendance est irréversible. Co (II) serait oxydé en Co (III). On retrouve par la suite le comportement de Co (III)-Y mentionné dans le 1er groupe qui n'est actif qu'à plus haute température.

2-3-4 Influence du pourcentage de Cu échangé

Une relation linéaire entre le pourcentage de Cu (II) échangé (de 0 à 80) et la conversion de NO a été observée par WILLIAMSON [32] et SEYAMA [33] [34]. Ce résultat obtenu dans la réduction de NO par NH₃ est contradictoire avec celui obtenu dans l'oxydation des oléfines [35]. Dans ce dernier cas, l'activité catalytique sur des ions métalliques échangés dans des zéolithes a lieu quand la quantité de métal excède un certain niveau d'échange.

2-3-5 Mécanisme réactionnel

Pour la réaction NO + NH₃ en l'absence d'oxygène sur une zéolithe de type Y échangée au cuivre, SEIYAMA et Coll [33] ont proposé le mécanisme réactionnel suivant :



Ce schéma contient 2 étapes clés (10) et (12) dans lesquelles Cu²⁺ est tout d'abord réduit en Cu⁺ (10) puis réoxydé par l'action de NO.

SEIYAMA et Coll [34] postulent que la réaction de dismutation :



est la majeure source de la production de N_2O dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$. Ce résultat est confirmé par les études isotopiques menées par LUNSFORD [32, 36] qui a montré que la réaction $^{14}\text{NO} + ^{15}\text{NH}_3$ ne produit pas de $^{15}\text{N}_2$, $^{15}\text{N}_2\text{O}$ ou $^{15}\text{N} \ ^{14}\text{NO}$ mais que N_2 est formé principalement par une réaction entre ^{14}NO et $^{15}\text{NH}_3$ et N_2O seulement par ^{14}NO .

La réaction $^{15}\text{NH}_3$ (50 torr) avec ^{14}NO (46,5 torr) à 110°C sur une zéolithe échangée au cuivre à 14 % [32] forme uniquement les produits ayant des masses m/e égales à 28, 29 et 44 correspondant respectivement à $^{14}\text{N}_2$ (7 %), $^{15}\text{N} \ ^{14}\text{N}$ (63 %) et $^{14}\text{N}_2\text{O}$ (31 %).

SEIYAMA suggère alors que NO_2 réagit avec Cu (I) pour former un complexe nitrite lequel est réduit par NH_3 pour former N_2 . LUNSFORD et Coll [32] observent également la formation d'ions nitrite mais concluent que cela est dû à une réaction parallèle.

2-3-6 Effet de l'oxygène

En absence d' O_2 , une allure en forme de cloche du taux de réduction de NO en fonction de la température a été trouvée. Le maximum observé à 120°C est expliqué par un changement d'étape déterminant le taux de réaction [33]. En présence d' O_2 , SEIYAMA [33] montre que ce phénomène disparaît au profit d'une croissance monotone de la conversion de NO passant de 40 % sans O_2 à 90 % en présence d' O_2 à 120°C . L'oxygène serait responsable de la réoxydation du Cu (I) en Cu (II) , oxydation du Cu (I) (dans une zéolithe échangée) par la molécule d'oxygène réaction qui a été largement étudiée [37, 38].

I- 3 INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MELANGE GAZEUX

En plus de l'influence du catalyseur proprement dit, de nombreux auteurs ont examiné parallèlement l'influence de différents mélanges gazeux.

En effet, l'oxygène mais aussi NO_2 , H_2O et SO_2 sont présents dans les effluents gazeux en concentrations non négligeables.

I-3-1 EFFET DE L'OXYGENE

On pourrait s'attendre en présence d'oxygène à ce que le catalyseur soit moins actif. En s'adsorbant sur les sites actifs, l'oxygène pourrait jouer un rôle inhibiteur dans la réduction des NO_x . Mais ce raisonnement trop simpliste ne reflète pas la réalité.

On constate un effet bénéfique en présence d'une faible quantité d' O_2 dans le mélange gazeux. Rappelons que sur un platine supporté sur Al_2O_3 à 1 % en poids de platine, le taux de conversion de NO est identique à celui trouvé sans O_2 , si la température est abaissée de 75°C [6]. Sur une zéolithe Y échangée au cuivre à 64 % le maximum de réduction de NO (120°C) augmente et passe de 40 à 95 % en présence de 0,3 % d' O_2 [33]. Et enfin sur un oxyde de vanadium massique, la conversion de NO passe de 10 % en absence d' O_2 à 35 % en présence de 0,5 % d' O_2 [26]. Mais aucune explication satisfaisante de cet effet n'a été proposée à ce jour [39].

Le rôle de l'oxygène peut être mis en évidence de deux manières différentes. La première consiste à effectuer la réaction sans O_2 , la deuxième à arrêter le flux gazeux d'oxygène après avoir exposé le catalyseur au mélange $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$.

En absence d'oxygène, HIRSH [40] a montré que la mordénite protonée ne catalysait pas la réduction des NO_x , alors que d'une manière générale, cette réaction a lieu sur les métaux [41].

La seconde méthode révèle deux types de comportements du catalyseur pour WONG et NOBE [42] :

- une décroissance du taux de réduction de NO plus ou moins lente pour entre autres $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ indiquant que vraisemblablement c'est l'oxygène du réseau qui participe à la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ en l'accéléralant.

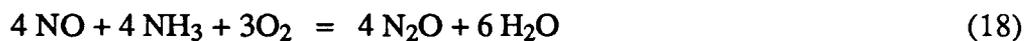
- aucune diminution de la conversion de NO pour le trioxyde de fer, l'oxygène du réseau ne semblant pas être un facteur accélérateur du taux de réaction.

En revanche sur un trioxyde de fer supporté sur silice, KATO et Coll [43] ont observé cette lente décroissance du taux de conversion de NO lorsque l'oxygène est coupé. Ce taux retrouve rapidement sa valeur initiale lorsque l'oxygène est réintroduit.

De nombreux auteurs [26, 40, 41, 44] ont étudié l'influence de la teneur en O₂ dans le mélange NO - NH₃ sur différents catalyseurs. De ces recherches il ressort que de 0,1 à 1 % environ d'oxygène la conversion augmente fortement puisqu'au delà de 1 % la réduction est maximale. Pour chiffrer l'importance de l'influence de l'oxygène citons par exemple INOMATA [26] qui a montré que le taux de réduction de NO passe de 10 % sans oxygène à 50 % en présence de 1 % d'oxygène sur un V₂O₅ massique à 250°C.

1-3-2 EFFET DU RAPPORT MOLAIRES NH₃/NO_x

En présence d'O₂, ODENBRAND [19] et KATO [43] ont mis en évidence une proportionnalité entre le taux de conversion de NO et le rapport molaire NH₃/NO : ce taux atteint sa valeur maximum pour un rapport molaire unitaire. Il est admis alors que les réactions ont lieu selon la stoechiométrie suivante :



De la même manière, les auteurs cités précédemment [45, 46] ainsi que HIRSCH [40] sur H-mordenite et TUENTER [23] sur V₂O₅-WO₃/TiO₂ ont montré que dans un mélange NH₃ - NO₂ le maximum de conversion de NO₂ est obtenu pour un rapport NH₃/NO₂ égal à 1,3. Cela signifie que la réduction de NO₂ par NH₃ peut être décrite par la réaction



En présence d'oxygène, la stoechiométrie de la réaction passe de 1,3 à 1,22 à basse température (250°C) sur un catalyseur V₂O₅/TiO₂ - SiO₂ [45]. Cette diminution est attribuée à la formation de nitrate d'ammonium en accord avec la réaction :



KATO et Coll [46] ont fait varier la composition d'un mélange NO - NO₂ dans l'ammoniac. Quand NO est en excès, il y a proportionnalité entre le rapport NH₃/(NO + NO₂) et le taux de conversion des NO_x. En revanche si le réactif NO se trouve en défaut la relation de linéarité n'est plus vérifiée. Il a de plus montré que la réduction des NO_x était favorisée quand NO₂ était en excès par rapport à NO.

I-3-3 EFFET DE LA TEMPERATURE DE REACTION

En plus de la réduction catalytique de NO, on peut parfois observer une oxydation ou une décomposition de NH₃.

Ainsi en présence d'un mélange NO + NH₃ + O₂, STRINGARO et GUT [47] ont montré que sur un oxyde de vanadium, l'ammoniac était oxydé en N₂O à 350°C et en NO à 400°C selon avec les réactions suivantes :



Les réactions d'oxydation (22) et (23) vont à l'encontre de la S.C.R. dont le but est de limiter la production de N₂O et de réduire NO.

En absence d'oxygène, BAUERLE et Coll [41] trouvent que sur V₂O₅ et certains catalyseurs à base de fer et de chrome, pour une température supérieure à 210°C, la quantité d'azote produite est supérieure à la quantité prévue par la réaction NO + NH₃. Les auteurs expliquent cet écart par la décomposition de NH₃ en N₂.

I-3-4 EFFET DE LA VAPEUR D'EAU

Dans les effluents gazeux, la vapeur d'eau est présente en quantité non négligeable (en général 10 à 12 % molaire). Ce qui a naturellement incité certains auteurs à étudier son effet sur la réduction des NO_x.

Le catalyseur commercial DN110 V_2O_5/Al_2O_3 de la Société RHONE POULENC présente une diminution d'activité d'environ 10 % quand une concentration de 20 % en eau est ajoutée au mélange gazeux $NO + NH_3$ [48]. Cet effet inhibiteur est en accord avec ceux trouvés auparavant par MIZUMOTO [33] et SHIKADA [27]. LUCK et Coll [48] expliquent cette chute d'activité par l'adsorption compétitive de l'eau et de l'ammoniac sur les sites actifs de l'oxyde de vanadium.

La même explication d'"adsorption compétitive" a été donnée sur une zéolithe de type Y échangée par du cuivre quand en présence de vapeur d'eau, MIZUMOTO et Coll [33] ont constaté une diminution de l'activité catalytique. Cependant le profil caractéristique en forme de cloche du taux de réduction de NO en fonction de la température dans la réaction $NO + NH_3$ est conservé et au maximum de conversion ($120^\circ C$), en présence de 8 % d' H_2O , le taux de transformation de NO passe de 40 à 20 %.

1-3-5 EFFET DU DIOXYDE DE SOUFRE

Comme dans tous les systèmes catalytiques, l'empoisonnement du catalyseur par le dioxyde de soufre (SO_2) est un point crucial. La désactivation ainsi que la régénération des catalyseurs ont été largement étudiées.

Sur un platine sur Al_2O_3 , KATZER et Coll [49] observent un empoisonnement de la réaction $NO + NH_3$ en absence d'oxygène à $200^\circ C$ avec 50 ppm de SO_2 . Par spectroscopie Auger, ils montrent qu'au contact de SO_2 , la surface du catalyseur se recouvre d'une monocouche de soufre sous la forme de sulfures.

NAM et Coll [50] ont observé que l'activité de V_2O_5/Al_2O_3 décroissait de manière exponentielle en fonction de la quantité de soufre présent sur le catalyseur et que cette quantité et les sulfates d'aluminium formés à la surface étaient les agents désactivants.

Comme sur le Pt/Al_2O_3 et V_2O_5 supporté, l'effet de SO_2 sur une zéolithe de type Y échangée par du cuivre est néfaste. Dans la réaction $NO + NH_3 + O_2$ (à $100^\circ C$) cet effet inhibiteur sur l'activité catalytique d'un $Cu(II) - Na Y$ (60 %) [33] a lieu dans un premier temps (à $t = 0$ 100 % du NO est converti, à $t = 10$ h 20 % du NO est transformé) jusqu'à l'obtention d'une activité stationnaire dans un deuxième temps (toujours 20 % de conversion 20 heures plus tard). Par analyse diffraction de rayons X,

MIZUMOTO et Coll [33] révèlent que la structure de la zéolithe est partiellement détruite après un empoisonnement en SO_2 pendant près de 40 heures et qu'une nouvelle raie de diffraction apparaît attribuable à un sulfate de type $(\text{NH}_4)_3 \text{Al} (\text{SO}_4)_3$.

Afin de limiter la désactivation par SO_2 , SHIKADA et Coll [51] ont étudié l'effet d'ajouts alcalins sur les oxydes de vanadium supportés sur TiO_2 : contrairement à K_2SO_4 , les sels $\text{Li}_2 \text{SO}_4$, Na_2SO_4 , NaHSO_4 , Na Cl et Na_2HPO_2 améliorent l'activité du catalyseur.

Après empoisonnement du catalyseur par SO_2 , des traitements thermiques peuvent régénérer des sites actifs. D'après NAM [50] le catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ est complètement réactivé par une calcination sous air à 480°C pendant 8 heures.

I-4 PRINCIPALES TECHNIQUES D'ANALYSE

Le test consiste à étudier la performance d'un catalyseur. C'est en général la conversion de NO en fonction de la température qui est suivie. Afin d'essayer de comparer et d'expliquer le comportement des catalyseurs, des techniques d'analyse les plus satisfaisantes possibles doivent être développées.

Dans de nombreuses études, la concentration des NO_x est déterminée par chimiluminescence tandis que celle de NH_3 est mesurée par infrarouge, chromatographie... En général, deux ou plusieurs techniques sont appliquées simultanément pour résoudre les problèmes de sensibilité et de séparation. Les trois techniques les plus utilisées sont :

- la chimiluminescence,
- la spectrométrie de masse,
- la chromatographie en phase gaz.

I-4-1 LA CHIMILUMINESCENCE

La mesure de la concentration de NO est basée sur l'oxydation de la molécule avec l'ozone pour donner NO_2 dans un état excité et sur la détection de cette énergie d'excitation par un tube photomultiplicateur.

De nombreux appareils ont été adaptés afin de pouvoir analyser simultanément le monoxyde d'azote et l'ammoniac. BREITENBACH et SHELEF [52] ont développé un analyseur avec deux convertisseurs qui permettent l'analyse de NO, NO₂ et NH₃. Ce système est basé sur deux analyses en parallèle du mélange gazeux.

La première permet la décomposition de NO₂ en NO et O₂ par l'intermédiaire d'un convertisseur C-Mo chauffé à 475°C. La deuxième comprend un convertisseur C - Cu chauffé à 425°C entraînant l'oxydation de NH₃ en NO. Mais quelques incertitudes dans la mesure de l'ammoniac existent à cause de l'incomplète conversion de NH₃ et plus de 15 % de NO réagit avec NH₃ dans le convertisseur NO₂ [53]. De plus, la présence d'eau dans le mélange gazeux entraîne la formation de nitrate d'ammonium qui contamine les miroirs de l'instrument [46].

La chimiluminescence est donc plutôt une technique d'analyse en continu des concentrations de NO et NO₂ ; NH₃ et H₂O doivent être éliminés complètement avant l'analyse. Ces derniers composés peuvent être supprimés par passage du mélange gazeux à travers une solution concentrée de H₃ PO₄ [46].

1-4-2 LA SPECTROMETRIE DE MASSE

La méthode d'analyse par spectrométrie de masse apparaît comme l'une des plus satisfaisantes [54]. En effet une analyse en masse de $m/e = 14$ à $m/e = 46$ est suffisante pour déterminer les concentrations de NO, N₂, N₂O, NH₃ et H₂O.

L'argon est généralement utilisé pour vérifier la stabilité du spectromètre de masse [55]. Dans une analyse, la quantité absolue d'un composé quelconque est alors calculée en multipliant la quantité de ce composé par le rapport de la hauteur du pic d'argon mesurée dans cette analyse à celle du pic d'argon mesurée dans l'analyse suivante [56].

Il est nécessaire de connaître les modes de fragmentations ainsi que les intensités relatives des composés pour calculer les concentrations de chaque constituant du mélange. Un étalonnage doit donc être effectué pour chaque gaz.

1-4-3 LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZ

Pour une analyse chromatographique quantitative de NO, NH₃, N₂, N₂O, CO, CO₂, H₂ et H₂O, un appareillage complexe est nécessaire. Ceux décrits par HECKERT et BELL [57] et SEIYAMA [58] comprennent un détecteur de type catharométrique et

pas moins de trois colonnes. Néanmoins en présence d'oxygène quelques problèmes majeurs peuvent se produire :

- oxydation de NO sur le tamis moléculaire,
- réaction de NO avec O₂ dans la phase gaz,
- dissymétrie du pic de NO qui traîne [59].

En utilisant un débit de gaz vecteur assez élevé (50 cm³/min) avec un tamis moléculaire on diminue le temps de résidence et évite ainsi la réaction en phase gaz de NO avec O₂. D'après BOUDART le pic de NO ne traînerait plus après un traitement de la colonne sous NO₂ avant l'analyse [59].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

- [1] H. HAMADA, Y. KINTAICHI, M. SASAKI et T. ITO.
Applied Catalysis , 64 (1990) L1
- [2] H. HOSOE, H. YAHIRO, N. MIZUNO et M. IWAMOTO
Chemistry Letters, (1991) p 1859
- [3] M. IWAMOTO, H. YAHIRO, S. SHUNDO, Y. YU-U et N. MIZUNO
Applied Catalysis, 69 (1991) L 15
- [4] T. KOBYLINSKI et B. TAYLOR, J. Catal., 33 (1974) p 376
- [5] M. SHELEF et H.S. GANDHI, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 11 (1972) p 2
- [6] M. MARKVART et V. POUR, J. Catal., 7 (1967) p 279
- [7] K. OTTO, M. SHELEF et J.T. KUMMER
J of Physical Chemistry, 74 n° 13 (1970) p 2690
- [8] K. OTTO, M. SHELEF et J.T. KUMMER
J. of Physical Chemistry, 75 n° 7 (1971) p 875
- [9] J.L. GLAND et V.N. KORCHAK, J. Catal., 55 (1978) p 324
- [10] M.F.H. VAN TOL, J. SIERA, P.D. COBDEN et B.E. NIEUWENHUYS
Surface Science, 274 (1992) p 63
- [11] G. VESER, F. ESCH et R. IMBIHL, Catalysis Letters, 13 (1992) p 371
- [12] M. INOMATA, A. MIYAMOTO, T. UI, K. KOBAYASHI et Y. MURAKAMI
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21 (1982) p 424
- [13] I.M. PEARSON, H. RYU, W.C. WONG et K. NOBE
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22 (1983) p 381

- [14] M.S. WAINWRIGHT et N.R. FOSTER
Catal. Rev. Sci Eng., 19 (2) (1979) p 211
- [15] T. SHIKADA, K. FUJIMOTO, T. KUNUGI et H. TOMINAGA
J. Chem. Technol. Biotechnol., A 33 (1983) p 446
- [16] A. BAIKER, P. DOLLENMEIER, M. GLINSKI et A. RELLER
Applied Catalysis, 35 (1987) p 365
- [17] E.T.C. VOGT, M. DE BOER, J. VAN DILLEN et J. GEUS
Applied Catalysis, 40 (1988) p 255
- [18] R.A. RAJADHYAKSHA, G. HAUSINGER, H. ZEILINGER, A. RAMSLETTER,
H. SCHMELTZ et H. KNOZINGER
Applied Catalysis, 51 (1989) p 67
- [19] G.U.I. ODENBRAND, S.T. LUNDIN et L.A.H. ANDERSSON
Applied Catalysis, 18 (1985) p 335
- [20] G. CLAREBOUT, M. RUWET, H. MATRALIS et P. GRANGE
Applied Catalysis, 76 (1981) L9
- [21] T. SHIKADA, K. FUJIMOTO, T. KUNUGI, H. TOMINAGA et Y. KUBO
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20 (1981) p 91
- [22] G.L. BAUERLE, S.C. WU et K. NOBE
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 17 (1978) p 117
- [23] G. TUENTER, W.F. VAN LEEUWEN et L.J.M. SNEPVANGERS
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25 (1986) p 633
- [24] M. TAKAGI, T. KAWAI, M. SOMA, T. ONISHI et K. TAMARU
J. Catal., 50 (1977) p 441
- [25] A. MIYAMOTO, M. INOMATA, Y. YAMZAKI et Y. MURAKAMI
J. Catal., 57 (1979) p 526

[26] M. INOMATA, A. MIYAMOTO et Y. MURAKAMI
J. Catal., 62 (1980) p 140

[27] M. INOMATA, A. MIYAMOTO et Y. MURAKAMI
J. of Physical Chemistry, 85 (1981) p 2372

[28] M. INOMATA, K. MORI, A. MIYAMOTO et Y. MURAKAMI
J. of Physical Chemistry, 87 (1983) p 761

[29] G.C. BOND, J.P. ZURITA, S. FLAMERZ, P.J. GELLINGS, H. BOSCH,
J.G. VAN OMMEN et B.J. KIP
Applied Catalysis, 22 (1986) p 361

[30] M. GASIOR, J. HABER, T. MACHEJ et T. CZEPPE
J. mol. Catal., 43 (1988) p 359

[31] Y. TAKITA, et N. YAMAZOE
J. Catal., 48 (1977) p 1

[32] W.B. WILLIAMSON et J.H. LUNSFORD
J. of Physical Chemistry, 80 n°24 (1976) p 2664

[33] M. MIZUMOTO, N. YAMAZOE et T. SEIYAMA
J. Catal., 59 (1979) p 319

[34] M. MIZUMOTO, N. YAMAZOE et T. SEIYAMA
J. Catal., 55 n°2 (1978) p 119

[35] I. MOCHIDA, T. JITSUMATSU, A. KATO et T. SEIYAMA
J. Catal., 36 (1975) p 361

[36] M.D. OATES et J.H. LUNSFORD
J. Mol. Catal., 9 (1980) p 91

[37] R.G. HERMAN, J.H. LUNSFORD, H. BEYER, P.A. JACOBS
et J.B. UYTTERHOEVEN
J. of Physical Chemistry, 79 n°22 (1975) p 2388

[38] W.B. WILLIAMSON, D.R. FLENTGE et J.H. LUNSFORD
J. Catal., 37 (1975) p 258

[39] H. BOSCH et F. JANSSEN, Catalysis Today 2 (1988)

[40] P.M. HIRSCH
Environ. Progress, 1 (1982) p 27

[41] G.L. BAUERLE, S.C. WU et K. NOBE
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 14 (1975) p 268

[42] W.C. WONG et K. NOBE
Ind. Chem. Prod. Res. Dev., 25 (1986) p 179

[43] A. KATO, S. MATSUDA, F. NAKAJIMA, M. IMANARI et Y. WATANABE
J. of Physical Chemistry, 85 (1981) p 1710

[44] H. BOSCH, F.J.J.G. JANSSEN, J. OLDENZIEL, F.M.G. VAN DEN KERKHOF,
J.G. VAN OMMEN et J.R.H. ROSS
Applied Catalysis, 25 (1986) p 239

[45] C.U.I. ODENBRAND, L.A.H. ANDERSSON, J.G.M. BRANDIN
et S.T. LUNDIN
Applied Catalysis, 27 (1986) p 363

[46] A. KATO, S. MATSUDA, T. KAMO, F. NAKAJIMA, H. KURODA
et T. NARITA
J. of Physical Chemistry, 85 (1981) p 4099

[47] J.P. STRINGARO et G. GUT
Chimia, 35 (1981) p 231

[48] E. GARCIN, F. LUCK et J. ROIRON
Environmental Industrial Catalysis, Nov. 1992 p 195 ,Louvain-la-Neuve, BELGIUM

[49] J. TSAI, K.K. AGRAWAL, D.R. SULLIVAN, J.R. KATZER
et W.H. MANOGUE
J. Catal., 61 (1980) p 204

[50] I. NAM, J.W. ELDRIDGE et J.R. KITTRELL
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25 (1986) p 192

[51] T. SHIKADA et K. FUJIMOTO
Chem. Lett., (1983) p 77

[52] L.P. BREITENBACH et M. SHELEF
J. air Pollut. Control Assoc., 23 (1973) p 128

[53] F.J.J.G. JANSSEN, F.M.G. VAN DEN KERKHOF, J. LEFERRS, P. LODDER
et L. LUIERWEERT
Anal. Chim. Acta., 190 (1986) p 245

[54] H. BOSCH et F. JANSSEN
Catalysis Today, 2 (1988) p 415

[55] F.J.J.G. JANSSEN et F.M.G. VAN DEN KERKHOF,
Kema Scientific and Technical Reports, 3 (1985) p 71

[56] K. OTTO, M. SHELEF et J.T. KUMMER
J. of Physical Chemistry, 74 (1970) p 2690

[57] W.C. HECKER et A.T. BELL
Anal. Chem., 53 (1981) p 817

[58] T. SEIYAMA, T. ARAKAWA, T. MATSUDA, Y. TAKITA et H. YAMAZOE
J. Catal., 48 (1977) p 1

[59] A. AMIRNAZMI, J.E. BENSON et M. BOUDART
J. Catal., 30 (1973) p 55

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

MISES EN OEUVRE

II-1 PREPARATION DES CATALYSEURS

II-1-1 PREPARATION DES CARBURES DE TUNGSTENE

1-1-1 Dispositif expérimental (cf. figure II-1)

Le précurseur est déposé dans un réacteur en quartz à lit fixe et à flux continu placé dans un four. Un régulateur relié au four permet une montée linéaire ou des montées de température par paliers.

Afin d'obtenir un échantillon propre, il convient de purifier les gaz de réaction :

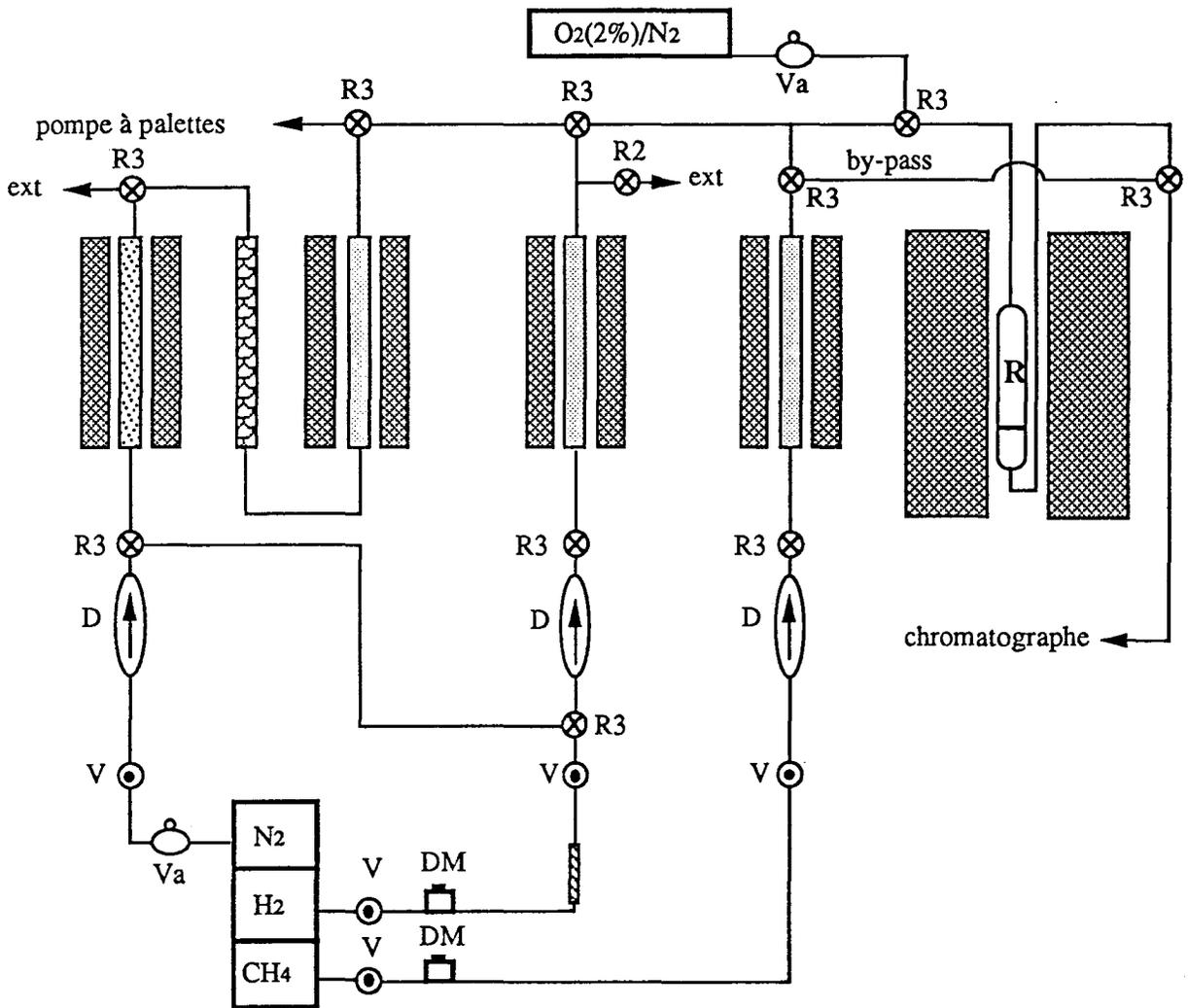
- l'azote de qualité U passe successivement,
 - . sur du cuivre en bâtonnets chauffé à 300°C retenant les traces d'oxygène,
 - . sur du silicagel pour se débarrasser de l'humidité,
 - . sur du tamis moléculaire 13 X qui élimine les dernières impuretés.

- l'hydrogène de qualité U est purifié par un filtre contenant un catalyseur au palladium ($H_2 + 1/2 O_2 \text{ -----} \rightarrow H_2O$). L'eau formée et les autres impuretés sont piégées sur du tamis 13 X.

- le méthane (N45) passe sur du tamis moléculaire 4A.

Les différents pièges à tamis moléculaires sont régénérés périodiquement par un dégazage sous vide primaire à 350°C, ceux à base de cuivre par réduction sous hydrogène à la même température.

Les débits d'azote et d'oxygène (2 % dans l'azote) sont réglés à l'aide de vannes à aiguille BROOKS et mesurés à l'aide de débitmètres à film de savon. Les débits d'hydrogène et de méthane sont contrôlés par des débitmètres massiques BROOKS afin d'obtenir une bonne stabilité de la composition du mélange gazeux lors de la préparation du catalyseur. Les gaz en sortie de réacteur sont analysés par un chromatographe HEWLETT PACKARD 5890 muni d'une colonne de type "Carbosphère".



Légende:

- D : débitmètre à film de savon
- DM : débitmètre massique
- R2 : robinet à 2 voies
- R3 : robinet à 3 voies
- V : vanne d'arrêt
- Va : vanne à aiguille

 : four	 : silicagel
 : cuivre	 : zéolithes
 : catalyseur au palladium	

Figure II-1 : Dispositif expérimental pour la préparation des carbures

1-1-2 Mode opératoire

Après avoir placé 10 g d'oxyde de tungstène WO_3 (Fluka puriss 99,9 % ; 3 m²/g) sur le fritté en quartz du réacteur, on adopte le mode opératoire suivant :

- balayage sous azote (20 l/h) à température ambiante (10 minutes),
- séchage sous azote (20 l/h) à 550°C (100°C/h) pendant 10 heures,
- refroidissement sous azote jusqu'à température ambiante,
- carboréduction par un mélange à 20 % de méthane dans l'hydrogène (20 l/h) à 800°C (50°C/h) pendant 10 heures,
- refroidissement sous [CH_4 (20 %) - H_2] jusqu'à température ambiante,
- balayage sous azote à température ambiante jusqu'à disparition des pics chromatographiques du méthane et de l'hydrogène,
- passivation par un mélange à 2 % d'oxygène dans l'azote (3 l/h) à température ambiante pendant 15 heures avant remise à l'air.

II-1-2 IMPREGNATION DES SUPPORTS PAR DES SELS DE METAUX

1-2-1 Evaporateur rotatif sous vide

La poudre déposée dans un ballon en pyrex est tout d'abord noyée dans deux fois son volume de solvant (eau ou méthanol). Placé dans l'évaporateur, le mélange est agité pendant 20 minutes dans ce même ballon. On ajoute alors une quantité adéquate de solution de nitrate de cuivre. Les étapes de l'évaporation sous vide sont les suivantes :

- 1/2 heure à température ambiante,
- 3 heures à 60°C,
- 3 heures à 80°C.

Après un retour à température ambiante sous vide, l'échantillon est mis à l'étuve à environ 120°C pendant une nuit. Il est finalement refroidi sous atmosphère contrôlée dans un dessiccateur.

1-2-2 Bain de sable (Pt/Al₂O₃)

Après avoir été noyé dans deux fois son volume d'eau distillée, le support alumine γ DEGUSSA (100 m²/g) est mis en contact avec une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique (JOHNSON MATTHEY) à 2 % en poids de platine en quantité adéquate pour obtenir 1 % en poids de platine dans le solide final. L'eau est ensuite évaporée lentement par chauffage au bain de sable sous agitation manuelle constante jusqu'à l'obtention d'une poudre bien sèche. Après refroidissement, la poudre est mise à l'étuve (120°C) pendant une nuit.

II-2 TESTS CATALYTIQUES

II-2-1 MONTAGE A RECIRCULATION

2-1-1 Introduction

Ce montage en verre est essentiellement constitué d'une boucle de recirculation reliée à deux rampes, une rampe à gaz pour l'arrivée des gaz et une rampe à vide permettant de faire le vide dans tout le montage. En aval se trouve le système d'introduction des gaz et en amont le réacteur. (cf figure II-2)

2-1-2 Boucle de recirculation

La boucle de recirculation et le réacteur, la vanne V_1 étant fermée, ont un volume de 840 cm^3 . Quand la vanne V_1 est ouverte et que V_2 et V_3 sont fermées, le gaz passe à travers une boucle de 770 cm^3 . La voie de référence de la jauge différentielle BARATRON est directement reliée à la rampe à vide, tandis que l'autre voie est reliée à la boucle. La jauge permet la lecture de la pression du gaz dans la boucle (jusqu'à 1000 torr). La recirculation du gaz est assurée par une pompe à soufflet métallique "METAL BELLOWS"(MB-41F) en acier inoxydable, le débit est vérifié grâce à un rotamètre.

2-1-3 Introduction des gaz

L'ammoniac et le monoxyde d'azote (air liquide) sont tous deux conditionnés dans des cylindres à 5,5 % et 3 % dans l'hélium respectivement. L'hélium de qualité U utilisé comme diluant est purifié par un oxytrap "ALLTECH" éliminant toute trace d'oxygène dans le mélange quand la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ est étudiée. Lors de l'étude de la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$, l'oxygène provient d'une bouteille de pureté N45 à 99,995 % d'oxygène pur.

L'hélium contrairement à NO et NH_3 , n'arrive pas dans la rampe à gaz. L'oxygène passe par la voie "introduction du catalyseur" dans le réacteur afin de limiter

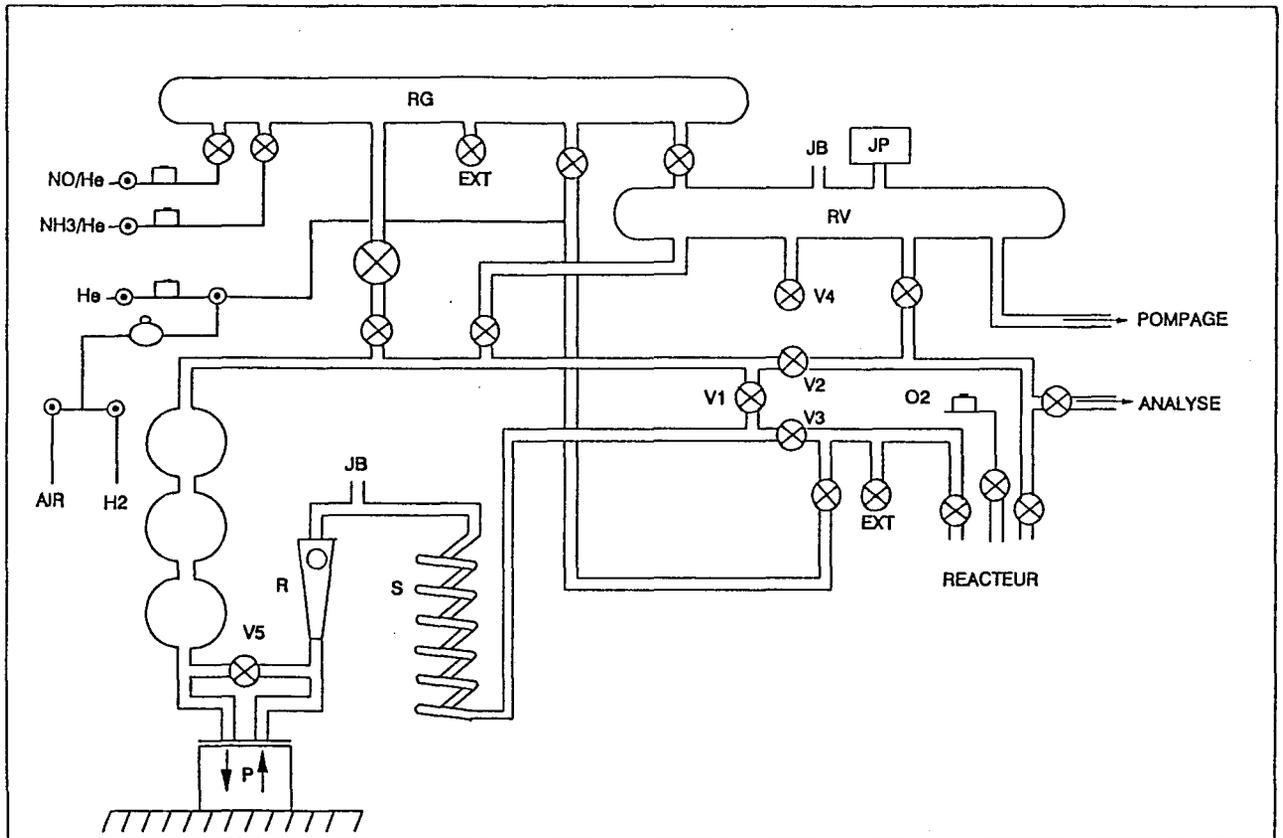


Figure II-2 :Montage expérimental pour les tests catalytiques

Légende:	
RV: Rampe à vide	== Verre
RG: Rampe à gaz	— Tube en acier inoxydable
JB: Jauge Baratron	⊗ Vanne en verre à soufflet en acier inoxydable
JP: Jauge vide primaire	⊙ Vanne 2 voies inox
P: Pompe Bellows à recirculation	⊕ Vanne 3 voies inox
R: Rotamètre	○ Vanne à aiguille
S: Serpentin (piège éventuel)	□ Débitmètre massique

la formation de nitrate d'ammonium qui pourrait intervenir à température inférieure à 150°C, celui-ci étant explosif.

Les gaz détendus à 3 bar par des manomètres détenteurs AIR LIQUIDE ou AGA, sont régulés par des débitmètres massiques actionnés par un boîtier électronique de commande permettant d'obtenir une stabilité de la composition du mélange gazeux lors du test catalytique. Chaque contrôleur est calibré pour une pleine échelle et pour un gaz donné. Les débits d'hélium, de monoxyde d'azote dans l'hélium et d'ammoniac dans l'hélium sont réglés à l'aide de débitmètres ASM QUALIFLOW de type AFC 260, et celui d'oxygène par un débitmètre BROOKS de type 5850. Un étalonnage précis de chaque débitmètre a été réalisé grâce à des mélanges étalons dont les débits ont été mesurés avec précision à l'aide de débitmètres à film de savon. En fonction de la consigne affichée sur le boîtier de commande, on mesure le débit réel à la sortie du réacteur. Notons que nous n'observons que de faibles variations des mesures des débits par rapport aux valeurs théoriques données par le constructeur et que dans la plage de 0 à 10 % de l'échelle, la réponse n'est pas linéaire.

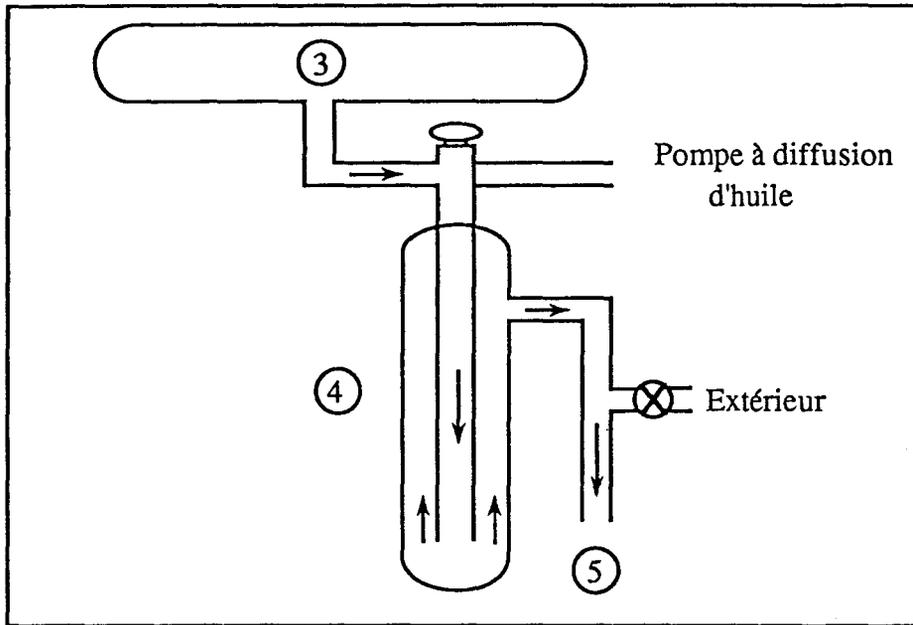
2-1-4 Rampe à vide

La rampe à vide est évacuée à l'aide d'une pompe à palettes en pompage primaire. L'indication du vide primaire à l'intérieur de la rampe est obtenue par une jauge PIRANI. Un piège à azote liquide entre la rampe et la pompe évite toute remontée d'huile.

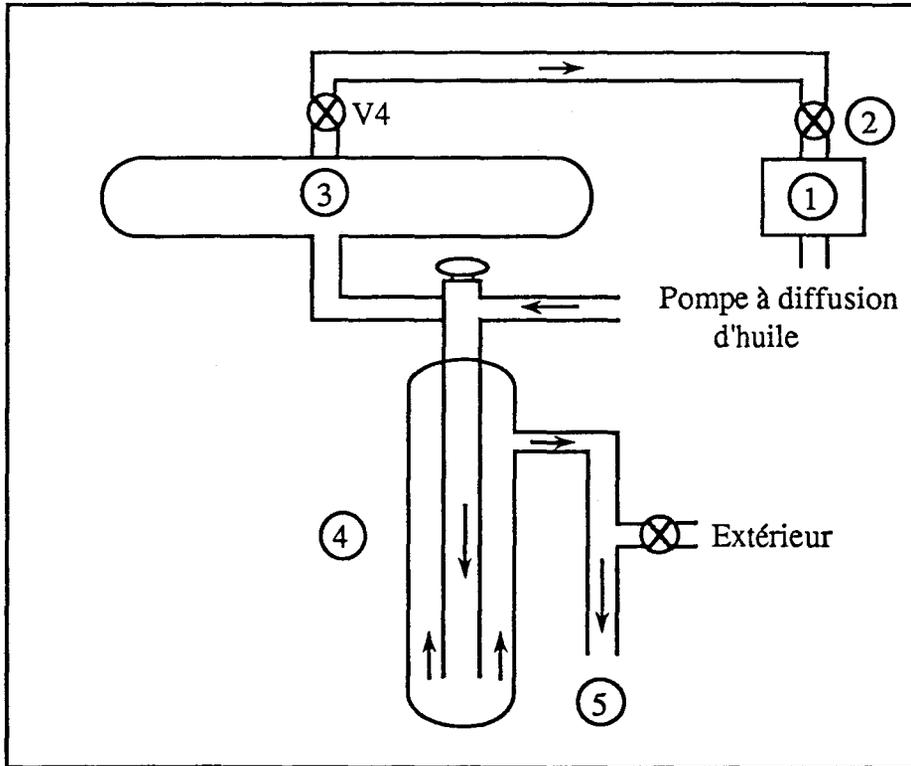
Mais la durée du pompage primaire ne doit pas excéder quelques minutes car cela impose un fonctionnement en statique de la pompe secondaire. En effet, le robinet R₁ est un robinet à trois voies permettant surtout le fonctionnement en dynamique de la pompe à diffusion d'huile (pompe secondaire) (cf figure II-3).

C'est dans cette position qu'un pompage secondaire de la rampe à vide peut être effectué. La vanne BALZERS à soufflet est une vanne équerre en acier inoxydable. En position ouverte, un vide d'environ 10⁻⁶ mbar dans la rampe peut être atteint. En position fermée, elle donne une étanchéité absolue au vide réalisée dans la chambre (< 10⁻⁷ mbar) afin d'analyser par spectrométrie de masse les produits sortant du réacteur.

II



III



- | | | | | |
|---------|---|-------------------|---|-----------------------|
| Légende | 1 | Chambre d'analyse | 4 | Piège à azote liquide |
| | 2 | Vanne à soufflet | 5 | Pompe à palettes |
| | 3 | Rampe à vide | | |

Figure II-3 II :Pompage primaire de la rampe à vide

III :Pompage secondaire de la rampe à vide

2-1-5 Le réacteur

Selon la température maximum d'utilisation, on emploiera différents réacteurs : un réacteur en pyrex pour une température inférieure à 550°C. Pour une température supérieure, on prendra un réacteur en quartz. La conception de ces réacteurs est néanmoins la même (cf figure II-4).

Un thermocouple accolé à la paroi interne du four, est relié à un régulateur de puissance permettant une montée linéaire et des paliers de température. Un thermocouple de lecture plongeant dans le puits thermométrique du réacteur donne la température du lit catalytique.

Les gaz, excepté l'oxygène, passent tout d'abord par un serpentin de préchauffage et ensuite au travers d'un disque en verre ou quartz fritté. Le disque de porosité 1 supporte jusqu'à 2 à 3 g de catalyseur. L'oxygène passe par la voie d'introduction du catalyseur. Le mélange gazeux est enfin évacué par un tube droit vers les appareils d'analyse. Les deux robinets sur le réacteur ainsi que le robinet sur la voie O₂ isolent le réacteur du reste du montage.

II-2-2 ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE EN PHASE GAZ

2-2-1 Appareillage

L'analyse des gaz est réalisée à l'aide d'un chromatographe SHIMADZU en phase gaz (GC8A) muni d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Une vanne d'échantillonnage VALCO à 6 voies permet d'injecter périodiquement un volume constant (1,3 cm³) des gaz sortant du réacteur. Elle est actionnée automatiquement par un vérin pneumatique et commandée par un ordinateur SHIMADZU (CR4A) permettant de procéder à une acquisition directe des données. Les analyses se font ainsi à des intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution de la réaction. Une sauvegarde sur disquette des fichiers d'analyse et des chromatogrammes facilite éventuellement le retraitement des données.

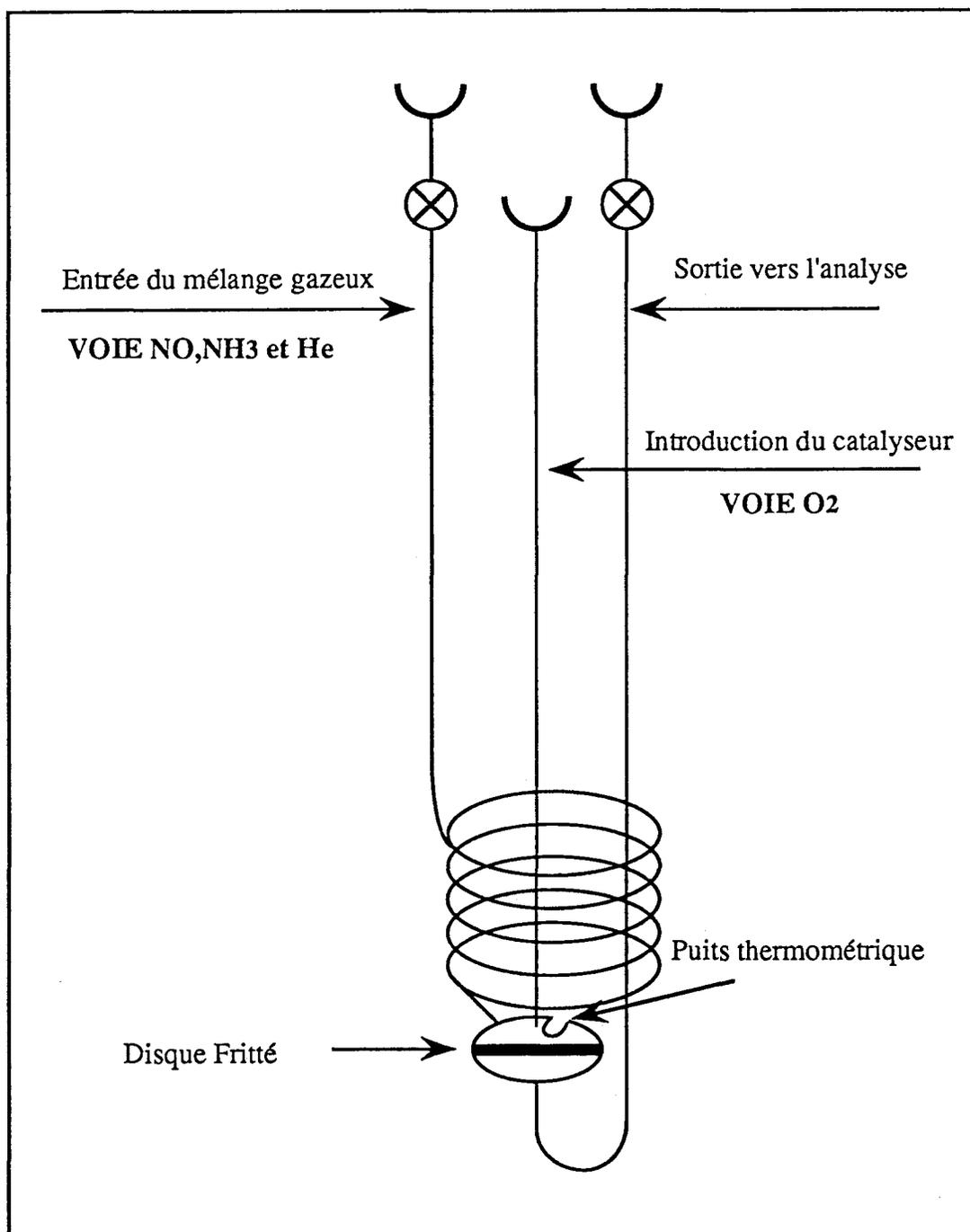
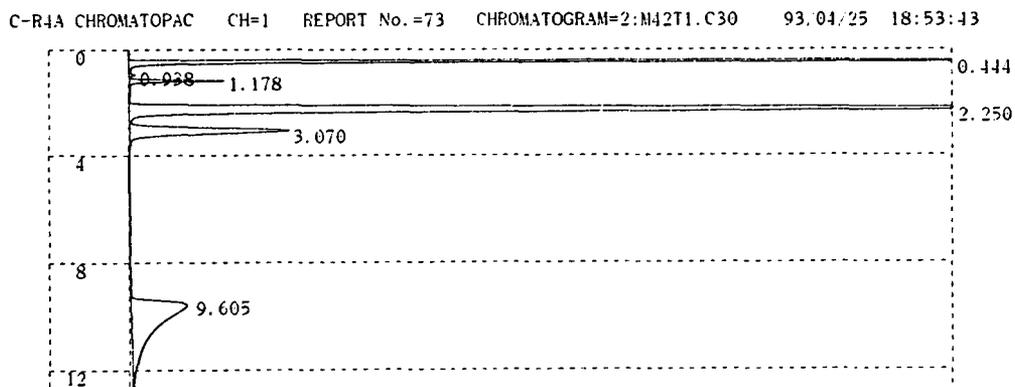


Figure II-4 : Réacteur



** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	0.444	71409	24931			43.3476	
	2	0.938	193	33	V		0.117	
	3	1.178	2322	455	V		1.4098	
	4	2.25	61136	5360			37.1115	
	5	3.07	12031	773	V		7.3034	
	7	9.605	17645	268			10.7108	
TOTAL			164736	31821			100	

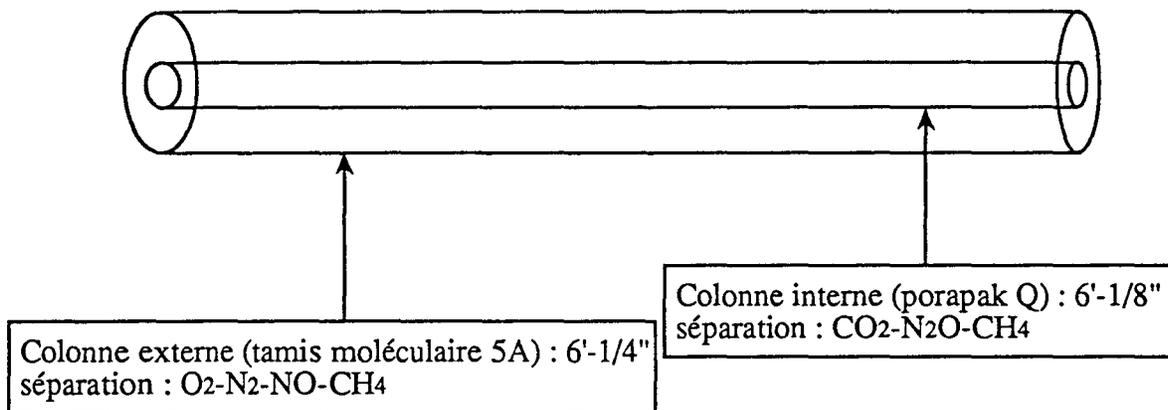
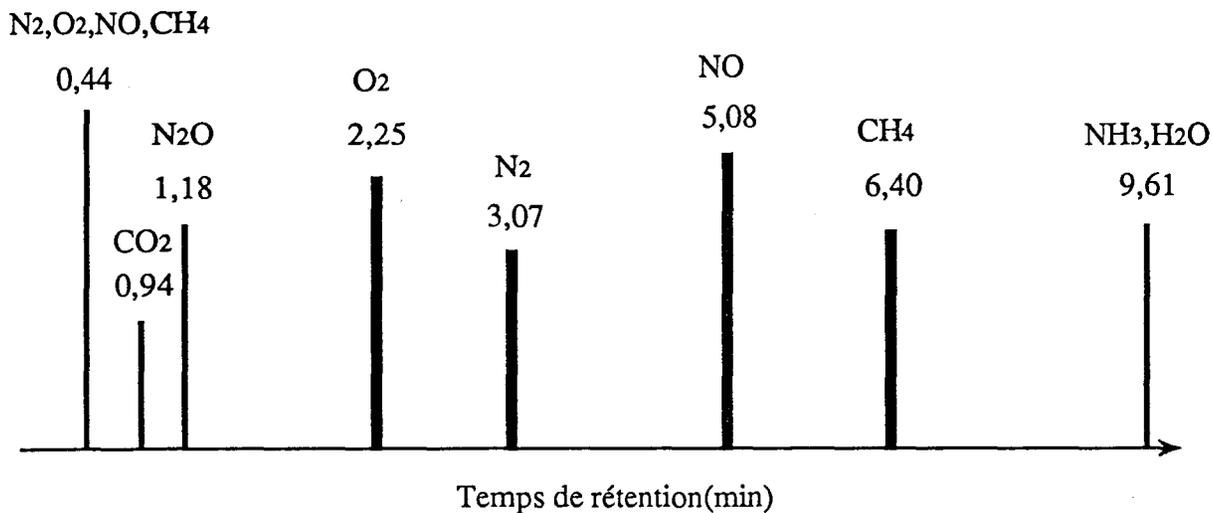
Figure II-5 : Chromatogramme réel d'une analyse NO + NH₃ + O₂ sur carbure de tungstène

2-2-2 Analyse des produits

La colonne d'analyse utilisée pour la séparation des produits est une colonne de type "CTR1" fabriquée par la Société ALLTECH. Elle est constituée de colonnes concentriques, la colonne interne contenant du Porapak Q et la colonne externe du tamis moléculaire 5A. Les produits non séparés sur le Porapak Q sortent sous la forme d'un pic composite à 0,45 minute. (cf figures II-5 et II-6).

Coefficient de partage (C.P.)

La surface du signal chromatographique correspondant à un produit donné est égale au produit du nombre de moles du composé dans l'échantillon analysé et du facteur de réponse caractéristique du produit et du gaz vecteur. Comme la colonne chromatographique employée comporte deux colonnes concentriques le flux sortant de la boucle d'échantillonnage est donc divisé entre les deux colonnes et le nombre de moles analysé ensuite dépendra du flux dans la colonne sur laquelle le produit est



Conditions d'analyse:

Colonne: CTR1 (35°C)

Détecteur: TCD (100°C, 160mA)

Gaz vecteur: Hélium (40 ml/min)

Légende:

— Produits sortant sur porapak Q

— Produits sortant sur tamis moléculaire 5A

Figure II-6 : Nature et temps de rétention des gaz sortant de la colonne CTR1

séparé. Il faudra donc tenir compte du flux dans sa colonne d'analyse pour le calcul des concentrations d'un composé donné dans le mélange à analyser.

Nous avons appelé coefficient de partage le rapport des flux dans la colonne extérieure (tamis moléculaire 5A) et dans la colonne intérieure (Porapak Q). Ce coefficient de partage C.P. est égal à 1,6.

Puisque N_2O et CO_2 sont séparés sur Porapak Q, il faudra multiplier les surfaces relatives à ces constituants par 1,6.

2-2-3 Etalonnage du détecteur

La surface A_i d'un pic est proportionnelle à sa pression partielle p_i suivant la formule :

$$p_i = k_i A_i$$

k_i est directement lié à la réponse du détecteur vis-à-vis d'un composé i et, dépend de la nature du gaz vecteur, du composé lui-même et du volume de la boucle d'échantillonnage. Un étalonnage de la réponse du TCD a été effectué à l'aide de mélange He-gaz i de compositions connues. En traçant l'aire du pic chromatographique en fonction du pourcentage de gaz i dans le mélange, on obtient une droite dont la pente nous donne le facteur de réponse de ce gaz (exemple pour N_2 cf figure II-7).

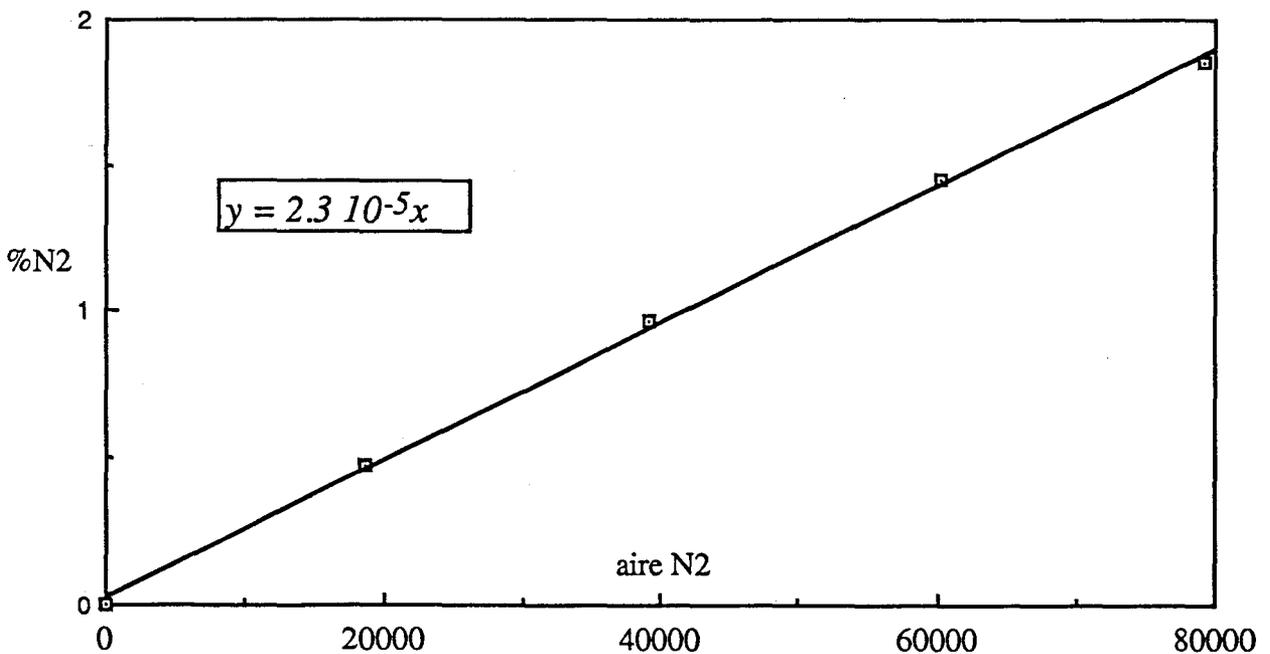


Figure II-7 : Courbe d'étalonnage chromatographique pour l'azote

Le tableau II-1 reprend les facteurs de réponse des différents gaz utilisés.

Gaz i	N ₂	NO	O ₂	N ₂ O	CH ₄
ki.10 ⁺⁵	2.3	3.4	2.3	3.0	2.8

Tableau II-1 : Facteurs chromatographiques de réponse ki d'un gaz i

2-2-4 Limitation de la méthode

Notons que la présence d'oxygène dans la réaction NO + NH₃ perturbe considérablement l'analyse. En effet une partie du monoxyde d'azote adsorbé forme avec l'oxygène adsorbé un complexe qui reste piégé sur la phase moléculaire 5A. Ainsi le pic de NO est très sous-estimé. C'est en partie pour éviter cet inconvénient qu'une autre technique d'analyse a été développée, à savoir la technique de spectroscopie de masse et plus particulièrement l'analyseur quadripolaire de masse.

II-2-3 ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DE MASSE

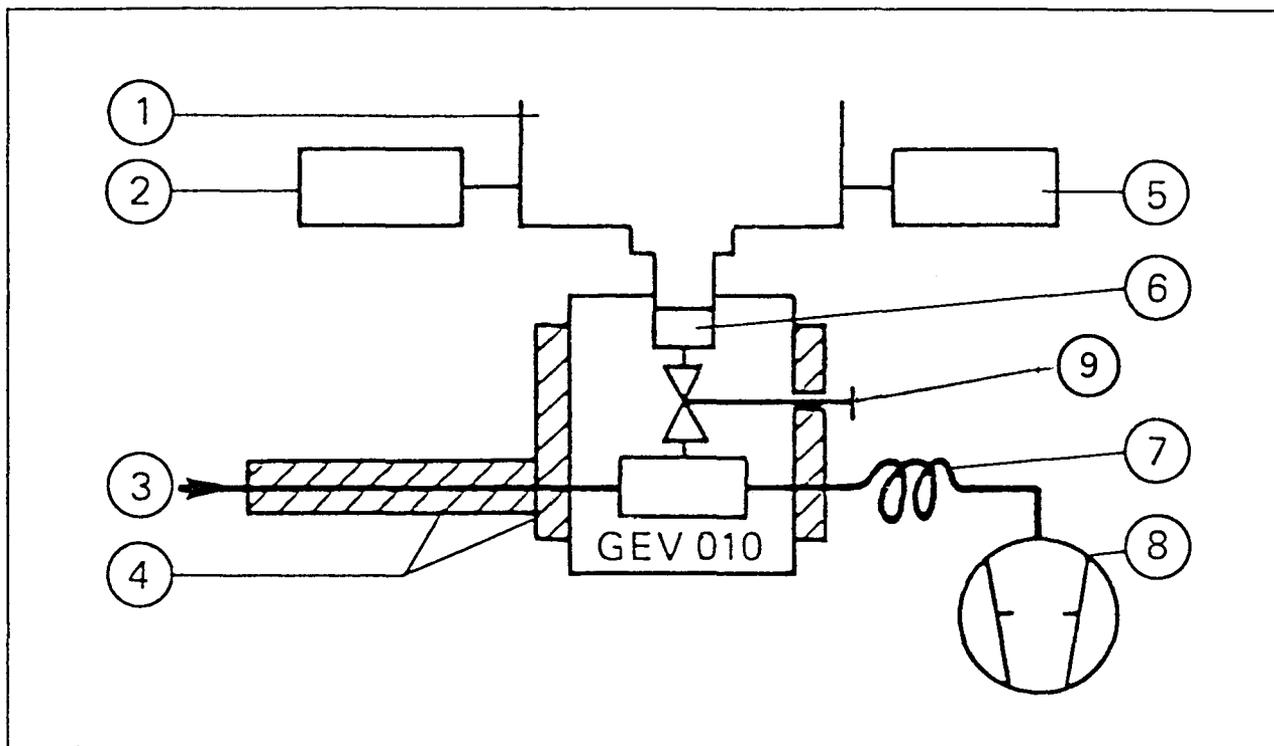
2-3-1 Description de l'appareillage

a) introduction

L'analyse des gaz sortant du réacteur se fait à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire, mesureur de pressions partielles QMG 064 de BALZERS qui permet l'analyse jusqu'à la masse 64. Les ions formés ayant un rapport masse/charge relativement faible, cette gamme est amplement suffisante.

b) système d'admission

Grâce au système d'admission de gaz GES 010 (cf figure II-8), un mélange gazeux peut être amené d'une pression assez élevée (par exemple : pression



- Légende :
- 1 Chambre d'analyse
 - 2 Appareil de mesure de la pression partielle
 - 3 Capillaire d'admission du gaz
 - 4 Gaine de chauffage
 - 5 Jauge Penning pour la mesure de la pression totale
 - 6 Fritté (diaphragme)
 - 7 Conduite d'étranglement (résistance laminaire à l'écoulement)
 - 8 Pompe rotative à palettes
 - 9 Vanne d'admission des gaz

Figure II-8 : Système d'admission des gaz pour l'analyse spectrométrique de masse

atmosphérique), sans modification de composition vers un appareil d'analyse (source ionique) se trouvant sous vide élevé. Cela nécessite de réaliser une détente du gaz, l'amenant progressivement d'une pression de 10^3 mbar à 10^{-7} mbar.

Le gaz est tout d'abord amené du côté haute pression (pression atmosphérique) dans le corps de la vanne GEV 010 à l'aide d'un capillaire de 0,15 mm de diamètre et d'un mètre de longueur donnant un débit de gaz compris entre 1 et 4 cm^3/min . Le capillaire et le corps de la vanne sont chauffés à 200°C à l'aide d'une gaine de chauffage empêchant ainsi largement les effets de condensation. La majorité du mélange gazeux est alors évacuée par une pompe à palettes, vers l'extérieur, à l'aide d'une conduite d'étranglement calibrée. La pression intermédiaire dans la vanne se monte alors à 0,7 mbar. L'autre partie (faible) entre dans la chambre à vide élevé ($< 10^{-7}$ mbar) par un diaphragme pour être analysée puis pompée.

c) chambre d'analyse

Réalisée par Michel CLEMENT, Ingénieur d'Etudes à l'USTL, la chambre d'analyse comprend 5 orifices, 2 axiaux et 3 verticaux (cf figure II-9).

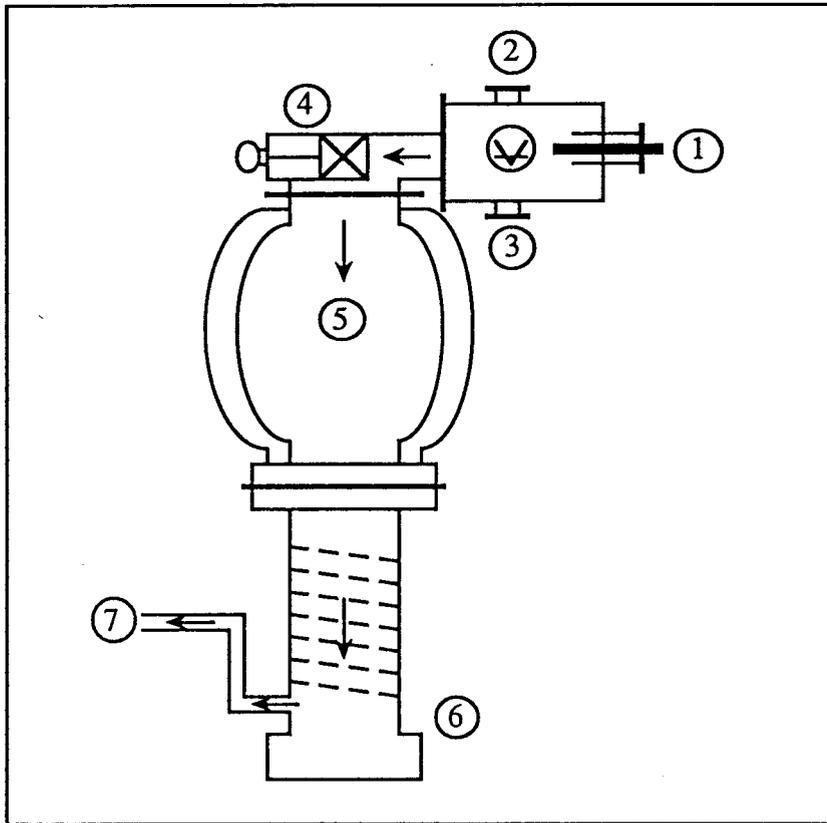
Un piège à azote liquide au dessous de la chambre et au dessus de la pompe à diffusion d'huile évite toute remontée d'huile pouvant contaminer et même endommager la source ionique. Le froid permet également d'améliorer le vide d'un facteur 10 dans la chambre.

La chambre d'analyse est isolée de la pompe à diffusion d'huile par une vanne RIBER quand l'analyseur n'est pas en service. Lors d'un arrêt de pompage ou d'isolement de l'enceinte avec la pompe, la jauge PENNING permet de lire la pression totale et ainsi de savoir quand on peut mettre l'analyseur en service. Rappelons qu'il faut un vide minimum de 10^{-5} mbar pour son fonctionnement.

d) analyseur

L'analyseur QMA 064 comporte trois sous-ensembles :

- * la source d'ions
- * le filtre de masse
- * le collecteur de Faraday.



- Légende:
- 1 Analyseur quadripolaire de masse
 - 2 Vanne d'étanchéité par soufflet
 - 3 Système d'admission des gaz
 - 4 Vanne d'isolement
 - 5 Piège à azote liquide
 - 6 Pompe à diffusion d'huile
 - 7 Pompe à palettes

⊕ : Jauge Penning pour la mesure de la pression totale

--- : Circuit de refroidissement

— : Bride de raccordement

→ : Sens de pompage

Figure II-9 : Système de pompage de la chambre d'analyse

La source d'ions est une source à ionisation par choc. A savoir qu'une petite partie des atomes ou des molécules sous forme gazeuse est amenée à l'état ionisé par un bombardement d'électrons. Ce dernier est réalisé à l'aide d'une cathode en rhénium. Les électrons émis par la cathode sont focalisés par une électrode de Wehnelt puis attirés dans l'espace d'ionisation où ils convergent immédiatement derrière la grille. Les ions produits arrivent dans un système de quatre barres cylindriques parallèles disposées en carré constituant le filtre de masse. Les barres diamétralement opposées sont reliées électriquement. Entre les deux couples de barres ainsi formés est appliquée une tension alternative haute fréquence d'amplitude variable mais de fréquence fixe, à laquelle se superpose une tension continue proportionnelle. Les ions ne peuvent traverser ce dispositif que dans des conditions bien déterminées. Le rapport entre la masse et la charge (m/e) de ces ions doit se trouver dans une petite zone partielle de l'échelle m/e . Les ions qui ne remplissent pas les conditions de transmission sont éjectés latéralement hors du filtre de masse. Les ions qui traversent le filtre tombent sur un collecteur de Faraday où ils engendrent un courant ionique transformé en un signal proportionnel par un convertisseur courant-tension. Un enregistreur connecté au QMG 064 permet de visualiser les spectrogrammes de masse.

2-3-2 Modes de fonctionnement et de service

L'appareil présente onze modes de fonctionnement et un mode de service.

Modes de fonctionnement

*STAND-BY : le filament n'est pas alimenté.

*TOTAL : on mesure et on affiche la valeur de la pression totale.

*H₂, He, H₂O, N₂ + CO, O₂, Ar, CO₂, USER : dans chacun de ces modes (modes "gaz") on mesure la hauteur des pics de la masse correspondante. La valeur de la mesure est filtrée, pondérée avec le facteur d'étalonnage correspondant et affichée sous forme de pression partielle en mbar ou en pascal. Le mode USER permet l'introduction d'une masse non prédéfinie.

*SCAN : on procède à un balayage répété des masses pouvant aller de $m/e = 0$ à $m/e = 64$.

Mode de service

*CYCLE : les pressions partielles de plusieurs gaz et la pression totale sont mesurées cycliquement et affichées en mbar ou en pascal.

Pour nos analyses, nous avons choisi le mode de fonctionnement SCAN avec une largeur de balayage de 48. Cela permet en quatre minutes d'analyser tous les ions formés de $m/e = 0$ à $m/e = 48$. Afin d'avoir la meilleure sensibilité, on choisit une étendue de mesure pleine échelle de la pression partielle la plus faible possible. L'étendue de mesure désirée est sélectionnée à l'aide de la touche "RANGE" parmi les huit plages d'amplification possibles.

2-3-3 Etalonnage

a) généralités

Reste donc à déterminer les facteurs de calibration C_α des gaz que l'on veut analyser. On sait que :

$$p_\alpha = X_\alpha P_T$$

avec p_α = pression partielle du gaz α

X_α = fraction molaire du gaz α

P_T = pression totale dans la chambre d'analyse

Afin de s'affranchir des faibles variations de la pression totale au cours de l'étalonnage, on effectue des rapports de pressions partielles en utilisant un mélange gaz de référence - gaz à calibrer.

On choisit l'argon comme gaz de référence car l'argon s'ionisant en Ar^+ et Ar^{++} , les pics résultant à $m/e = 40$ et $m/e = 20$ respectivement, n'interfèrent pas avec les pics des autres ions. La pression partielle d'un gaz α est proportionnelle au pourcentage Z_α du gaz α dans le mélange gazeux. Le gaz α se fractionnant en plusieurs ions, l'intensité I_α du gaz α est la somme de chacune des intensités i_α des pics des ions formés.

$$I_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^n i_{\alpha\beta}$$

avec n = nombre de fragmentations et d'ionisations du gaz α

I_{α} étant proportionnelle à la somme des hauteurs h de pics mesurées sur l'enregistreur pour un gaz α donné, on peut écrire que :

$$\frac{Z_{\alpha}}{Z_{Ar}} = \frac{C_{Ar}}{C_{\alpha}} \cdot \frac{H_{\alpha}}{H_{Ar}}$$

$$\text{avec } H_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^n h_{\alpha\beta}$$

$$\text{et } H_{Ar} = h_{Ar}^{+} + h_{Ar}^{++}$$

b) contraintes

Lors d'un balayage en masse il n'est pas possible de modifier l'étendue de mesure X choisie. Ainsi désireux de travailler à un maximum de sensibilité on prendra Z_{α}/Z_{Ar} inférieur à 3. De plus afin de s'approcher au mieux des conditions opératoires en tests catalytiques la teneur en gaz α doit être de quelques pourcents. C'est pourquoi l'argon et le gaz α sont dilués dans un autre gaz. On prendra l'hélium qui comme l'argon donne des pics qui n'interfèrent pas avec les pics d'autres ions.

c) étalonnage proprement dit

Au moins quatre différentes compositions de mélanges gazeux α - Ar - He ont été réalisées. La mesure du débit de chacun des gaz nous permet de connaître avec précision le rapport Z_{α}/Z_{Ar} . On calcule pour chaque mélange les hauteurs des pics d'argon, H_{Ar} et de α , H_{α} . En traçant Z_{α}/Z_{Ar} en fonction de H_{α}/H_{Ar} , nous obtenons une droite passant par l'origine de pente C_{Ar}/C_{α} . (Exemple pour $\alpha = N_2$ cf figure II-10).

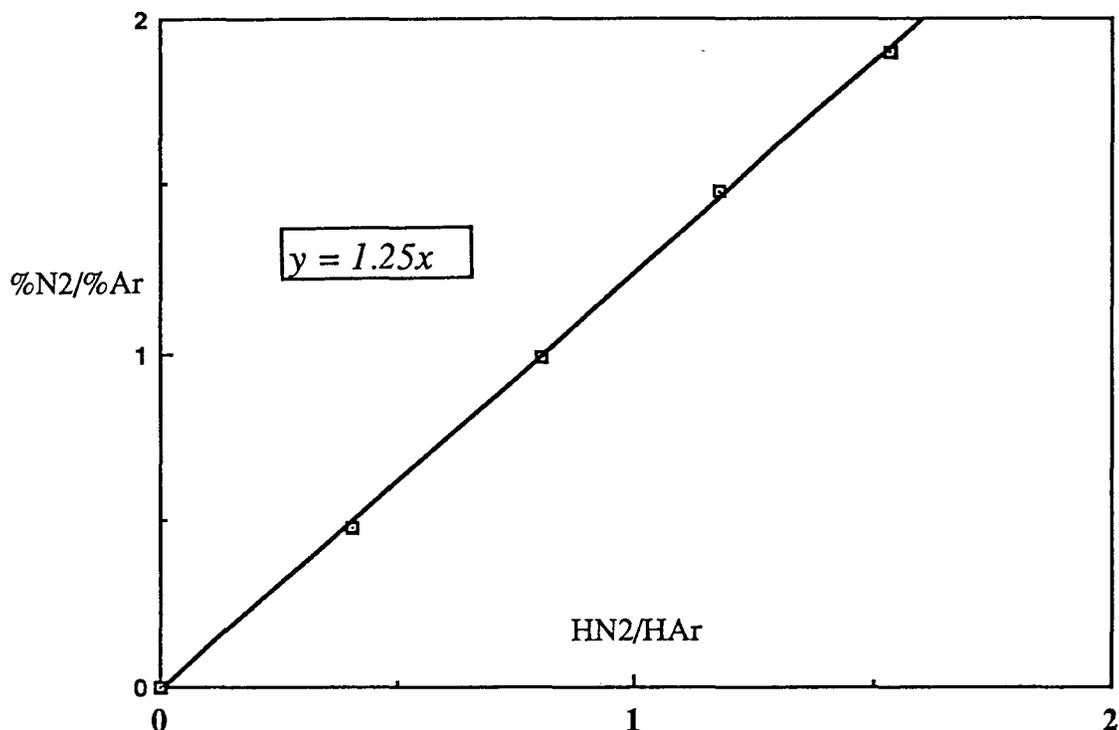


Figure II-10 : Courbe d'étalonnage spectrométrique de masse pour l'azote

La pente nous donne le facteur relatif de calibration du gaz par rapport à l'argon. Les résultats obtenus pour les différents gaz sont regroupés dans le tableau suivant. Dans ce dernier sont comparés nos résultats avec ceux donnés dans la littérature. Ils sont en très bon accord avec notamment les travaux de OTTO et coll [1] ainsi que ceux de KOBYLINSKI et B.W. TAYLOR [2].

Auteurs	Appareillages	NH ₃	N ₂	NO	O ₂	N ₂ O	Ar
nos résultats	QMG 064 (BALZERS)	2.00	1.25	1.40	1.65	1.70	1.00
OTTO et Coll [1]	CEC 21-103	2.12	1.37	1.28	-	1.74	1.00
KOBYLINSKI et Coll [2]	AEI MS-10	1.97	1.42	1.20	-	1.80	1.00

Tableau II-2 : Facteurs de calibration relatifs des gaz par rapport à l'argon.

Pour déterminer la hauteur H d'un gaz, il a fallu mesurer chaque hauteur h correspondant à une ionisation particulière de ce même gaz. Les hauteurs h des pics sont rapportées à la hauteur du pic de plus forte intensité notée 100. Ainsi par exemple, l'ammoniac s'ionise en NH_3^+ donnant le pic le plus intense à $m/e = 17$. On le note 100.

Mais l'ammoniac peut donner également :

$$\begin{array}{l}
 - \text{NH}_2^+ \text{ à } m/e = 16 \text{ et } h_{\text{NH}_2^+} = 0,8 h_{\text{NH}_3^+} \\
 - \text{NH}^+ \text{ à } m/e = 15 \text{ et } h_{\text{NH}^+} = 0,07 h_{\text{NH}_3^+} \\
 - \text{N}^+ \text{ à } m/e = 14 \text{ et } h_{\text{N}^+} = 0,02 h_{\text{NH}_3^+}
 \end{array}
 \quad \Bigg| \quad \Rightarrow \quad \text{Soit } h_{\text{NH}_3} = 1,89 h_{\text{NH}_3^+}$$

Les hauteurs ou les courants ioniques relatifs (rappelons que la hauteur d'un pic est directement proportionnelle à un courant ionique) des ions produits sont regroupés dans le tableau suivant :

Nombre de masse (m/e)	NH ₃	H ₂ O	N ₂	NO	O ₂	N ₂ O	Ar
14	2		6			8	
15	7			7			
16	80	2		3	7.5	4	
17	100	26		1			
18		100					
20							23
28			100			13	
30				100		32	
32					100		
40							100
44						100	

Tableau II-3 : Courants ioniques relatifs d'ions de fractions obtenus

II-2-4 PROCEDURE EXPERIMENTALE

Après le traitement préparatoire du catalyseur, on évacue tout d'abord sous vide primaire le montage test avant de le remettre sous pression atmosphérique d'hélium. L'étanchéité du montage et notamment du réacteur est contrôlée par le suivi chromatographique de l'apparition ou non d'un éventuel pic d'air.

L'admission des gaz dans le capillaire (entre 1 et 4 cm³ par minute) se fait au moyen d'une vanne tout ou rien en amont de celui-ci, l'introduction des gaz dans la chambre d'analyse par l'ouverture de la vanne GEV 010.

On peut considérer que le mélange gazeux réactionnel a une composition stable lorsque les aires chromatographiques et les hauteurs des pics de masse deviennent constantes (1 heure). Le test catalytique peut alors être effectué. Il consiste à chauffer le réacteur sous flux (1°C/min) et à suivre l'évolution des concentrations des différents réactifs et produits de la réaction.

*** par chromatographie**

L'analyse a lieu tous les 20°C par rotation de la vanne d'échantillonnage toutes les 20 minutes, la vanne restant en position "analyse" pendant 60 secondes.

*** par spectrométrie de masse**

L'analyse se fait toutes les 4 minutes et donc environ tous les 4°C en mode "SCAN". C'est la durée d'un balayage de $m/e = 0$ à $m/e = 48$.

Mais la rotation de la vanne d'échantillonnage pour l'analyse chromatographique entraîne une variation du débit gazeux entrant dans le capillaire. Ainsi une analyse sur cinq est perturbée et ne sera pas exploitée.

II-2-5 EXPLOITATION DES RESULTATS

2-5-1 Taux de conversion de NO et NH₃

A - Choix du mode de calcul

Le taux de conversion d'un réactif R en produits P peut se calculer de trois manières différentes :

$$TC_R = 1 - \frac{[R]_t}{[R]_i} \quad (1)$$

$$TC_R = \frac{\Sigma [P]_t}{[R]_i} \quad (2)$$

$$TC_R = \frac{\Sigma [P]_t}{\Sigma [P]_t + [R]_t} \quad (3)$$

où $[R]_i$ représente la concentration initiale i du réactif R

$[R]_t$ représente la concentration du réactif R à un instant t

$[P]_t$ représente la somme des concentrations des différents produits formés à un instant t par le réactif R.

Les relations (1) et (2) font référence à la concentration initiale du réactif. Mais compte tenu de la possible variation de la pression totale dans la chambre d'analyse et donc de la variation de la concentration absolue du réactif au début du test catalytique, on préférera utiliser le troisième mode de calcul qui ne fait intervenir que des concentrations de produits et réactifs à un même instant t .

B - Calcul des taux

a) Rappel des équations chimiques

Les stoechiométries de réactions généralement admises dans la réduction du monoxyde d'azote par l'ammoniac sont les suivantes :

en absence d'O₂



en présence d'O₂



b) Ecriture des taux de conversion (TC) en fonction de la stoechiométrie des réactions

en absence d'O₂ d'après (4) et (5)

$$TC\ NO = \frac{2 \times 0,6 [N_2] + 2 \times 0,8 [N_2O]}{2 \times (0,6) [N_2] + 2 \times 0,8 [N_2O] + [NO]}$$

et

$$TC\ NH_3 = \frac{2 \times 0,4 [N_2] + 2 \times 0,2 [N_2O]}{2 \times 0,4 [N_2] + 2 \times 0,2 [N_2O] + [NH_3]}$$

en présence d'O₂ d'après (6) et (7)

$$TC\ NO = \frac{[N_2] + [N_2O]}{[N_2] + [N_2O] + [NO]}$$

$$TC\ NH_3 = \frac{[N_2] + [N_2O]}{[N_2] + [N_2O] + [NH_3]}$$

c) Calcul des concentrations par spectrométrie de masse

Pour ce calcul il faut prendre en compte le facteur de calibration et la fragmentation d'un gaz (cf tableaux II-2 et II-3). En se basant sur le pic le plus intense (noté 100) on peut écrire que :

[NO] est proportionnelle à :

$$h_{30} \times 1,40 \text{ (calibration)} \times 1,11 \text{ (fragmentation)}$$

Pour le calcul de la concentration en ammoniac il faut soustraire du pic à la masse 17 la contribution de la fragmentation de l'eau (26 % du h₁₈) provenant de la pression résiduelle et de la réaction.

Ainsi :

[NH₃] est proportionnelle à :

$$(h_{17} - 0,26 h_{18}) \times 2,00 \text{ (calibration)} \times 1,89 \text{ (fragmentation)}.$$

[N₂] est proportionnelle à :

$$(h_{28} - h_{N_2PR}) \times 1,25 \text{ (calibration)} \times 1,06 \text{ (fragmentation)},$$

h_{N_2PR} correspond à la concentration de la pression résiduelle en N₂.

[N₂O] est proportionnelle à :

$$(h_{44} - h_{CO_2PR}) \times 1,70 \text{ (calibration)} \times 1,57 \text{ (fragmentation)},$$

h_{CO_2PR} correspond à la concentration de la pression résiduelle en CO₂.

2-5-2 Sélectivité en N₂O

La valeur de la sélectivité en N₂O est calculée par la relation

$$\text{Sel N}_2\text{O} = \frac{[\text{N}_2\text{O}]}{[\text{N}_2\text{O}] + [\text{N}_2]}$$

Nous avons choisi de déterminer les concentrations des produits N₂ et N₂O par chromatographie en phase gaz car cette technique s'avère plus précise pour l'analyse du produit N₂O que la spectrométrie de masse. Comme l'azote et le protoxyde d'azote sortent sur des colonnes différentes il faudra prendre en considération le coefficient de partage C.P. de la colonne CTR1 (cf 2-2-2). Les facteurs de réponse des deux gaz étant différents (cf tableau II-1), la sélectivité en N₂O se calculera de la manière suivante :

$$\text{Sel N}_2\text{O} = \frac{1,6 \times 3 A_{N_2O}}{1,6 \times 3 A_{N_2O} + 2,3 A_{N_2}}$$

En effet pour cette dernière méthode la pression partielle résiduelle en CO₂ dans la chambre d'analyse affecte la détection de N₂O, les ions CO₂⁺ et N₂O⁺ résultants ayant la même masse.

II-3 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

II-3-1 ANALYSE DE SURFACE

3-1-1 Analyse par la Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX)

Il s'agit d'une technique d'analyse de surface puisque la profondeur analysée ne dépasse pas 100 Å.

a) aspect fondamental

Le principe de la méthode découle de l'effet photoélectrique expliqué par EINSTEIN [3, 4] au début du siècle. Ce principe consiste à irradier par un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$, un échantillon dont les atomes sont alors ionisés et à enregistrer le spectre en énergie cinétique des électrons émis par photoémission, suite à l'ionisation.

L'utilisation de photons d'énergie de l'ordre du kiloélectronvolt (domaine des rayons X) donne lieu à la spectroscopie dite XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), qui permet d'atteindre les niveaux de coeur atomiques et les niveaux de valence.

Le bilan énergétique de la photoémission d'un électron s'écrit :

$$h\nu = E_l + E_c + E_r$$

avec $h\nu$ = énergie des photons incidents

E_l = énergie de liaison de l'électron éjecté.

C'est l'énergie nécessaire pour amener l'électron de son niveau initial, au niveau du vide

E_c = énergie cinétique correspondante

E_r = énergie de recul négligeable pour un échantillon solide.

b) principe de la mesure (cf figure II-11).

La mesure de l'énergie cinétique de l'électron éjecté permet de déduire son énergie de liaison dans l'échantillon. L'échantillon solide se trouve en contact avec le

spectromètre. Leurs niveaux de Fermi coïncident alors. En fait, l'énergie mesurée est E_c différente de E'_c . On a la relation :

$$h\nu = E_{i \text{ vide}} + E'_c = E_{i \text{ vide}} + E_c - \Psi \text{ éch.} + \Psi \text{ spect.}$$

$\Psi \text{ spect.}$ (fonction d'extraction du spectromètre) est une constante de l'appareillage alors que $\Psi \text{ éch.}$ (fonction d'extraction de l'échantillon) varie avec la nature de l'échantillon. C'est pourquoi on repère E_i par rapport au niveau de Fermi et on obtient :

$$h\nu = E_{i \text{ Fermi}} + E_{c_i} + \Psi \text{ spect.} \quad (8)$$

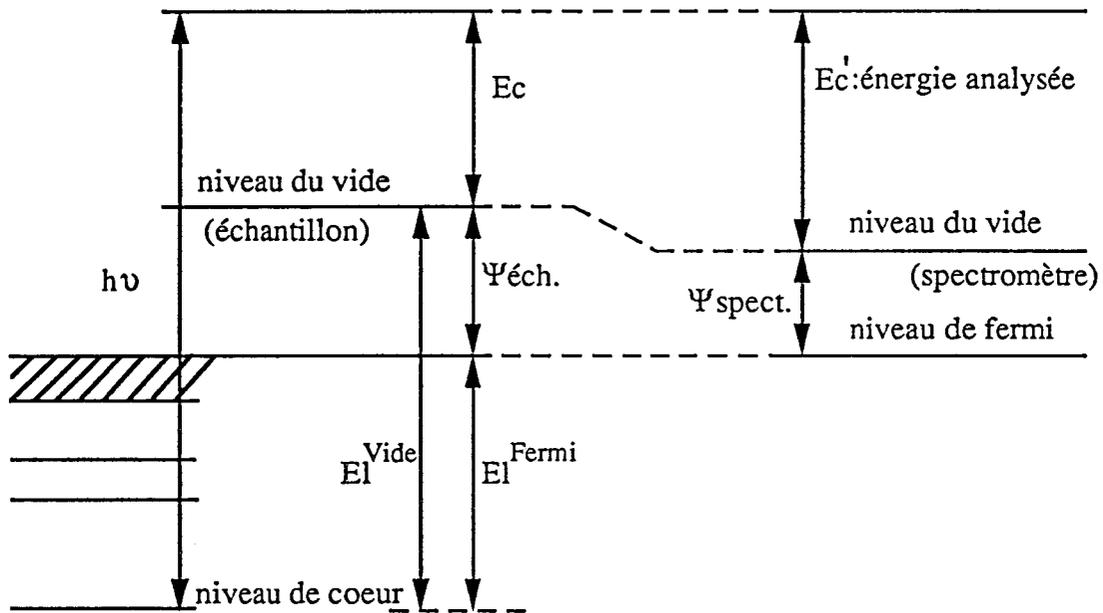


Figure II-11 - Schéma de principe de l'analyse SPX

En pratique on s'affranchit de $\Psi \text{ spect.}$ à l'aide de la position d'un niveau énergétique bien connu d'un élément R.

$$h\nu = E_{i \text{ Fermi}} + E_{c_R} + \Psi \text{ spect.} \quad (9)$$

$$E_{i \text{ Fermi}} = E_{i \text{ Fermi}} + E_{c_R} - E_{c_i} \quad (8) - (9)$$

c) appareillages

Deux spectromètres différents sont utilisés pour l'analyse de surface des échantillons, le KRATOS AEI ES 200B et le LEYBOLD HEREAUS. Leurs principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau II-4. L'analyse des échantillons à base de cuivre s'est faite sur le spectromètre LEYBOLD qui modifie beaucoup moins l'état d'oxydation du cuivre (réduction du Cu^{2+}) que le spectromètre KRATOS. Ce dernier a servi à l'analyse de tous les autres échantillons (sans cuivre). Ce phénomène de réduction s'explique par une configuration de la chambre d'analyse et de la source X différente dans les deux spectromètres. Dans le LEYBOLD contrairement au KRATOS, l'échantillon est protégé par un écran qui évite son échauffement par le filament de la source X. De plus la présence d'éléments hydrocarbonés (huile de pompes) dans le KRATOS conduit à une atmosphère réductrice plus importante.

	KRATOS AEI ES 200B	LEYBOLD HEREAUS
Sources	Aluminium K_{α} (1486,6 eV) 12 kV, 25 mA	Aluminium K_{α} (1486,6 eV) ou Magnésium K_{α} (1253,6 eV) 13 kV, 20 mA
Analyseurs	hémisphérique Mode de fonctionnement : * $\Delta E / E = \text{constante}$	hémisphérique Modes de fonctionnement : * $\Delta E / E = \text{constante}$ ou * $\Delta E = \text{constante}$
Vide	3 pompes à diffusion d'huile (10^{-8} mbar)	2 pompes turbomoléculaires (10^{-10} mbar)

Tableau II-4 : Principales caractéristiques des 2 spectromètres pour l'analyse de surface

d) références énergétiques

Comme nous l'avons décrit précédemment dans b), le calcul des énergies de liaison d'éléments présents dans l'échantillon passe par la connaissance de l'énergie de liaison d'un élément R. Ainsi pour les échantillons analysés dans le spectromètre KRATOS, c'est l'énergie du pic 1s du carbone de contamination à 285 eV (dû essentiellement aux huiles de pompes) qui sert d'étalon interne. Dans le spectromètre LEYBOLD, la très faible contamination des échantillons par le carbone ne permet pas

de prendre l'élément C 1s comme référence. C'est pourquoi on utilise un autre élément chimique du catalyseur comme étalon interne, en se basant sur l'énergie de liaison déduite de celle du carbone de contamination provenant du spectromètre KRATOS, à l'aide de la relation suivante :

$$E_{I_R} = E_{I_{C1s}} + E_{C_{C1s}} - E_{C_R}$$

Les différentes références utilisées et déduites sont mentionnées dans le tableau suivant :

Spectromètres	Echantillons	Références utilisées	Références déduites
KRATOS AEI ES 200B	Pt/Al ₂ O ₃	C 1s (contamination) à 285 eV	Al 2p (dans Al ₂ O ₃) à 74.6 eV
	V ₂ O ₅ /TiO ₂	Ti 2p _{3/2} à 459 eV	-
	Zéolithe (Y)	C 1s (contamination) à 285 eV	Si 2s (dans la zéolithe) à 153.6 eV
	WC	C 1s (contamination) à 285 eV	-
	CrC	C 1s (contamination) à 285 eV	-
	Boue rouge	C 1s (contamination) à 285 eV	-
LEYBOLD HEREAUS	Cu/Zéolithe(Y)	Si 2s (dans la zéolithe) à 153.6 eV	-
	Cu/Al ₂ O ₃	Al 2p (dans Al ₂ O ₃) à 74.6 eV	-
	Cu/WC	C 1s (contamination) à 285 eV	-
	Cu/Boue rouge	C 1s (contamination) à 285 eV	-

Tableau II-5 : Références énergétiques de liaison pour les différents catalyseurs

e) mise en oeuvre de l'échantillon

Après broyage de l'échantillon, la poudre obtenue est pressée sur un porte-échantillon recouvert d'un métal mou, l'indium, assurant un bon contact électrique et nécessitant peu de catalyseur.

f) analytique

Les électrons d'un niveau de coeur qui traversent la surface sans avoir subi de perte d'énergie participent au pic photoélectronique (de coeur). La position et l'intensité de ce pic sont à l'origine des informations essentielles que l'on peut obtenir.

* analyse qualitative (position)

La position des signaux est caractéristique d'une configuration électronique donnée. Tout changement chimique donne lieu à un changement de cette configuration, ce qui entraîne une redistribution des électrons de valence [5]. Ce réarrangement perturbe le potentiel des électrons internes, ce qui conduit à une modification de leur énergie de liaison. Ce phénomène est appelé "déplacement chimique". Très intéressant pour une étude qualitative, ce déplacement permet d'identifier les espèces chimiques.

* analyse quantitative (intensité)

L'intensité d'un pic de photoélectrons dans un environnement chimique donné est une fonction de sa concentration atomique dans l'échantillon mais également de plusieurs autres facteurs qui ne sont pas toujours connus avec précision.

Les intensités relatives pour des échantillons différents peuvent révéler de grandes variations [6, 7]. L'analyse SPX ne sera alors qu'une méthode semi-quantitative (inférieure à plus ou moins 50 % d'erreur relative). En revanche si on compare des surfaces d'échantillons de compositions chimiques similaires, la méthode devient quantitative (inférieure à plus ou moins 10 % d'erreur relative). C'est cette dernière méthode que l'on utilisera.

$$I = F.n.\sigma.\lambda.T. (1 - \exp. (- Z/ (\lambda \sin \Theta)))$$

avec

- F = flux de photons incidents
- n = nombre d'électrons par unité d'élément
- σ = section de capture
- λ = libre parcours moyen
- T = facteur de transmission
- Z = profondeur d'analyse
- Θ = angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon. $\Theta = 90^\circ$ pour les analyses en émergence normale.

Pour un matériau d'épaisseur infinie, l'expression devient :

$$I = F.n.\sigma.\lambda.T$$

Afin de s'affranchir des paramètres expérimentaux et donc d'avoir une analyse quantitative, on effectue un rapport d'intensité entre le niveau i d'un élément A et le niveau j d'un élément B d'un même échantillon. De plus dans le cas du fonctionnement des spectromètres on a :

* $\lambda = b(Ec)^\alpha$ avec b = constante et $\alpha = 0,77$ d'après EBEL [8]

* T proportionnel à Ec en mode $\Delta E/E = \text{constante}$

ou T proportionnel à $1/Ec$ en mode $\Delta E = \text{constante}$

d'où

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} \cdot \frac{\sigma_{B_j}}{\sigma_{A_i}} \cdot \frac{(Ec_{B_j})^{1,77}}{(Ec_{A_i})^{1,77}}$$

en mode de détection $\Delta E/E = \text{constante}$

et

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} \cdot \frac{\sigma_{B_j}}{\sigma_{A_i}} \cdot \frac{(Ec_{B_j})^{-0,23}}{(Ec_{A_i})^{-0,23}}$$

en mode de détection $\Delta E = \text{constante}$

Les valeurs des sections de capture σ ont fait l'objet de calculs théoriques par SCOFIELD [9]. Celles des différents éléments étudiés sont regroupées dans ce tableau :

Eléments	C 1s	O 1s	Al 2s	Al 2p	Si 2s	Ti 2p
Sections de capture	1	2.93	0.75	0.54	0.96	7.91
Eléments	V 2p	Cr 2p	Fe 2p	Cu 2p-3/2	W 4f	Pt 4f
Sections de capture	9.66	11.67	16.42	16.73	9.80	15.46

Tableau II-6 : Sections de capture des divers éléments étudiés

3-1-2 Mesure de la surface spécifique (BET)

La mesure de la quantité d'un gaz inerte physisorbé par la surface d'un catalyseur permet de calculer son aire spécifique (m^2/g). La méthode de BRUNAUER, EMMET et TELLER (BET) [10 - 12] s'appuie sur l'évaluation de la quantité de gaz correspondant à la monocouche.

Ces surfaces de catalyseur sont déterminées à l'aide d'un appareil QUANTASORB. L'échantillon disposé dans une cellule en U en verre est tout d'abord dégazé à 120°C pendant trente minutes sous flux d'azote N45 (99,995 % d'azote). Une fois refroidi on procède ensuite à la physisorption par un mélange gazeux composé de 30 % de gaz adsorbant (azote pur) et de 70 % de gaz porteur inerte (hélium pur).

L'adsorption et la désorption se produisent respectivement lorsque la cellule contenant l'échantillon est immergée puis retirée d'un dewar rempli d'azote liquide (77 K). Ces deux processus sont suivis en mesurant la variation de conductivité thermique du flux gazeux résultant des changements de concentration d'adsorbat. L'aire des pics obtenue est proportionnelle à la quantité d'azote retenue à la surface puis désorbée lors de la remontée en température de l'échantillon. Sachant que dans le cas de la physisorption de l'azote à température de l'azote liquide, la surface occupée par une molécule d'azote est de $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, le nombre de molécules adsorbées peut être évalué pour déterminer l'aire spécifique totale.

II-3-2 ANALYSE EN MASSE

3-2-1 Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000. La plate-forme, lorsque le montage fonctionne à température ambiante comporte :

- un goniomètre haute résolution (utilisé en position verticale et en géométrie $\Theta/2\Theta$).
- un porte-échantillon tournant (afin d'éviter les orientations préférentielles).
- un monochromateur arrière (permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence).
- une anticathode de cuivre (les composantes $k\alpha_1$ et $k\alpha_2$ sont soustraites du spectre brut).

Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe atteint l'échantillon qui est mobile autour de son axe support. Par réflexion le faisceau diffracté est détecté par un "compteur à scintillation". A un angle Θ de diffraction correspond un déplacement 2Θ du compteur sur le cercle du diffractomètre.

Les enregistrements sont effectués avec un pas de mesure de $0,02^\circ$, un domaine en 2Θ allant de 15° à 80° et un temps d'intégration de 1,5 secondes. Ces conditions permettent d'obtenir pour nos échantillons un diagramme bien défini.

Il faut cependant changer ces conditions lorsque le montage fonctionne en programmation de température. La plate-forme est alors constituée d'une chambre haute température enfermant une plaque de platine (porte-échantillon) reliée directement à un thermocouple. Le détecteur est également changé, il est du type "PSD" "Position Sensitive Detector". Le programme de température (vitesse de chauffe, palier, prise de diagramme) est réalisé sur ordinateur pilotant le diffractomètre. Un système d'introduction de gaz (H_2 , N_2 , O_2 et autres gaz) avec régulateur de débit, est monté en amont de l'appareil.

3-2-2 Analyse thermogravimétrique

L'étude thermogravimétrique consiste ici à suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température. Elle nécessite la mise en oeuvre d'une thermobalance.

La balance électronique SARTORIUS est constituée de deux nacelles en quartz contenant l'une l'échantillon et l'autre une tare suspendues aux extrémités d'un fléau et plongeant chacune dans un tube en quartz. Le fléau est disposé sur un fil de torsion en kanthal et solidaire d'un solénoïde se déplaçant dans un champ magnétique. Une variation de la masse entraîne un déplacement du fléau et du solénoïde et donne naissance à un courant induit. Ce courant est compensé électroniquement. De ce fait le fléau est toujours dans la même position et le courant compensateur sert à mesurer la variation de masse. Le module de commande permet d'effectuer un enregistrement en continu des variations de masse.

Après un dégazage en vide secondaire, l'échantillon est balayé par le gaz (H_2 , N_2 ,...). Un régulateur relié aux deux fours placés autour des tubes en quartz permet une montée linéaire en température jusqu'à $900^\circ C$. L'acquisition et le traitement des données (pourcentage de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température ou du temps à température constante) sont réalisés à l'aide d'un ordinateur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

- [1] K. OTTO, M. SHELEF et J.T. KUMMER
J. of Physical Chemistry, 74, n° 13 (1970) p 2690
- [2] T.P. KOBYLINSKI et B.N. TAYLOR
J. Catal., 31 (1973) p 450
- [3] A. EINSTEIN, Ann. Physik, 17, 132 (1905)
- [4] A. EINSTEIN, Ann. Physik, 20, 199 (1906)
- [5] T.A. CARLSON, "Photoelectron and Auger Spectroscopy"
Ed. Plenum Press N.Y. and London, (1975) p 167
- [6] C.S. FADLEY, Progress in Solid State Chemistry, vol. 11, Ed. G. SOMORJAI
et J. Mc CALDIN (Pergammen Press, N.Y.), (1976) p 265
- [7] C.S. FADLEY, Electron Spectroscopy, Theory, techniques and applications, vol. 2,
Ed. G.R. BRUNDLE et A.D. BAKER (Academic Press London, N.Y., San Francisco),
(1978) p 69
- [8] M. EBEL Surf. Interface Anal., 2 (1980) p 173
- [9] J.H. SCOFIELD, J. Electron Spectrosc. Relat Phenom., 8 (1976) p 129
- [10] YONG et CROWELL "Physical Adsorption of gases"
Buttenworth et Co., (1962) p 190
- [11] J.M. THOMAS et W.J. THOMAS
"Introduction to the Principales of Heterogeneous Catalysis" Academic Press.,
(1967)
- [12] S.J. GREGG et K.S. SING
"Adsorption Surface area and Porosity" Academic Press., (1967) p 36

TROISIEME PARTIE

CATALYSEURS DE REFERENCE

CHAPITRE III :

PLATINE DEPOSE SUR ALUMINE γ

III-1 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Ce catalyseur contient 1 % en poids de platine déposé sur alumine γ

III-1-1 DIFFRACTION DE RAYONS X

1-1-1 Avant tests catalytiques

Le diagramme de diffraction de rayons X du Pt/Al₂O₃ ne fait apparaître que les raies caractéristiques de l'alumine γ . Il ne nous permet pas de distinguer la faible teneur en platine (1 % en poids) présent sur le support, d'autant plus que les raies principales de diffraction du platine coïncident avec celles de l'alumine γ .

1-1-2 Après tests catalytiques

Les analyses RX des deux échantillons, ayant été tout d'abord réduits sous H₂ à 500°C puis testés dans la réaction NO + NH₃ et NO + NH₃ + O₂, donnent les mêmes diagrammes de diffraction que celui obtenu sur le Pt/Al₂O₃ non réduit.

III-1-2 SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X

1-2-1 Contraintes d'analyse

a) Introduction

En SPX, l'élément platine est habituellement caractérisé par son niveau 4f qui conduit au photopic le plus intense. Mais dans un échantillon de platine (1 %) supporté sur de l'alumine Al₂O₃ γ , le photopic du niveau 4f du platine (El Pt⁰ = 71,8 eV ; El Pt⁺² = 73,5 eV) est noyé dans celui du niveau 2p de l'aluminium (El = 74,8 eV).

Afin de pallier à cet inconvénient et d'essayer de caractériser le platine, deux méthodes seront utilisées :

* l'étude du support pour en déduire le niveau 4f du platine

* l'étude d'un niveau du platine autre que le niveau 4f, moins intense mais non perturbé par un autre photopic.

b) Support $Al_2O_3 \gamma$

L'alumine utilisée dans la préparation du catalyseur est l'alumine γ agglomérée à partir d'alumine DEGUSSA OXID C (aire spécifique environ 100 m²/g). Le rapport d'intensité des photopics Al 2p et Al 2s est de 0,72.

Connaissant dans un échantillon Pt/ Al_2O_3 , la valeur de l'intensité du pic correspondant au niveau 2s de l'aluminium ($I_{Al\ 2s}$) non perturbée par le signal Pt 4f et celle de l'intensité totale des photopics Al 2p + Pt 4f ($I_{Al\ 2p + Pt\ 4f}$), on peut calculer la intensité $I_{Pt\ 4f}$ par la relation :

$$I_{Pt\ 4f} = I_{Al\ 2p + Pt\ 4f} - 0,72 I_{Al\ 2s}$$

c) Niveau 4d du platine

Même si qualitativement, il est possible de pointer les énergies de liaisons des différents niveaux des espèces du platine, il est très difficile compte tenu du faible pourcentage du platine dans le catalyseur (1 %) et de la faible intensité du pic relatif au niveau 4d, d'obtenir des mesures quantitatives précises à partir de ce niveau. C'est pourquoi pour une analyse quantitative on préférera utiliser la "méthode du support".

1-2-2 Analyse

a) Echantillons analysés

Quatre échantillons de Pt/ Al_2O_3 ont été analysés par SPX. Nous étudierons tout d'abord un Pt/ Al_2O_3 non réduit après imprégnation du support par l'acide

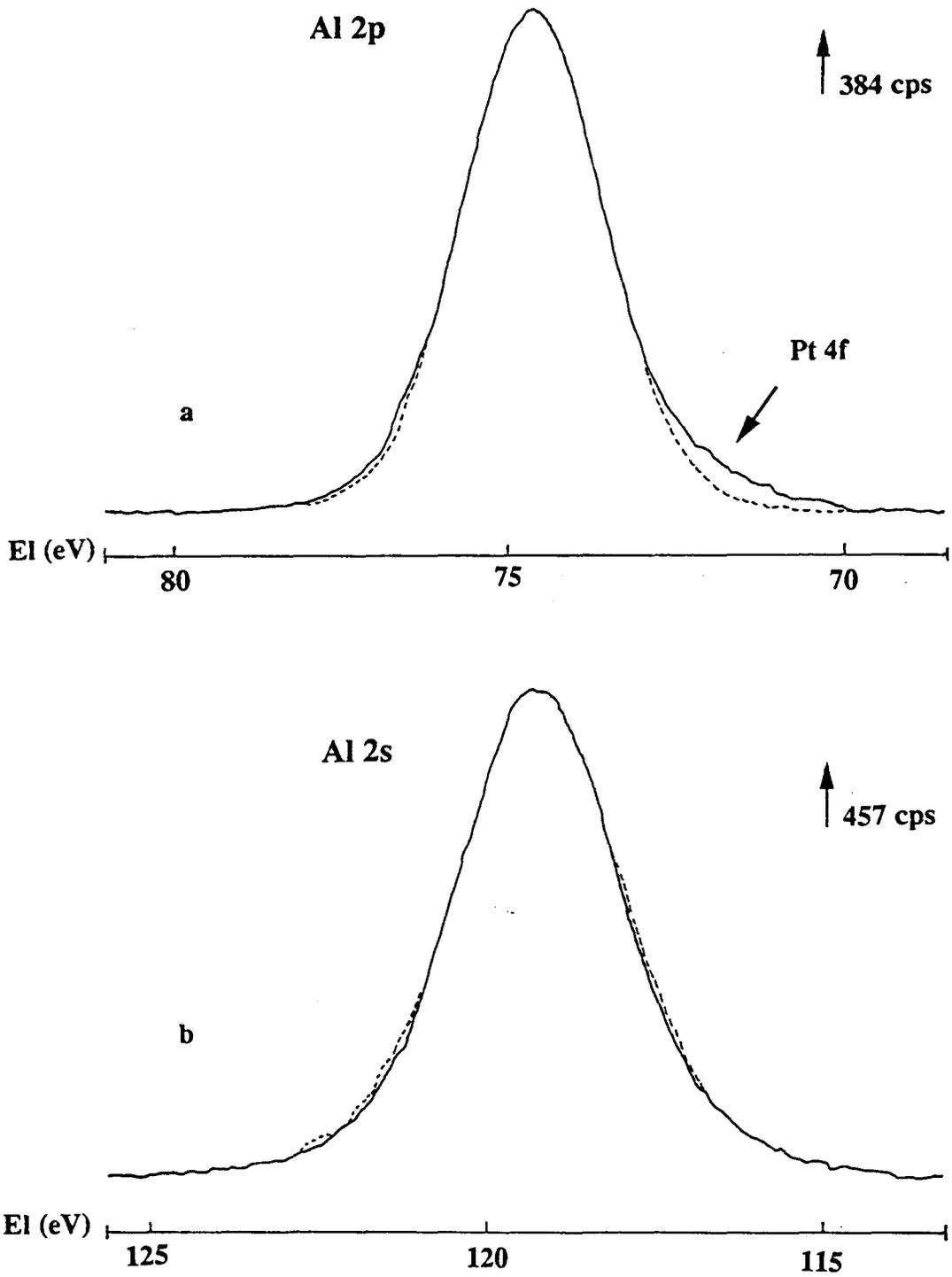


Figure III-1 : -a) Photopic du niveau 2p de l'aluminium dans Pt (1%)/Al₂O₃ non réduit
-b) Photopic du niveau 2s de l'aluminium dans Pt (1%)/Al₂O₃ non réduit.

chloroplatinique et séchage. Nous analyserons ensuite ce même solide après réduction sous H_2 à $500^\circ C$ et remise à l'air. Nous examinerons enfin deux autres échantillons ayant servi de catalyseurs dans la réaction $NO + NH_3$ en absence et en présence d'oxygène après réduction préalable sous hydrogène pur à $500^\circ C$.

b) Analyse qualitative

Dans les figures III-1 et III-2 sont représentés les photopics Al 2p, Al 2s et O 1s de l'échantillon Pt/ Al_2O_3 non réduit.

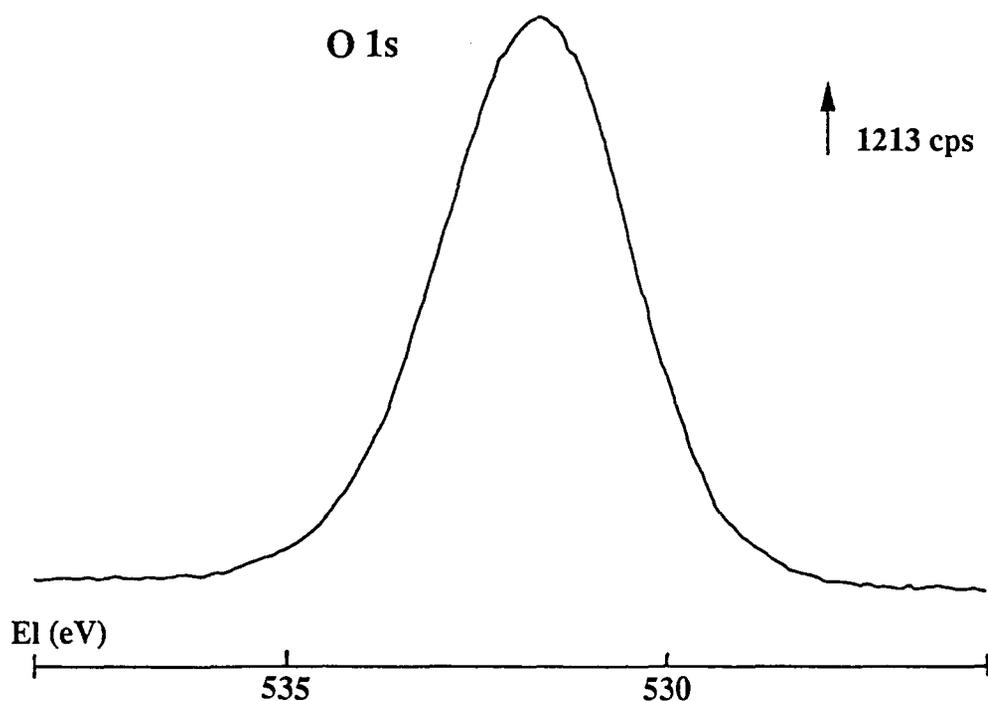


Figure III-2 : Photopic du niveau 1s de l'oxygène dans Pt (1%)/ Al_2O_3 non réduit.

Les signaux de l'aluminium 2p et 2s (traits pleins) de ce catalyseur sont comparés à ceux du support Al_2O_3 γ (traits pointillés). Les deux signaux Al 2s sont rigoureusement superposables (au nombre de coups près) alors que le spectre Al 2p de l'échantillon de platine possède un léger épaulement vers les énergies de liaison plus faibles. Cette différence s'explique par la présence du niveau 4f du platine avec le niveau 2p de l'aluminium.

Le pic du platine 4d se présente sous la forme d'un doublet. Vers les énergies cinétiques croissantes se trouvent respectivement les signaux Pt 4d3/2 et 4d5/2 (cf figure III-3).

Les énergies de liaison des niveaux Al 2p, Al 2s, O 1s et Pt 4d, déterminées par rapport au carbone 1s de contamination du spectromètre pris à 285 eV, sont rassemblées dans le tableau suivant :

Echantillons	Al 2p	Al 2s	Pt 4d5/2	Pt 4f7/2*	O 1s
non réduit	74.5	119.1	315.6	73.4	531.6
réduit sous H ₂ à 500°C	74.7	119.1	313.6	71.4	531.6
réduit sous H ₂ à 500°C puis test NO+NH ₃	74.5	119.1	313.5	71.3	531.5
réduit sous H ₂ à 500°C puis test NO+NH ₃ +O ₂	74.7	119.2	-	-	531.5

Tableau III-1 : Energies de liaison (en eV), pour les éléments Al, Pt et O

Afin de pouvoir comparer les énergies de liaison des niveaux du platine avec celles relevées dans la littérature, nous calculons la valeur de l'énergie du platine 4f à partir de celle du niveau 4d sachant que l'écart énergétique entre ces deux niveaux est de 242,2 eV pour une énergie de raie excitatrice de 1487 eV.

Seul l'échantillon de Pt/Al₂O₃ non réduit donne une énergie de liaison du niveau 4f du platine représentative d'un platine sous forme oxyde "Pt⁺²" (73,4 eV). La valeur de 71,4 eV obtenue pour le Pt/Al₂O₃ réduit à 500°C indique que le platine est sous forme métal. C'est encore sous cette forme que le platine se trouve après un test catalytique NO + NH₃ précédé d'un traitement réducteur sous H₂. Cependant, il n'a pas été possible de pointer l'énergie cinétique du niveau 4d du platine après un test en présence d'oxygène (cf figure III-3).

Les valeurs des énergies de liaison des niveaux 1s de l'oxygène (531,6 eV et 531,5 eV) et des niveaux 2p de l'aluminium (74,5 et 74,7 eV) des quatre échantillons sont caractéristiques d'oxygène et d'aluminium dans de l'alumine.

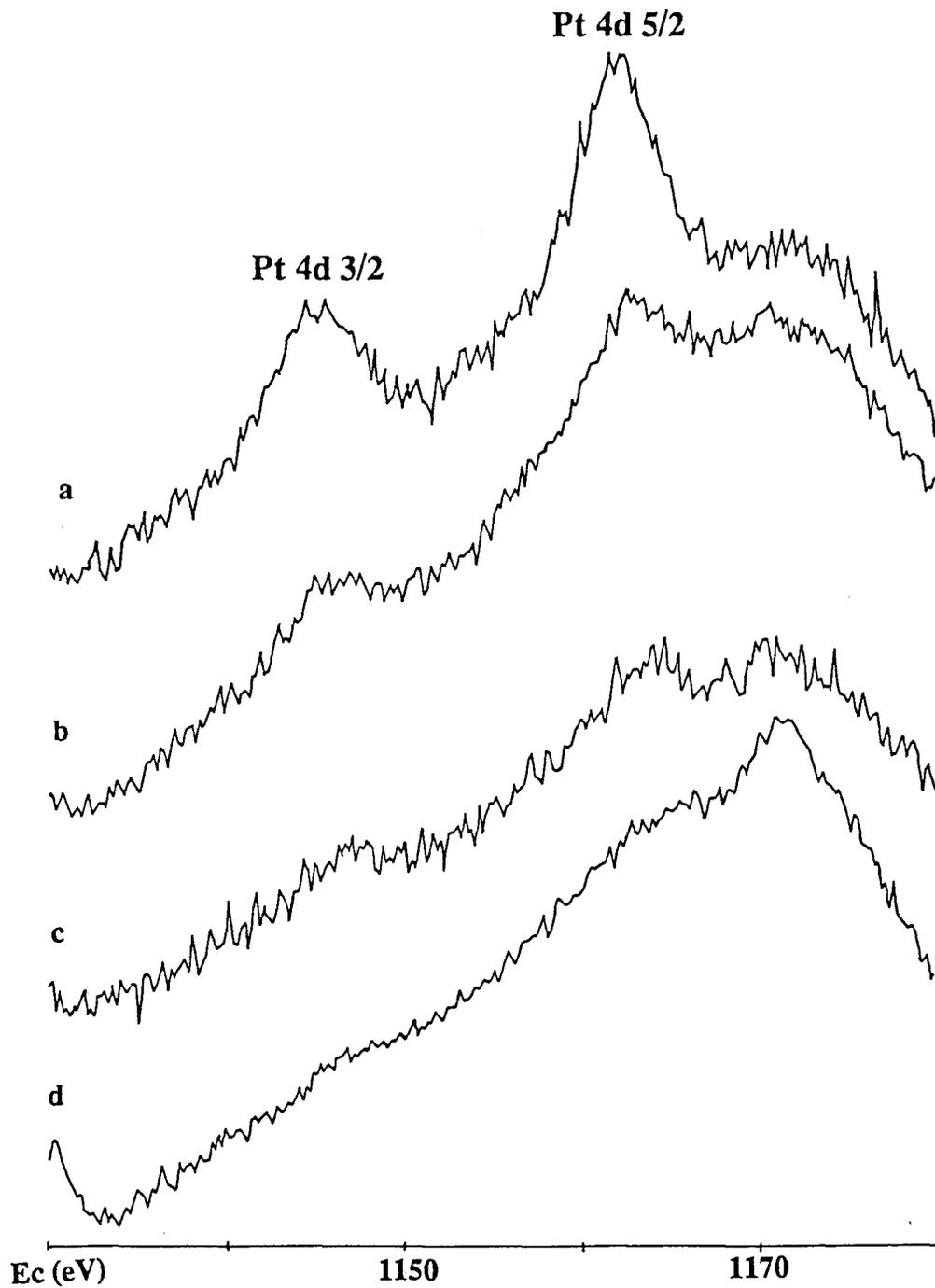


Figure III-3 : Evolution des photopics du niveau 4d du platine dans :

- a) Pt (1%)/Al₂O₃ non réduit
- b) Pt (1%)/Al₂O₃ réduit à 500°C sous H₂ (10 h)
- c) idem b) puis testé dans la réaction NO (1.5%) + NH₃ (1%)
- d) idem b) puis testé dans la réaction NO (0.5%) + NH₃ (0.5%) + O₂ (2%).

c) Analyse quantitative

Les compositions superficielles après les différents traitements et tests ainsi que la composition nominale du Pt/Al₂O₃ non réduit donnée par l'analyse chimique CNRS, sont regroupées dans le tableau suivant :

Composition	Pt (1%) /Al ₂ O ₃	O/Al	(Pt/Al)*10 ⁺³
nominale	non réduit	1.72	3.4
superficielle	non réduit	1.24	3.4
	réduit sous H ₂ à 500°C	1.16	1.5
	réduit sous H ₂ à 500°C +test NO+NH ₃	1.16	0.5
	réduit sous H ₂ à 500°C +test NO+NH ₃ +O ₂	1.08	0.4

Tableau III-2 : Evolution de la composition superficielle d'un catalyseur Pt (1 %)/Al₂O₃ ayant subi différents traitements - comparaison avec la composition nominale

Le calcul du rapport Pt/Al se fait par l'intermédiaire de l'étude de l'alumine Al₂O₃ γ selon la relation suivante :

$$\frac{\text{Pt}}{\text{Al}} = \frac{I_{\text{Al } 2p} + \text{Pt } 4f - 0,72 I_{\text{Al } 2s}}{I_{\text{Al } 2s}} \cdot \frac{\sigma_{\text{Al } 2s}}{\sigma_{\text{Pt } 4f}} \cdot \frac{(\text{Ec Al } 2s)^{1,77}}{(\text{Ec Pt } 4d + 242,2)^{1,77}}$$

Si l'on compare les rapports atomiques O/Al massique et superficiel de l'échantillon Pt/Al₂O₃ non réduit, on constate un enrichissement de surface en aluminium. Le rapport Pt/Al nominal étant identique à celui de la surface, les premières couches sont également enrichies en platine. Ce même rapport diminue de moitié lorsque l'échantillon est simplement réduit à 500°C sous H₂.

La diminution apparente de platine en surface s'explique aisément par une agglomération des atomes de Pt métallique en particules qui résulte toujours de la réduction de Pt²⁺ en Pt⁰.

Le frittage s'accroît après tests catalytiques en absence et en présence d'oxygène, le rapport $(Pt/Al) \times 10^3$ passant de 1,5 à 0,5 et 0,4 pour respectivement les catalyseurs testés dans la réaction $NO + NH_3$ puis $NO + NH_3 + O_2$.

III-2 TESTS CATALYTIQUES

III-2-1 PRESENTATION

Afin d'étudier l'influence d'un traitement préparatoire du catalyseur avant le test, nous avons réalisé une série de deux tests consécutifs, le premier test comprenant une réduction du Pt (1 %)/Al₂O₃ (0,7 g) préalable sous H₂ (500°C), le deuxième sans aucun prétraitement après refroidissement de l'échantillon dans le mélange réactionnel NO (1,5 %) + NH₃ (1 %) dilué dans l'hélium.

L'influence de l'oxygène sur le comportement catalytique du Pt/Al₂O₃ est ensuite examinée sur un échantillon neuf (0,7 g). Cette seconde manipulation comprend également deux tests catalytiques successifs ayant chacun deux prétraitements différents. D'abord séché sous He à 500°C, le catalyseur est testé une première fois. Refroidi sous mélange réactionnel après ce premier test puis réduit sous H₂ à 500°C, le catalyseur subit un second test avec le mélange NO (0,5 %) + NH₃ (0,5 %) + O₂ (2 %).

Les tests s'effectuent avec une vitesse de montée linéaire de température de 1°C/min et sous un débit total gazeux de 20 l/h.

III-2-2 RESULTATS

2-2-1 Tests NO + NH₃ sans oxygène

1er test : prétraitement - réduction sous flux d'hydrogène (6 l/h) à 500°C (1°C/min) pendant 10 heures (figure III-4 I).

La réaction démarre à 175°C. Le taux de conversion de NO augmente ensuite avec la température, atteint 100 % vers 250°C et reste constant à 100 % jusqu'à 500°C.

Dès le début de réaction, la sélectivité de formation de N₂O est de l'ordre de 30 %. Elle reste sensiblement constante jusqu'à 250°C puis décroît lentement jusqu'à atteindre la valeur de 5 % à 400°C.

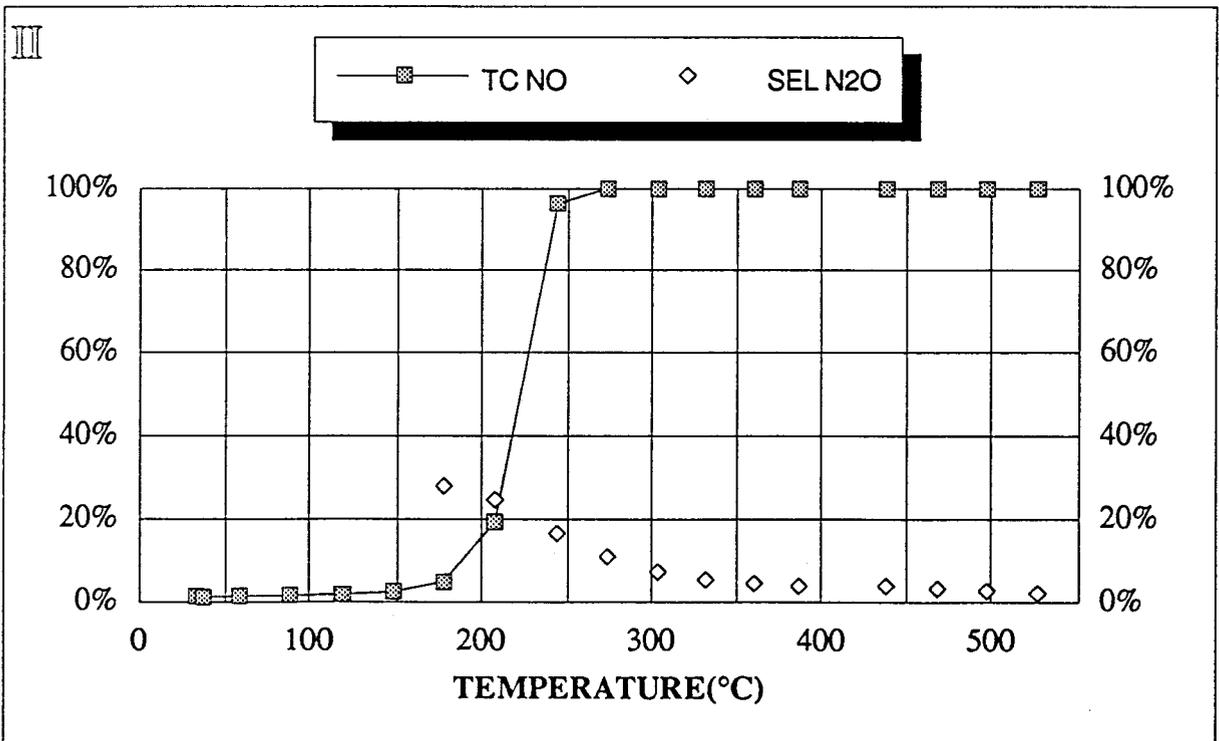
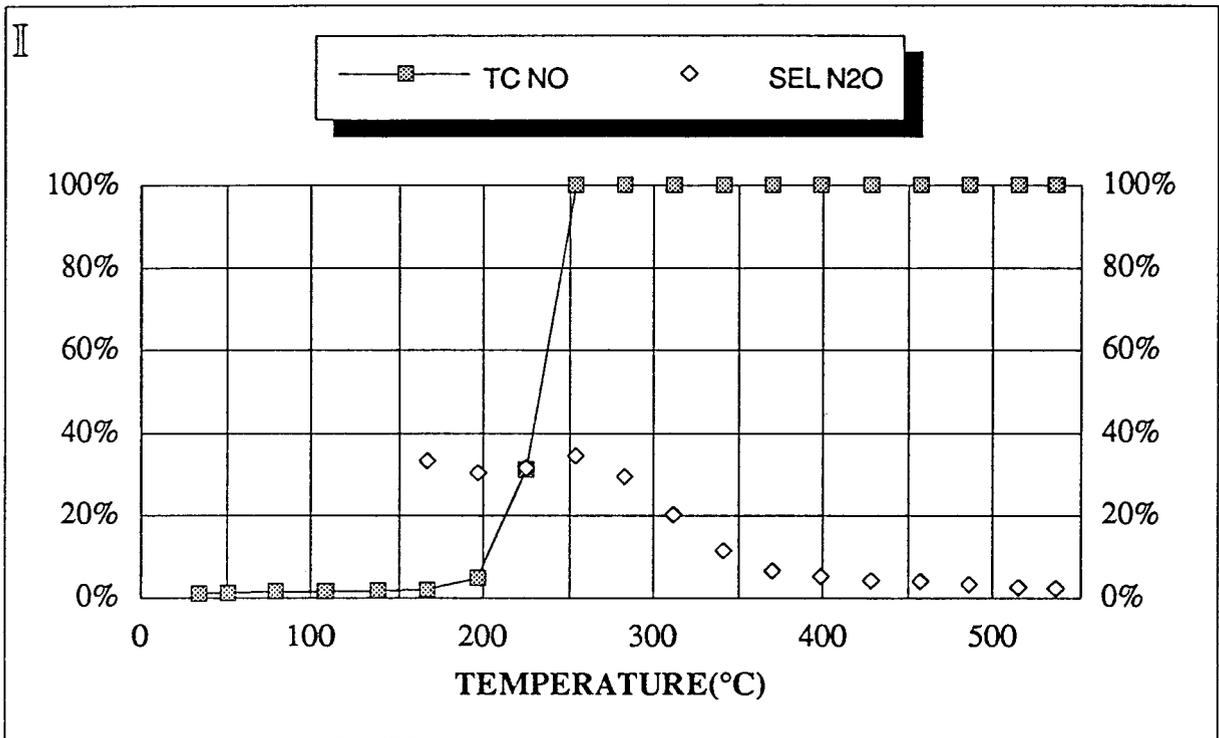


Figure III-4 : Evolution du taux de conversion de NO (TC NO) et de la sélectivité en N₂O (SEL N₂O) en fonction de la température pour la réaction NO (1.5%) + NH₃ (1%) dilués dans l'hélium sur 0.7g de Pt (1%)/Al₂O₃

I : prétraitement sous H₂ à 500°C (10h) préalablement au premier test

III : second test consécutif au premier sans prétraitement.

2ème test : prétraitement - aucun (figure III-4-III).

L'allure de la courbe du taux de conversion de NO est identique à celle obtenue après un prétraitement réducteur de l'échantillon. La température d'allumage du catalyseur (à 50 % de conversion de NO) est ici aussi de 230°C.

En revanche la sélectivité en N₂O est plus faible que dans la première expérience et décroît de façon continue. A la température où le taux de conversion de 100 % de NO est atteint c'est-à-dire à 250°C, la sélectivité en N₂O est de 15 % au lieu de 35 % précédemment.

2-2-2 Tests NO + NH₃ avec oxygène

1er test : prétraitement - séchage sous flux d'hélium (6 l/h) à 500°C (1°C/min) pendant 10 heures (figure III-5 I).

Vers 120°C, la réaction catalytique démarre et les taux de conversion de NO et NH₃ augmentent brusquement. C'est ainsi qu'à 175°C, 80 % du monoxyde d'azote et de l'ammoniac présents au départ sont déjà convertis. A 225°C on observe un maximum de conversion de NO de 90 % et pour des températures plus élevées le taux de transformation de NO décroît et est inférieur à celui de NH₃. A 300°C, la totalité de l'ammoniac est convertie alors que le taux de réduction apparent du monoxyde d'azote n'est que de 85 %.

En ce qui concerne la sélectivité en N₂O, celle-ci est nettement plus élevée qu'en absence d'oxygène puisqu'elle est d'environ 60 % à basse température, en début de conversion, augmente jusqu'à 92 % à 275°C, diminue ensuite lentement jusqu'à 350°C (80 %) et enfin décroît rapidement jusqu'à 5 % aux environs de 450°C.

2ème test : prétraitement - réduction sous flux d'hydrogène (6 l/h) à 500°C (1°C/min) pendant 10 heures (figure III-5 II).

L'activité de cet échantillon semble plus élevée après réduction préalable puisque la conversion de NO démarre aux environs de 100°C, atteint 50 % (température d'allumage) vers 150°C (165°C environ dans le cas précédent) puis son maximum de 92 % vers 175°C, reste sensiblement stable jusqu'à 250°C puis apparemment décroît jusqu'à 62 % à 400°C et croît à nouveau pour des températures supérieures.

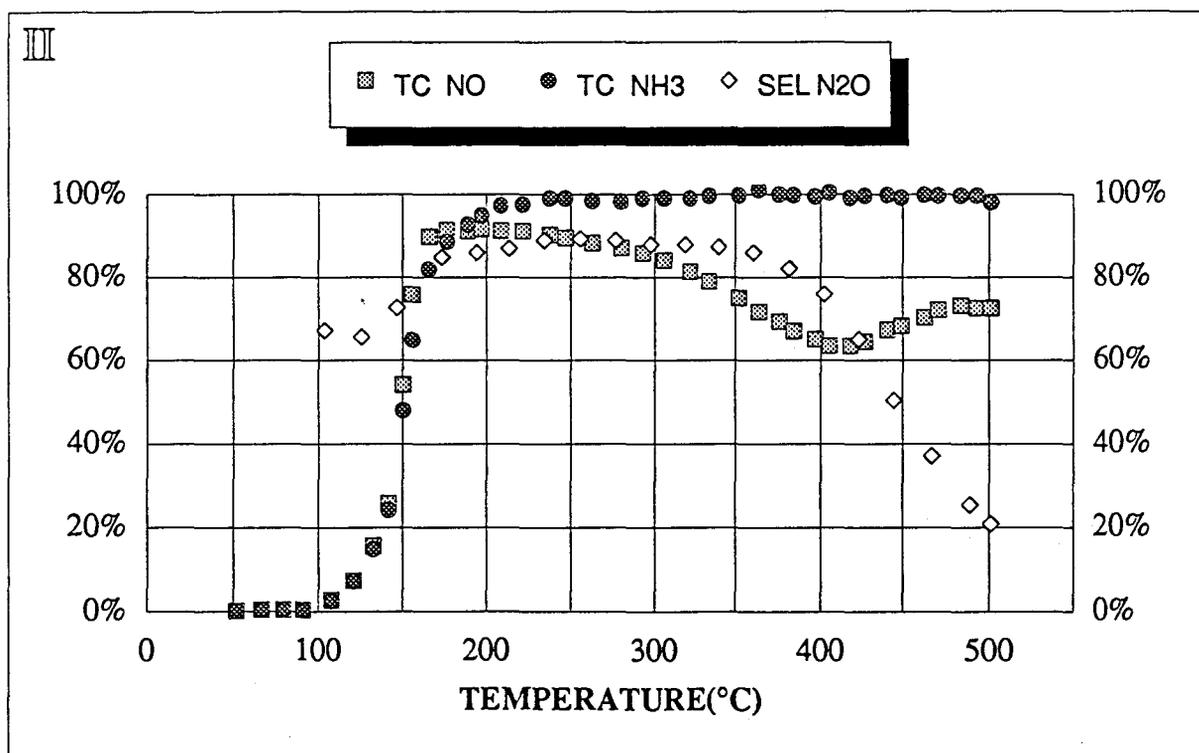
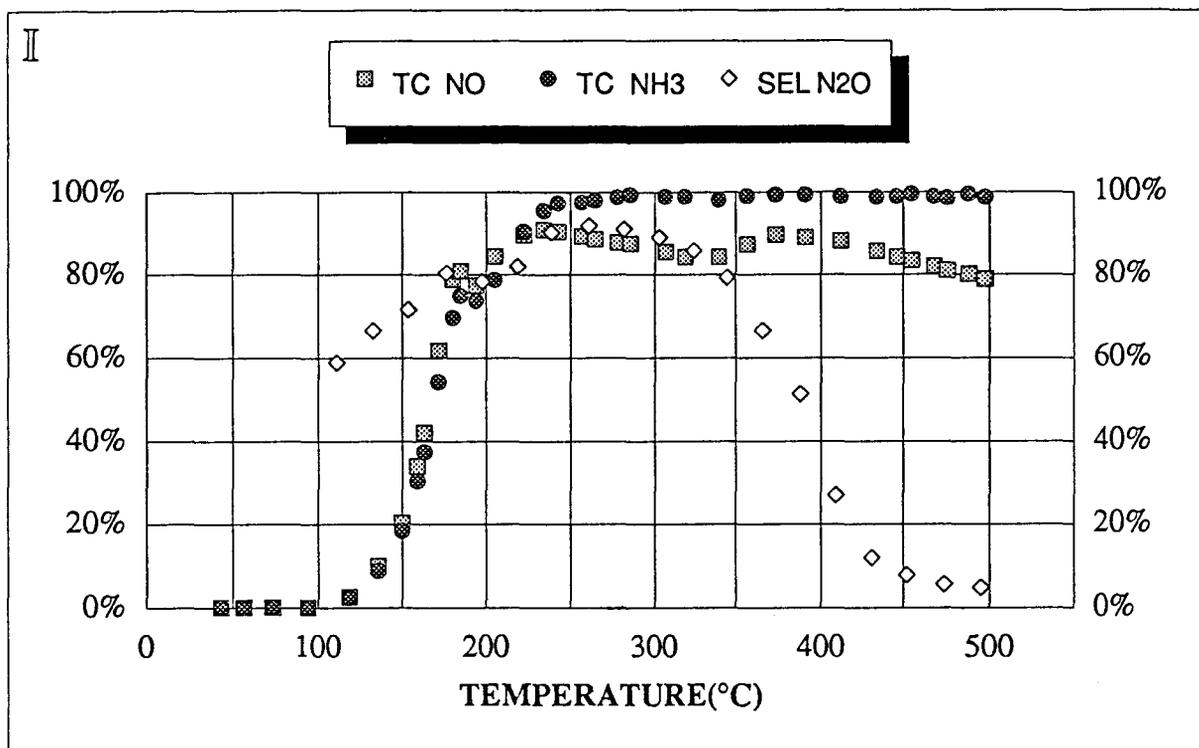


Figure III-5 : Evolution du taux de conversion de NO (TC NO), de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité en N₂O (SEL N₂O) en fonction de la température pour la réaction NO (0.5%) + NH₃ (0.5%) + O₂ (2%) dilués dans l'hélium sur 0.7g de Pt (1%)/Al₂O₃

II : prétraitement sous He à 500°C (10h) préalablement au premier test

III : second test consécutif avec prétraitement sous H₂ à 500°C (10h) .

Jusqu'au maximum de réduction de NO la conversion de NH₃ est égale à celle de NO mais à partir de 190°C le taux de conversion de NH₃ (TC NH₃) devient supérieur à celui de NO (TC NO) et atteint 100 % vers 250°C.

La sélectivité en N₂O est sensiblement la même que dans le cas précédent jusqu'à 300°C, mais garde sa valeur maximum de 90 % jusqu'à environ 360°C avant de décroître jusqu'à 20 % à 500 °C.

III-2-3 DISCUSSION

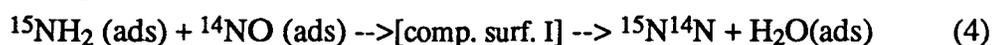
Le catalyseur Pt/Al₂O₃ présente une bonne activité dans la réaction de réduction de NO par NH₃ puisque les températures d'allumage (50 % de conversion) sont de 230°C en absence d'oxygène et de 150 à 165°C en présence d'oxygène. Cependant la sélectivité de réduction de NO en N₂O est élevée, surtout en présence d'oxygène.

2-3-1 Réaction NO + NH₃

On peut remarquer que la réaction de réduction de NO par NH₃ est beaucoup plus rapide que celle de NO par CO. En effet pour cette réaction une étude semblable à la nôtre par réaction en programmation de température [1] a montré que pour une VVH (vitesse volumique par heure) de 25 000 h⁻¹, si la réduction de NO par CO démarre aux environs de 150°C (avec NH₃ vers 100-120°C) la température d'allumage n'est que de 420°C (NH₃ : 230°C) et la conversion est totale aux environs de 450°C (NH₃ : 250°C).

La sélectivité en N₂O est très élevée (environ 80 % à 150°C) à basse température et décroît lorsque la conversion augmente puis chute brutalement à la température d'allumage.

Le mécanisme de réduction de NO par NH₃ sur Pt/Al₂O₃ proposé par OTTO et Coll [2] et repris par J. GLAND et Coll [3] pour un monocristal de platine, comme on l'a déjà signalé dans le chapitre I, est le suivant :



où "comp. surf. I" signifie "complexe de surface I".

Ce mécanisme résulte d'expérience avec des molécules marquées qui ont donné comme produits de réaction principaux :

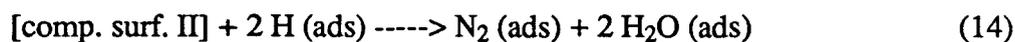
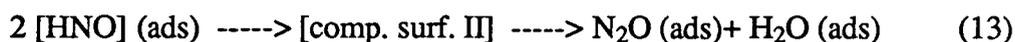
$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ (49,8 %) $^{14}\text{N}_2$ (5,9 %) $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ (12,7 %) et $^{14}\text{N}_2\text{O}$ (31,6 %). Il diffère sensiblement de celui proposé habituellement pour la réduction de NO par CO dans les pots catalytiques (voir par exemple les références [1] et [4]) et qui comprennent les étapes suivantes :



où * représente un site libre et X* représente l'espèce X adsorbée (X ads).

La principale différence entre ces deux types de mécanisme est que le second fait appel à une dissociation de NO adsorbé et explique bien la grande différence d'activité entre les systèmes NO + NH₃ et CO + NO puisque la faible capacité du platine à dissocier NO est bien connue.

Pour expliquer la formation de N₂O et de N₂ (avec les 2 atomes N provenant de NO), OTTO et Coll ont complété leur schéma réactionnel par :



Il faut remarquer que la présence de N₂ et N₂O pourrait également s'expliquer par une dissociation partielle de NO adsorbé (étape (8)), ensuite les étapes (10) et (11) conduiraient à la formation de N₂ et N₂O.

La forte sélectivité en N₂O dans la réaction CO + NO à basse température semble indiquer que la dissociation de NO adsorbé en N et O adsorbés est faible. Par conséquent pour la réaction NO + NH₃ en début d'expérience à basse température il est probable que N₂ et N₂O soient formés selon le mécanisme proposé par OTTO et Coll.

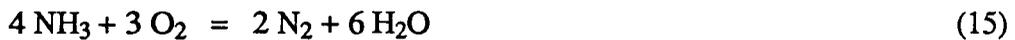
La comparaison entre les deux tests, après réduction sous H₂ pour le premier et sans nouvelle réduction pour le second qui a suivi le premier test sur le même échantillon, montre peu de différence en activité et une faible diminution de la sélectivité en N₂O. Ceci pourrait être relié à une oxydation partielle du platine par NO au cours du premier test à température élevée ou au cours du refroidissement sous mélange réactionnel.

2-3-2 Réaction NO + NH₃ + O₂

A - Influence de la présence d'oxygène

a) Sur la conversion de NH₃

Rappelons qu'en présence d'O₂ à haute température, l'ammoniac peut être oxydé selon les équations de réactions suivantes :



En présence d'oxygène dans les deux tests catalytiques, nous avons constaté cette oxydation puisque le taux de conversion de l'ammoniac devient bien supérieur à celui de NO vers 200°C.

b) Sur la conversion de NO

Sur ce catalyseur, l'oxygène a un effet bénéfique sur la réduction de NO à basse température. Il faut en présence d'oxygène, pour le catalyseur réduit, augmenter la température de 75°C pour obtenir la même conversion de 80 %. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par MARKVART et POUR [5] sur un catalyseur contenant 1 % en poids de platine sur l'alumine en présence d'un mélange NO (0,4 %) + NH₃ (0,4 %) + O₂ (3 %) puis NO (0,4 %) + NH₃ (0,4 %).

Cet effet bénéfique a également été constaté dans les réactions CO + NO [1] puisque la température d'allumage pour la conversion de NO passe de 420°C en absence d'oxygène à environ 330°C en présence d'oxygène. Cependant une différence

importante entre les systèmes $\text{CO} + \text{NO} + \text{O}_2$ et $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ est que la réactivité de CO est plus grande vis-à-vis de l'oxygène que du NO alors que l'on constate le phénomène inverse pour NH_3 .

La diminution du taux de réduction de NO observée dans les deux tests s'explique par l'oxydation de l'ammoniac en NO ce qui a une double conséquence :

- 1) une augmentation de la quantité de NO et
- 2) une diminution de la quantité de NH_3 qui est alors en défaut par rapport à NO et ne permet plus une conversion totale de ce dernier.

c) Sur la sélectivité en N_2O

Il est important de noter que la présence d'oxygène favorise fortement la formation de N_2O aux dépens de celle de N_2 sans doute en favorisant la réaction



à basse température où les taux de conversion de NO et de NH_3 sont sensiblement égaux.

A température plus élevée (lorsque TC NH_3 est supérieur à TC NO mettant ainsi en évidence l'oxydation de NH_3), N_2O peut aussi être formé dans la réaction :

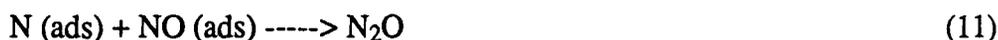


L'augmentation d'activité provoquée par la présence de l'oxygène pourrait s'expliquer par une aide à la dissociation de NH_3 en N (ads) par l'oxygène qui réagirait avec les fragments NH_2 et NH adsorbé ce qui faciliterait ensuite la réaction de N (ads)

- soit par recombinaison de 2 atomes N (ads) en N_2 :



- soit par réaction avec NO adsorbé de façon non dissociative :



Une explication de ce type a déjà été proposée par MARKVART et POUR [5].

Il faudrait dans ces conditions admettre que les étapes (10) et (11) sont plus rapides que les étapes (4), (5), (13) et (14). En absence d'oxygène seule la faible dissociation de NH_2 (ads) en NH (ads) et en N (ads) qui ne devient notable sur Pt qu'à des températures supérieures à 880°C [6] empêcherait que les étapes (10) et (11) ne prennent de l'importance.

L'augmentation de la sélectivité en N_2O pourrait s'expliquer par une diminution de la dissociation de NO adsorbé :



En effet, il est bien connu que l'oxygène s'adsorbe fortement de manière dissociative sur le platine. Il en résulte ainsi, en présence d'oxygène une diminution de la fraction de surface libre qui entraînera une diminution de la réaction (8). Par conséquent NO ads le restera de façon non dissociative et la réaction (11) qui conduit à la formation de N_2O sera favorisée par rapport à la réaction (10).

B - Influence du prétraitement

a) Sur la conversion de NO

La différence entre les deux tests après simple séchage sous He à $500^\circ C$ et après réduction sous H_2 à $500^\circ C$ n'est pas très grande.

Le catalyseur réduit a une température d'allumage (température à 50 % de conversion) légèrement plus faible que l'échantillon simplement séché et non réduit. En effet à $150^\circ C$, 50 % du monoxyde d'azote est converti lors du deuxième test alors qu'à cette même température lors du premier test, seulement 20 % du monoxyde d'azote était réduit. De plus le maximum de conversion de NO est obtenu à une température plus basse pour le catalyseur réduit que celui qui est simplement séché, $175^\circ C$ contre $225^\circ C$ soit un gain de $50^\circ C$.

La faible différence laisse penser que lors du premier test avec $NO + NH_3 + O_2$ le catalyseur est déjà en grande partie réduit, soit préalablement au cours du traitement sous He à $500^\circ C$ (l'oxyde de platine PtO se décomposant en Pt° à $560^\circ C$ [7]) soit dans les premiers temps de l'expérience sous l'influence de NH_3 . Il semblerait que la réduction du Pt^{2+} par NH_3 soit à privilégier si l'on considère que l'augmentation du taux de conversion de NO avec la température est moins rapide dans le premier test que dans le second.

b) Sur la conversion de NH_3

On constate que l'oxydation de l'ammoniac démarre pour le platine réduit à $190^\circ C$ alors que pour le solide séché elle ne démarre qu'à $225^\circ C$. Ceci pourrait être dû à une réduction totale en Pt° lors du premier test.

Cependant à température plus élevée l'oxydation de NH_3 (responsable de la différence entre TC NO et TC NH_3) est nettement plus importante lors du second test que lors du premier. On peut expliquer cette oxydation de NH_3 plus importante soit par une plus grande activité de Pt° que du platine oxydé dans l'hypothèse où le platine n'aurait pas été réduit lors du test précédent soit par un effet de taille de particules de platine. En effet OSTERMAIER [8] lors de son étude sur l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène sur des platines supportés a bien montré que les cristallites de platine plus petites ont une activité catalytique en oxydation de l'ammoniac plus basse. D'une part l'activité catalytique initiale est dépendante de la taille des particules : les plus petites cristallites ont une activité en oxydation de l'ammoniac plus faible que les plus grosses. C'est ce qu'il a appelé le premier effet de taille. D'autre part la désactivation observée au bout de quelques heures plus prononcée pour les petites particules que pour les plus grosses conduisent à une augmentation de l'effet de taille sur l'activité catalytique. C'est ce qu'il a appelé le deuxième effet de taille.

On peut donc penser qu'un plus grand frittage du catalyseur peut être responsable d'une plus grande oxydation de l'ammoniac par l'oxygène.

c) Sur la sélectivité en N_2O

Pour une température inférieure à 300°C , les valeurs de sélectivité en N_2O obtenues après les deux types de prétraitement sont semblables. En revanche au-delà de 300°C , elles s'accroissent pour le $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ réduit jusqu'à 400°C , puisqu'elle est de 75 % contre 40 % de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ séché.

L'oxydation de l'ammoniac plus importante pour le $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ réduit est certainement responsable de la plus grande production en N_2O observée par le biais d'une oxydation du réducteur en N_2O .

CONCLUSION

En conclusion les catalyseurs au platine sont très actifs pour la réaction de réduction du monoxyde d'azote par l'ammoniac. L'addition d'oxygène au mélange réactionnel augmente encore très fortement l'activité du platine. Cependant à des températures de l'ordre de 200°C l'oxydation de l'ammoniac qui peut conduire à la formation de N_2 , N_2O et NO vient diminuer les performances du catalyseur. Par ailleurs, la forte sélectivité de conversion de NO en N_2O , surtout en présence d'oxygène qui se trouve toujours dans les effluents gazeux industriels, alliée au prix élevé du platine rend impossible une utilisation éventuelle dans la purification des effluents gazeux industriels.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

[1] G. LECLERCQ, C. DATHY, G. MABILON et L. LECLERCQ

Catalysis and Automotive Pollution Control II (1991) p 181

[2] K. OTTO, M. SHELEF et J.T. KUMMER

J. Phys. Chem., 74 (1970) p 2690

[3] J.L. GLAND et V.N. KORCHAK

J. Catal., 55 (1978) p 324

[4] B. HARRISON, A.F. DIWEL et C. HALLETT

Platinum Metal Review, 32 (1988) p 73

[5] M. MARKVART et V. POUR

J. Catal., 7 (1967) p 279

[6] C.W. NUTT et S. KAPUR

Nature, 224 (1969) p 169

[7] "Nouveau traité de chimie minérale", P. PASCAL

Tome XIX, Masson et C^{ie} Editeurs (1958) p 737

[8] J.J. OSTERMAIER, J.R. KATZER et W.H. MANOGUE

J. Catal., 33 (1974) p 457

TROISIEME PARTIE

CATALYSEURS DE REFERENCE

CHAPITRE IV :

PENTOXYDE DE VANADIUM

SUPPORTE SUR OXYDE DE TITANE

IV-1 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

IV-1-1 PROVENANCE ET MODE DE PREPARATION DU V_2O_5/TiO_2

En 1991, dans le cadre du projet Oxyde EUROCAT, des catalyseurs à base d'oxydes de vanadium supportés ont été préparés par le groupe RHONE-POULENC au centre de recherches d'AUBERVILLIERS [1].

E. GARCIN et R. SURANTYN ont synthétisé notamment un V_2O_5/TiO_2 à 8 % en poids de V_2O_5 à partir d'un oxyde de titane fourni par THANN ET MULHOUSE de qualité électronique (surface spécifique de $10 \text{ m}^2/\text{g}$) et d'un pentoxyde de vanadium de la société JANSSEN CHEMICA de pureté supérieure à 99,6 % en V^{5+} .

La méthode utilisée pour la préparation de cet échantillon est l'imprégnation du TiO_2 par une solution d'oxalate de vanadyle. Afin d'avoir un produit le plus homogène possible, le solide obtenu est calciné à 450°C pendant quatre heures (surface spécifique finale de $11 \text{ m}^2/\text{g}$).

IV-1-2 DIFFRACTION DE RAYONS X

Cette analyse montre une phase principale TiO_2 sous la forme anatase et quelques raies de faible intensité correspondant à V_2O_5 (cf figure IV-1).

Les mêmes diagrammes de diffraction de rayons X sont obtenus sur des échantillons V_2O_5/TiO_2 ayant subi des tests catalytiques $NO + NH_3$ en absence ou en présence d'oxygène.

IV-1-3 SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X.

1-3-1 Introduction

Trois échantillons de V_2O_5 (8 %)/ TiO_2 ont été analysés par SPX :

- . V_2O_5/TiO_2 calciné à 450°C sous air
- . V_2O_5/TiO_2 calciné à 450°C sous air et testé dans la réaction $NO + NH_3$
- . V_2O_5/TiO_2 calciné à 450°C sous air et testé dans la réaction $NO + NH_3 + O_2$

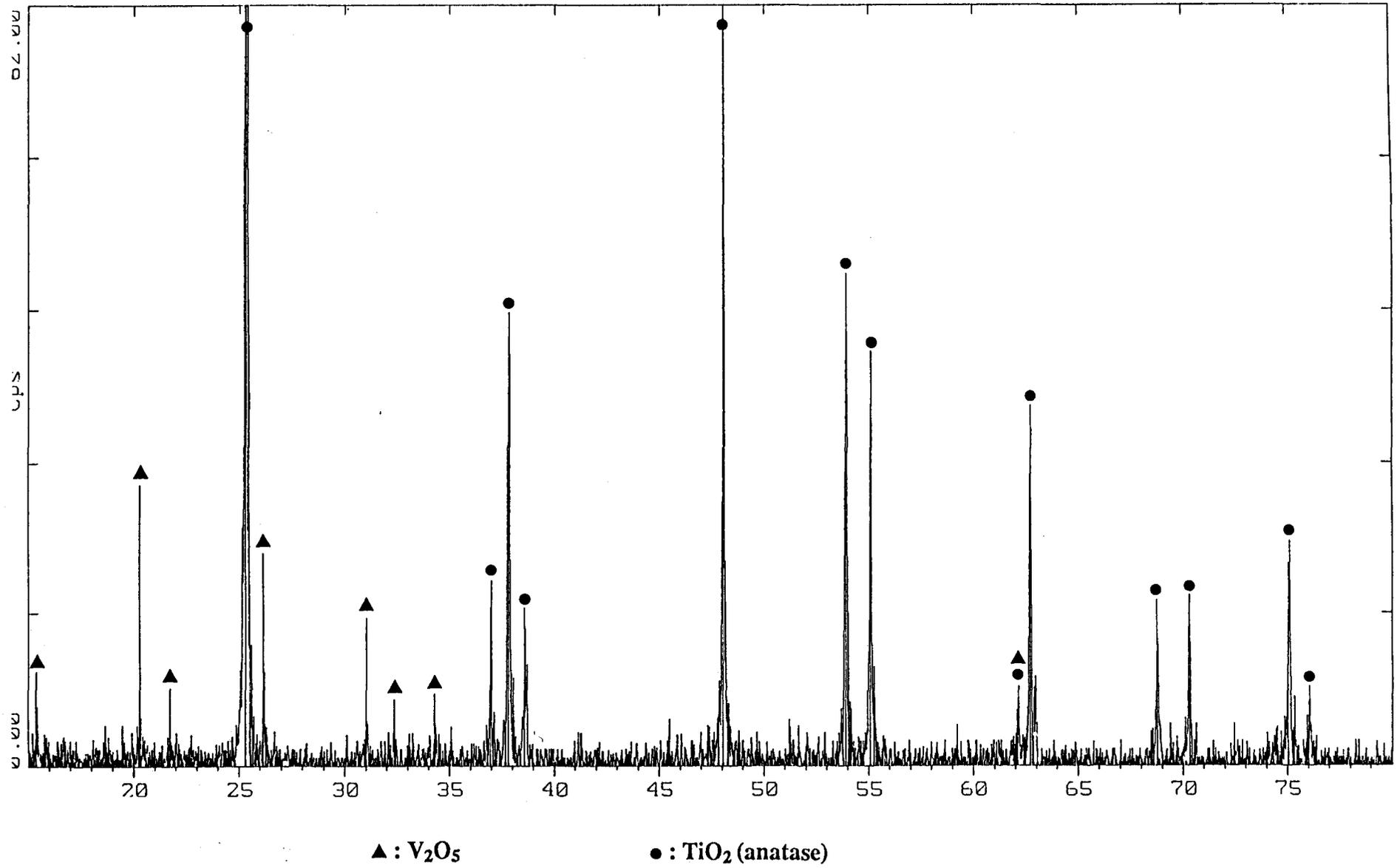


Figure IV-1 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon $V_2O_5(8\%)/TiO_2$.

Avant d'être analysés par SPX les deux catalyseurs testés ont été remis à l'air.

1-3-2 Analyse qualitative

a) Généralités

Les niveaux 2p du vanadium et du titane caractérisent en général ce type de catalyseur. Le signal du vanadium 2p est constitué d'un doublet 2p_{1/2} et 2p_{3/2} (cf figure IV-2). Mais ce doublet est perturbé par le pic de l'oxygène 1s provenant de la raie excitatrice $k\alpha_{3,4}$ de l'aluminium. Il faudra dans le calcul de l'intensité du signal 2p du vanadium prendre en compte cette perturbation. Le signal du titane 2p est également constitué d'un doublet 2p_{1/2} et 2p_{3/2} (cf figure IV-2). A chacun de ces doublets est associé un pic satellite.

b) Résultats

Les valeurs des énergies de liaison regroupées dans le tableau IV-1 ne sont pas calculées par rapport au carbone de contamination C 1s. En effet le groupe Oxyde Eurocat préconise d'utiliser l'énergie de liaison de Ti 2p_{3/2} (dans TiO₂) à 459 eV comme référence interne du spectromètre, le niveau 1s du carbone de contamination ne semblant pas être une bonne référence énergétique.

Echantillons	Ti 2p _{3/2}	V 2p _{3/2}	O 1s
V ₂ O ₅ /TiO ₂ calciné à 450°C	459	517	530.3
V ₂ O ₅ /TiO ₂ calciné à 450°C testé en réaction NO+NH ₃	459	517	530.4
V ₂ O ₅ /TiO ₂ calciné à 450°C testé en réaction NO+NH ₃ +O ₂	459	516.8	530.3

Tableau IV-1 : Energies de liaison (en eV), pour les éléments Ti, V et O.

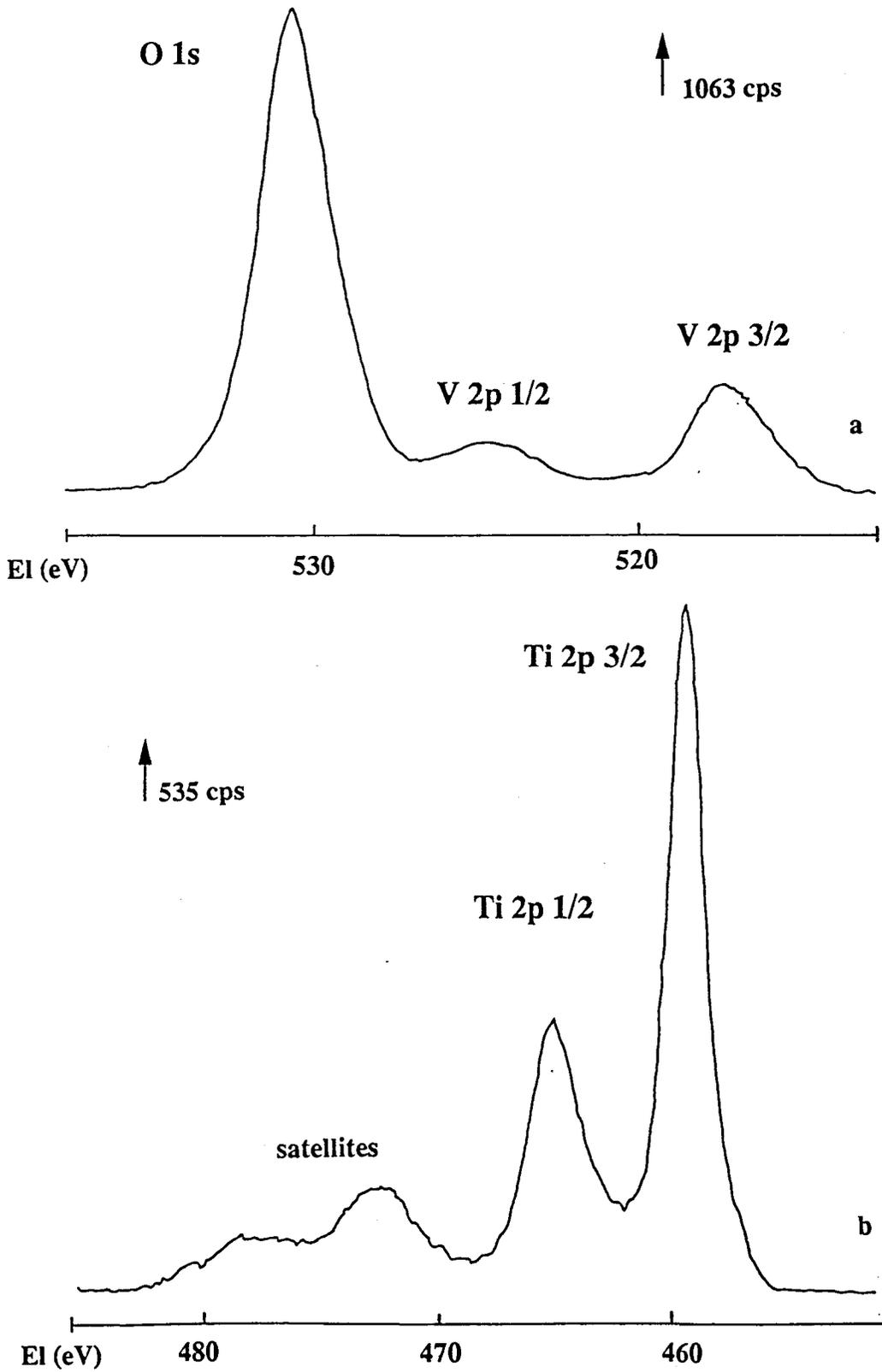


Figure IV-2: a) Photopics des niveaux 1s de l'oxygène et 2p du vanadium
b) Photopics du niveau 2p du titane
dans $V_2O_5(8\%)/TiO_2$ calciné à $450^\circ C$.

c) Discussion

Les valeurs des énergies de liaisons correspondant aux niveaux V 2p et O 1s semblent clairement montrer que les catalyseurs ne subissent pas de transformations chimiques en surface, l'écart énergétique entre l'oxygène 1s et le vanadium 2p ne bougeant pas. La valeur de 517 eV pour le V 2p est caractéristique d'un vanadium V⁵⁺ [2 - 3], la valeur de 530, 3 eV pour l'oxygène 1s est celle généralement obtenue pour V₂O₅/TiO₂.

Il faut cependant signaler que la couleur du catalyseur a changé en passant d'un jaune ocre avant test à une teinte jaune verdâtre après test NO + NH₃, ce qui ferait penser à une réduction du vanadium (V) en vanadium (IV). Mais la remise à l'air de l'échantillon entre le test et l'analyse SPX a certainement favorisé la réoxydation du catalyseur en surface. Afin de stabiliser le degré (IV), il faudrait travailler en atmosphère inerte contrôlée.

Etat d'oxydation	EI (eV)	Réf énergétiques	Réf auteurs
V (V)	517.2	C 1s à 284.6 eV	[2]
V (V)	517.2	C 1s à 284.6 eV	[4]
V (IV)	516.5	O 1s à 530.5 eV	[5]
Ti (IV)	458.8	C 1s à 284.6 eV	[4]

Tableau IV-2 : Références énergétiques (en eV) des niveaux 2p_{3/2} du vanadium et du titane.

1-3-3 Aspect quantitatif

a) Résultats

La composition nominale ainsi que la composition superficielle des différents V₂O₅/TiO₂ sont regroupées dans le tableau suivant :

Composition	Echantillons	O/Ti	V/Ti	O/(Ti+V)
nominale	V ₂ O ₅ /TiO ₂ calciné à 450°C	2.13	0.07	1.98
superficielle	V ₂ O ₅ /TiO ₂ calciné à 450°C	2.67	0.31	2.03
	V ₂ O ₅ /TiO ₂ calciné à 450°C testé en réaction NO+NH ₃	2.80	0.27	2.21
	V ₂ O ₅ /TiO ₂ calciné à 450°C testé en réaction NO+NH ₃ +O ₂	2.77	0.23	2.26

Tableau IV-3 : Evolution de la composition superficielle d'un catalyseur V₂O₅ (8 %)/TiO₂ ayant subi différents traitements - comparaison avec la composition nominale.

b) Discussion

La comparaison des valeurs obtenues par analyse chimique et par SPX pour les rapports O/Ti, V/Ti et O/(Ti + V) du V₂O₅/TiO₂ calciné indique un enrichissement du catalyseur en surface en vanadium et en oxygène certainement sous la forme de V₂O₅. (pour O/Ti 2,67 par SPX contre 2,13 par analyse chimique, V/Ti 0,31 pour 0,07 alors que O/(Ti + V) ne change pas).

En revanche, au cours du test catalytique NO + NH₃, il semble y avoir une diminution de l'espèce vanadium en surface : le rapport O/Ti ne varie pratiquement pas alors que le rapport V/Ti diminue et de façon notable. Un test en présence de 2 % d'oxygène accentue légèrement ce phénomène. Il semble donc au cours de tests se produire soit un frittage de l'oxyde de vanadium réparti à la surface de l'oxyde de titane soit plutôt une migration des espèces vanadium dans le réseau de TiO₂.

IV-2 TESTS CATALYTIQUES

IV-2-1 INTRODUCTION

0,7 g de V_2O_5/TiO_2 à 8 % en poids est tout d'abord testé dans la réaction NO (1,5 %) + NH_3 (1 %) en absence d'oxygène. Avant ce test le catalyseur a été préalablement calciné sous flux d'air à 450°C pendant 4 heures (6 l/h - 1°C/min). Le même prétraitement a été effectué sur un nouvel échantillon de V_2O_5/TiO_2 avant d'être étudié dans la réaction NO (0,5 %) + NH_3 (0,5 %) en présence de 2 % d'oxygène. Les résultats de ces deux tests catalytiques sont représentés sur la figure IV-3.

IV-2-2 TEST NO + NH₃ EN ABSENCE D'OXYGENE

2-2-1 Résultats

La réaction catalytique semble démarrer vers 220°C (cf figure IV-3 I). En effet à partir de cette température les taux de conversion (TC) de NO et de NH_3 augmentent faiblement, ont un maximum commun à 270°C (7 % de transformation). De 270°C à 300°C, l'activité du catalyseur diminue et redevient nulle à 300°C. Elle augmente à nouveau de façon continue à partir de 320°C jusqu'à 540°C (80 % de réduction de NO) où la réaction a été arrêtée.

A partir de 350°C, la courbe du taux de conversion de l'ammoniac en fonction de la température ne suit plus celle du taux de réduction de NO. La conversion en monoxyde d'azote est moins importante que celle en ammoniac.

La sélectivité en N_2O est nulle dans la première zone de conversion de NO et NH_3 de 220 à 300°C à partir de 350°C, elle augmente faiblement jusqu'à 20 % entre 350 et 400°C et 40 % vers 500°C.

2-2-2 Discussion

La température de décrochage des deux courbes (TC NO et TC NH_3 en fonction de la température) coïncide avec celle d'apparition de N_2O (350°C). On peut donc vraisemblablement faire un lien direct entre ces deux phénomènes.

Expérimentalement la composition initiale du mélange NO + NH_3 est dans le rapport stoechiométrique de la réaction suivante :

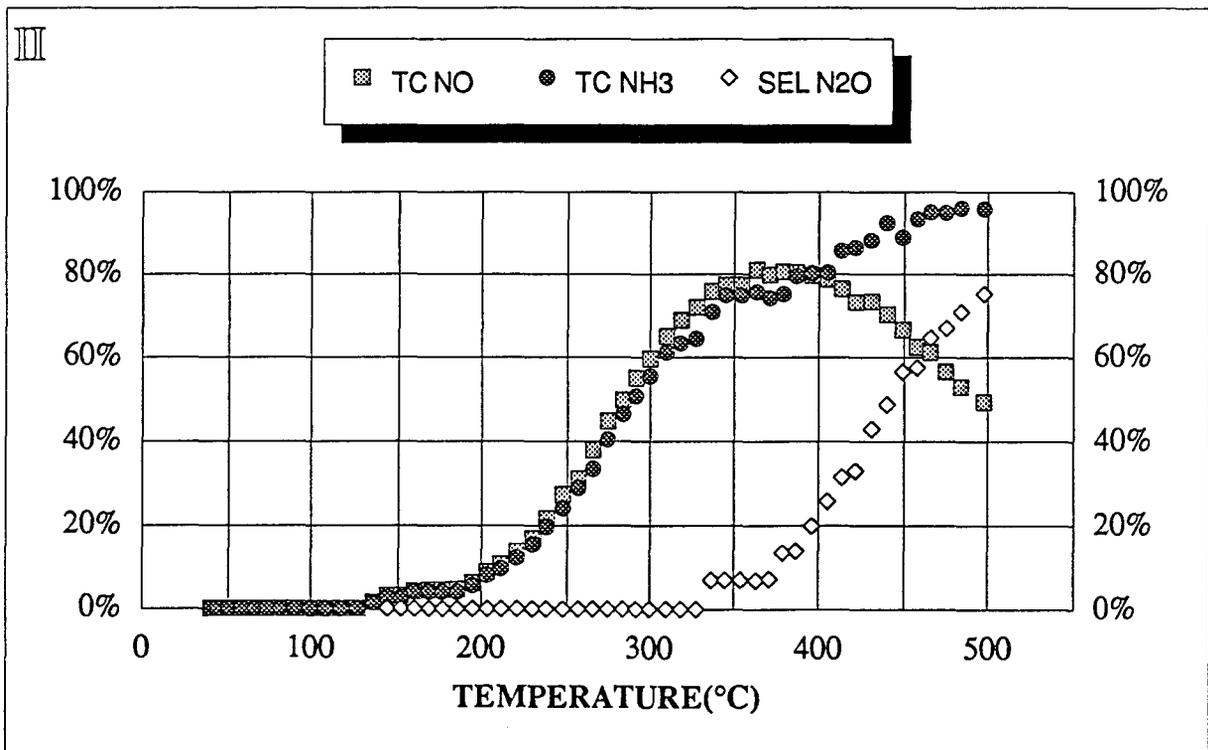
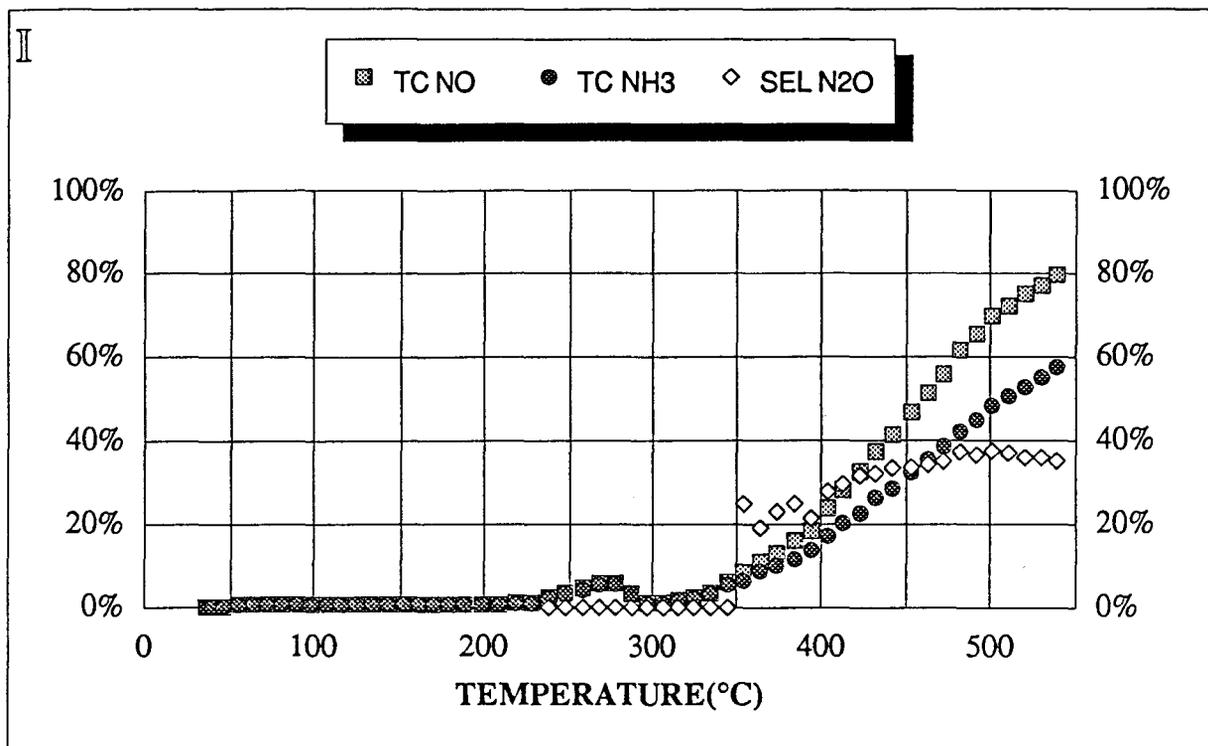


Figure IV-3 : Evolution du taux de conversion de NO (TC NO), de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité en N₂O (SEL N₂O) en fonction de la température sur 0.7g de V₂O₅(8%) /TiO₂ calciné sous air à 450°C

II : pour la réaction NO (1.5%) + NH₃ (1%) dilués dans l'hélium

III : pour la réaction NO (0.5%) + NH₃ (0.5%) + O₂ (2%) dilués dans l'hélium



Jusqu'à 350°C, seule la réaction (1) intervient : le taux de conversion de NO est identique à celui de NH₃ et l'azote est le seul produit de la réaction (cf figure IV-3 I).

Au-delà de cette température on assiste à la formation de N₂O qui peut s'expliquer par la réaction :



La simultanéité des deux réactions entraîne une réduction de NO plus importante pour une même quantité de NH₃. Le taux de réduction de NO devient effectivement supérieur à celui de NH₃ au delà de 350°C (cf figure IV-3 I).

En ce qui concerne la "bosse" d'activité entre 220 et 300°C elle pourrait être reliée à une réduction des espèces V⁵⁺ qui entraînerait la diminution d'activité de 270 à 320°C. Cette réduction semble d'ailleurs mise en évidence par le changement de couleur constaté au cours du test NO + NH₃ que nous avons mentionné précédemment.

IV-2-3 TEST NO + NH₃ EN PRESENCE D'OXYGENE

2-3-1 Résultats

En présence de 2 % d'oxygène, la vitesse et la sélectivité de réaction sont considérablement modifiées (cf figure IV-3 III).

La réaction démarre ici à 130°C. De 130°C à 200°C l'augmentation de l'activité catalytique est faible (de 2 à 9 %). De 200°C à 350°C on constate au contraire une forte croissance monotone des taux de conversion de NO et de NH₃ qui sont sensiblement égaux. A 350°C près de 80 % du monoxyde d'azote et de l'ammoniac sont convertis. Les taux de transformation sont pratiquement stables jusqu'à 380°C, température à partir de laquelle le taux de conversion de NH₃ augmente tandis que celui de NO diminue. A 500°C l'ammoniac est pratiquement complètement converti (95 %) alors que le monoxyde d'azote est seulement réduit à 50 %.

La sélectivité en N₂O est nulle jusqu'à 330°C, puis augmente jusqu'à 500°C (75 %). Remarquons que V₂O₅/TiO₂ est beaucoup moins actif pour la réaction NO+NH₃ que le Pt (1 %)/Al₂O₃. La sélectivité en N₂O est sensiblement la même mais pour des zones de température différentes.

2-3-2 Discussion

Expérimentalement la composition initiale du mélange NO + NH₃ est dans le rapport stoechiométrique des réactions :



à savoir NO/NH₃ égal à 1.

Jusqu'à 250°C le rapport NO/NH₃ reste sensiblement égal à 1 montrant que seules les réactions (3) et (4) d'oxydation de NH₃ par NO se produisent. A partir de 250°C et jusqu'à environ 380°C, le rapport NO/NH₃ est légèrement inférieur à un (TC NO > TC NH₃) ce qui pourrait éventuellement faire penser soit à une réduction de NO par le solide V₂O₅ soit à une décomposition de NO. Quoi qu'il en soit ce phénomène est peu important. Par contre à partir de 380°C environ TC NH₃ est nettement supérieur à TC NO qui décroît même mettant ainsi en évidence l'oxydation de NH₃ par l'oxygène selon les réactions mentionnées au chapitre précédent.

Ce phénomène néfaste a déjà été constaté par P. CIAMBELLI et Coll [3] qui ont par ailleurs montré que (dans l'étude de l'oxydation de NH₃ par O₂) sur V₂O₅/TiO₂, plus la teneur en vanadium était importante, plus l'oxydation de NH₃ par O₂ était grande. A 400°C, 47 % de l'ammoniac était oxydé sur un pentoxyde de vanadium à 8 % alors que sur pentoxyde à 15 % de vanadium, 72 % de NH₃ était converti.

Jusqu'à 350°C les réactions (4) et d'oxydation de NH₃ par O₂ pour donner N₂O n'interviennent pas puisqu'aucune production de N₂O n'est constatée. La température de la transformation maximale de NO et NH₃ coïncide avec celle d'apparition du produit N₂O. Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature qui ne mentionnent la production de N₂O qu'au-delà de la température maximale de conversion de NO [4].

La réaction d'oxydation de NH₃ est sans doute en partie responsable de la grande sélectivité en N₂O entre 400 et 500°C. P. CIAMBELLI [3] a récemment mis en évidence que la teneur en vanadium influait sur la sélectivité de la réaction d'oxydation de NH₃ en produits N₂, N₂O et NO. Ainsi sur V₂O₅/TiO₂ à 4 et 6 % en poids de V₂O₅, l'oxydation de NH₃ par O₂ produit exclusivement de l'azote jusqu'à 400°C. En revanche pour des catalyseurs à plus fortes teneurs (8 et 15 %) l'oxydation conduit à la formation de N₂O et en moins grande quantité à celle de NO.

Remarquons ici une différence de comportement importante entre V_2O_5/TiO_2 et Pt/Al_2O_3 puisque l'oxydation de NH_3 par O_2 devenait notable sur Pt/Al_2O_3 à beaucoup plus basse température (vers $200^\circ C$). Par ailleurs le changement de sélectivité est fort différent : rappelons que sur Pt/Al_2O_3 , la sélectivité en N_2O augmente jusqu'à $250-300^\circ C$ (~85 %) puis décroît aux températures plus élevées pour devenir très faible à partir de $450^\circ C$ (~5 %). Ici, au contraire la sélectivité en N_2O nulle à basse température augmente de façon continue et importante à partir de $330^\circ C$ pour atteindre une valeur proche de 80 % à $500^\circ C$.

En ce qui concerne l'influence de l'oxygène, on retrouve l'effet bénéfique sur la réactivité du catalyseur déjà constaté pour Pt/Al_2O_3 . A $300^\circ C$ 10 % à peine du monoxyde d'azote était converti en absence d'oxygène alors qu'en présence d'oxygène près de 60 % de NO est converti. Remarquons ici qu'à basse température il n'y a pas de grande différence d'activité entre V_2O_5/TiO_2 et Pt/Al_2O_3 , cependant à température plus élevée (vers $250^\circ C$) ce dernier devient notablement plus actif.

L'effet promoteur de l'oxygène dans la réaction $NO + NH_3$ sur les oxydes de vanadium a déjà été rapporté de nombreuses fois dans la littérature. WONG et NOBE [6] ont, par exemple, montré que le taux de conversion de NO à $300^\circ C$ passait de 15 % à 95 % en présence de 2,2 % d'oxygène dans un mélange comprenant 1000 ppm de NO et de NH_3 sur un V_2O_5 (10 %)/ TiO_2 .

Cependant cet effet bénéfique est contrebalancé à haute température par l'oxydation de NH_3 par O_2 .

CONCLUSION

Le catalyseur V_2O_5/TiO_2 qui est à la base du procédé RHONE-POULENC pour la réduction des NO_x par NH_3 [7] donne en présence d'oxygène une bonne activité à basse température ainsi qu'une bonne sélectivité puisqu'il ne produit pratiquement pas de N_2O jusqu'à $330^\circ C$. Il est moins actif qu'un Pt/Al_2O_3 mais beaucoup plus sélectif.

Cependant à température élevée l'oxydation de NH_3 par O_2 intervient en compétition avec celle par NO et conduit à une augmentation de la teneur en oxydes d'azote NO et N_2O . De plus à partir de $330^\circ C$ la production de N_2O démarre et devient de plus en plus importante lorsque la température augmente à la différence de ce qui a été observé sur platine. Signalons néanmoins que la formulation catalytique n'a pas été optimisée et que le catalyseur V_2O_5/TiO_2 utilisé dans cette étude est sans doute beaucoup moins performant que celui breveté par RHONE-POULENC.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

[1] J.P. NOGIER et M. DELAMAR

Eurocat Oxide Group XPS Report : a Tentative Step Towards. Standardization of X. Ray Photoelectron Spectroscopy Procédures in the analysis of V_2O_5/TiO_2 catalyts.

[2] Y. CAI et U.S. OZKAN

Applied Catalysis, 78 (1991) p 241

[3] P. CIAMBELLI et Coll.

Applied Catalysis B. Environmental, 1 (1992) p 61

[4] G.C. BOND, J.P. ZURITA et S. FLAMERZ

Applied Catalysis, 27 (1986) p 353

[5] J.P. NOGIER, N. JAMMUL et M. DELAMAR

J. of Electron. Spectroscopy, 56 (1991) p 279

[6] W.C. WONG et K. NOBE

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25 (1986) p 179

[7] E. GARCIN, F. LUCK et J. ROIRON

Environmental Industrial Catalysis, Nov. 1992 p 195 Louvain-la-Neuve, BELGIUM

TROISIEME PARTIE

CATALYSEURS DE REFERENCE

CHAPITRE U :

ZEOLITHE (Y) ECHANGEE PAR DES IONS CUIVRIQUES

V-1 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Ce catalyseur fourni par la Société La Grande Paroisse (groupe ATOCHEM) contient 5 % en poids de cuivre sur zéolithe Y et a été préparé par échange ionique.

V-1-1 DIFFRACTION DE RAYONS X

Les diagrammes de diffraction de rayons X du support zéolithique et de la zéolithe échangée à 5 % en poids de cuivre, sont reproduits dans la figure V-1. On ne note tout d'abord aucune différence entre les diagrammes, ces derniers étant superposables. L'élément cuivre n'est donc pas observable par DRX ce qui nous conduit à penser que les ions cuivre se trouvent bien dispersés.

Une analyse plus approfondie des deux diagrammes nous révèle ensuite que les raies de diffraction obtenues sont proches d'une structure de type Faujasite de formule $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (ficheJCPDS n°39-1380) mais n'y correspondent pas tout à fait.

Les valeurs des intensités relatives ne coïncident d'ailleurs pas tout à fait et un léger déplacement des raies du support et de la zéolithe échangée est constaté.

Il est intéressant enfin de remarquer qu'au cours des réactions catalytiques $\text{NO} + \text{NH}_3$ en absence ou en présence d'oxygène, la zéolithe échangée par le cuivre montre une certaine stabilité, sa structure cristalline n'étant pas modifiée après plusieurs tests catalytiques.

V-1-2 SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X

1-2-1 Généralités sur l'analyse SPX du cuivre

a) Raie 2p_{3/2} du cuivre

Le photopic d'électrons 2p_{3/2} du cuivre présente diverses formes bien caractéristiques. Dans le cas où ne sont présentes que les espèces Cu (I) ou Cu (O), le photopic de l'électron 2p_{3/2} n'est constitué que d'un pic principal étroit.

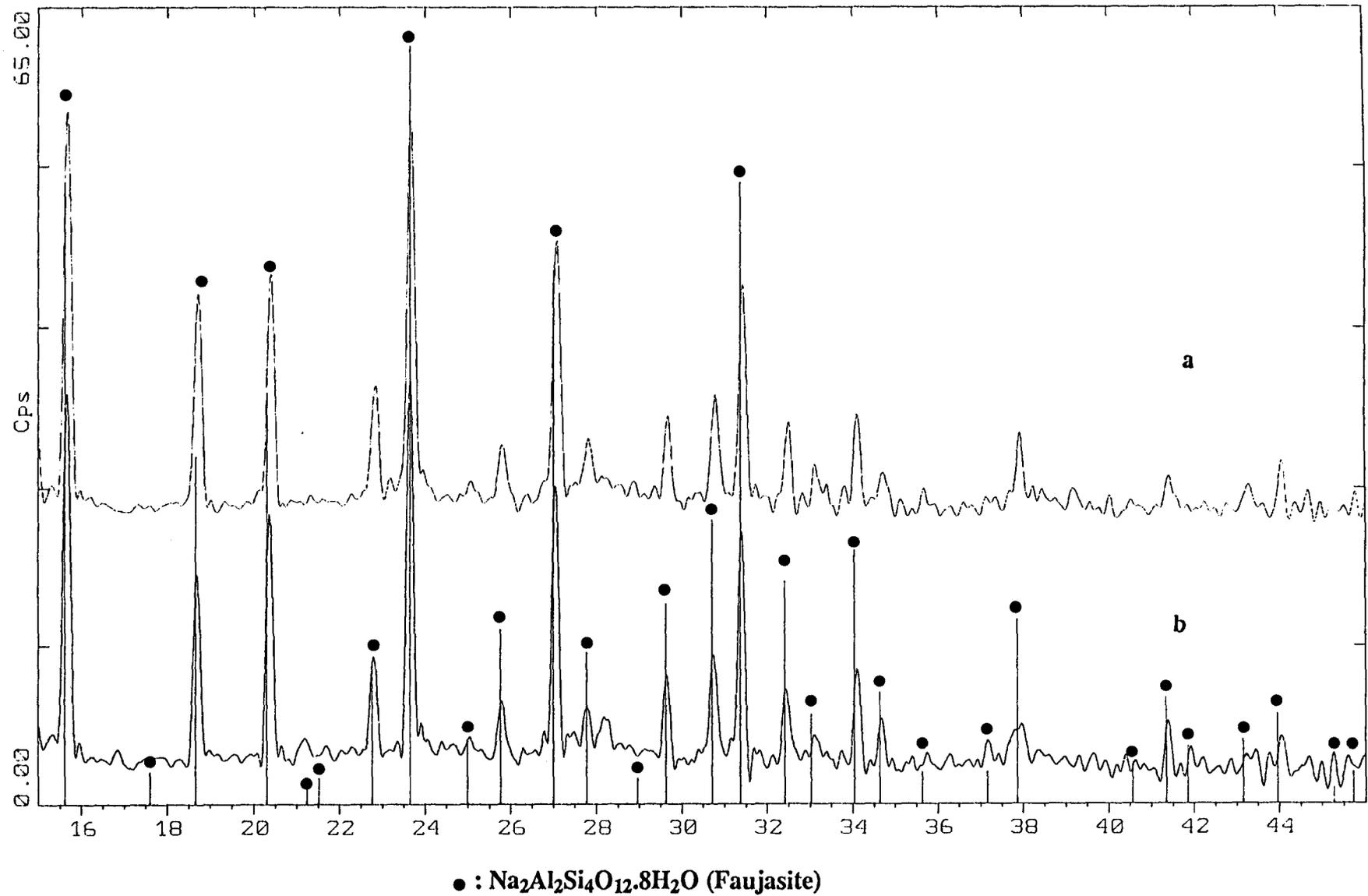


Figure V-1: Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons

a) support zéolithique (Y)

b) zéolithe (Y) échangée à 5% en poids de cuivre.

Le photopic caractéristique de l'ion cuivrique comporte une raie principale (pp) et une raie satellite (sat) juxtaposée à la précédente.

L'apparition d'un pic satellite est liée à la perturbation engendrée par le départ d'un photoélectron. Après avoir perdu un électron, la réorganisation des électrons restants, peut s'accompagner de l'excitation d'un électron de valence selon le processus shake-up. Ce phénomène se traduit expérimentalement par la présence d'un pic satellite de plus basse énergie que la raie photoélectronique.

Non seulement l'apparition des pics satellites de shake-up témoigne de la présence d'un élément dans un état d'oxydation donné, mais une exploitation plus fine peut apporter des informations sur le type de symétrie de l'ion engagé dans un oxyde donné. Ainsi le rapport de l'intensité du pic satellite à l'intensité du pic principal informe sur la localisation des Cu^{2+} .

A titre d'exemple, A. D'HUYSSER [1] a montré que le rapport $I_{\text{sat}} / I_{\text{pp}}$ passe de 0,85 à 1,2 selon la plus ou moins grande déformation du site tétraédrique : 0,85 dans une symétrie cubique et 1,2 dans une symétrie quadratique.

b) Raie Auger du cuivre

L'effet Auger est un phénomène secondaire, comme le processus shake-up qui a lieu lors de la photoémission. Lors du processus de désexcitation de l'ion par effet Auger, un électron d'une couche électronique plus externe vient combler la vacance électronique créée par le départ d'un électron. L'énergie ainsi émise provoque l'émission d'un électron secondaire encore appelé électron Auger. Une caractéristique remarquable de cet électron est que son énergie est indépendante de l'énergie initiale utilisée pour la photoémission. Par conséquent les raies Auger seront caractérisées par les énergies cinétiques correspondantes.

La position du maximum de la raie Auger du cuivre permet dans certains cas de différencier des espèces cuivre ayant les mêmes énergies de liaisons pour le niveau $2p_{3/2}$. C'est le cas par exemple pour Cu (I) et Cu (O) (cf tableau V-1).

L'énergie cinétique de la raie Auger est toujours référencée par rapport à la radiation excitatrice utilisée d'énergie $h\nu$ (1486,6 eV pour Al $K\alpha$). Ainsi :

$$E_c \text{ Auger} = (h\nu - h\nu') + E_c' \text{ Auger}$$

avec $h\nu'$ = énergie de la raie excitatrice calculée par rapport à une référence énergétique choisie

$$E_c' = \text{énergie cinétique lue sur le spectre.}$$

Etat d'oxydation	EI (eV) Cu 2p _{3/2}	Ec (eV) Auger Cu L ₃ M _{4,5} M _{4,5}	I sat / I pp	Références
Cu ⁰	932.7	918.6	0	[2]
	932.6	918.6	0	[3]
	932.6	918.8	0	[4]
Cu ^{+I} (Cu ₂ O)	932.5	916.5	0	[2]
	932.5	917.2	0	[3]
	932.7	916.6	0	[5]
Cu ^{+II} (CuO)	933.6	917.8	-	[2]
	933.8	918.0	-	[3]
	933.8	917.9	0.55	[6]
Cu ^{+II} (Cu(OH) ₂)	934.7	916.7	-	[2]
	934.6	916.5	-	[3]
	935.2	915.9	0.74	[7]

Tableau V-1 : Principales caractéristiques spectrales de l'élément cuivre dans un environnement chimique donné

1-2-2 Rappel bibliographique sur l'analyse de surface des zéolithes

Il est bien connu que dans les zéolithes la composition superficielle peut différer de la composition massique [8]. Cette variation provient de la synthèse de la zéolithe elle-même et/ou des traitements thermiques et chimiques qu'elle subit après la synthèse. L'activité catalytique des zéolithes peut ainsi être contrôlée par leurs propriétés de surface [9]. Dans la plupart des cas, les zéolithes synthétiques (non traitées) ont une composition de surface équivalente à celle de la masse [10 - 12]. Mais la littérature rapporte parfois un enrichissement ou un appauvrissement en aluminium [10 - 12].

Pour les zéolithes modifiées (traitées), la situation est aussi complexe. Quelques cas d'uniformité entre les compositions massique et superficielle ont été rapportés [13].

Mais des hétérogénéités telles qu'une augmentation [9, 13] ou une diminution [11] de la concentration en aluminium de surface sont souvent observées.

Il semble que certains traitements thermiques de zéolites de type Y et de mordénites [9, 13] conduisent à une identité des compositions superficielle et massique et d'autres à un enrichissement superficiel en aluminium. Par contre des traitements plus chimiques tels que des lavages acides entraînent plutôt un appauvrissement en surface de l'espèce Al [12].

1-2-3 Analyse du support zéolithique

Rappelons que la zéolithe étudiée ici a subi le même traitement "d'échange" que le catalyseur Cu/zéolithe mais sans sel de cuivre.

La référence énergétique généralement considérée pour le calcul des énergies de liaison dans les zéolites est le niveau Si 2p à 103 eV. Mais ce niveau est perturbé par la raie Auger de l'aluminium 1s KL₂L₃ [14]. C'est pourquoi nous prendrons le niveau Si 2s à 153,6 eV, valeur trouvée pour la zéolithe sans cuivre analysée dans le spectromètre KRATOS et référencée par rapport au niveau C 1s de pollution à 285 eV.

Les photopics des différents éléments étudiés sont reproduits dans les figures V-2 et V-3. Leurs énergies de liaison associées sont regroupées dans le tableau suivant :

Echantillons	Cu 2p _{3/2}	Si 2s	Al 2p	O 1s	N 1s
Zéolithe (Y)	-	153.6	74.3	532.1	401.7
Cu/Zéolithe (Y)	936.5	153.6	74.3	532.1	401.8
Cu/Z (Y) calciné, testé en réaction NO+NH ₃	936.2	153.6	74.4	531.8	401.5
Cu/Z (Y) réduit, testé en réaction NO+NH ₃	936.4	153.6	74.3	531.9	-



Tableau V-2 : Energies de liaison (en eV) des éléments Cu, Si, Al, O et N dans la zéolithe Y et le catalyseur Cu/zéolithe (Y)

L'étude de la zone du sodium 1s nous révèle l'absence de cette espèce, tout au moins en surface sur cet échantillon.

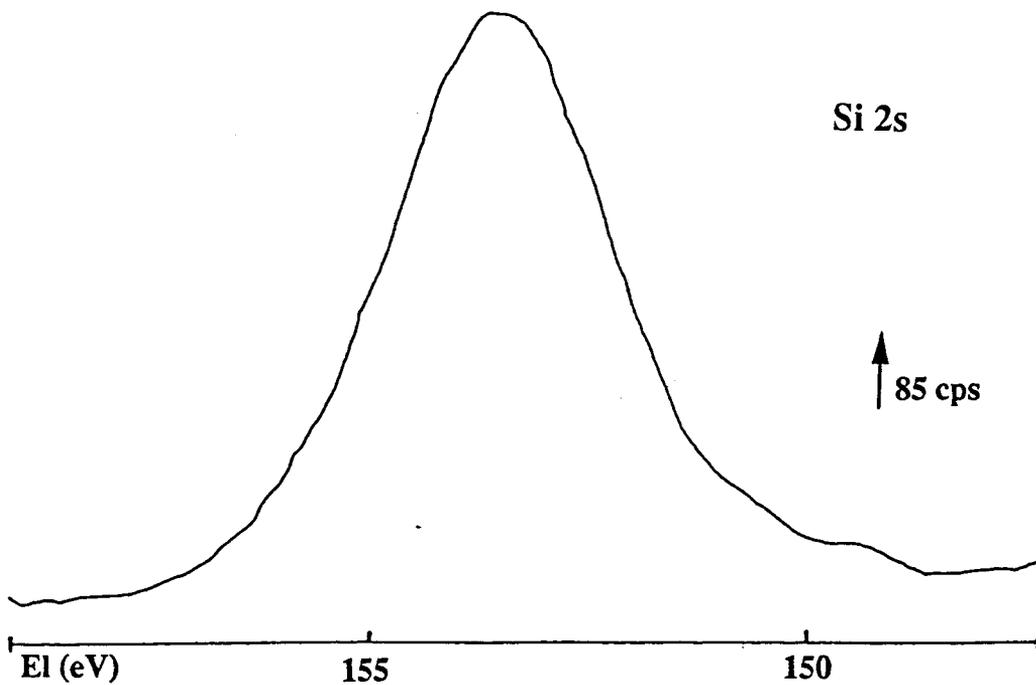
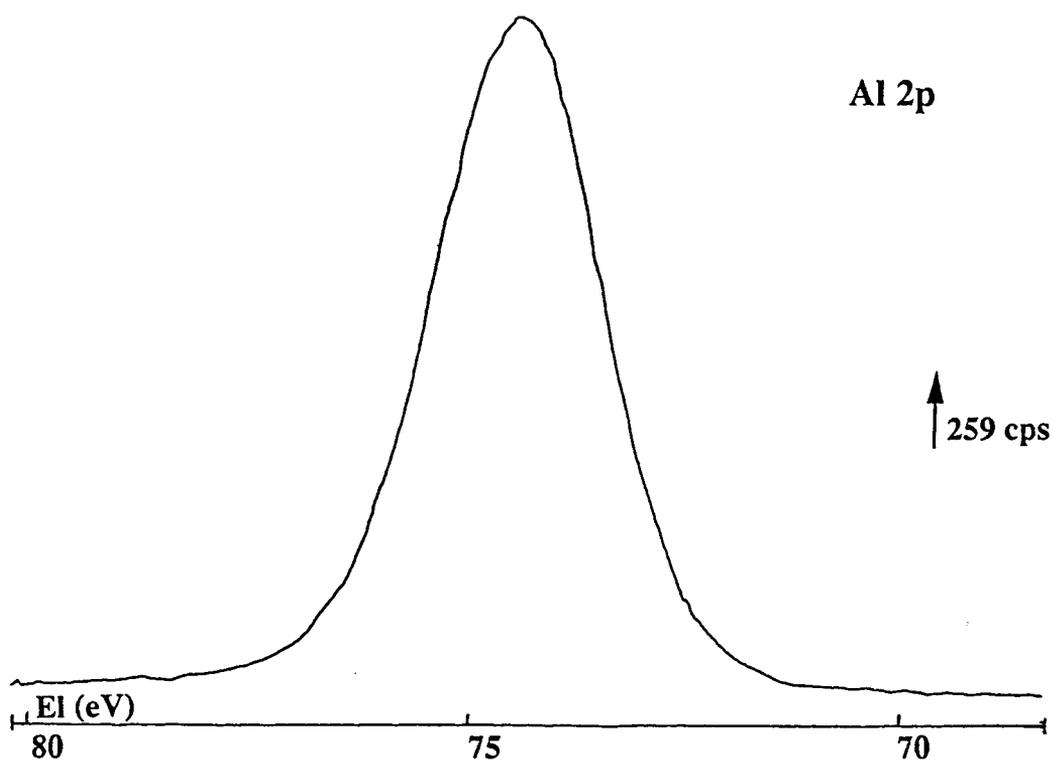


Figure V-2: a) Photopic du niveau 2p de l'aluminium dans le support zéolithique
b) Photopic du niveau 2s du silicium dans le support zéolithique.

Les résultats quantitatifs de l'analyse de surface et massique sont rassemblés dans le tableau V-3. Il apparaît très nettement que la composition superficielle est extrêmement différente de la composition nominale ; on constate en effet un fort enrichissement superficiel en aluminium.

On peut noter la présence d'un signal N 1s à 401,7 eV caractéristique d'un ion ammonium.

Echantillons	Si/Al	N/Al	Cu/(Cu+Si+Al)	Al/(Cu+Si+Al)	Si/(Cu+Si+Al)
Composition nominale					
Zéolithe (Y)	1.42	0.29	0	0.41	0.60
Cu/Zéolithe (Y)	1.40	0.62	0.06	0.40	0.55
Composition superficielle					
Zéolithe (Y)	0.24	0.04	0	0.80	0.20
Cu/Zéolithe (Y)	0.21	0.07	0.06	0.78	0.16
Cu/Z (Y) calciné , testé en réaction NO+NH ₃	0.28	0.06	0.06	0.74	0.21
Cu/Z (Y) réduit , testé en réaction NO+NH ₃	0.27	-	0.03	0.76	0.21

Tableau V-3 : Evolution de la composition superficielle de l'échantillon Cu/zéolithe (Y) ayant subi divers traitements - Comparaison avec le support zéolithique

1-2-4 Analyse de l'échantillon Cu/zéolithe (Y)

a) Avant tests catalytiques

Les énergies de liaison des éléments caractéristiques du solide Cu/Zéolithe (Y) ont des valeurs identiques à celles du support zéolithe (Y) (cf tableau V-2). Le photopic

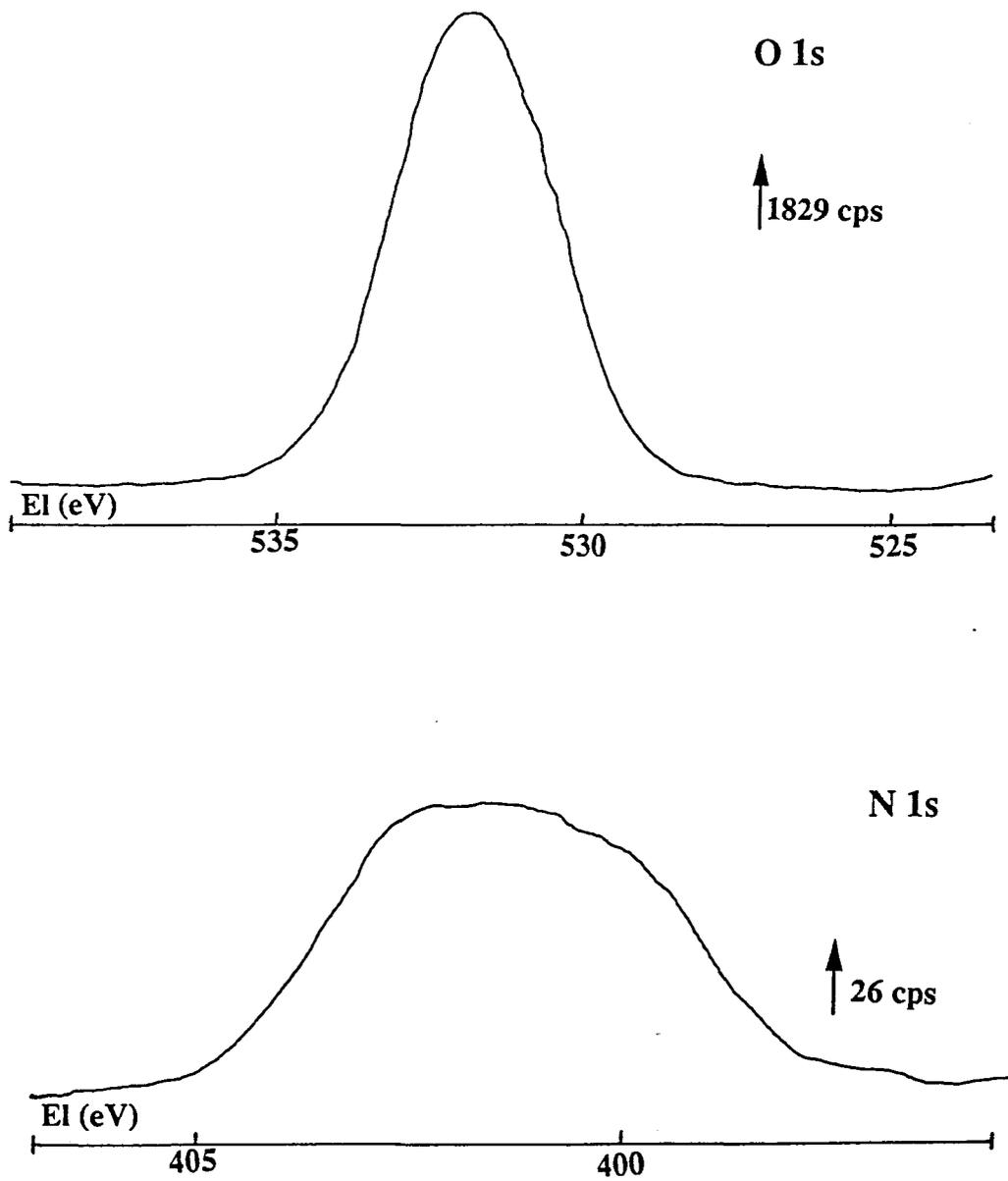


Figure V-3 : a) Photopic du niveau 1s de l'oxygène dans le support zéolithique
b) Photopic du niveau 1s de l'azote dans le support zéolithique.

Cu 2p_{3/2} ainsi que la raie Auger L₃M_{4,5}M_{4,5} du cuivre sont reproduits dans la figure V-4. La présence du pic satellite associé au pic principal indique que le cuivre se trouve dans un degré d'oxydation II.

Les caractéristiques spectrales principales du cuivre sont dans le tableau V-4. L'analyse de surface de cet échantillon confirme la différence de composition entre la surface et la masse (cf tableau V-3).

Echantillons	EI (eV) Cu 2p _{3/2}	L.M.H.(eV) Cu 2p _{3/2}	Ec (eV) Auger Cu L ₃ M _{4,5} M _{4,5}	I sat / I pp
Cu/Zéolithe (Y)	936.5	3.1	914.8	0.72
Cu/Z (Y) calciné , testé en réaction NO+NH ₃	936.2	3.4	915	0.75
Cu/Z (Y) réduit , testé en réaction NO+NH ₃	936.4	3.2	-	0.77

Tableau V-4 : Caractéristiques spectrales de l'élément cuivre

L.M.H. : largeur à mi-hauteur

I sat : intensité du pic satellite

I pp : intensité du pic principal

b) Après tests catalytiques

Deux échantillons différents ont été analysés par SPX : un premier, calciné à 450°C sous air (6 l/h) puis testé dans la réaction NO + NH₃ et un second réduit à 200°C sous flux d'hydrogène (6 l/h) puis testé également dans la réaction NO + NH₃.

Le photopic du niveau 2p_{3/2} du cuivre après tests catalytiques est rigoureusement identique à celui obtenu avant tests.

Les valeurs des énergies de liaison des différents éléments, la composition superficielle ainsi que les caractéristiques spectrales du cuivre dans les deux catalyseurs sont indiquées dans les tableaux V-2, V-3 et V-4 respectivement.

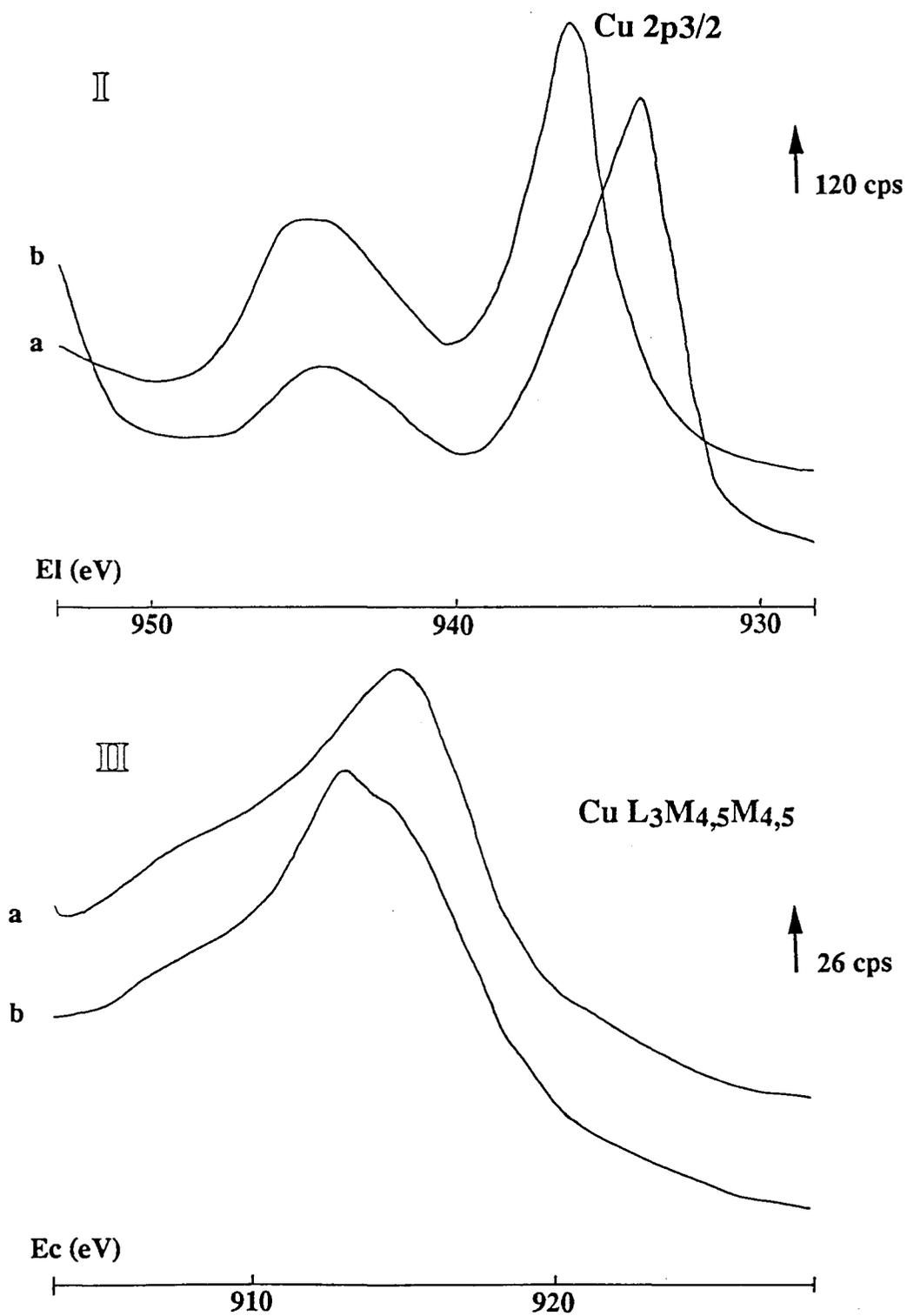


Figure V-4: I Photopics du niveau 2p_{3/2} du cuivre dans l'échantillon Cu/zéolithe (Y)
III Raies Auger L₃M_{4,5}M_{4,5} du cuivre dans l'échantillon Cu/zéolithe (Y)
a) à t = 0
b) après 15 heures sous flux de rayons X.

c) Etude de la réduction in situ du cuivre dans le spectrophotomètre

Le catalyseur a été laissé pendant une nuit (15 heures), sous flux de rayons X (300 watts). Les spectres du niveau 2p_{3/2} du cuivre et la raie Auger L₃M_{4,5}M_{4,5} (référencés par rapport au Si 2s à 153,6 eV) à la fin de la manipulation sont représentés sur la figure V-4.

La modification du pic Cu 2p_{3/2} est importante : le pic principal est déplacé vers les plus faibles énergies de liaison : de 936,5 à 934,1 eV ce qui indique clairement une réduction du Cu (II) en Cu (I). Cependant le pic satellite subsiste, bien qu'ayant une intensité plus faible, ce qui montre qu'il reste des ions Cu²⁺. La réduction en ions cuivreux n'est donc pas totale.

De plus, un déplacement de la raie Auger vers les énergies cinétiques plus basses indique le passage du degré d'oxydation +II (914,8 eV) du cuivre au degré +I (913 eV) (cf tableau V-5).

Etat chimique	Références	EI (eV) Cu 2p _{3/2}	Ec (eV) Auger Cu L ₃ M _{4,5} M _{4,5}	I sat / I pp
Cu ²⁺	ce travail	936.5	914.8	0.72
	SEXTON [16]	936	914.8	-
Cu ⁺	ce travail	934.1	913	-
	SEXTON [16]	933	912.7	-

Tableau V-5 : Comparaison des caractéristiques spectrales du cuivre obtenues par réduction photochimique (nos résultats) et par réduction sous CO (SEXTON et Coll)

1-2-5 Discussion

a) Enrichissement en aluminium

L'analyse de surface des rapports Si/Al de tous nos échantillons indique un très fort enrichissement superficiel en aluminium. En effet la valeur du rapport SPX (0,25) est environ six fois plus faible que celle du rapport massique (1,4).

Comme le rapport Si/Al caractéristique d'une zéolithe de type Y est de 2,5 [15] on voit nettement que le traitement de la zéolithe modifie non seulement la composition superficielle, mais aussi la composition nominale.

Les rapports des concentrations en éléments Cu, Si et Al sur la somme des concentrations en chacun de ces éléments montrent que l'augmentation de la teneur en aluminium se fait au détriment du silicium et non pas du cuivre puisque le rapport $Cu/(Cu + Si + Al)$ est le même par SPX que par analyse chimique (cf tableau V-3).

b) Environnement du cuivre

- Avant test catalytique

Le rapport $Cu/(Cu + Si + Al)$ calculé par l'analyse massique est le même que par SPX. Cela semble signifier que le cuivre est dispersé de façon très homogène dans toute la masse de la zéolithe. Ceci est en bon accord avec les résultats de diffraction de rayons X dans lesquels on ne voyait que la contribution de la zéolithe Y malgré une teneur de 5 % en poids en cuivre correspondant à une teneur atomique en Cu de 6 % (à titre de comparaison 5 % du poids de Pt sur l'alumine correspond à une teneur atomique en Pt de 1,4 %). A cette teneur il semble que si une phase cristallisée d'un composé cuivrique existait sous forme de particules de taille suffisante elle conduirait à des pics de diffraction X assez intenses pour être observés. Par conséquent il est logique de penser que les ions Cu^{2+} se trouvent bien répartis de façon homogène dans la structure de la zéolithe sans la modifier.

Les caractéristiques spectrales du cuivre dans l'échantillon Cu/zéolithe (Y) ainsi que l'enrichissement en aluminium peuvent laisser penser à la présence d'une phase aluminat de cuivre à la surface, qui a été observée dans l'échantillon Cu (5 %)/ Al_2O_3 comme on le verra plus loin (chapitre IX).

Mais deux faits importants viennent infirmer cette supposition. L'échantillon se réduit dans le spectromètre beaucoup plus facilement que le catalyseur Cu/Al_2O_3 et surtout la largeur à mi-hauteur du Cu 2p_{3/2} (3 eV) de la zéolithe est d'un électronvolt plus faible que la largeur à mi-hauteur du Cu 2p_{3/2} dans l'échantillon Cu/Al_2O_3 (4 eV). La grande largeur s'expliquera par la présence de Cu^{2+} dans deux sites différents (octaédriques et tétraédriques). Ici la relativement faible largeur du pic semble indiquer que le Cu^{2+} se trouve dans un seul type de site.

Par ailleurs la formation d'un aluminat de cuivre en surface s'accompagnerait probablement d'un enrichissement superficiel en cuivre.

En ce qui concerne l'essai de réduction du cuivre dans le spectrophotomètre on peut comparer nos résultats à ceux de SEXTON et Coll [16] qui ont également étudié la réductibilité photochimique du cuivre (II) dans une zéolithe (Y) mais n'ont pas fait d'analyse spectrale poussée. Ils ont cependant observé qu'au bout de cinq heures, le cuivre (II) s'était totalement réduit en cuivre métal. En laissant notre échantillon trois fois plus longtemps sous rayons X, nous n'observons pas une telle réduction. Cela peut être relié à deux phénomènes :

- le spectromètre utilisé est différent (ESCALAB pour SEXTON). On peut envisager que les conditions dans ce spectromètre (température et vide différents) favorisent la réduction du cuivre,

- l'échantillon analysé est différent (zéolithe synthétique non traitée pour SEXTON). L'enrichissement en aluminium en surface de notre échantillon limite peut-être la réduction du cuivre.

Les mêmes auteurs ont examiné l'influence de la réduction du cuivre par CO à 250°C sur trois zéolithes de type A, X et Y non traitées. Avant réduction le cuivre a été défini comme Cu^{2+} intrazéolithique. Même si ce cuivre ressemble par son énergie de liaison (936 eV pour Cu 2p_{3/2}) et sa raie Auger ($914,8 \pm 0,3$ eV) à un Cu^{2+} classique, l'auteur montre que la réduction sous CO du cuivre (II) en cuivre (I) donne des caractéristiques spectrales très différentes des espèces réduites classiques telles que " Cu_2O ". En effet, la raie Auger de ces Cu^+ intrazéolithiques est très basse puisque son énergie cinétique se situe entre 912,4 et 913,2 eV alors que les autres types de Cu^+ montrent un pic Auger à une énergie comprise entre 914,5 et 918 eV.

SEXTON a ainsi défini des zones de Cu^{2+} et Cu^+ intrazéolithiques qu'il a reportées dans un diagramme de WAGNER [17] (cf figure V-5).

Les valeurs d'énergie de liaison du cuivre 2p_{3/2} et de l'énergie cinétique du pic Auger obtenues par réduction photochimique sont proches de celles trouvées par SEXTON par réduction sous CO à 250°C. Les valeurs (cf tableau V-4) portées sur le diagramme de WAGNER (cf figure V-5) nous indiquent que nous sommes en présence d'un cuivre (I) intrazéolithique et non pas d'une espèce métallique.

Ceci est un nouvel argument qui montre que probablement les ions Cu^{2+} au départ se trouvent bien dans la zéolithe puisque leur réduction donne un cuivre (I) intrazéolithe.

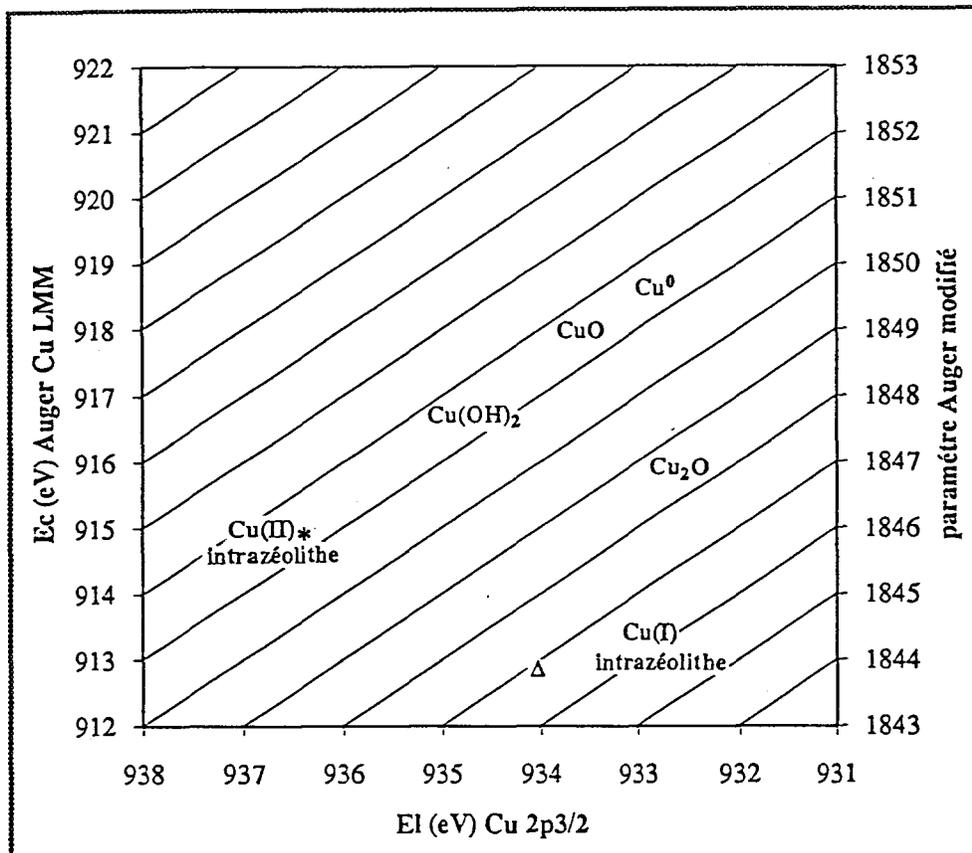


Figure V-5 : Diagramme de WAGNER pour quelques composés à base de cuivre d'après le tableau V-1.

paramètre Auger modifié = $E_I \text{ Cu } 2p_{3/2} + E_c \text{ Auger Cu } L_3M_{4,5}M_{4,5}$

* Cu/zéolithe (Y) Δ Cu/zéolithe (Y) après 15 heures sous flux de rayons X

- Après tests catalytiques

L'analogie des caractéristiques spectrales du cuivre après calcination et test catalytique et celles du catalyseur de départ montre que la réaction ne modifie pas ou peu celui-ci.

Par contre lorsque le test catalytique a été précédé par une réduction sous flux d'hydrogène à 200°C on constate un certain nombre de modifications, mais pas en ce qui concerne les énergies caractéristiques pour le niveau Cu 2p_{3/2} et la raie Auger. Pour cette dernière bien qu'il soit difficile de pointer avec précision l'énergie cinétique correspondante, on peut constater que les deux raies de l'échantillon tel quel et après réduction et test catalytique sont pratiquement superposables.

Par conséquent après test la nature des espèces cuivre ne semble pas modifiée par rapport au catalyseur initial. Cependant il est probable que le traitement sous H_2 à $200^\circ C$ a réduit Cu^{2+} en Cu^0 , cette réduction s'accompagnant obligatoirement de la formation de particules métalliques, un atome de métal isolé n'étant pas stable thermodynamiquement. Puisqu'après test on n'observe que des espèces Cu^{2+} intrazéolithe il semble que le mélange réactionnel (notamment NO) provoque une réoxydation du cuivre métal en Cu^{2+} .

En ce qui concerne l'analyse quantitative de surface après réduction et test on voit que le rapport $Cu/(Cu + Si + Al)$ (relié à la dispersion du cuivre) a considérablement diminué puisqu'il est divisé par deux. Ceci peut être le résultat soit d'une migration des espèces cuivre vers la masse de la zéolithe, moins bien "vue" par SPX, soit à un frittage lors de la réduction sous hydrogène de la phase contenant le cuivre avec formation de particules métalliques.

Il faut remarquer que le niveau $Cu\ 2p_{3/2}$ et la raie Auger ne sont en aucun cas compatibles avec la formation de Cu_2O ou de CuO massiques. Au contraire on vient de voir que l'on n'observe que des Cu^{2+} intrazéolithe. Par conséquent si la diminution du rapport $Cu/(Cu + Si + Al)$ est bien due à la formation de particules métalliques qui se réoxydent ultérieurement au cours du test catalytique, ces particules métalliques se trouvent dans la zéolithe (et non à sa surface), probablement dans les supercages de la zéolithe Y.

V-2 TESTS CATALYTIQUES

V-2-1 PRESENTATION

La zéolithe de type Y échangée à 5 % en poids par des ions cuivriques a été testée dans la réaction NO (1,5 %) + NH_3 (1 %) en absence d'oxygène lors d'une série de trois tests. Chacun de ces tests est précédé d'un traitement différent du catalyseur. On effectue la séquence suivante :

- 1 - séchage sous flux d'hélium (6 l/h) à 500°C (1°C/min) puis test catalytique (20 l/h, 1°C/min)
- 2 - réduction sous flux d'hydrogène (6 l/h) à 500°C (1°C/min) puis test catalytique
- 3 - calcination sous air (6 l/h) à 450°C (1°C/min) puis test catalytique.

Afin d'étudier l'influence de l'oxygène, nous avons testé un nouveau solide calciné sous air (6 l/h) à 450°C (1°C/min) en présence du mélange réactionnel : NO (0,5 %) + NH_3 (0,5 %) + O_2 (2 %).

Les résultats de ces quatre tests catalytiques sont reproduits sur les figures V-6 et V-7.

V-2-2 RESULTATS

2-2-1 Tests NO + NH_3 en absence d'oxygène

Les allures des courbes des taux de conversion de NO et de NH_3 en fonction de la température obtenues lors des trois tests catalytiques NO + NH_3 sont similaires et peuvent être décrites de la manière suivante (cf figures V-6 et V-7 III) :

- A 80°C, on observe un début d'activité qui augmente avec la température jusqu'à un maximum de taux de conversion en NO et NH_3 de l'ordre de 15 % à 140°C. Ces taux diminuent ensuite rapidement pour devenir nuls à 175°C. Le catalyseur reste inactif jusqu'à 350°C pour les deux premiers tests et 300°C environ pour le troisième test, température à laquelle la conversion de NO et NH_3 augmente de façon continue. Le taux de transformation de NO est légèrement supérieur à celui de NH_3 en relation

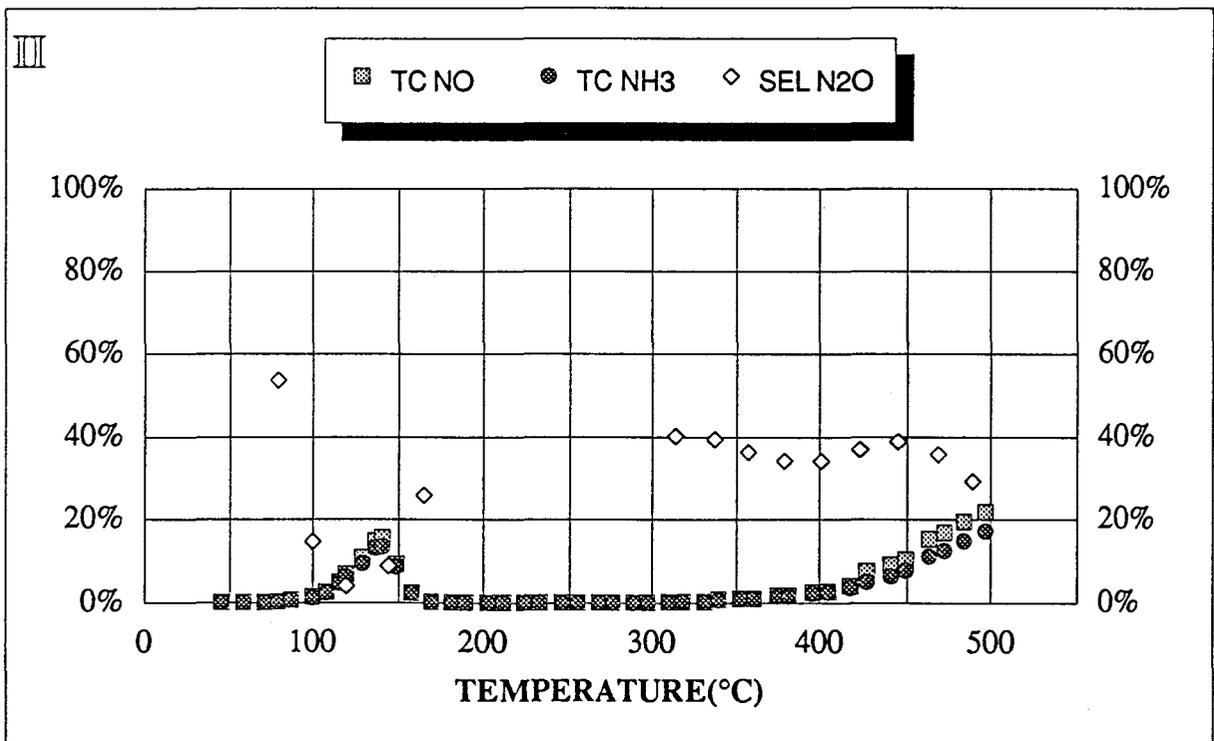
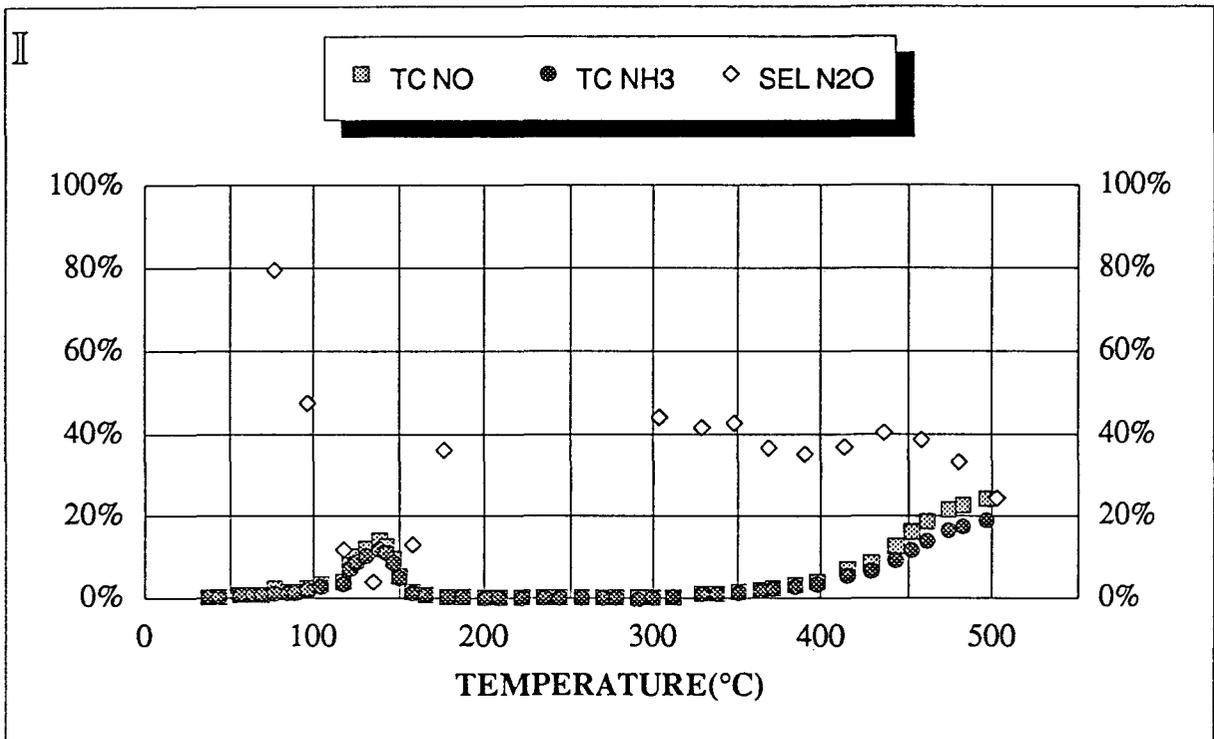


Figure V-6 : Evolution du taux de conversion de NO (TC NO), de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité en N₂O (SEL N₂O) en fonction de la température pour la réaction NO (1.5%) + NH₃ (1%) dilués dans l'hélium sur 0.7g de Cu /zéolithe (Y)

II : prétraitement sous He à 500°C (10h) préalablement au premier test

III : deuxième test consécutif avec prétraitement sous H₂ à 500°C (10h)

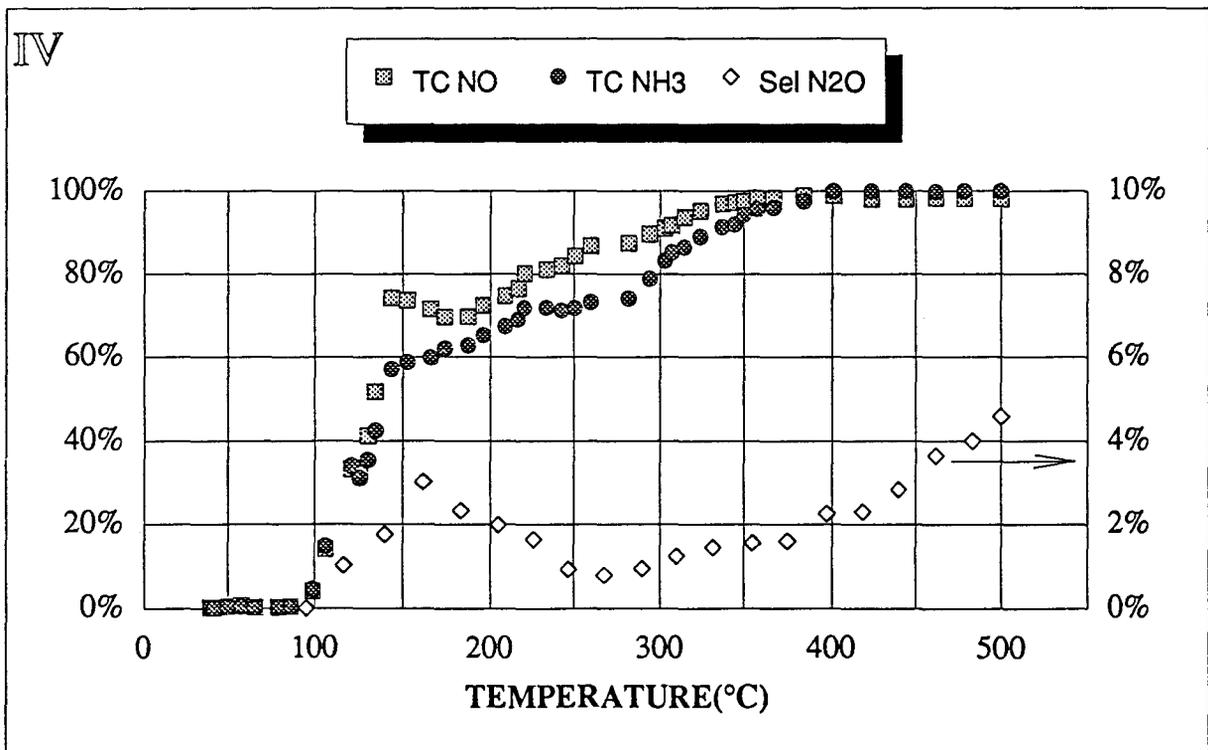
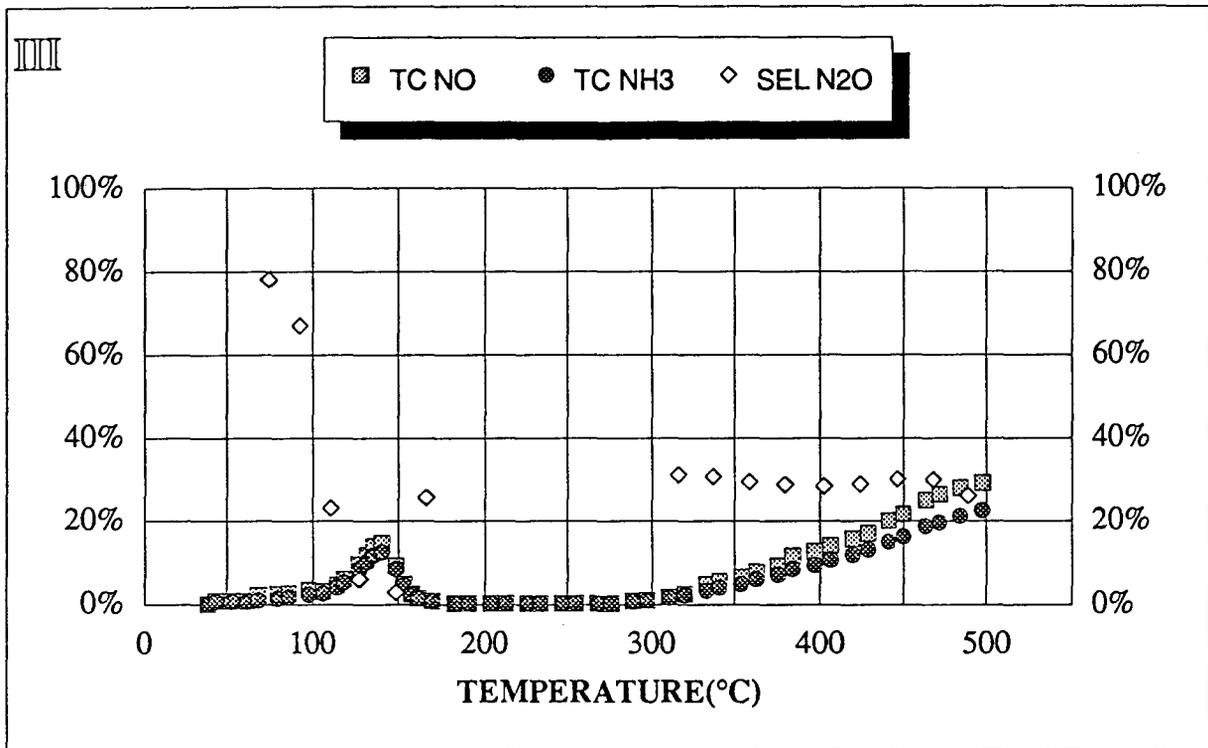


Figure V-7 : Evolution du taux de conversion de NO (TC NO), de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité en N₂O (SEL N₂O) en fonction de la température sur 0.7g de Cu/zéolithe (Y) calciné à 450°C sous air (4h)

III : pour la réaction NO (1.5%) + NH₃ (1%) dilués dans l'hélium (test consécutif aux deux précédents I et II)

IV : pour la réaction NO (0.5%) + NH₃ (0.5%) + O₂ (2%) dilués dans l'hélium (catalyseur neuf).

avec les valeurs de sélectivité de N_2O de la transformation de NO par NH_3 (SN_2O). A $500^\circ C$ le taux de réduction de NO est de l'ordre de 20 % pour le catalyseur séché ou réduit alors que le catalyseur calciné convertit, à cette même température, 30 % du monoxyde d'azote initialement présent.

- La sélectivité en N_2O présente également la même allure de courbe pour les trois tests. Maximale en début de réaction ($80^\circ C$), elle diminue rapidement jusqu'à $140-150^\circ C$ pour réaugmenter jusqu'à $175^\circ C$. Elle est de l'ordre de 40 % pour les échantillons séchés et réduits et de 30 % pour le solide calciné de $300^\circ C$ à $500^\circ C$ (fin du test).

2-2-2 Test $NO + NH_3$ en présence d'oxygène

En présence d'oxygène, la courbe perd son allure en forme de cloche au début du test catalytique (cf figure V-7 IV). La réaction $NO + NH_3 + O_2$ démarre beaucoup plus tôt que dans les cas précédents vers $80^\circ C$.

Les taux de conversion de NO et de NH_3 augmentent ensuite rapidement avec la température mais de façon différente puisque TC NO passe par un maximum vers $140^\circ C$ (75 %), puis décroît légèrement jusqu'à $175^\circ C$ (70 %) avant d'augmenter à nouveau pour atteindre environ 100 % à $380^\circ C$, tandis que TC NH_3 augmente de façon continue bien que plus lentement entre 140 et $280^\circ C$.

La sélectivité en N_2O est toujours très faible (< 5 %). Nulle en début de test catalytique, elle atteint tout d'abord un maximum de 3 % à $160^\circ C$. Elle décroît ensuite lentement jusqu'à $275^\circ C$ (0,5 %), température à partir de laquelle elle augmente de manière continue jusqu'à la fin du test (4,5 %).

V-2-3 DISCUSSION

2-3-1 Réaction $NO + NH_3$

En absence d'oxygène le $Cu/zéolithe$ est très peu actif, beaucoup moins que Pt/Al_2O_3 et même moins actif que V_2O_5/TiO_2 bien que la température de début d'activité soit du même ordre de grandeur que pour ce dernier (vers $300-350^\circ C$). La sélectivité en N_2O est aussi sensiblement la même qu'avec V_2O_5/TiO_2 .

Le prétraitement, séchage sous He , réduction par H_2 ou calcination sous air à la même température de $500^\circ C$ ne semble pas avoir d'influence majeure sur les

performances du Cu/zéolithe (Y). Il semble donc probable que, aussi curieux que cela puisse paraître la phase active soit la même quel que soit le prétraitement, vraisemblablement sous forme Cu^{2+} dans la zéolithe.

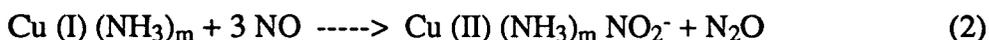
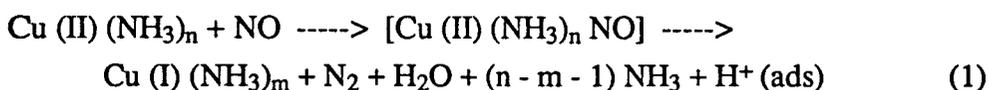
Sans doute le cuivre métallique formé lors de la réduction sous hydrogène à 500°C se réoxyde sous l'action de NO à basse température. Rappelons que l'analyse SPX a bien mis en évidence qu'après réduction et test NO + NH_3 le cuivre se trouve entièrement à l'état Cu^{2+} .

Il faut quand même remarquer qu'en début de réaction sur le solide réduit (figure V-6 III), la sélectivité en N_2O est nettement plus faible que sur les échantillons non réduits (60 % contre 80 % vers 80°C et 7,5 % contre 30 % à 100°C). Le cuivre métal semble donc produire moins de N_2O que l'ion cuivrique en absence d'oxygène. De plus, ceci semble indiquer qu'avant 100°C le cuivre métal n'est pas complètement réoxydé en Cu^{2+} .

Sur un catalyseur du même type Cu/zéolithe (Y) échangé à 68 %, SEIYAMA et Coll [18] ont obtenu le même profil de courbe, à savoir une allure en forme de cloche à basse température (maximum à 120°C) suivie d'une croissance monotone de la conversion de NO à plus haute température (5 % de conversion à 400°C). Même si les tests ne sont pas directement comparables de par la nature même du solide et des conditions opératoires des tests catalytiques (3 % NO + 2 % NH_3 dilués dans l'hélium), il est tout de même intéressant de noter que la conversion maximale obtenue par SEIYAMA à basse température, se situe à une température inférieure de 20°C à celle que nous obtenons et est plus significative que la nôtre, 35 % (SEIYAMA) contre 15 % (notre résultat) à respectivement 120°C et 140°C .

L'évolution de la sélectivité en N_2O au cours de la réaction NO + NH_3 n'a pas été étudiée par l'auteur. Ce dernier mentionne seulement que les produits N_2 et N_2O sont bien observés et qu'à 100°C (19 % de conversion), la sélectivité en N_2O est de 30 %. Cette valeur est supérieure à la nôtre. En se plaçant comme SEIYAMA à une température inférieure de 20°C du maximum de conversion (pour nous 120°C), la sélectivité en N_2O dans les trois tests catalytiques est comprise entre 10 et 15 %.

SEIYAMA explique l'augmentation de l'activité à basse température par une réduction du cuivre (II) en cuivre (I) (réaction 1). La diminution d'activité observée ensuite serait due à la réoxydation du Cu (I) par NO (réaction 2).



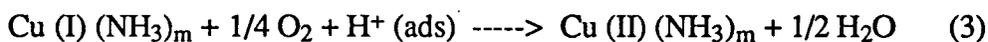
L'allure de courbe de la sélectivité en N₂O semble confirmer le mécanisme réactionnel proposé par SEIYAMA selon lequel l'azote est produit dans la réduction du Cu (II) et N₂O dans la réoxydation du Cu (I). En effet de 100 à 140°C, la réaction produit essentiellement de l'azote puisque dans ce domaine de température la sélectivité en N₂O diminue fortement. De 140°C à 180°C c'est le produit N₂O qui est favorisé : la sélectivité en N₂O passe de 5 % (140°C) à 30-40 % à 180°C.

2-3-2 Réaction NO + NH₃ + O₂

La présence d'oxygène entraîne une augmentation d'activité bien plus grande avec le Cu/zéolithe qu'avec V₂O₅/TiO₂ et surtout Pt/Al₂O₃. Les températures d'allumage passent respectivement de 220°C (sans oxygène) à 150-170°C (avec oxygène), de 460°C à 280°C et d'une température bien supérieure à 500°C à 130°C pour Pt/Al₂O₃, V₂O₅/TiO₂ et Cu/zéolithe (Y). Par ailleurs la sélectivité en N₂O est bien inférieure avec Cu/zéolithe (Y), surtout à température élevée. Remarquons aussi que l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène ne se manifeste pas même à 500°C, température maximale utilisée dans ces expériences.

SEIYAMA lors de son étude sur l'effet de l'oxygène sur une zéolithe (Y) échangée à 64 % par du cuivre a également mis en évidence le rôle prépondérant de l'oxygène sur l'activité catalytique du solide. 0,3 % d'oxygène dans un mélange gazeux contenant 0,4 % de NO et de NH₃, suffit à détruire l'allure de la courbe en forme de cloche au profit d'une croissance monotone de la réduction de NO. Plus la teneur en oxygène est élevée (jusqu'à 4 %), plus la transformation de NO commence à des températures plus basses : 90 % du monoxyde d'azote est converti à 130°C en présence de 2 % d'oxygène et à 110°C en présence de 4 % d'oxygène.

SEIYAMA n'a pas détecté de N₂O dans la réaction NO + NH₃ en présence d'oxygène. Selon cet auteur le mécanisme réactionnel serait modifié de la manière suivante : la réaction (2) d'oxydation du Cu (I) par NO pour former N₂O est remplacée par une oxydation de l'ion cuivreux par l'oxygène O₂ (réaction (3)).



Néanmoins en aucun cas la faible sélectivité en N₂O de la réaction catalysée NO + NH₃ + O₂ ne peut être expliquée par une réaction stoechiométrique comme celle proposée par SEIYAMA.

En examinant de façon plus détaillée l'évolution des conversions de NO et de NH₃ à basse température (inférieure à 200°C) on obtient dans certains cas des variations différentes suivant la façon de calculer les taux de conversion. Rappelons en effet que dans la partie expérimentale il a été mentionné trois manières de calculer les taux de conversion de NO et de NH₃.

$$TC_1NO = \frac{(NO)_0 - NO}{(NO)_0}$$

$$TC_1NH_3 = \frac{(NH_3)_0 - NH_3}{(NH_3)_0}$$

$$TC_2NO = \frac{N_2 + N_2O}{(NO)_0}$$

$$TC_2NH_3 = \frac{N_2 + N_2O}{(NH_3)_0}$$

$$TC_3NO = \frac{N_2 + N_2O}{N_2 + N_2O + NO}$$

$$TC_3NH_3 = \frac{N_2 + N_2O}{N_2 + N_2O + NH_3}$$

où N₂, N₂O, NO, NH₃ sont les hauteurs corrigées du facteur de réponse et (NO)₀ et (NH₃)₀ sont les hauteurs relatives à NO et NH₃ à conversion nulle.

Généralement les trois valeurs des taux de conversion diffèrent assez peu. Remarquons cependant que les façons de définir TC₁ et TC₂ font appel aux surfaces (NO)₀ et (NH₃)₀. Or (NO)₀ et (NH₃)₀ sont calculés par une moyenne des hauteurs de (NO)₀ et (NH₃)₀ à conversion nulle en début d'expérience. Ceci suppose donc qu'il n'y a aucun changement dans la composition du mélange injecté en amont du réacteur et aucune variation dans la sensibilité de détection en cours d'expérience. Or ces conditions ne sont pas toujours rigoureusement respectées. Par conséquent, les mesures de TC₁ et de TC₂ sont sans doute entachées d'une incertitude plus grande que celles de TC₃. C'est pourquoi nous avons choisi dans tout ce qui a précédé de reporter les variations de TC₃NO et TC₃NH₃ (appelés TC NO et TC NH₃).

Si l'on reporte les variations de TC₁NO, TC₂NO, TC₃NO, TC₁NH₃, TC₂NH₃, et TC₃NH₃ en fonction de la température on obtient les courbes représentées sur la figure V-8.

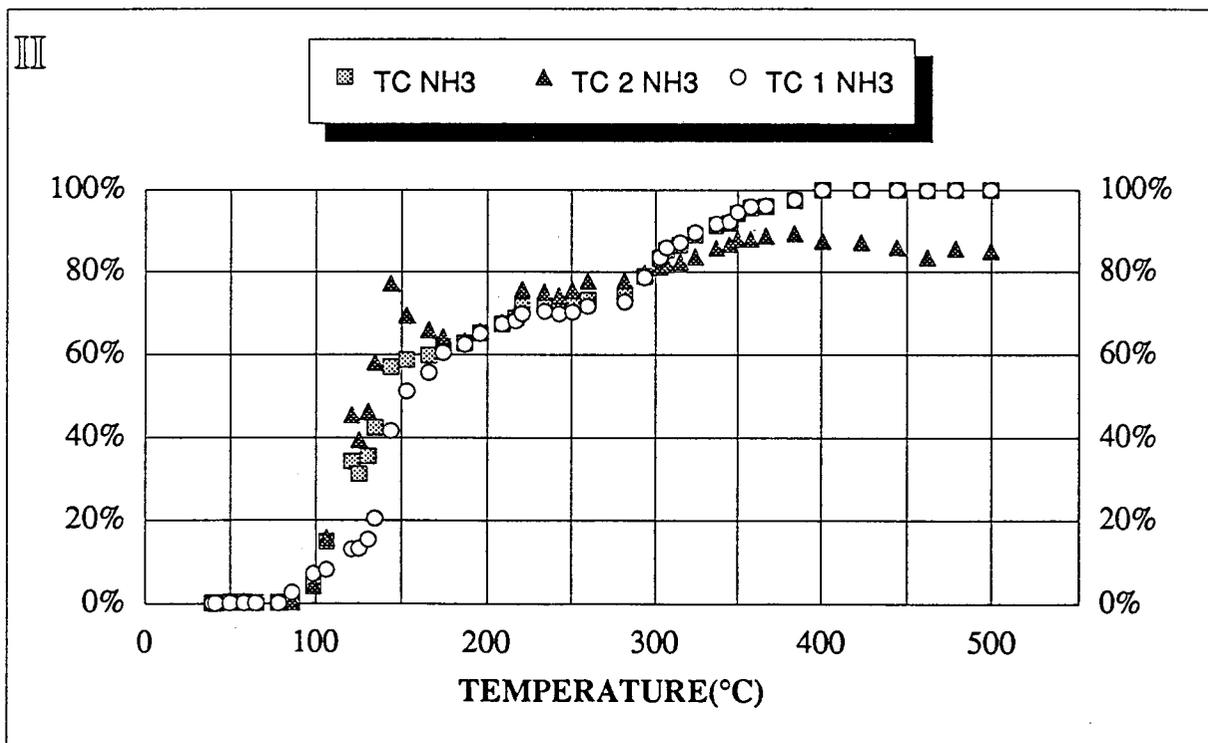
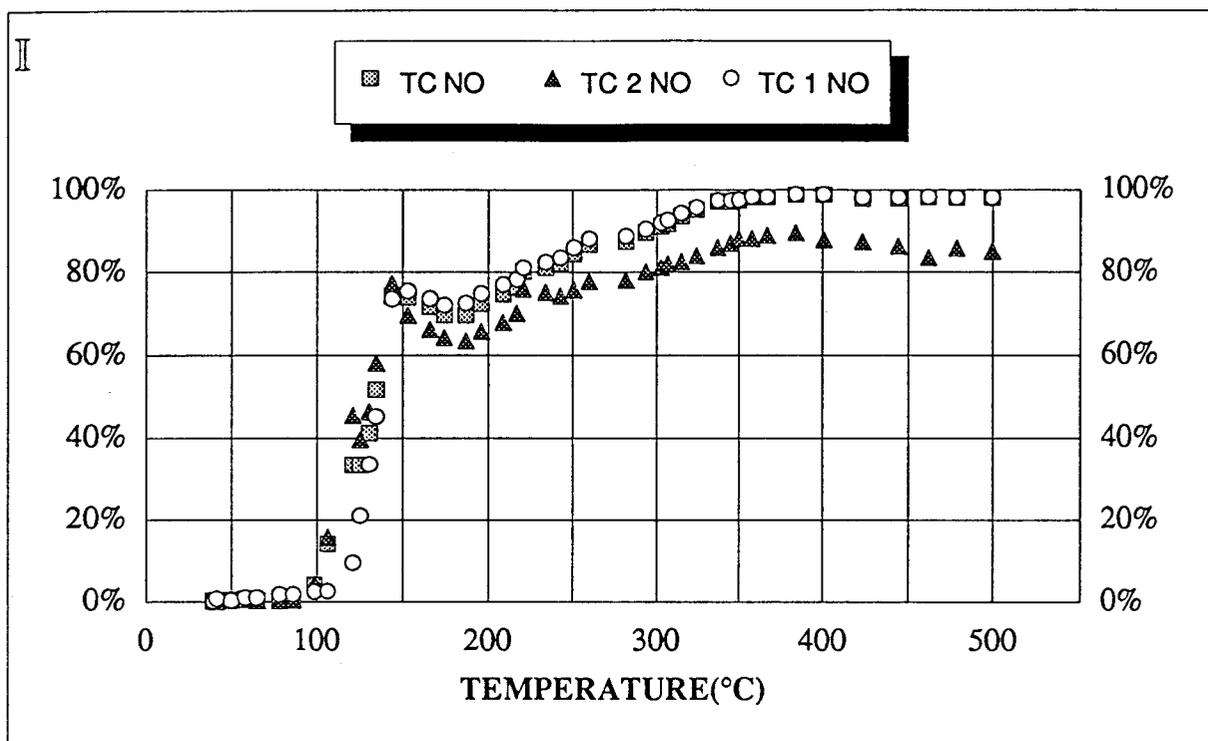


Figure V-8 : Evolution du taux de conversion de NO (II) et de NH₃ (III) en fonction de la température selon les trois modes différents de calcul pour la réaction NO (0,5 %) + NH₃ (0,5 %) + O₂ (2 %) dilués dans l'hélium sur 0,7 g de Cu/Zéolithe (Y) calciné sous air à 450°C (4h).

En ce qui concerne les différentes valeurs du taux de transformation de NO, les trois courbes obtenues sont assez semblables (cf figure V-8 I). En revanche, pour le taux de conversion de NH₃ les trois courbes sont très différentes dans la zone 100-180°C, puisque TC₁NH₃ augmente de façon continue (bien que non monotone), TC₂NH₃ passe par un maximum analogue à ceux observés pour le taux de conversion de NO et TC₃NH₃ varie de façon intermédiaire par rapport à TC₁NH₃ et TC₂NH₃ (voir figure V-8 III).

Puisque les expressions de TC₁NH₃ et TC₂NH₃ ont le même dénominateur, la différence entre TC₁NH₃ et TC₂NH₃ montre que la somme N₂ + N₂O qui représente la quantité d'azote dans les produits de réaction de NO + NH₃ est supérieure à la différence (NH₃)₀ - NH₃. Ceci résulte vraisemblablement d'une désorption de NH₃ qui s'est adsorbé à plus basse température. On peut d'ailleurs remarquer pour le taux de conversion NO que de 100 à 140°C TC₁NO est inférieur à TC₂NO et TC₃NO, sans doute pour les mêmes raisons.

Il faut en outre signaler que lors de la mise en route de l'expérience la durée de la mise en régime, c'est-à-dire le temps au bout duquel la composition du gaz sortant du réacteur à température ambiante est constante au cours du temps, est beaucoup plus longue que lors de test avec des catalyseurs non supportés sur zéolithe. Ceci est sans doute dû à une adsorption de NH₃ et de NO sur la zéolithe.

Le "pic" d'activité vers 140°C pourrait alors être relié à la réaction de NO et NH₃ primitivement physisorbés sur le support. Mais il pourrait aussi être dû à la décomposition de nitrate ou de nitrite d'ammonium formés à plus basse température par réaction de NO avec NH₃ en présence d'oxygène. Ce problème de la formation et de la décomposition (parfois explosive) des nitrate et nitrite d'ammonium est bien connu ; c'est pourquoi il n'est pas envisageable à grande échelle dans l'industrie, de réaliser les réactions de réduction de NO par NH₃ en milieu oxydant à température inférieure à 200°C, température à laquelle NO₃NH₄ et NO₂NH₄ ne sont pas stables thermodynamiquement et ne peuvent par conséquent pas se former.

Lors du "pic" d'activité, on peut remarquer que la sélectivité en N₂O augmente légèrement, mais de manière sensible. Il semblerait donc qu'il se soit formé plus de nitrate (dont la décomposition forme N₂O) que de nitrite (qui donne N₂) d'ammonium.

CONCLUSION

Si les performances du Cu/zéolithe (Y) dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ en absence d'oxygène ne sont pas remarquables à la fois en ce qui concerne l'activité et la sélectivité de la transformation, au contraire en présence d'oxygène ce catalyseur présente des propriétés très intéressantes. En effet, il est actif à basse température (100°C environ), plus basse même que pour le $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La sélectivité de réduction de NO en N_2O (SN_2O) est très faible (1 à 2 % de 200 à 400°C) et est du même ordre de grandeur que sur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ à basse température (inférieure à 300°C) tandis que pour le $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, SN_2O est très élevée (80 - 90 %) en présence d'oxygène. Cette faible sélectivité en N_2O est maintenue même jusqu'à 500°C (environ 4 %) sur Cu/zéolithe (Y) alors qu'avec $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, SN_2O augmente de façon notable à partir de 300°C (80 % à 500°C) tandis que l'oxydation de NH_3 par O_2 devient importante. Rappelons que même à 500°C cette dernière réaction ne semble pas se produire sur Cu/zéolithe (Y), au moins de façon significative.

Il apparaîtrait donc que les solides à base de zéolithe Y échangée par des ions Cu^{2+} aient des performances supérieures à celles des catalyseurs à base de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ qui ont fait l'objet de brevets industriels pour la réduction des NO_x . Bien sûr, l'échantillon de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ employé dans cette étude n'a pas été optimisé comme ceux qui ont été brevetés. Néanmoins il semble qu'avec V_2O_5 le problème de l'oxydation à température élevée de NH_3 par l'oxygène qui produit NO et N_2O devrait toujours être présent, ceci restreindrait l'utilisation des catalyseurs à base de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ à des températures inférieures à 350°C .

Pour en revenir à l'objectif de notre travail - de trouver de nouveaux catalyseurs susceptibles de réduire NO avec une activité et une sélectivité accrues par rapport aux catalyseurs déjà employés - des performances remarquables du Cu/zéolithe (Y), catalyseur industriel mis au point par La Grande Paroisse, (catalyseur de référence) rendent le défi assez difficile à relever.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V

- [1] A. D'HUYSSER, D. LE CALONNEC, M. LENGLET, J.P. BONNELLE
et C.K. JORGENSEN
Mat. Res. Bull., 19 (1984) p 1157
- [2] G. DEROUBAIX et P. MARCUS
Surface and Interface Analysis, 18 (1992) p 39
- [3] S.K. CHAWLA, N. SANKARRAMAN et J.H. PAYER
J. of Electron Spectroscopy, 61 (1992) p 1
- [4] C.J. POWELL, N.E. ERICKSON et T. JACK
J. Vac. Sci. Technol., 20 (1982) p 625
- [5] A. RIVES, Thèse Lille (1993)
"Oxydation de nuances de cuivres et de laitons α "
- [6] C.D. WAGNER, in Practical Surface Analysis by Auger and X-RAY Photoelectron
Spectroscopy, Ed. by Briggs D. and Seah M.P., John WILEY and sons, Ltd. (1983)
- [7] N.S. Mc INTYRE, S. SUNDER, D.W. SHOESMITH, F.W. STANCHELL
J. Vac. Sci. Technol., 18 (1981) p 714
- [8] E. PONTHEIU et P. GRANGE
Zeolites, 12 (1992) p 402
- [9] J. ARRIBAS, A. CORMA, V. FORMES et F. MELO
J. Catal., 108 (1987) p 135
- [10] M. STOCKER, J.K. GREPSTAD, K.P. LILLERUD
Catalysis Today, 3 (1988) p 97
- [11] Th. GROSS, V. LOHSE, G. ENGELHARDT, K.H. RICHTER
et V. PATZELOVA
Zeolites, 4 (1984) p 25

[12] A. AUROUX, H. DEXPERT, C. LECLERCQ et J.C. VEDRINE
Applied Catalysis, 6 (1983) p 95

[13] B.L. MEYERS, Th. FLEISCH, G.J. RAY, J.T. MILLER et J.B. HALL
J. Catal., 110 (1988) p 82

[14] A.M. WINIECKI, S.L. SUIB et M.L. OCCELLI
Langmuir, 4 (1988) p 512

[15] D.W. BRECK
Zeolite Molecular Sieves, John WILEY and sons, New York (1974)

[16] B.A. SEXTON, T.D. SMITH et J.V. SANDERS
J. of Electron Spectroscopy, 35 (1985) p 27

[17] C.D. WAGNER, L.H. GALEAND et R.H. RAYMOND
Anal. Chem., 51 (1979) p 466

[18] M. MIZUMOTO, N. YAMAZOE et T. SEIYAMA
J. Catal., 59 (1979) p 319

QUATRIEME PARTIE

NOUVEAUX MATERIAUX CATALYTIQUES

CHAPITRE VI :

CARBURE DE TUNGSTENE

VI-1 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

VI-1-1-SYNTHESE DU CARBURE DE TUNGSTENE PAR REACTION THERMOPROGRAMMEE

Le mode opératoire de la préparation du carbure de tungstène à partir de l'oxyde de tungstène WO_3 FLUKA (13 g) est détaillé dans la partie expérimentale. La préparation de notre échantillon s'effectue à pression atmosphérique par un mélange carburant méthane(20 %)-hydrogène (80 %) (20 l/h) et selon des variations programmées de la température ($1^\circ C/min$) jusqu'à $800^\circ C$.

1-1-1 Suivi chromatographique

Le mélange est analysé à la sortie du réacteur par chromatographie en phase gaz toutes les vingt minutes. La figure VI-1 I représente l'évolution de la surface du pic de méthane en unités arbitraires (u.a.) en fonction du temps (abscisse) et de la température (courbe en trait plein). Les surfaces relevées sont proportionnelles aux pressions partielles.

Pour des températures inférieures à $510^\circ C$, la teneur en CH_4 dans le mélange est constante. Aux environs de $550^\circ C$ une augmentation de la pression de CH_4 est observée. De 610 à $670^\circ C$ la pression partielle se stabilise à une valeur légèrement supérieure à sa valeur initiale. A partir de $670^\circ C$ la pression partielle de CH_4 décroît jusqu'à un minimum à $800^\circ C$ puis retrouve un niveau stable au bout de deux heures à $800^\circ C$ (isotherme).

Le carbure ainsi formé est refroidi sous mélange ($CH_4 - H_2$) puis balayé sous flux d'azote à température ambiante avant d'être passivé sous un mélange à 2 % d'oxygène.

1-1-2 Stoechiométrie du carbure

Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer l'augmentation de pression de méthane observée vers $550^\circ C$.

Afin d'évaluer la quantité de méthane utilisée au cours de la carburation il faut exprimer le nombre de moles consommées en fonction de la pression partielle. Soit N_0

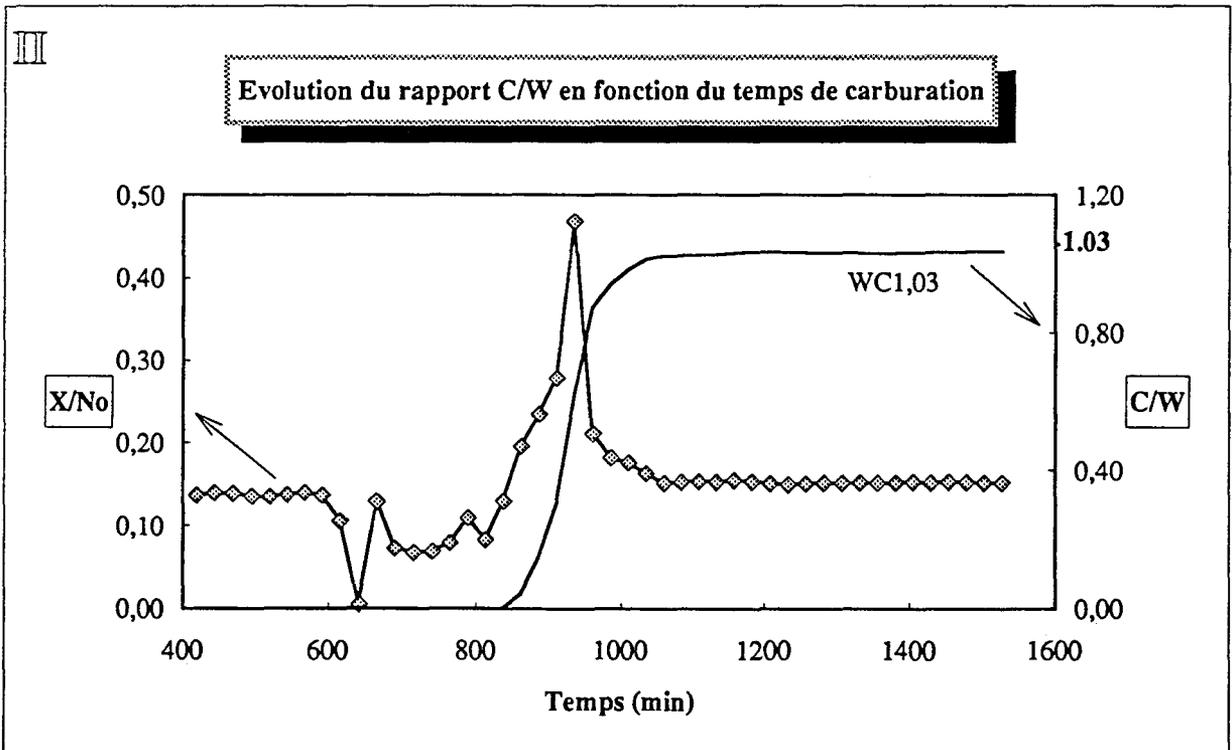
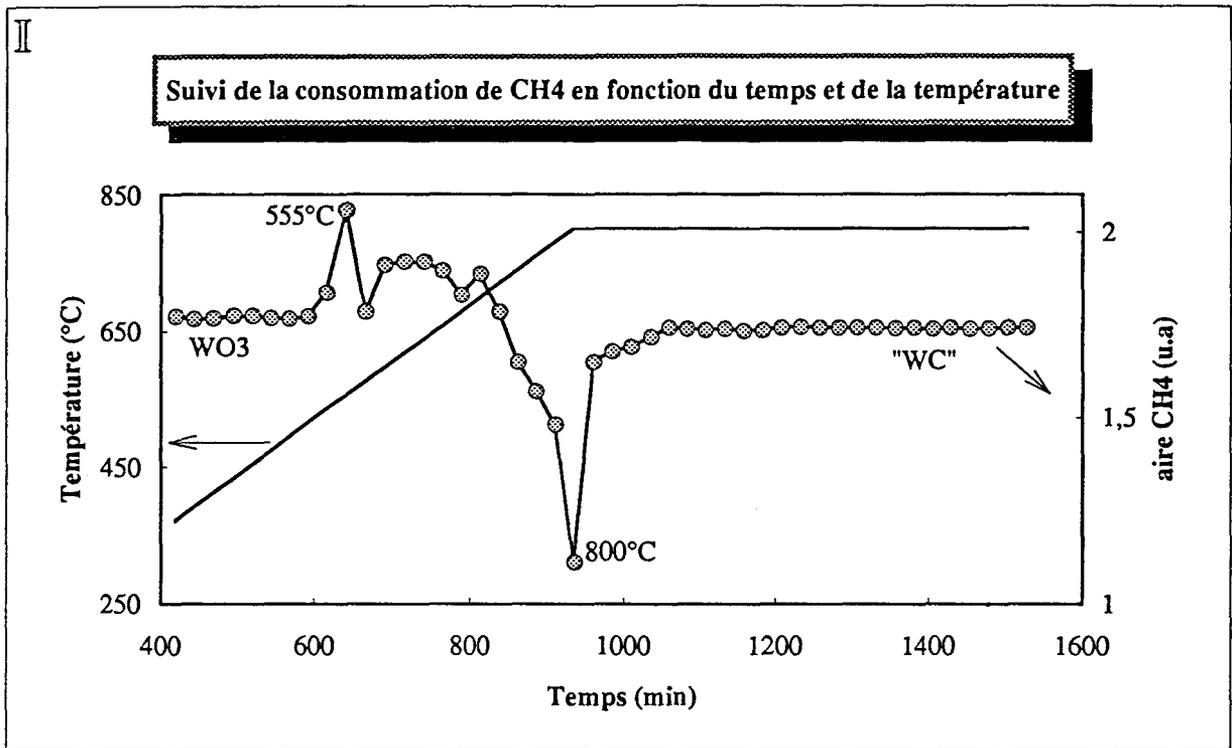


Figure VI-1 : Préparation du carbure de tungstène WC - Estimation de sa stoechiométrie finale.

le nombre de moles de CH₄ qui traverse le réacteur par unité de temps et X le nombre de moles de CH₄ consommées par unité de temps. M. KAMAL [1] a montré que le rapport X/N₀ se calcule à partir des surfaces de pics de CH₄ obtenues par analyse chromatographique selon la relation :

$$\frac{X}{N_0} = \frac{5 (S_0 (\text{CH}_4) - S (\text{CH}_4))}{5 S_0 (\text{CH}_4) + S (\text{CH}_4)}$$

où S₀ (CH₄) est l'aire du pic du méthane correspondant au mélange initial (analyses à température ambiante).

L'évolution de la fraction de CH₄ décomposée en carbone de type carbure et en carbone libre (X/N₀) en fonction du temps est représentée dans la figure VI-1 III.

L'intégrale de cette courbe conduit au nombre de moles de méthane transformées par mole de tungstène traitée.

Connaissant le débit de CH₄ (4 l/h) et la masse du précurseur WO₃ au départ (13 g) on a accès directement à la stoechiométrie du carbure de tungstène formée au cours du temps.

L'intégration de la courbe X/N₀ se fait de t = 0 (début de la consommation de CH₄ à T = 670°C) à t = 120 minutes (fin de la consommation de CH₄ au bout de 2 heures à 800°C). La courbe montrant l'évolution du rapport C/W est superposée à celle X/N₀ en fonction du temps (cf figure VI-1 III). Ainsi au maximum de consommation (800°C) le rapport C/W vaut 0,61 et passe à 1,03 en fin de pic de consommation de CH₄. Une faible décomposition de méthane en carbone libre à la surface du catalyseur a donc lieu.

La technique du suivi chromatographique du pic de CH₄ pour évaluer la stoechiométrie du carbure de tungstène apparaît bien adaptée puisque l'analyse chimique CNRS confirme nos résultats avec un rapport C/W de 1,07 pour l'échantillon synthétisé.

VI-1-2 DIFFRACTION DE RAYONS X

Les trois diagrammes de diffraction de rayons X obtenus pour les carbures de tungstène, neuf, réduit sous flux d'hydrogène pur (6 l/h) à 800°C (1°C/min) pendant dix heures et ayant été testés dans la réaction NO + NH₃ en absence et en présence d'oxygène sont dans les figures VI-2 - VI-3.

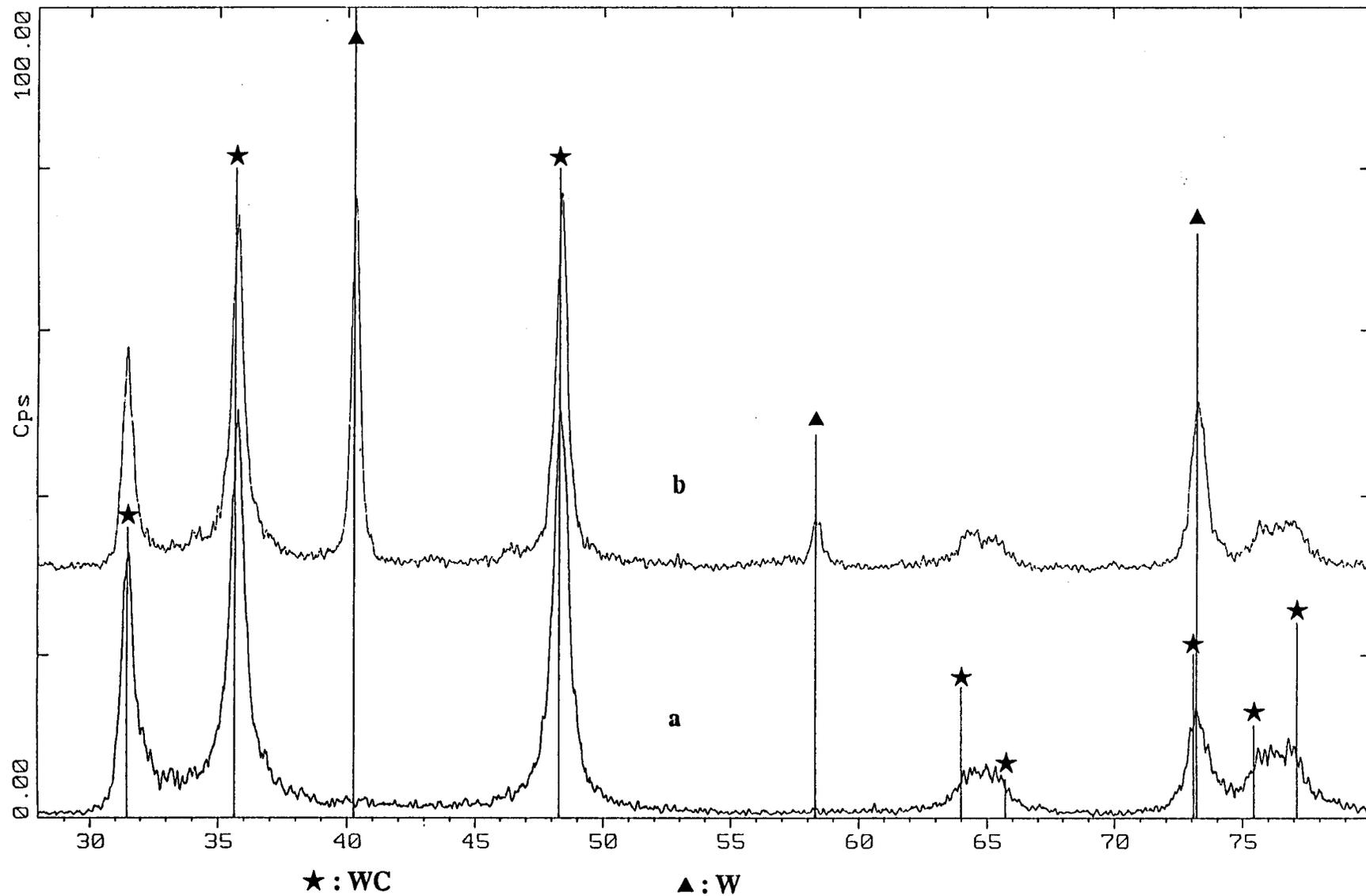


Figure VI-2 : Diagrammes de diffraction de rayons X de l'échantillon WC

a) non réduit

b) réduit sous H_2 à $800^\circ C$ pendant 10 heures

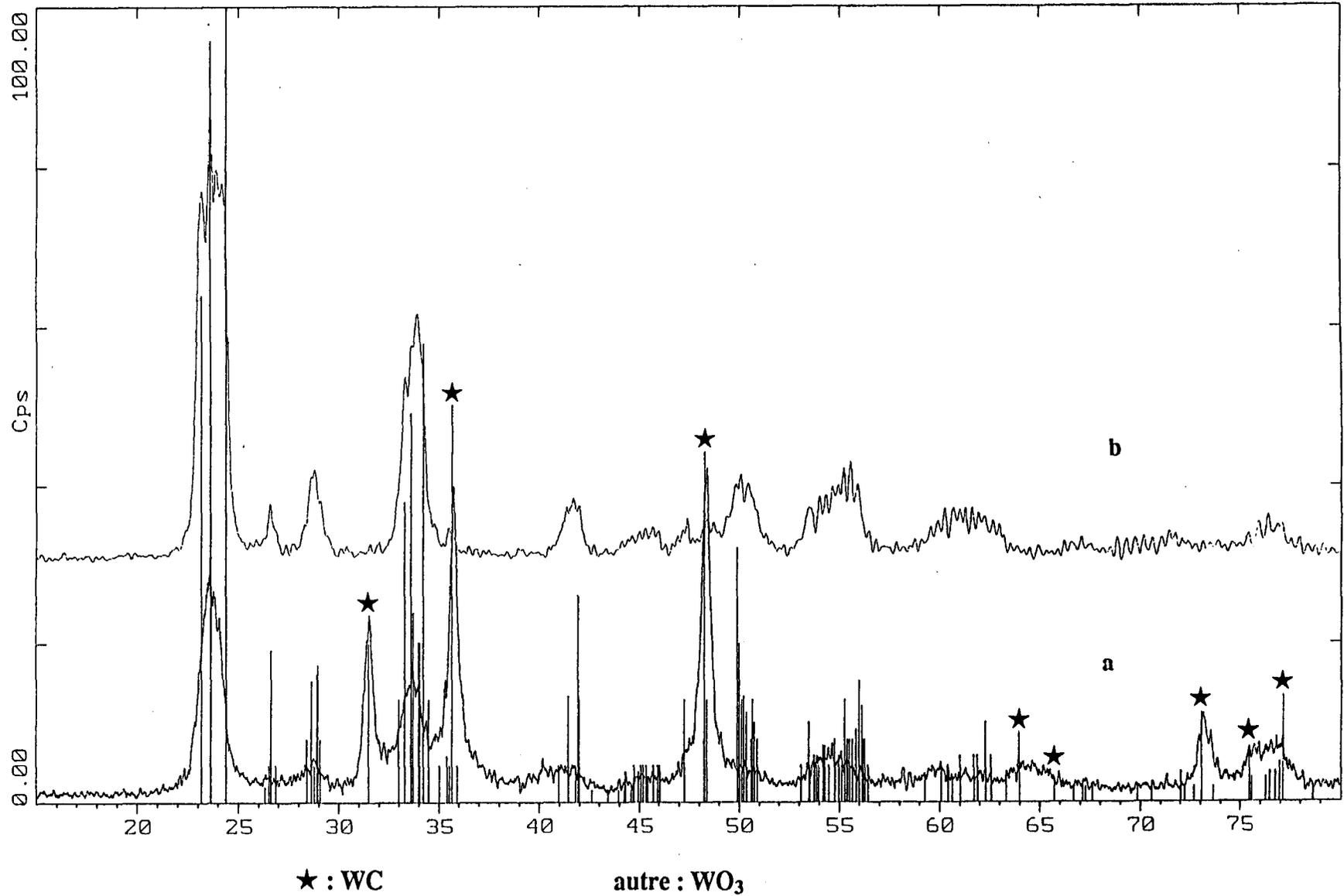


Figure VI-3: Diagrammes de diffraction de rayons X de l'échantillon WC

a) réduit sous H₂ à 800°C puis testé dans la réaction NO + NH₃

b) réduit sous H₂ à 800°C puis testé dans la réaction NO + NH₃ + O₂

Les raies de diffraction observées sur le premier diagramme (carbure de tungstène non réduit) coïncident avec celles de la phase carbure de tungstène WC hexagonal (fiche JCPDS n° 251047). Après une simple réduction sous hydrogène à 800°C de l'échantillon, le diagramme de diffraction de rayons X fait apparaître une phase supplémentaire de tungstène métal W (fiche JCPDS n° 40806).

Après que le solide a été réduit sous hydrogène à 800°C puis testé dans la réaction NO + NH₃, on observe des raies de diffraction correspondant à un mélange de WC et de WO₃.

Les raies de diffraction de WC n'apparaissent plus pour le composé réduit puis testé en réaction NO + NH₃ en présence d'oxygène. Seules des raies correspondantes au composé WO₃ sont présentes.

VI-1-3 SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X

1-3-1 Echantillon avant tests catalytiques

a) Analyse qualitative

C 1s

Le signal du niveau 1s du carbone est constitué de deux pics principaux qui se recouvrent en partie (cf figure VI-4 a). Le pic de gauche de plus faible énergie cinétique est attribué au carbone de contamination dit polymérique ou libre non inclus dans la phase carbure. Il provient, d'une part, de la contamination interne du spectrophotomètre et d'autre part, de la décomposition de l'agent carburant (ici CH₄) à la surface du catalyseur lors de la synthèse du carbure. Ce pic servira de référence pour le calcul des énergies de liaison des autres éléments. Son énergie de liaison sera prise à 285 eV conformément aux valeurs généralement trouvées dans la littérature [2 - 5].

Ainsi le pic de droite de plus forte énergie cinétique correspond à une énergie de liaison de 283,3 eV, caractéristique d'un carbone de type carbure de métaux de transition [2 - 6].

En essayant de retrouver l'enveloppe du signal 1s du carbone, une simulation sur ordinateur fait apparaître au moins deux autres types de carbone aux énergies de liaison de 289,3 et 287,2 eV représentatifs d'atomes de carbone liés à des atomes d'oxygène par une liaison simple ou double (fonction ester ou cétone). Les valeurs d'énergie de liaison

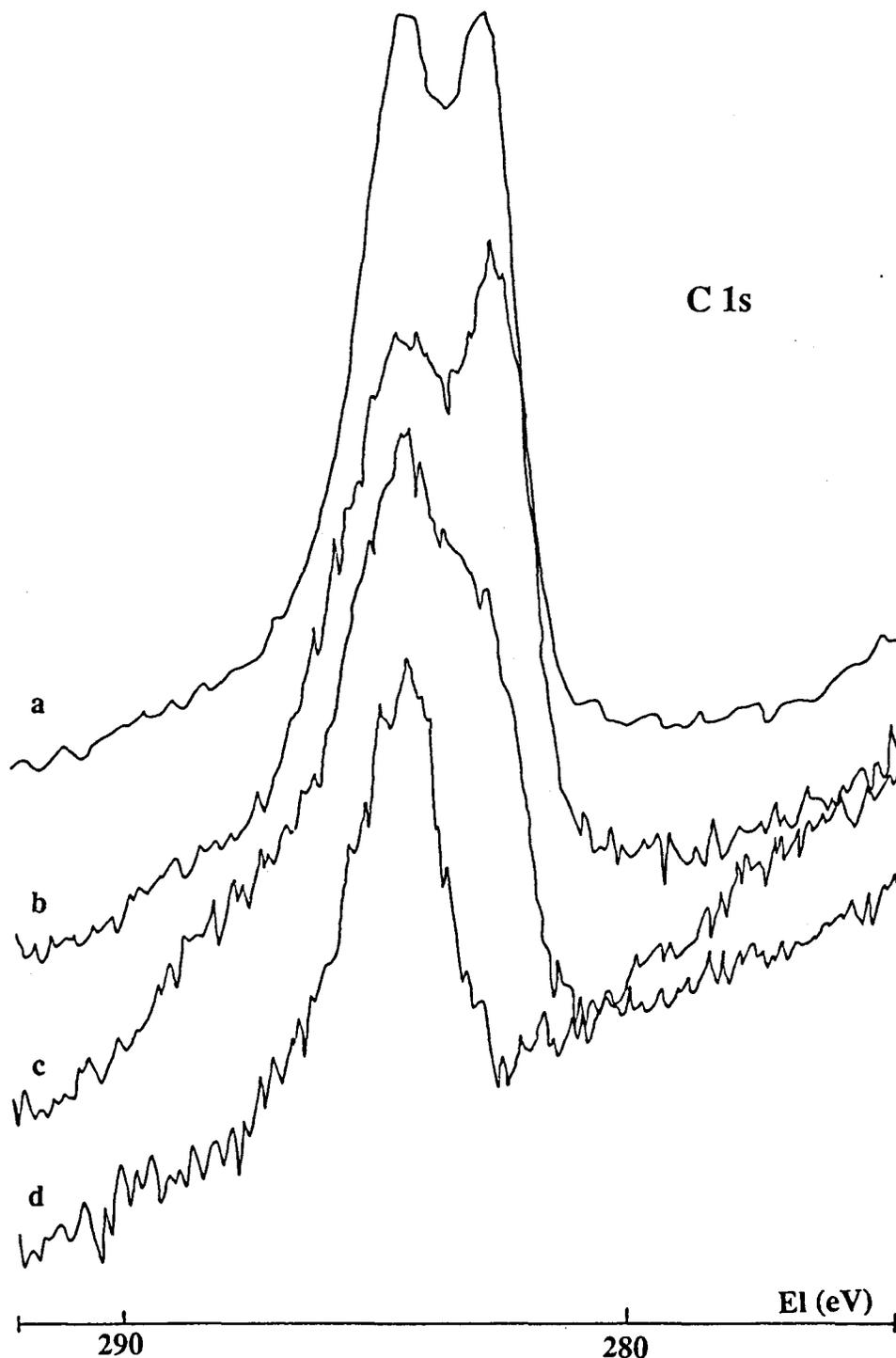


Figure VI-4 : Photopics du niveau 1s du carbone dans WC

- a) après synthèse
- b) réduit sous H₂ à 800°C puis passivé
- c) réduit sous H₂ à 800°C, testé dans la réaction NO + NH₃, puis passivé
- d) réduit sous H₂ à 800°C, testé dans la réaction NO + NH₃ + O₂, puis passivé.

de carbones 1s liés à l'oxygène relevées dans la littérature sont mentionnées dans le tableau VI-1.

Auteurs	CARBONE 1S			OXYGENE 1S	
	C aromatique	C-O	C=O	O-C	O=C
J. GRIMBLOT [3]	285	286.4	287.4	534	532.1
W. J BRENNAN [4]	285	286.6	287.7	-	-
R. LAZZARONI [5]	284.9	286.8	-	533.8	531.6
M. BOU [6]	-	286.7	289.1	533.8	-

Tableau VI-1 : Références énergétiques (eV) des niveaux 1s du carbone et de l'oxygène

O 1s

Le signal du niveau 1s de l'oxygène est dissymétrique (cf figure VI-5 a). Néanmoins le maximum apparent du pic à 531,2 eV correspond à l'énergie d'un atome d'oxygène lié au tungstène [7]. Aux énergies de liaison plus fortes (responsables de la dissymétrie) se trouvent les contributions d'atomes d'oxygène ayant des liaisons avec d'autres éléments tels que l'hydrogène (H₂O [8], OH⁻ [9]) ou le carbone [3] [5] [6].

W 4f

Le spectre du niveau 4f du tungstène se compose d'un doublet aux énergies de liaison de 32,5 eV (niveau 4f_{7/2}) et 34,6 eV (niveau 4f_{5/2}) (cf figure VI-6 a). Ces valeurs d'énergie sont caractéristiques d'un tungstène sous forme carbure [10]. Un autre signal aux plus fortes énergies de liaison (vers 38 eV) indique la présence d'oxyde de tungstène W⁺⁶.

Le niveau W 5p_{3/2} perturbe le signal W 4f vers les faibles énergies de liaison du niveau W 5p_{3/2} mais pas suffisamment pour rendre compte de l'importance du signal à 38 eV.

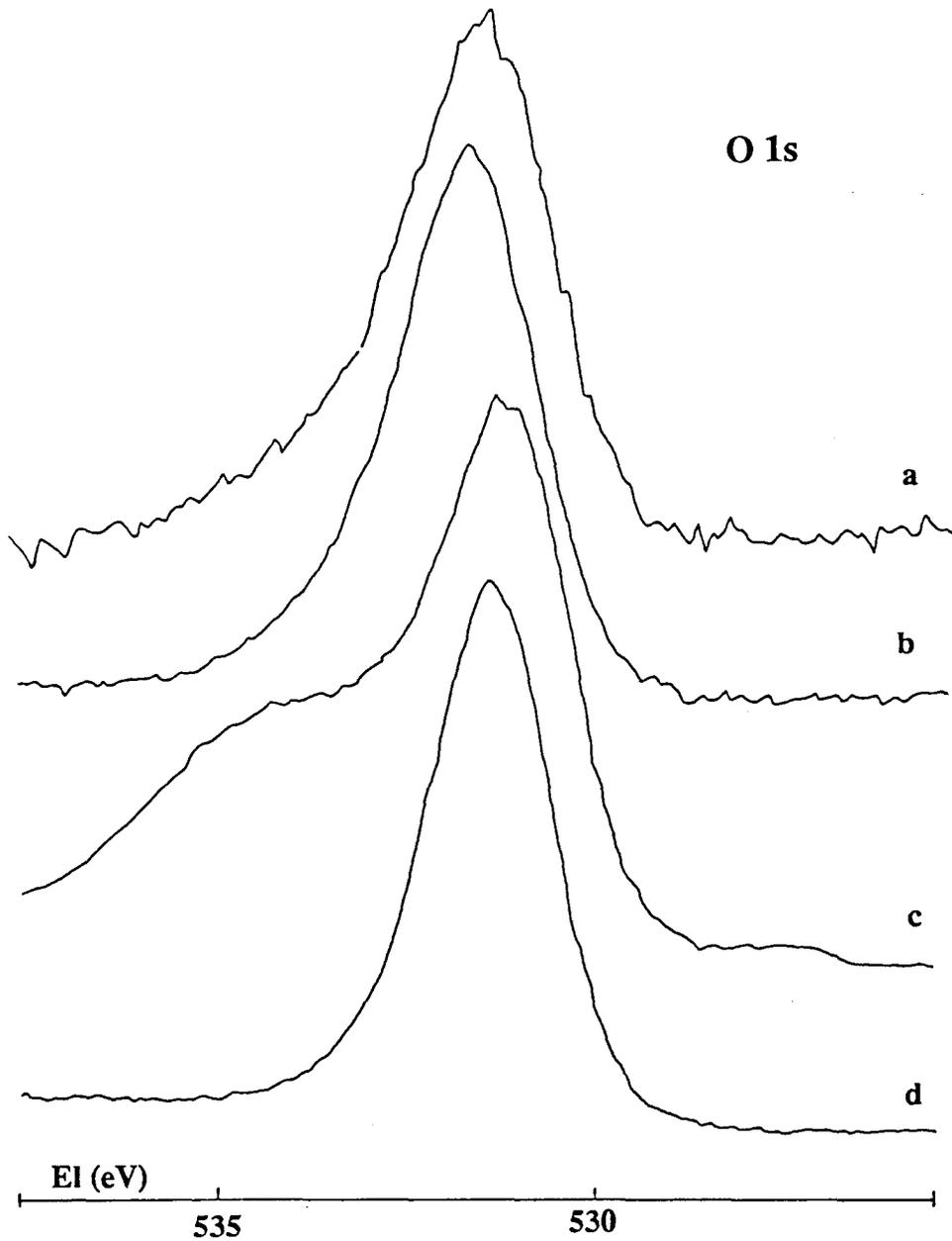


Figure VI-5: Photopics du niveau 1s de l'oxygène dans WC

a) après synthèse

b) réduit sous H₂ à 800°C puis passivé

c) réduit sous H₂ à 800°C, testé dans la réaction NO + NH₃, puis passivé

d) réduit sous H₂ à 800°C, testé dans la réaction NO + NH₃ + O₂, puis passivé.

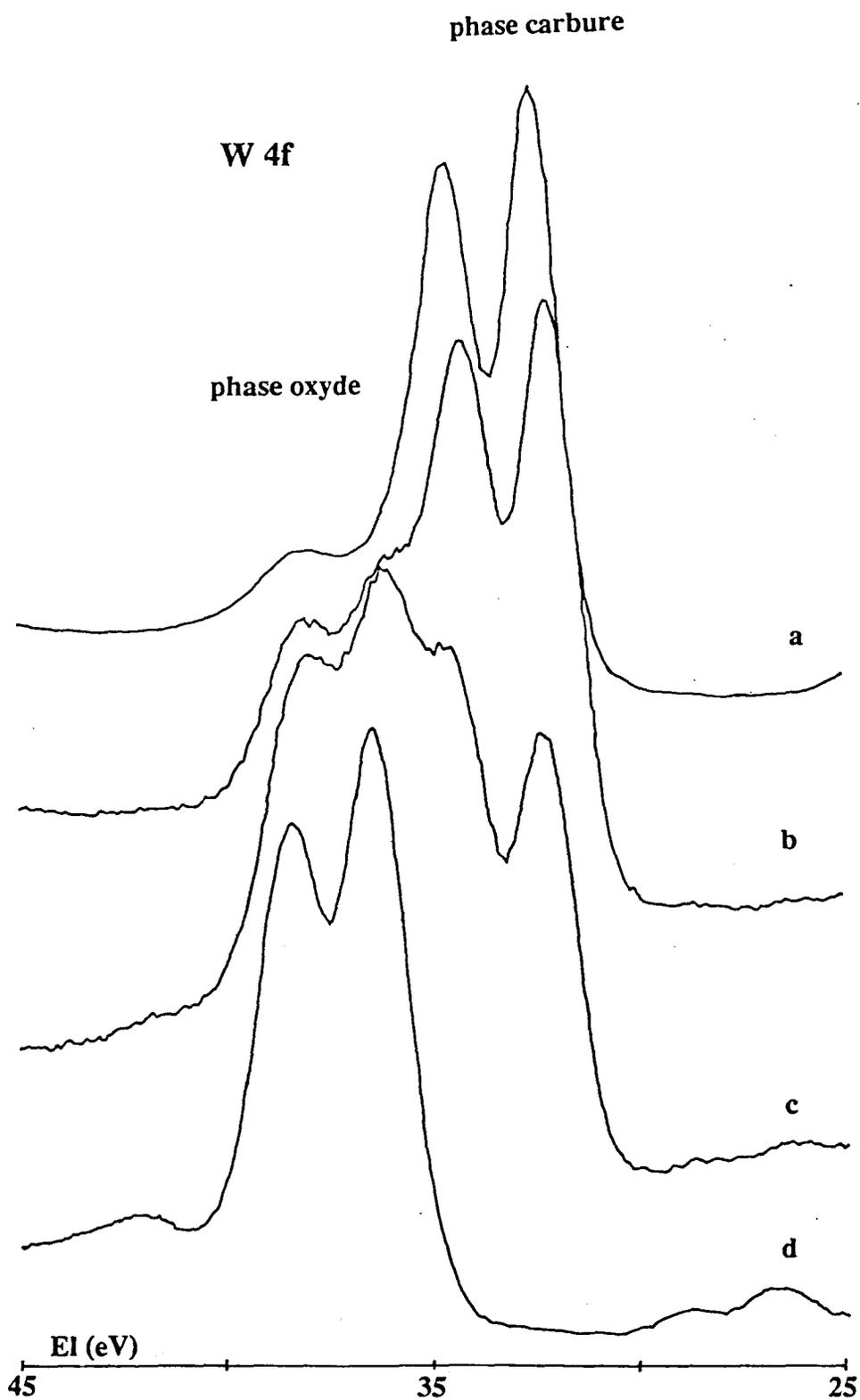


Figure VI-6 : Photopics du niveau 1s du carbone dans WC

- a) après synthèse
- b) réduit sous H₂ à 800°C puis passivé
- c) réduit sous H₂ à 800°C, testé dans la réaction NO + NH₃, puis passivé
- d) réduit sous H₂ à 800°C, testé dans la réaction NO + NH₃ + O₂, puis passivé.

Par ailleurs le rapport des hauteurs au maximum des pics 4f7/2 et 4f5/2 du tungstène carbure est de 1,17 alors que la valeur théorique de ce rapport est de 1,27 (dans le rapport des sections de capture). Cela indique la présence d'une autre phase que l'on attribue à une forme oxyde du tungstène visible dans le signal du niveau 1s de l'oxygène. La position du signal caractéristique de cette phase oxydée (vers 34 eV) semble indiquer un état d'oxydation (IV) pour le tungstène.

Cette analyse SPX met donc bien en évidence la présence à côté d'une phase carbure de tungstène, de phases oxydes, où le tungstène est dans des degrés d'oxydation (IV) et (VI), qui se sont formées lors de la passivation et de la remise à l'air du solide.

b) Aspect quantitatif

Mode de calcul

L'intensité du photopic correspondant au niveau 4f du tungstène est perturbée par le signal W 5p3/2 dont la contribution peut être éliminée théoriquement en utilisant la relation suivante :

$$\frac{I_{W\ 4f}}{I_W} = \frac{\sigma_{W\ 4f}}{\sigma_{W\ 4f} + \sigma_{W\ 5p}} \times \frac{(E_{c\ W\ 4f})^{1,77}}{(E_{c\ W})^{1,77}}$$

or $E_{c\ W\ 4f} \sim E_{c\ W}$

donc

$$I_{W\ 4f} = \frac{\sigma_{W\ 4f}}{\sigma_{W\ 4f} + \sigma_{W\ 5p}} I_W \quad \text{et} \quad I_{W\ 4f} = 0,924 I_W$$

Le tableau VI-2 regroupe les résultats des analyses élémentaires chimiques et SPX de l'échantillon WC.

Le rapport C/W obtenu par SPX est nettement supérieur à celui donné par l'analyse élémentaire (2,22 contre 1,07). Cette différence montre qu'une grande partie du carbone, sinon sa totalité se trouve à la surface du catalyseur sous forme de carbone

Composition	WC	Ct/Wt	Ot/Wt	Wc/Wt	Cc/Ct	Ow/Ot	Ow/Wo	Cc/Wc
nominale	non réduit	1.07	0.15	-	-	-	-	-
superficielle	non réduit	2.22	0.41	0.86	0.40	0.77	2.30	1.04
	réduit sous H ₂ à 800°C	1.66	1.31	0.57	0.33	0.81	2.50	0.95
	réduit sous H ₂ à 800°C puis test NO+NH ₃	1.59	2.46	0.38	0.27	0.55	2.20	1.13
	réduit sous H ₂ à 800°C puis test NO+NH ₃ +O ₂	0.35	2.98	0	0	1	2.98	-

NB : avant remise à l'air de l'échantillon , celui-ci est passivé à température ambiante sous un mélange à 2% d'oxygène dilué dans l'hélium ou l'azote

T : Total

Wc : tungstène carbure

Wo : tungstène oxyde

Cc : carbone carbure

Ow : oxygène lié au tungstène

Tableau VI-2 : Comparaison de la composition superficielle du carbure de tungstène avec la composition nominale-Evolution de la composition superficielle en fonction de différents traitements

libre. De même un excès d'oxygène en surface est constaté puisque le rapport O/W passe de 0,15 (analyse en masse) à 0,41 (analyse de "surface").

Le carbone et l'oxygène en excès devront donc être éliminés par un traitement approprié avant le test catalytique.

1-3-2 Echantillons après tests catalytiques

a) Introduction

Pour éliminer le carbone libre de surface et les oxydes superficiels formés lors de la passivation et de la remise à l'air, les échantillons ont été prétraités sous flux d'hydrogène pur (6 l/h) d'abord en programmation de température (1°C/min) jusqu'à 800°C où ils sont laissés pendant dix heures.

Pour mettre en évidence l'influence d'un tel prétraitement sur l'état de la surface, nous analyserons un catalyseur WC neuf simplement traité sous hydrogène à 800°C pendant dix heures puis passivé avant remise à l'air.

D'autre part, deux carbures de tungstène testés dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ l'un en absence d'oxygène et l'autre en présence d'oxygène ont été également analysés par SPX. Après les tests catalytiques les solides sont passivés par un mélange à 2 % d'oxygène dans de l'hélium à température ambiante.

b) Analyse qualitative

C 1s

La figure VI-4 représente l'évolution des différents signaux du niveau 1s du carbone dans les échantillons de WC.

Dans tous ces solides, hormis celui testé dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$, le signal comprend deux composantes principales caractéristiques de carbone libre et/ou de contamination, et de carbone de type carbure comme pour l'échantillon d'origine. En prenant comme référence la première composante à une énergie de liaison de 285 eV, nous déterminons celle de la deuxième composante caractéristique d'un carbone "carbure" (cf tableau VI-3).

L'échantillon testé dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ ne présente qu'une seule forme de carbone à 285 eV.

WC	C 1s		W 4f7/2		O 1s
	réf.	carbure	carbure	oxyde	
non réduit	285	283.3	32.4	faible	531.3
réduit sous H ₂ (800°C)	285	283.3	32	36	531.3
réduit sous H ₂ (800°C) et test NO+NH ₃	285	283.4	32.2	36.1	531
réduit sous H ₂ (800°C) et test NO+NH ₃ +O ₂	285	-	-	36.2	531.2

Tableau VI-3 : Energies de liaison des niveaux 1s du carbone et de l'oxygène et du niveau 4f7/2 du tungstène dans l'échantillon WC ayant subi différents traitements.

O 1s (figure VI-5)

Après un traitement réducteur sous hydrogène à 800°C, l'allure du signal O 1s est semblable à celle obtenue sur le WC tel quel. Le maximum apparent du photopic se situe vers une énergie de liaison de 531 eV caractéristique de l'oxyde de tungstène WO₃. La légère dissymétrie vers les énergies cinétiques plus faibles est attribuable à de l'eau physisorbée, des groupements hydroxyles ou à de l'oxygène lié au carbone.

L'épaulement s'accroît fortement sur l'échantillon testé en réaction NO + NH₃.

Après un test en présence d'oxygène le signal O 1s est symétrique et possède une énergie de liaison de 531,2 eV.

W 4f

L'allure du signal du niveau 4f du tungstène est fortement modifiée à la suite des divers traitements. La figure VI-6 montre l'évolution de ces signaux.

L'échantillon simplement réduit sous hydrogène et celui testé dans la réaction NO + NH₃ présentent en surface un mélange de phase carbure et de phases oxydes. (cf tableau VI-3).

Un épaulement très net sur la forme carbure est en effet observé vers les plus faibles énergies cinétiques pour le catalyseur réduit. L'énergie de liaison de cette

nouvelle phase est pointée vers 36 eV, énergie représentative du niveau 4f7/2 d'une forme oxyde WO₃ [11].

Dans l'échantillon réduit puis testé avec le mélange NO + NH₃, cet épaulement s'accroît fortement au profit de deux photopics distincts, aux énergies de liaison de 36,1 et 38,1 eV (maxima apparents) attribuées respectivement aux niveaux 4f7/2 et 4f5/2 d'un oxyde de tungstène WO₃.

L'analyse du photopic 4f du tungstène de l'échantillon WC testé dans la réaction NO + NH₃ + O₂ confirme l'absence totale de phase carbure à sa surface constatée lors de l'étude du niveau 1s du carbone. On observe la présence unique d'une phase oxyde WO₃ à 36,2 eV.

c) Aspect quantitatif

Dans un mélange de phases oxyde et carbure, la décomposition spectrale permet d'évaluer la contribution au signal total de la phase carbure à partir de l'intensité du photopic W 4f7/2. Pour cela on trace tout d'abord un axe de symétrie partant du maximum apparent du niveau 4f7/2 du signal du tungstène. On mesure ensuite l'intensité moitié (Im) de ce photopic qui n'est pas perturbée par le signal 4f5/2 du tungstène. On déduit enfin théoriquement l'intensité du signal total du niveau 4f du tungstène selon :

$$I_{W\ 4f} = \frac{\sigma_{W\ 4f7/2} + \sigma_{W\ 4f5/2}}{\sigma_{W\ 4f7/2}} \cdot 2 \cdot I_{m\ W\ 4f7/2}$$

soit $I_{W\ 4f} = 3,58 \cdot I_{m\ W\ 4f7/2}$

De la même manière on extrait la phase carbure du carbone total. L'intensité moitié de la forme carbure aux énergies de liaison plus faibles, n'est pas perturbée par le signal du carbone de contamination à 285 eV.

Si aucun maximum n'est apparent, il faudra avoir recours à la technique de la déconvolution par ordinateur. Les résultats de ces décompositions sont très satisfaisantes. Le rapport Cc/Wc est en effet toujours voisin de 1 (1 ± 10 %) pour les trois échantillons contenant encore une phase carbure en surface.

Les différents rapports calculés sont reportés dans le tableau VI-2 pour les quatre échantillons analysés par SPX.

On peut remarquer qu'un traitement sous hydrogène (suivi ou pas d'un test avec $\text{NO} + \text{NH}_3$) conduit à une diminution du rapport C/W qui montre bien que ce traitement élimine, au moins en partie le carbone de pollution. Parallèlement le rapport O/W augmente ce qui montre que le "nettoyage" de la surface rend l'échantillon plus sensible à l'oxydation. Ceci est également mis en évidence par le pourcentage de phase carbure de tungstène par rapport au tungstène total qui passe de 86 pour le WC neuf à 57 pour l'échantillon nettoyé sous hydrogène.

Une réduction sous hydrogène à 800°C décarbure partiellement le catalyseur en surface. Ce phénomène s'accroît après un test de réduction de NO par NH_3 (précédé d'un traitement réducteur à 800°C) puisque seulement 38 % du tungstène se trouve sous forme carbure en surface. Ce qui met en évidence une oxydation supplémentaire du carbure de tungstène par le monoxyde d'azote au cours du test catalytique.

Le rapport O/W triple et sextuple respectivement pour l'échantillon nettoyé sous hydrogène et celui testé en réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ après traitement sous hydrogène. Pourtant la part d'oxygène liée au tungstène (O_w) n'augmente pas par rapport à la quantité d'oxygène total. Le rapport O_w/O_T est identique pour le WC neuf et WC nettoyé (0,8). Pour le catalyseur testé dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ seulement 55 % de l'oxygène est lié au tungstène. Cela se visualise sur le signal O 1s par un fort élargissement du photopic vers les énergies de liaison plus fortes, alors attribué à de l'eau physisorbée, des groupements OH^- ou des liaisons O-C.

Nous n'avons pas trouvé de rapport stoechiométrique O_w/W_o égal à 3 prouvant la formation de WO_3 en surface pour les trois premiers échantillons analysés par SPX. La très faible oxydation en surface de l'échantillon de WC tel quel peut induire une erreur relative assez grande et peut expliquer un rapport très différent de 3. Cependant pour le solide ayant réagi, cette explication n'est plus valable. Par décomposition de spectre on montre que la phase oxyde de catalyseurs encore sous forme carbure donne un rapport O_w/W_o proche de 2,3 en moyenne.

Quelques explications peuvent être avancées pour justifier un tel écart :

→ l'oxyde de tungstène en surface est effectivement un sous-oxyde de WO_3 . Cette supposition est peu envisageable étant donné que les valeurs des énergies de liaison coïncident avec celles de WO_3 relevées dans la littérature.

→ le signal du photopic O_w est sous-estimé. On ne peut pas attribuer la faible valeur du rapport à une surestimation de W_o puisque le rapport C_c/W_c est correct (proche de 1). Une sous-estimation du photopic O_w peut résulter d'une dissymétrie du signal O 1s. En effet pour évaluer la phase oxyde liée au tungstène, nous avons considéré un photopic symétrique à partir du maximum apparent du signal O 1s total, la partie de ce signal vers les énergies de liaison les plus faibles n'étant pas perturbée. Il semble cependant que l'échantillon complètement oxydé présente un photopic O 1s assez symétrique.

→ enfin tout l'oxygène lié au tungstène ne se trouve pas sous forme WO_3 mais dans des sous-oxydes. Ceci semble corroboré par la perturbation du rapport des intensités des pics W 4f7/2 et W 4f5/2 correspondant à la phase carbure et qui indique probablement la présence de W^{+4} .

Pour le quatrième échantillon analysé, après test $NO + NH_3 + O_2$, le rapport O/W est de 2,98 démontrant la présence de WO_3 en surface.

Cette caractérisation physico-chimique des différents échantillons ayant subi divers traitements a mis en évidence l'élimination, au moins partielle, du carbone libre de la surface du carbure de tungstène et parallèlement la sensibilité accrue du carbure à l'oxydation.

A la fois la diffraction de rayons X et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ont montré l'oxydation partielle du carbure de tungstène lors du test catalytique $NO + NH_3$ jusqu'à $500^\circ C$ et totale lors du test $NO + NH_3$ en présence d'oxygène.

Tout ceci prouve la sensibilité du carbure de tungstène à la fois à l'hydrogène et à une atmosphère oxydante et nous a conduits à étudier sa stabilité en présence d'hydrogène d'une part et d'oxygène d'autre part.

VI-1-4 ETUDE DE LA STABILITE DU CARBURE DE TUNGSTENE

1-2-1 En présence d'hydrogène

a) Introduction

La préparation d'un carbure de tungstène, molybdène ou chrome s'accompagne toujours de la formation de carbone libre en plus ou moins grande quantité, suivant les conditions de carburation, il faut donc, avant toute utilisation en test catalytique essayer d'éliminer ce carbone libre qui masque la phase active du carbure.

Une méthode de nettoyage préconisée par KAMAL [1] et par BOUDART et Coll [12] consiste à traiter les carbures sous flux d'hydrogène à température élevée pour éliminer le carbone libre. Cependant ce traitement pourrait conduire à une décarburation pour des raisons thermodynamiques.

Nous avons donc étudié l'influence de la température sur le traitement de WC par l'hydrogène en suivant, in situ dans un diffractomètre, l'évolution des différentes phases cristallographiques par diffraction de rayons X.

b) Mode opératoire

L'échantillon WC déposé sur un porte-échantillon de platine (~ 50 mg) est réduit par un mélange équimolaire gazeux constitué d'hydrogène et d'azote. La rampe de montée en température est de 72°C/h et on effectue des paliers de deux heures tous les 100 degrés de 500 à 900°C.

c) Résultats

Vingt-six diagrammes de diffraction ont été enregistrés de la température ambiante (27°C) à 900°C. Ils sont reproduits dans la figure VI-7.

Trois raies de diffraction dues au support en platine aux valeurs de 2Θ égales à 39,76 ; 46,24 et 67,46 degrés s'ajoutent à celles des phases contenant le tungstène.

Jusqu'à 700°C, seule la phase cristallographique WC hexagonal (fiche JCPDS n°251047) est présente. A 750°C on devine l'apparition d'une très faible quantité de W métal (fiche JCPDS n°40806) (cf figure VI-8). Puis avec le temps (palier) et l'élévation de la température du traitement, le pourcentage de phase métallique croît (jusqu'à 900°C).

N.B. : La différence observée entre les raies expérimentales et les raies théoriques s'explique par un effet de température. Quand la température augmente, le support de platine se dilate et provoque un écart de diffraction. Ce dernier augmente avec les valeurs de 2Θ croissantes.

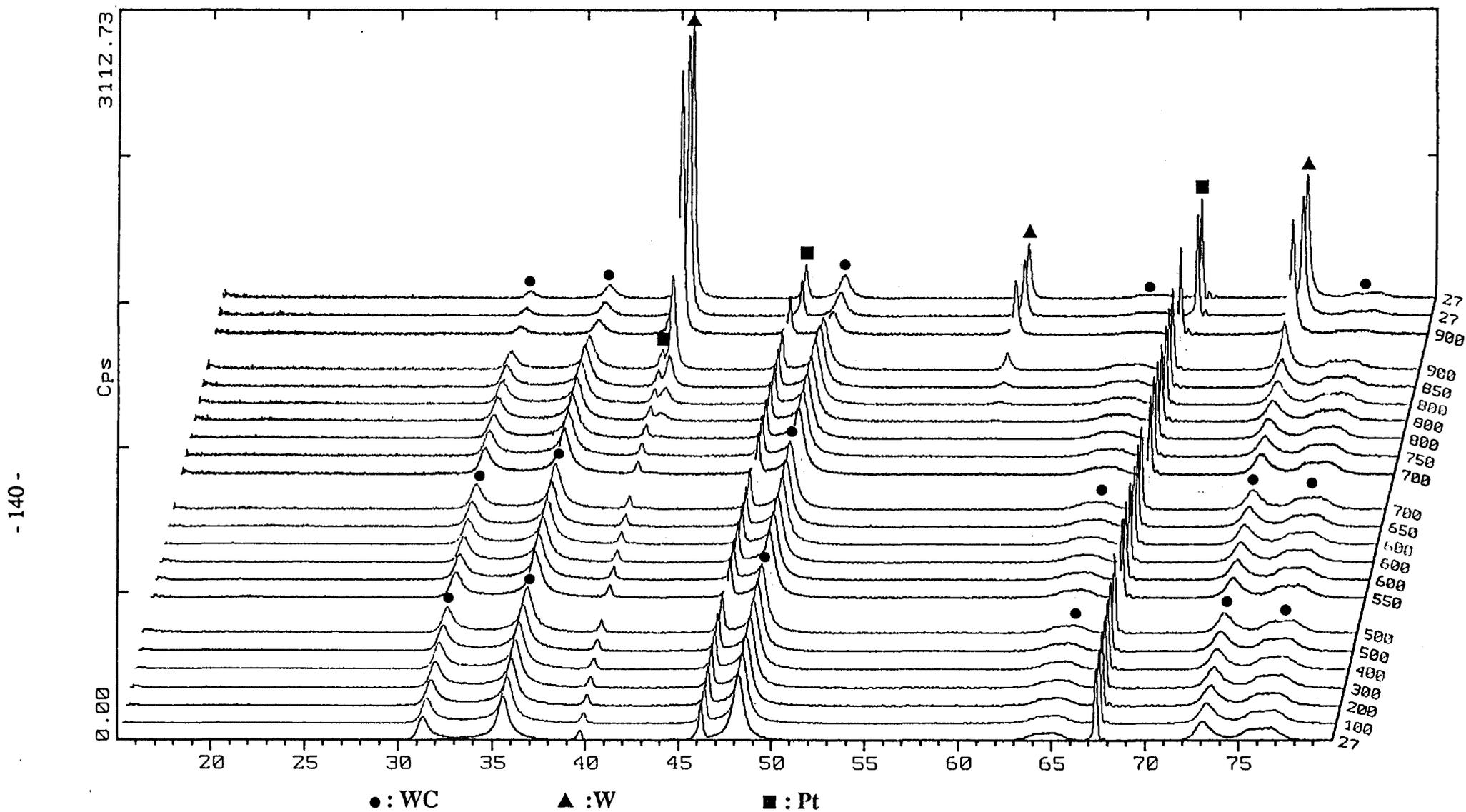


Figure VI-7 : Evolution cristallographique de l'échantillon WC au cours d'un traitement thermique sous $H_2(50\%)-N_2$ de $27^\circ C$ à $900^\circ C$.

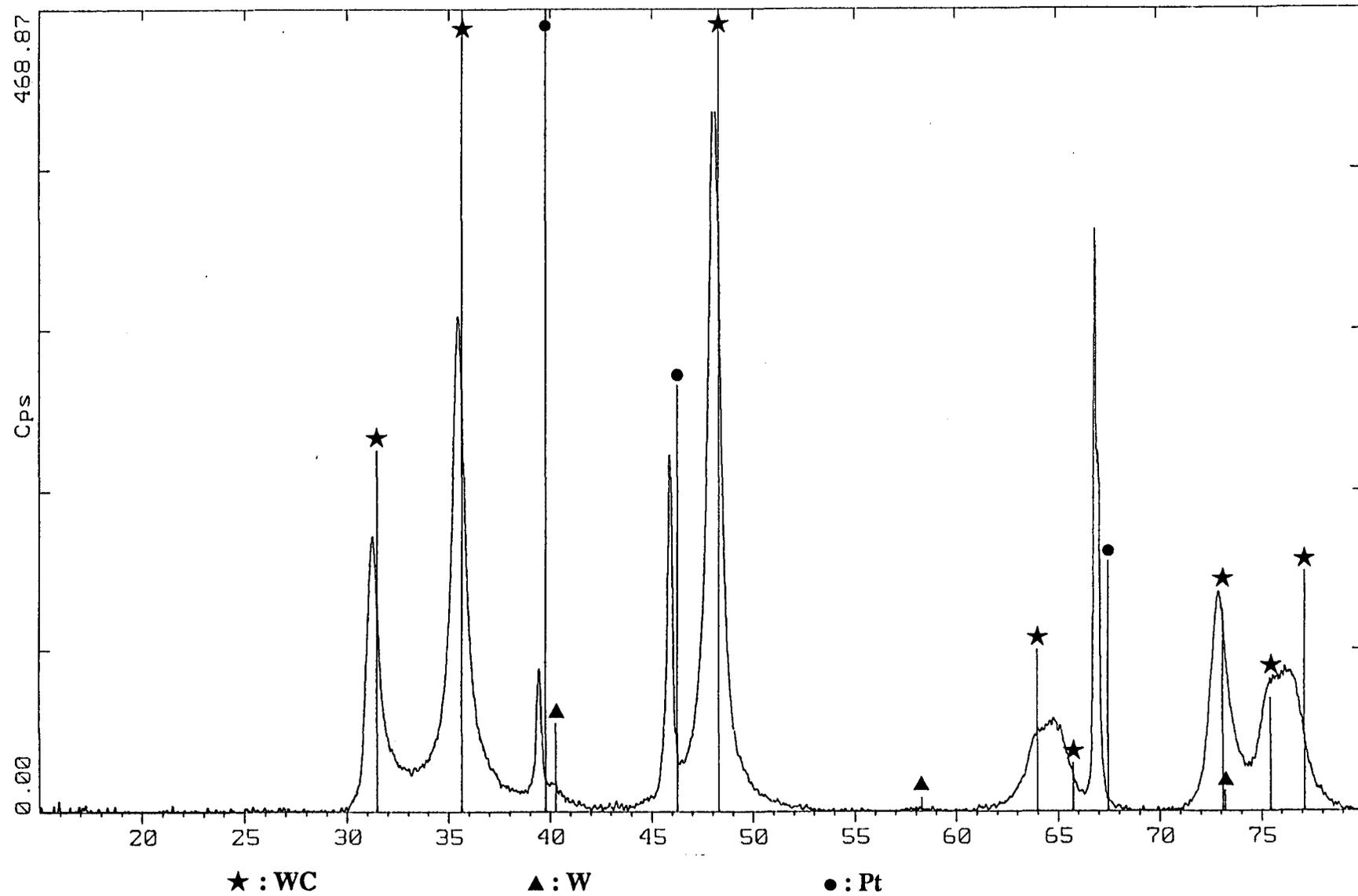


Figure VI-8: diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon WC pris à 750°C sous atmosphère réductrice (H₂(50%)-N₂).

A 800°C la quantité de W métal est toujours faible même au bout de deux heures de traitement. Après deux heures sous hydrogène à 900°C une certaine proportion de phase carbure subsiste.

Il faut remarquer que le carbure de tungstène WC se transforme directement en W métal sans passer par l'intermédiaire d'un hémicarbone, en accord avec la thermodynamique [1] qui montre que W_2C n'est pas stable aux températures où l'on commence à constater une décarburation.

Un traitement de nettoyage à température trop élevée risque donc de décarburer le carbure de tungstène, c'est pourquoi nous avons réalisé une seconde expérience sous le mélange 50 % H_2 - 50 % N_2 dans le diffractomètre en programmation de température jusqu'à 750°C puis dix heures à 750°C (cf figure VI-9).

On voit nettement lors du palier à 750°C la quantité de W métal croître de façon continue mais celle-ci reste toujours faible même après dix heures de traitement.

Par conséquent il serait prudent lors des traitements de nettoyage par l'hydrogène de ne pas dépasser une température de 700°C. Cependant il faut relativiser le "danger" de décarburation. En effet on pourrait penser que cette décarburation a lieu en surface - en fait, il est bien évident qu'elle commence en surface, au contact avec l'hydrogène - et que même si on observe par DRX une faible quantité de W métal celui-ci pourrait être seul présent en surface ce qui aurait de graves conséquences pour les tests catalytiques qui suivraient ce prétraitement. Or, aux températures élevées où l'on observe la décarburation, la diffusion du carbone de la surface de l'échantillon vers sa masse est sans doute très grande et la décarburation de la surface est peu importante. A l'appui de ceci rappelons qu'après traitement sous hydrogène à 800°C pendant dix heures, l'analyse SPX montre sans ambiguïté que les signaux W 4f correspondant à la phase réduite sont caractéristiques du carbure de tungstène ($E_{W\ 4f_{7/2}} = 32,2\ eV$) et non du tungstène métal ($E_{W\ 4f_{7/2}} = 31,4\ eV$).

1-2-2 En présence d'oxygène

La sensibilité du carbure de tungstène à l'oxygène a été étudiée en programmation de température (de 20°C à 500°C) sous un mélange à 2 % d'oxygène dans l'azote (6 l/h), (teneur identique à celle utilisée pour la passivation et pour les tests catalytiques en présence d'oxygène) suivant deux techniques d'analyse :

- la diffraction de rayons X (in situ dans le diffractomètre)
- la thermogravimétrie.

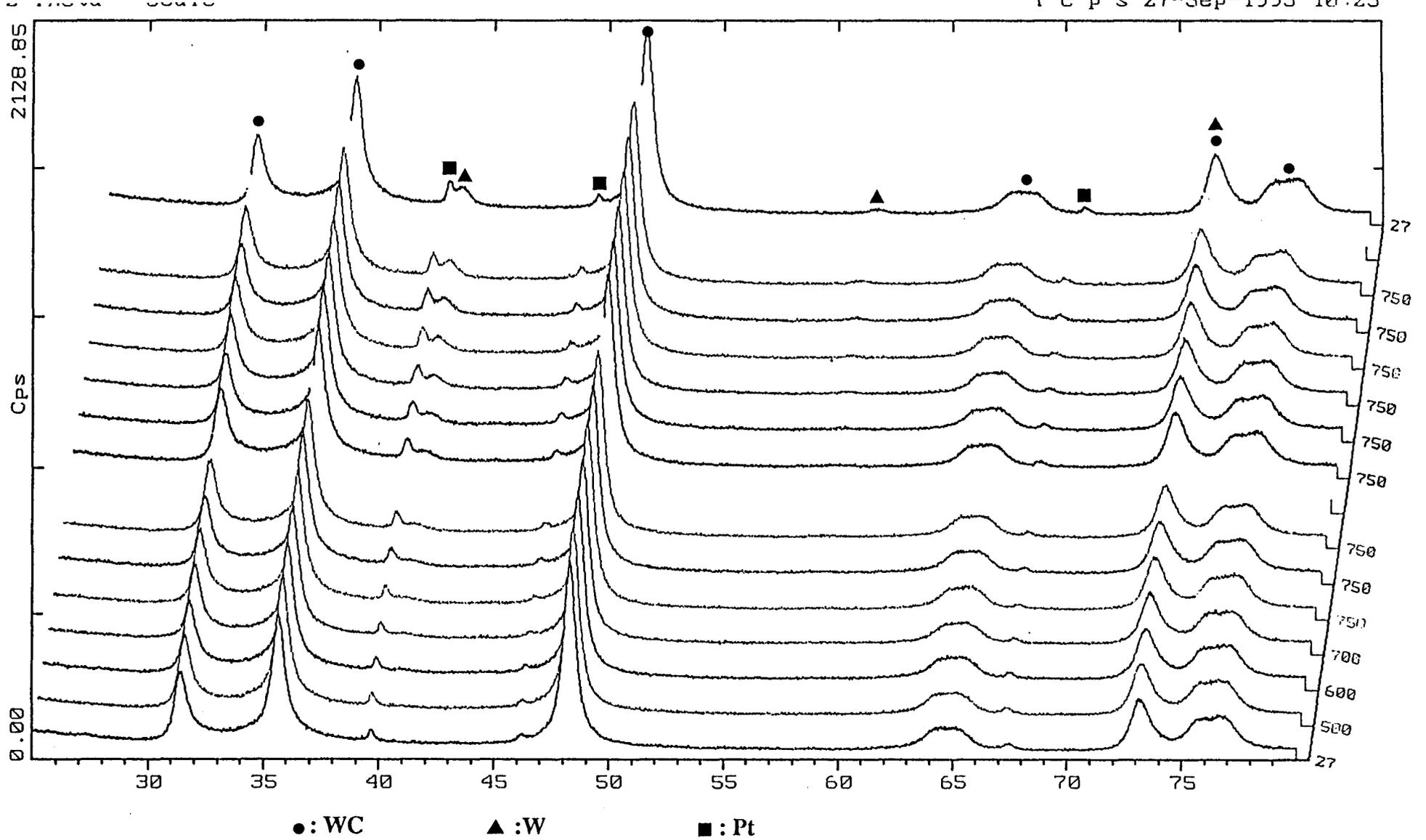


Figure VI-9: Evolution cristallographique de l'échantillon WC au cours d'un traitement thermique sous H₂(50%)-N₂ à 750°C pendant 10 heures.

a) Par DRX en programmation de température

On opère expérimentalement avec un gradient de 72°C/h et des paliers de température d'une heure à 100, 200, 300, 400 et 500°C. Les prises de diagrammes ont lieu au début et à la fin de chaque palier ainsi qu'à 27, 150, 250, 350 et 450°C.

Les résultats de cette étude sont reproduits dans la figure VI-10.

WC est stable sous 2 % O₂ dilué dans l'azote jusqu'à 400°C où son oxydation commence lentement. A cette température on observe un mélange de phases cristallines WC hexagonal et WO₃ (cf figure VI-11).

Notons qu'après une heure sous mélange oxydant à 500°C, le carbure de tungstène est presque totalement oxydé en WO₃, seule une faible fraction de WC persiste.

b) Par thermogravimétrie programmée

En complément de cette analyse, nous avons suivi la variation de masse en fonction de la température sous flux d'oxygène (2 %) en thermogravimétrie programmée (1°C/min) jusqu'à 500°C température à laquelle l'expérience a été arrêtée. La figure VI-12 illustre les résultats obtenus.

De la température ambiante à 420°C, la masse de l'échantillon diminue régulièrement jusqu'à 1% du poids initial. Ce n'est qu'à partir de 420°C qu'une prise en masse est observée.

c) Discussion

A la fois la diffraction de rayons X et l'analyse thermoprogrammée montrent qu'à partir de 400°C environ l'oxydation du carbure de tungstène commence en présence de 2 % d'oxygène.

L'oxydation partielle de WC conduit directement à l'oxyde de tungstène WO₃. En effet, aucune phase oxycarbure ou sous-oxyde (de type WO₂) n'apparaît sur les diagrammes de DRX.

L'expérience de thermogravimétrie est en bon accord avec ce résultat puisque la courbe croît brutalement de manière régulière (aucune rupture de pente).

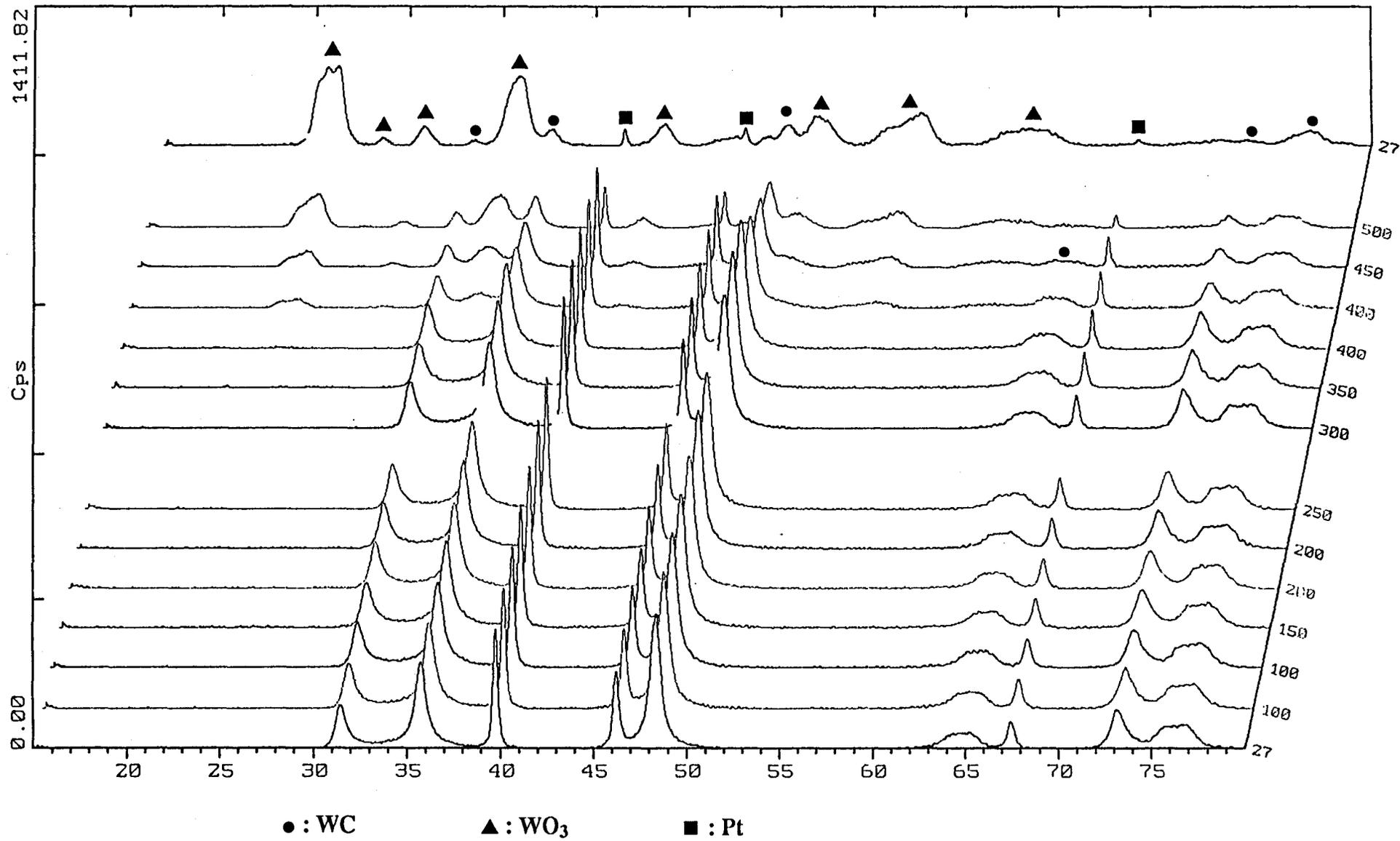


Figure VI-10: Evolution cristallographique de l'échantillon WC au cours d'un traitement thermique sous O₂(2%)-N₂ de 27°C à 500°C.

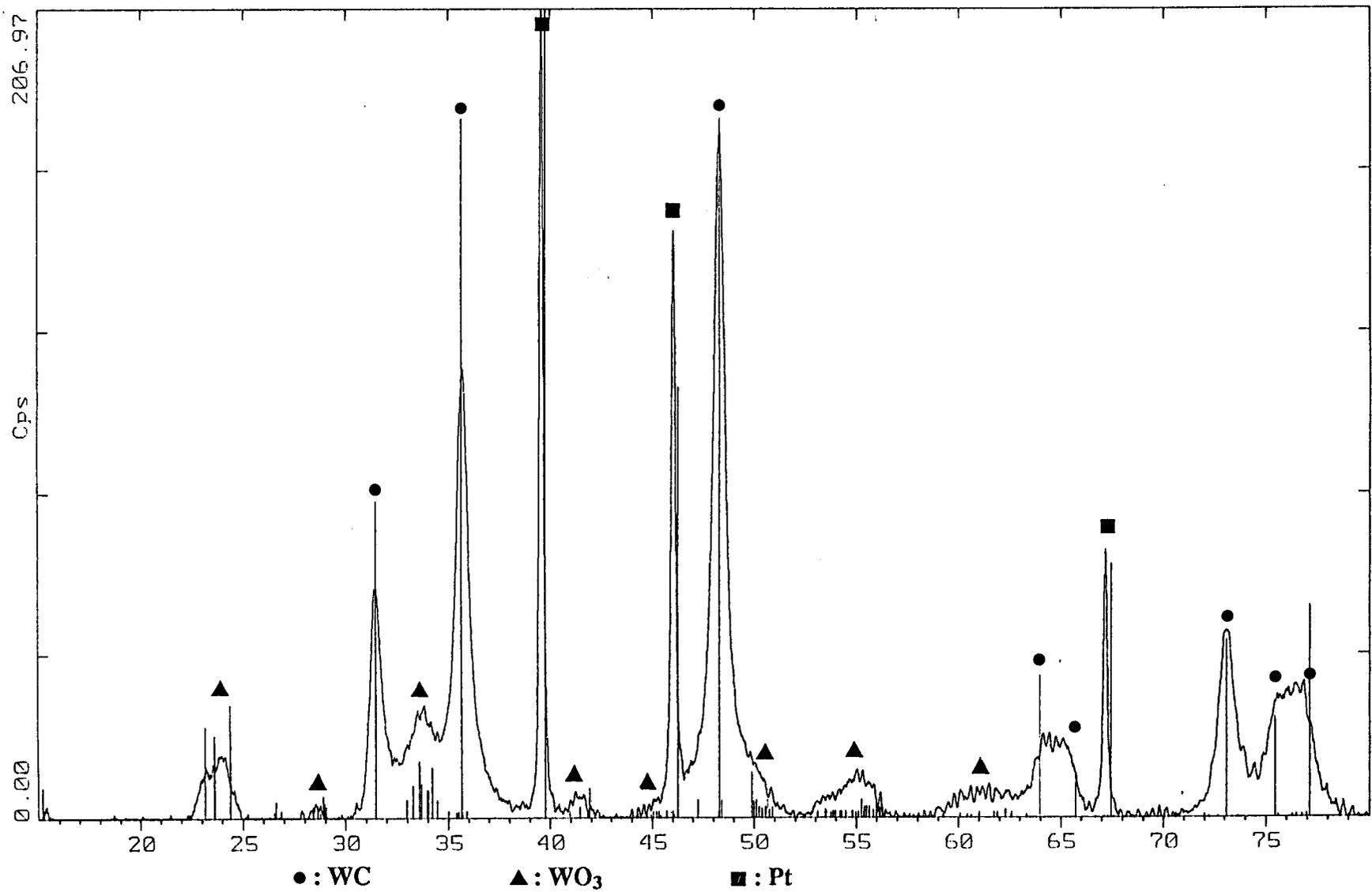


Figure VI-11 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon WC pris à 400°C sous atmosphère oxydante (O₂(2%)-N₂).

A basses températures la faible perte de masse pourrait être attribuée tout d'abord à une perte en eau du catalyseur et/ou au nettoyage de la surface du carbone libre sous forme d'oxyde de carbone (CO et/ou CO₂).

Puisque WC s'oxyde pour donner WO₃ la perte de masse constatée en thermogravimétrie qui a été menée de façon identique à celle des tests NO + NH₃ + O₂ correspond à l'oxydation d'environ 50 % du carbure de tungstène.

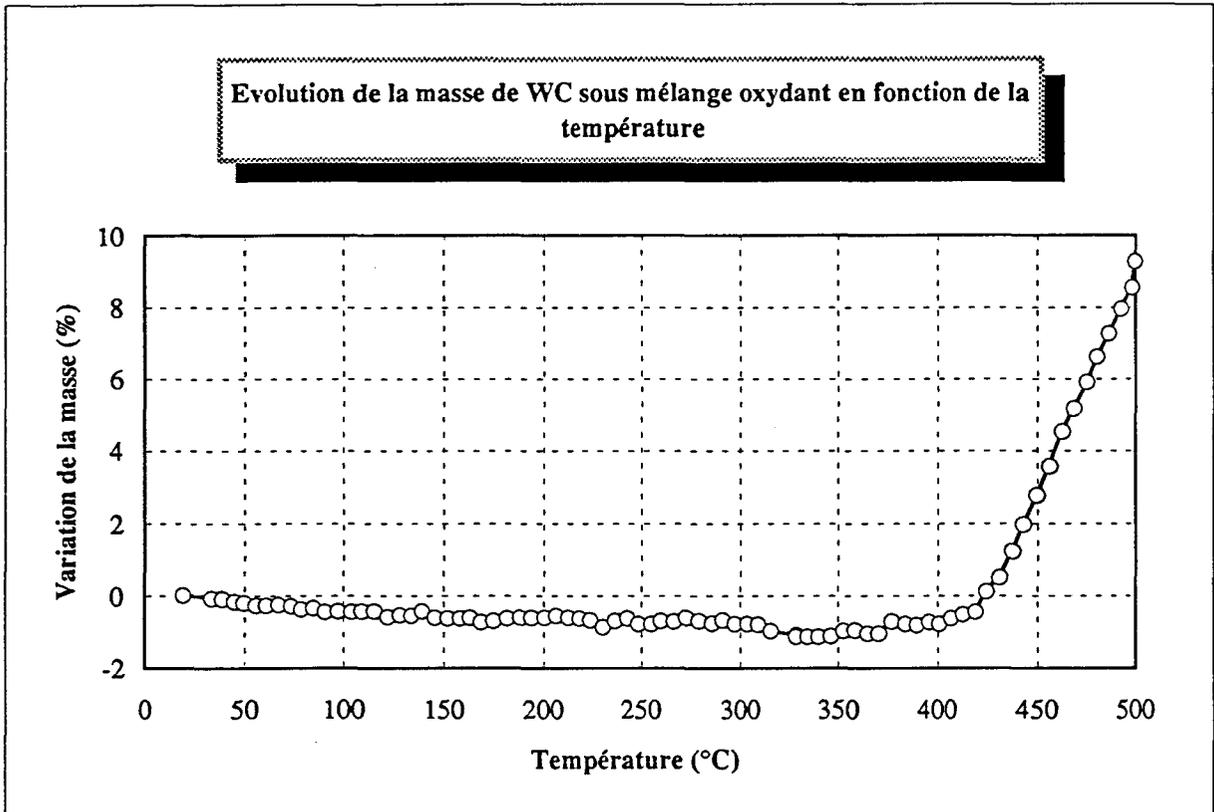


Figure VI-12 : Oxydation thermoprogrammée de WC sous atmosphère oxydante (2% d'oxygène dilué dans l'azote).

VI-2 TESTS CATALYTIQUES

VI-2-1 TESTS NO + NH₃ EN ABSENCE D'OXYGENE

Nous avons étudié dans un premier temps sur un échantillon de carbure de tungstène massif WC l'influence de la température d'un prétraitement réducteur sous hydrogène, en soumettant le catalyseur à une série de trois tests consécutifs de réduction de NO par NH₃ en absence d'oxygène, chacun de ces tests étant précédé d'un traitement par l'hydrogène à différentes températures.

1er test : traitement - réduction sous flux d'hydrogène pur (6 l/h) à 600°C (1°C/min) pendant dix heures (cf figure VI-13).

C'est seulement à partir de 250°C que l'on observe un début de réactivité. Les taux de conversion de NO et NH₃ augmentent ensuite de façon continue. A 500°C, 40 % du monoxyde d'azote et 30 % d'ammoniac sont transformés.

La sélectivité en N₂O est faible au cours de la réaction puisque sa valeur est de l'ordre de 5 à 10 %.

Notons que l'analyse chromatographique du mélange en sortie de réacteur indique la présence d'un pic supplémentaire à partir de 350°C qui correspond en fait à l'apparition de CO₂ dans la phase gaz.

La masse de CO₂ étant la même que celle de N₂O, l'apparition de CO₂ dans les produits va fausser les calculs des taux de conversion, légèrement jusqu'à 400°C (où la hauteur corrigée du pic de masse 44 est 0,04 contre 1,06 pour celle du pic de masse 28), mais de façon un peu plus importante à température plus élevée. Par exemple à 526°C on a H₄₄ = 0,66 et H₂₈ = 4,00. Or à cette température l'analyse chromatographique nous indique une sélectivité en N₂O de 10 %, ce qui correspondrait à une participation de N₂O au pic de masse 44 de 0,4. Cependant ce phénomène est peu important puisque la contribution de CO₂ est de 0,26 contre 4,40 pour N₂ et N₂O : ceci est de l'ordre de l'incertitude expérimentale.

Un autre facteur qui va fausser nos calculs des taux de conversion de façon plus importante, va être l'oxydation du carbure de tungstène par le monoxyde d'azote, oxydation qui a été mise en évidence par l'analyse SPX après tests catalytiques et par la détection du composé CO₂ par chromatographie. La réduction de NO par WC va produire N₂ et sans doute N₂O par un processus supplémentaire à la réaction monoxyde

d'azote et ammoniac. Dans ces conditions le taux de conversion de NO est plus grand que celui de NH₃, ce qui est observé à température élevée. De plus les coefficients de 0,6 et 0,8 pour NO et 0,4 et 0,2 pour NH₃ appliqués dans les calculs respectifs des taux de conversion, TC NO et TC NH₃, ne sont plus corrects puisque N₂ et N₂O ne sont plus produits uniquement par réaction entre NO et NH₃.

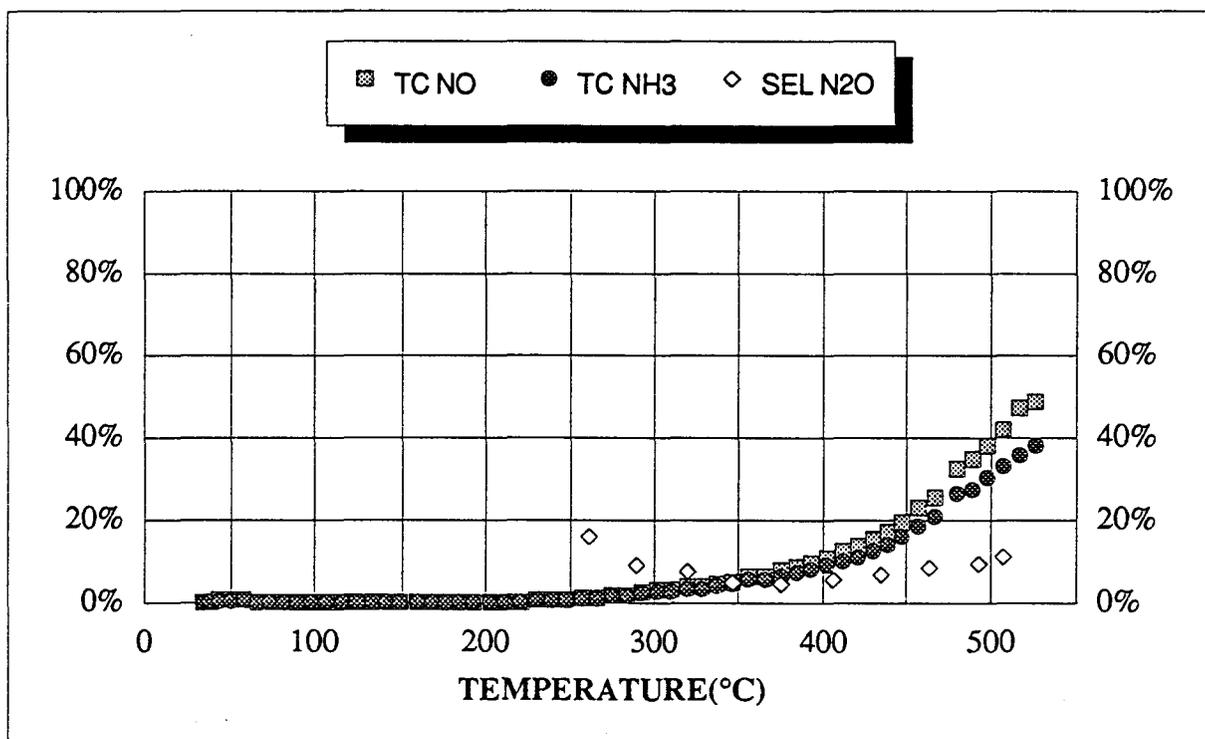


Figure VI-13 : Evolution des taux de conversion de NO (TC NO) et de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité en N₂O (SEL N₂O) en fonction de la température pour la réaction NO (1,5 %) + NH₃ (1 %) dilués dans l'hélium sur 0,7 g de WC réduit sous H₂ à 600°C pendant dix heures.

Il ne nous semble donc pas possible de calculer les taux de transformation de NO et de NH₃ avec une bonne précision dans la réaction de réduction de NO par NH₃ à partir des quantités de N₂ et de N₂O formées, utilisées dans les calculs de TC₂ et de TC₃ (voir partie expérimentale). Au contraire en absence de phénomène d'adsorption des produits, les calculs de TC₁NO et TC₁NH₃ pourraient être plus précis, même si on sait que l'incertitude sur ces calculs est relativement importante (éventuelles fluctuations de débits et de sensibilité du détecteur).

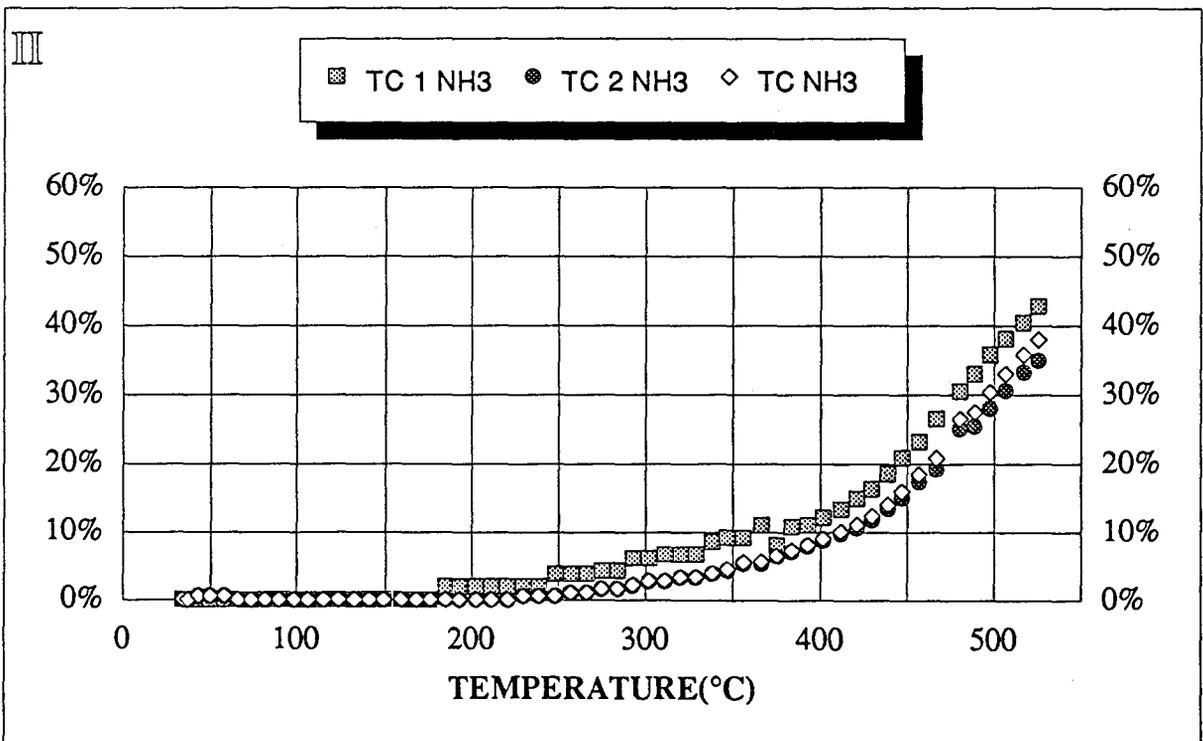
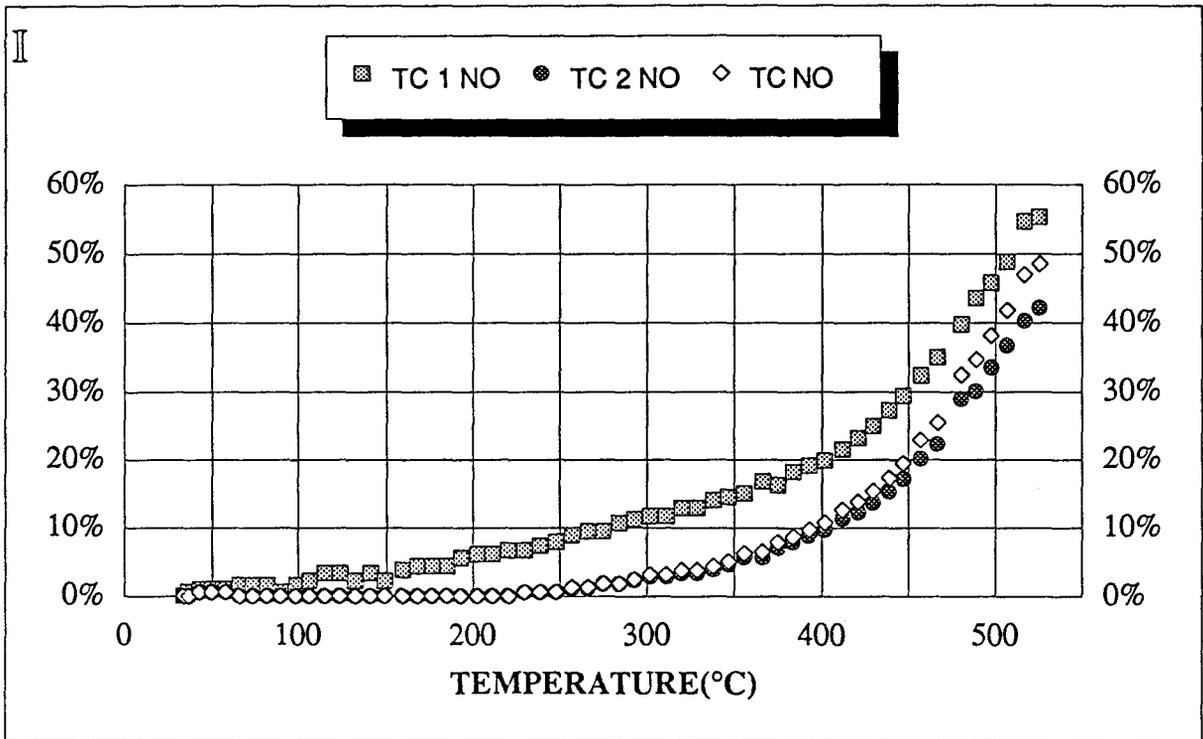


Figure VI-14 : Evolution du taux de conversion de NO (I) et de NH₃ (II) selon trois modes différents de calcul en fonction de la température pour la réaction NO(1,5%) + NH₃(1%) dilués dans l'hélium sur 0,7g de WC réduit sous H₂ à 600°C (10 heures).

C'est pourquoi nous avons reporté les variations de TC_1NO et TC_1NH_3 en fonction de la température en les comparant à celles de TC_2 et TC_3 (TC) (figure VI-14). On constate que les valeurs de TC_2 et TC sont proches les unes des autres mais que TC_1 est très différent ce qui pourrait indiquer soit que l'adsorption (surtout celle de NO) est assez importante, soit qu'il y a variation dans les débits injectés.

Dans ces conditions la meilleure façon de visualiser les phénomènes nous a semblé de porter les variations des hauteurs corrigées (Hc) aux pics 17 (NH_3), 30 (NO), 28 (N_2) et 44 (N_2O et CO_2) (cf figure VI-15). On peut remarquer que la proportion de NH_3 décroît lentement à partir de $200^\circ C$ environ, température approximative à laquelle N_2 apparaît. Il semblerait que la proportion de NO diminue à une température un peu plus faible, mais sans que cette décroissance s'accompagne de formation de N_2 ou de N_2O , ce qui pourrait être l'indice d'une adsorption de ce réactif.

En tout état de cause, l'activité de cet échantillon pour la réduction de NO par NH_3 est peu élevée. Cependant sa sélectivité en N_2O est également faible, c'est même le catalyseur qui conduit à la moins grande production de N_2O de tous ceux que nous avons utilisés jusqu'à présent pour la réaction $NO + NH_3$ sans oxygène.

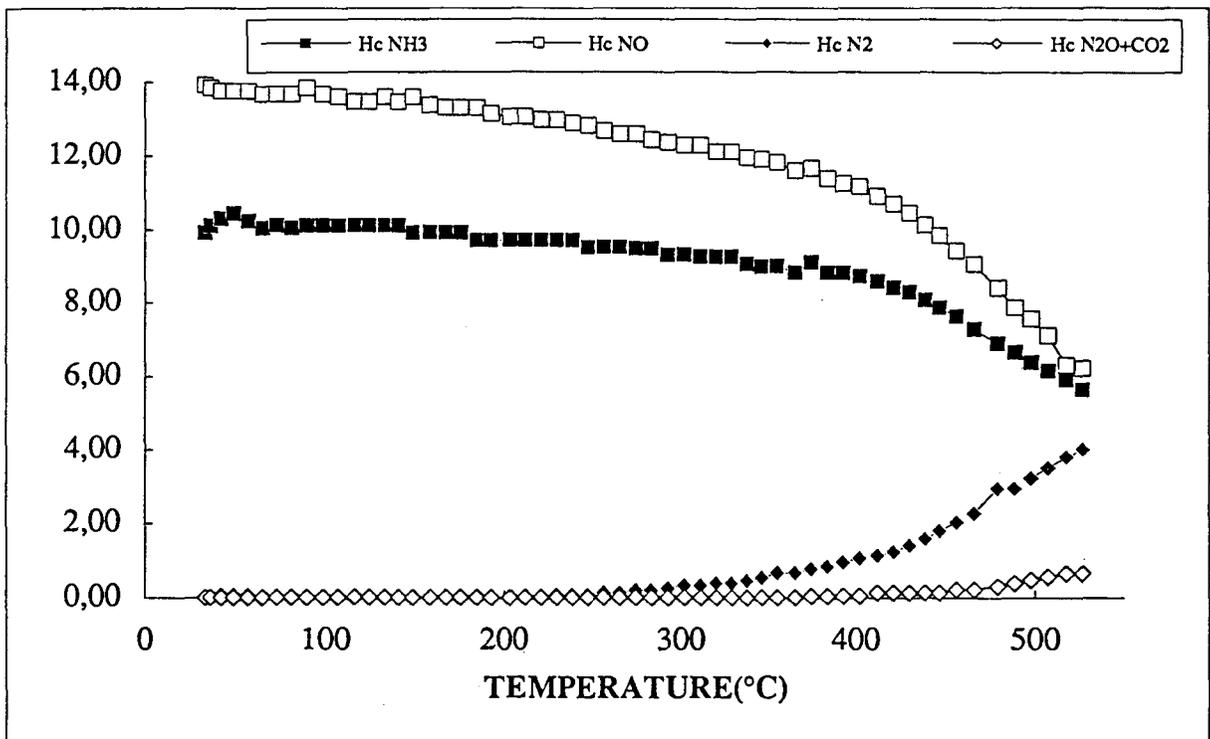


Figure VI-15 : Evolution des hauteurs corrigées (Hc) de NH_3 , NO, N_2 et $N_2O + CO_2$ pour le test NO (1,5 %) + NH_3 (1 %) sur WC réduit sous H_2 à $600^\circ C$.

2ème test : traitement - réduction sous hydrogène à 700°C pendant dix heures.

L'allure de la courbe de la sélectivité en N_2O est inchangée et celle-ci reste faible (5 à 20 %) (cf figure VI-16 I).

Par contre les conversions de NO et NH_3 sont modifiées par rapport au test précédent. On constate un début de réaction vers 200°C. Les taux de transformation de NO et NH_3 sont faibles jusqu'à 400°C (15 %), mais à partir de cette température, l'activité augmente brusquement. A 500°C 65 % du monoxyde d'azote et 60 % d'ammoniac sont convertis. C'est vers 400°C que l'on détecte par chromatographie le composé CO_2 .

La figure VI-16 II montre les variations des hauteurs corrigées (H_c) relatives à NH_3 , NO, N_2 et N_2O (+ CO_2). On y voit le début d'une production de N_2 un peu avant 200°C, ce qui prouve qu'après un second traitement sous hydrogène à 700°C l'échantillon est légèrement plus actif que lors du premier test. On peut également remarquer que la concentration de NH_3 ne semble pas diminuer de façon notable avant 300°C environ tandis que celle de NO décroît plus tôt (vers 150°C) sans doute par adsorption qui peut aussi s'accompagner de sa décomposition (production de N_2).

3ème test : traitement - réduction sous hydrogène à 800°C pendant dix heures.

L'allure de la courbe du taux de conversion du monoxyde d'azote TC NO (figure VI-17 I) en fonction de la température est identique à celle obtenue lors du deuxième test : faible réactivité à partir de 200°C jusqu'à 400°C puis nette augmentation d'activité à partir de 400°C. A cette température le taux de transformation de NH_3 devient très inférieur à celui de NO. C'est ainsi qu'à 500°C seulement 30 % de l'ammoniac est converti alors que comme pour le test précédent, le monoxyde d'azote est réduit à 65 %. Cette différence s'explique naturellement par l'oxydation du catalyseur par NO.

Les courbes des hauteurs relatives à NH_3 , NO, N_2 et N_2O en fonction de la température représentées dans la figure VI-17 II montrent une nette évolution par rapport au test précédent puisque si N_2 commence à apparaître sensiblement à la même température - 150°C - il ne semble pas y avoir de consommation notable de NH_3 avant 500°C. NH_3 ne réagirait donc plus avec NO, seul ce dernier réactif s'adsorberait sur le solide et l'oxyderait avec production de N_2 et de N_2O .

Cette évolution observée des tests 1 à 3 s'explique aisément à l'aide des résultats d'analyse SPX et de DRX de l'échantillon après le troisième test et remise à l'air qui montrent sans ambiguïté une oxydation importante de WC en WO_3 . Par conséquent :

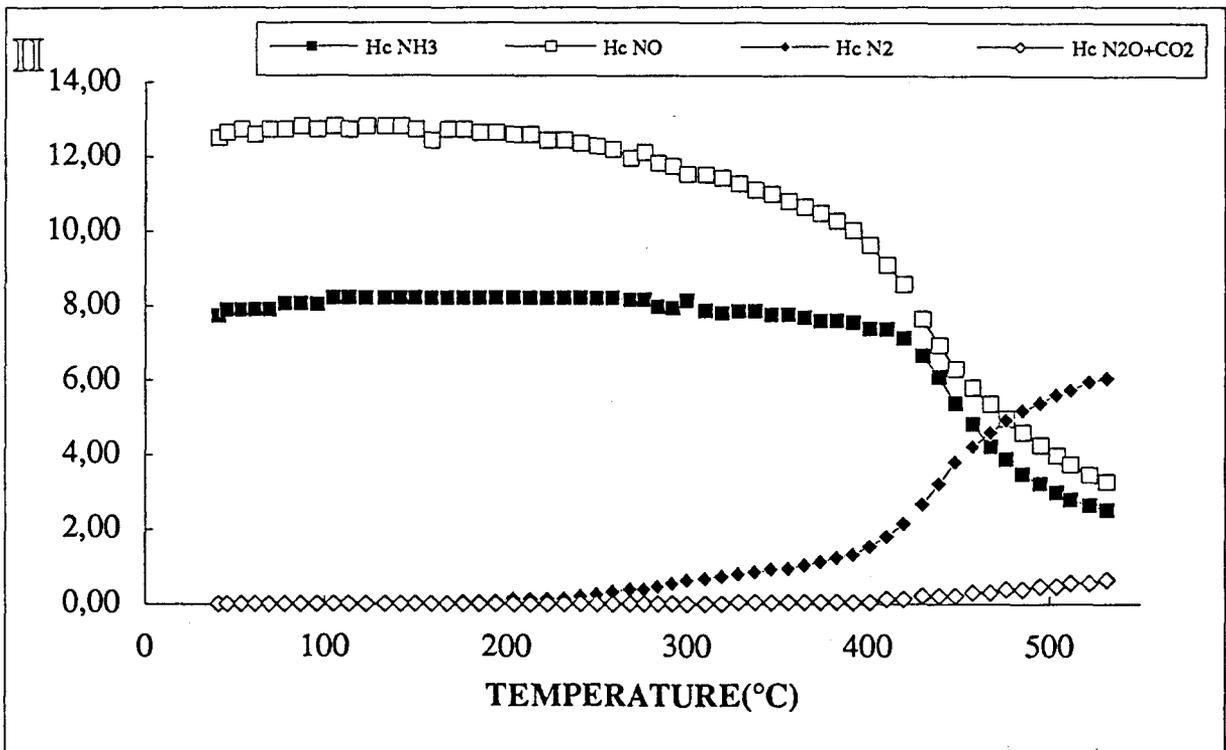
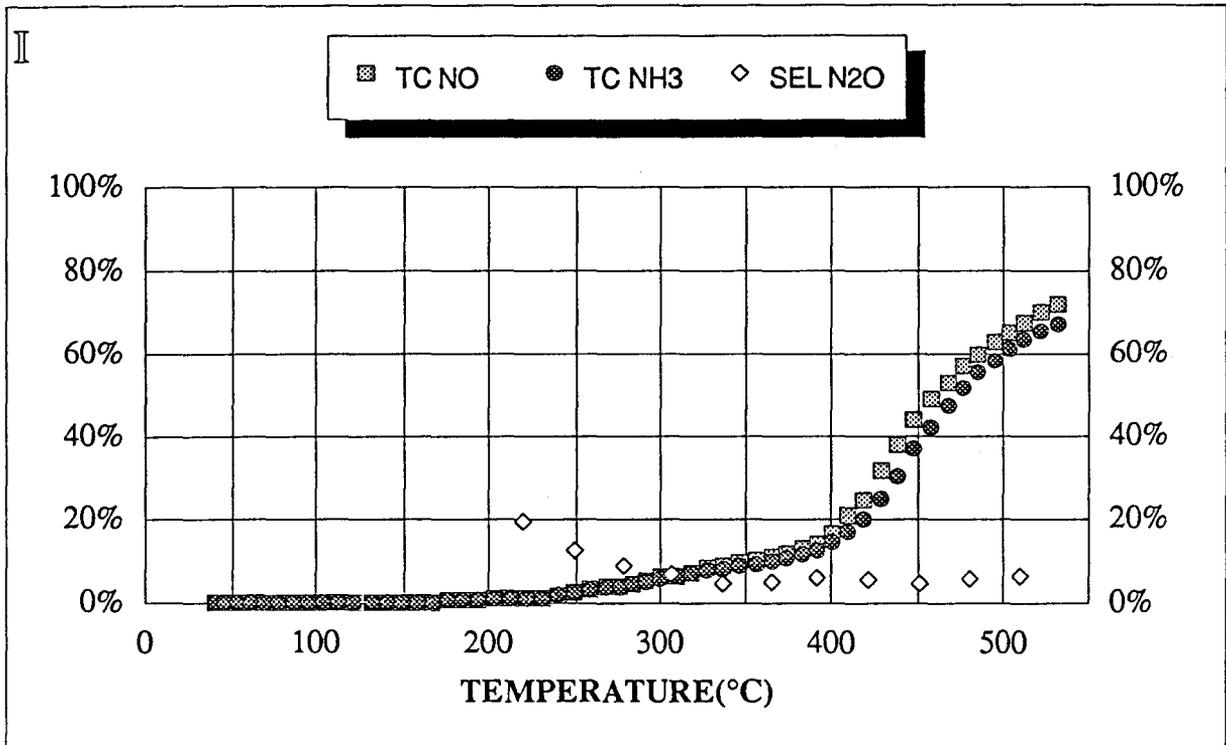


Figure VI-16 : Réaction NO(1,5%) + NH₃(1%) dilués dans l'hélium sur 0,7g de WC réduit sous H₂ à 700°C (10 heures)

I : Evolution des taux de conversion de NO et de NH₃ et de la sélectivité en N₂O en fonction de la température

III : Evolution des hauteurs corrigées Hc de NH₃, NO, N₂ et N₂O + CO₂ en fonction de la température.

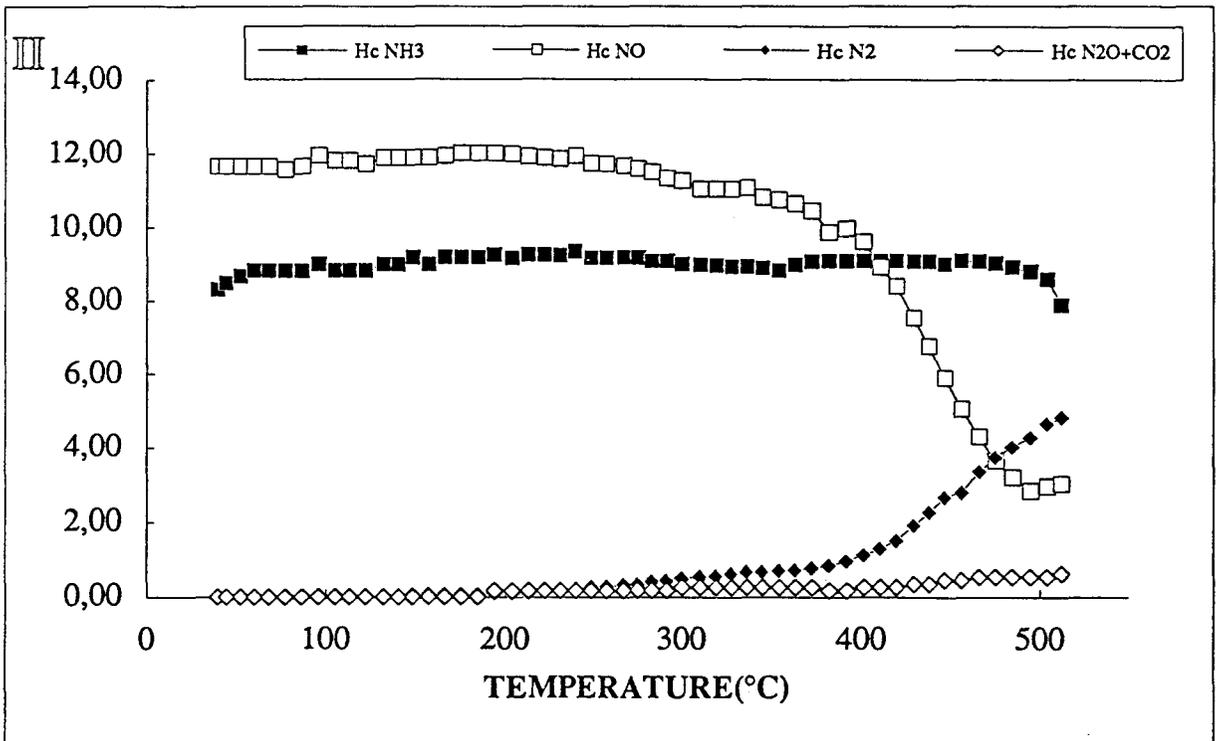
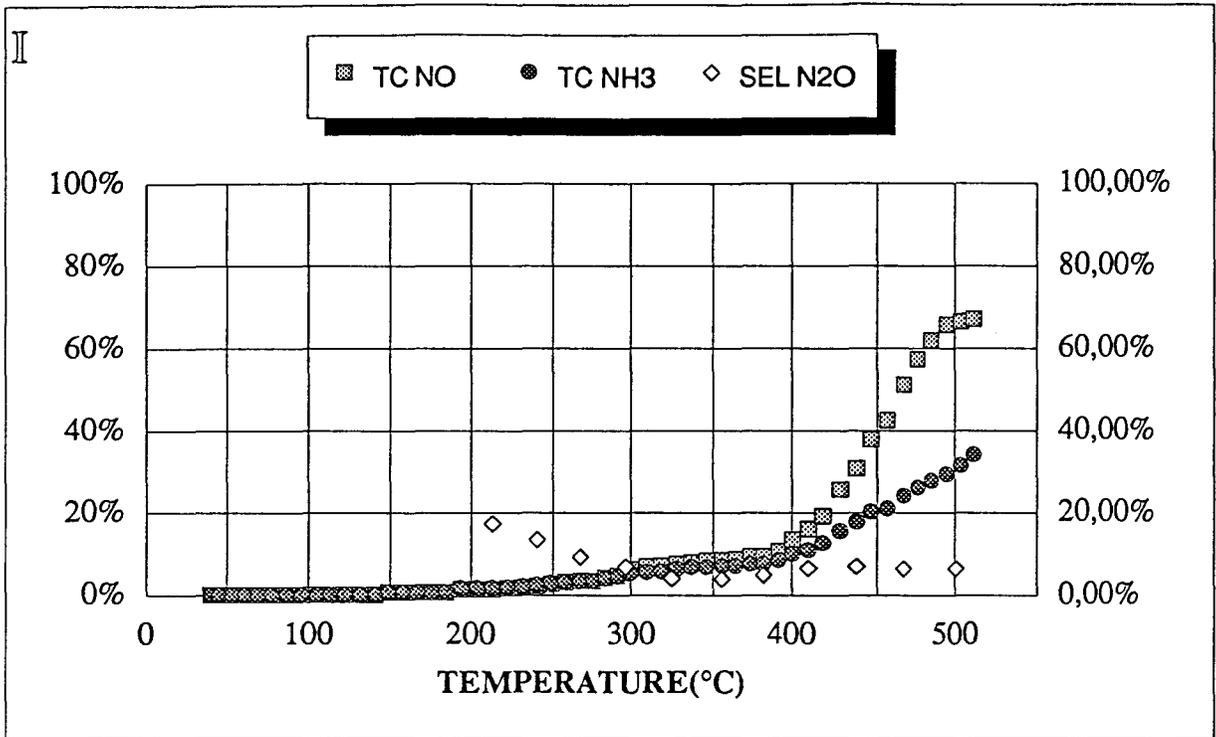


Figure VI-17 : Réaction NO(1,5%) + NH₃(1%) dilués dans l'hélium sur 0,7g de WC réduit sous H₂ à 800°C (10 heures)

I : Evolution des taux de conversion de NO et de NH₃ et de la sélectivité en N₂O en fonction de la température

III : Evolution des hauteurs corrigées Hc de NH₃, NO, N₂ et N₂O + CO₂ en fonction de la température.

→ le premier traitement sous hydrogène à 600°C a nettoyé - peut-être pas totalement - la surface de WC de son carbone libre. Au début de la première expérience on teste donc WC qui on l'a vu devient faiblement actif vers 200-230°C par réaction de NO avec NH₃. Néanmoins il semblerait que NO s'adsorbe sur WC à partir de 100°C environ. A plus haute température NO oxyde la surface WC en WO₃ et ceci sur une certaine profondeur.

→ au cours du traitement ultérieur sous hydrogène à 700°C, WO₃ est réduit en tungstène métal W⁰. Ici il est difficile de savoir avec certitude si le tungstène métal reste en surface ou si, au cours de ce traitement de longue durée (10 heures) le carbone de type carbure diffuse vers la surface pour donner un solide de composition homogène dans toute sa masse, un carbure sous-stoechiométrique WC_{1-x}. Il est cependant probable, que si l'homogénéisation n'est pas totale, on ait un carbure sous-stoechiométrique en surface et c'est ce composé que l'on teste au cours de la seconde expérience NO + NH₃. Ce sous-carbure semble plus actif que le carbure de tungstène WC stoechiométrique, mais peut-être n'est-ce dû qu'à un nettoyage plus complet de la surface sous hydrogène à 700°C. Il apparaît que NO est réduit par le carbure (formation d'azote) puisque l'ammoniac ne décroît qu'à partir de 300°C. NO semble s'adsorber également sur ce carbure sous-stoechiométrique. La réaction NO + NH₃ devient notable à partir de 400°C. A la fin du second test la surface du carbure est à nouveau oxydée en WO₃.

→ par réduction sous hydrogène à 800°C, WO₃ se réduit en W⁰ et s'ensuit une homogénéisation en carbure sous-stoechiométrique WC_{1-x'} (x' > x). Cette fois il est certain qu'en surface se trouve un carbure de tungstène puisque l'analyse SPX montre la présence de carbone et de tungstène de type carbure en surface. La diffraction de rayons X montre également la présence en masse d'une phase carbure de type WC hexagonal. Par conséquent le carbure WC_{1-x'} garde la même structure hexagonale que le carbure WC. Ce sous-carbure WC_{1-x'} est encore moins actif que WC_{1-x} puisque NH₃ commence tout juste à décroître à partir de 500°C. Par contre l'adsorption et la réduction du monoxyde d'azote par le carbure commencent sensiblement aux mêmes températures pour les deux sous-carbures WC_{1-x'} et WC_{1-x}.

La diffraction de rayons X a mis en évidence la formation dans la masse de l'oxyde WO₃ lors du test et de la remise à l'air. L'analyse SPX a bien montré que la proportion d'oxyde W⁺⁶ après tests NO + NH₃ est très fortement accrue par rapport à un

simple traitement sous hydrogène à 800°C. Par conséquent le monoxyde d'azote oxyde bien le carbure de tungstène en WO₃ lors du test NO + NH₃.

On pourrait se poser également la question d'une éventuelle formation de nitrure de tungstène ou d'oxy(carbo)nitrure de tungstène en présence de NO bien que ces composés n'aient pas été décelés dans nos analyses physico-chimiques.

Il semble donc que les faibles performances de l'échantillon après le troisième test puisse s'expliquer par une nette diminution de la stoechiométrie du carbure de tungstène en surface qui a suivi l'oxydation.

Pendant puisque l'échantillon a subi un traitement sous hydrogène à 800°C il est possible que l'évolution constatée résulte de ce traitement à température élevée, qui, comme on l'a vu, est susceptible de décarburer légèrement le solide. C'est pourquoi nous avons réalisé un autre test sur un catalyseur neuf nettoyé également sous flux d'hydrogène pur à 800°C pendant dix heures. Les résultats de ce test sont reportés dans la figure VI-18.

Cet échantillon se comporte de façon assez analogue au précédent au cours du premier test NO + NH₃ après traitement sous hydrogène à 600°C. L'activité augmente faiblement vers 200-230°C, température à laquelle la concentration en NH₃ commence à diminuer ; celle de NO décroît plus tôt (vers 150°C). On retrouve donc les caractéristiques essentielles de WC en activité et en sélectivité au moins à faible température jusque vers 400°C. Au-delà, ce second échantillon voit son activité augmenter légèrement plus vite avec la température que le premier au cours du tout premier test. Ceci peut être dû à une meilleure activité du carbure par suite d'un nettoyage plus efficace à 800°C sous hydrogène, ou encore à une plus grande oxydabilité de WC toujours à cause d'une plus faible quantité de carbone libre. Cependant la différence entre les deux taux est faible : à 500°C TC NO est de 44 % au lieu de 38 % et TC NH₃ est de 26 % contre 30 %. Le sens de cette différence serait plutôt en faveur d'une plus grande oxydabilité du solide (TC NO augmente et TC NH₃ diminue).

VI-2-2 TESTS NO + NH₃ EN PRESENCE D'OXYGENE

Les trois tests successifs que nous avons réalisés en présence d'oxygène, sont précédés des mêmes traitements réducteurs que ceux effectués lors des tests en absence d'oxygène.

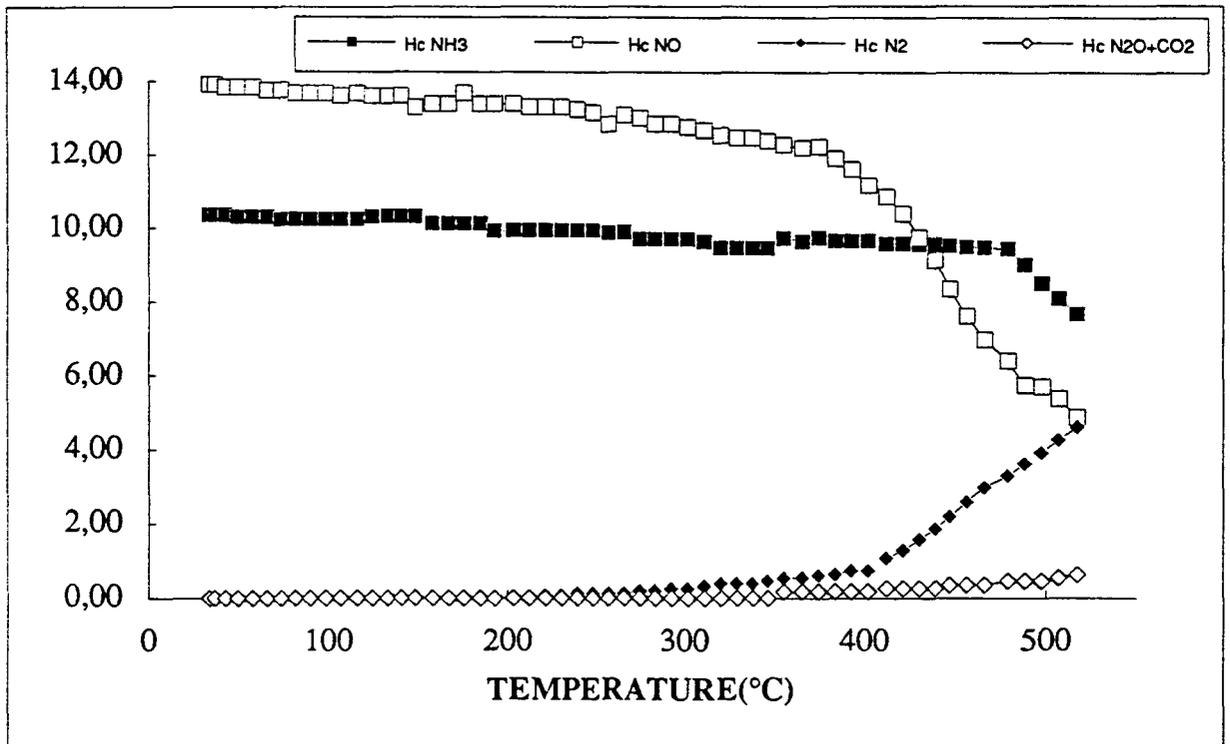
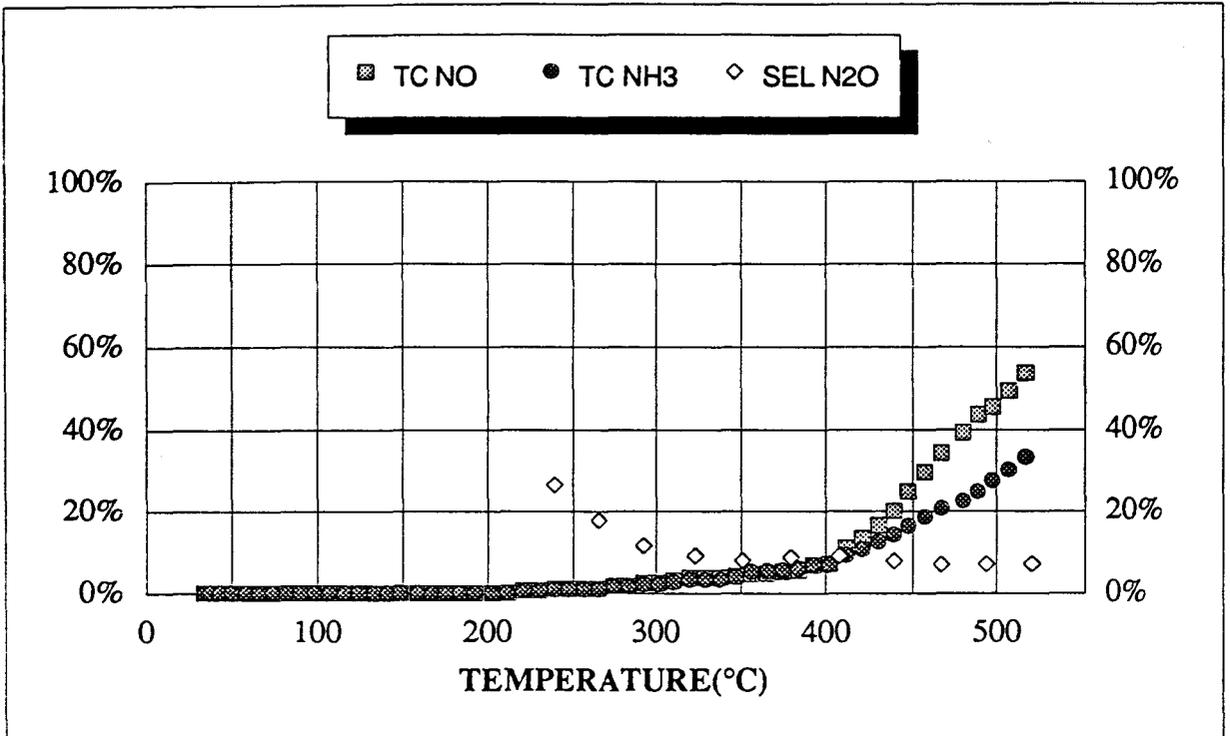


Figure VI-18 : Réaction NO(1,5%) + NH₃(1%) dilués dans l'hélium sur 0,7g d'un échantillon de WC neuf réduit sous H₂ à 800°C (10 heures)

I : Evolution des taux de conversion de NO et de NH₃ et de la sélectivité en N₂O en fonction de la température

II : Evolution des hauteurs corrigées Hc de NH₃, NO, N₂ et N₂O + CO₂ en fonction de la température

Malheureusement il n'a pas été possible de suivre l'évolution de la sélectivité en N_2O en fonction de la température car lors de ces manipulations, la présence d'oxygène masquait le pic chromatographique de N_2O et la formation de CO_2 au cours du test catalytique n'a pas pu permettre une analyse spectrométrique de masse de la production de N_2O , CO_2 ayant la même masse $m/e = 44$ que celle de N_2O .

1er test : Traitement - réduction sous hydrogène à $600^\circ C$ pendant dix heures.

La figure VI-19 I représente l'évolution du taux de conversion de NO et de NH_3 en fonction de la température.

Jusqu'à $300^\circ C$ aucune activité n'est constatée. Ce n'est qu'à partir de cette température que la réaction $NO + NH_3 + O_2$ a lieu. Les taux de transformation de NO et NH_3 augmentent de façon continue jusqu'à $500^\circ C$. Mais dès $400^\circ C$ le taux de conversion de NH_3 devient supérieur à celui de NO . C'est ainsi qu'à $500^\circ C$ 90 % de l'ammoniac est converti alors que seulement 65 % du monoxyde d'azote l'est.

Ceci met en évidence l'intervention de l'oxydation de NH_3 par O_2 . Dans ces conditions la stoechiométrie adoptée pour les calculs des conversions de NO et de NH_3 sont fausses puisque NH_3 réagit par une autre réaction. Le taux de conversion de NO réel est donc inférieur à 65 % à $500^\circ C$. Ceci est bien en accord avec les courbes des hauteurs corrigées $H_c NO$, $H_c NH_3$ en fonction de la température reproduites sur la figure VI-19 III qui montrent qu'à $500^\circ C$ environ seulement 26 % du monoxyde d'azote initial et 80 % d'ammoniac seraient convertis.

On peut remarquer que c'est le premier exemple de catalyseur pour lequel l'activité de la réaction $NO + NH_3$ n'est pas améliorée en présence d'oxygène (début d'apparition des produits vers $300^\circ C$ au lieu de $200^\circ C$). Pourtant il semblerait que le solide soit toujours sous forme WC, au moins dans la masse, les résultats de l'étude de la stabilité de WC en présence d'oxygène par DRX ayant décelé un début d'oxydation à partir de $400^\circ C$ seulement. Naturellement la surface du carbure est partiellement oxydée comme le montre l'analyse SPX des solides après passivation à température ambiante dans 2 % d'oxygène (comme au cours de ce test). Et c'est vraisemblablement cet oxyde superficiel qui est la cause de la diminution d'activité en présence d'oxygène.

2ème test : Traitement - réduction sous hydrogène à $700^\circ C$ pendant dix heures.

Ce test consécutif au premier, donne des allures de courbes très différentes (cf figure VI-20II). Ce n'est qu'à partir de $350^\circ C$ que la réaction démarre. De 350 à $450^\circ C$ la

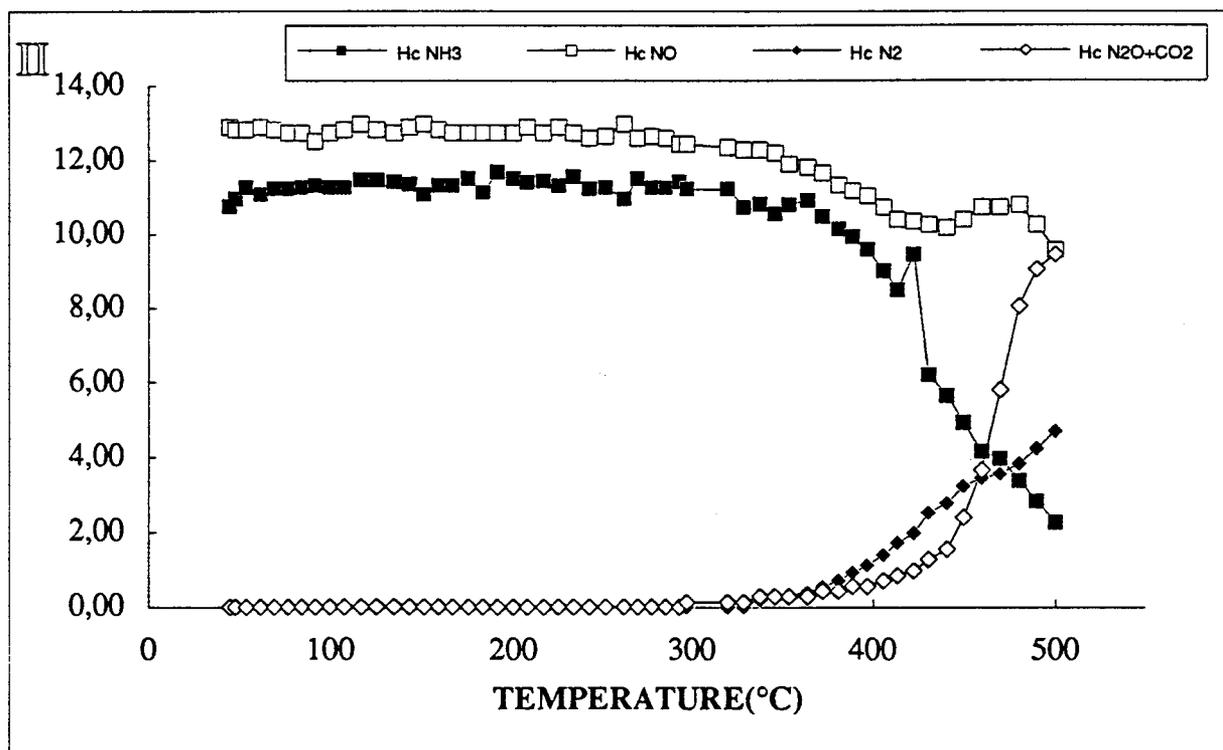
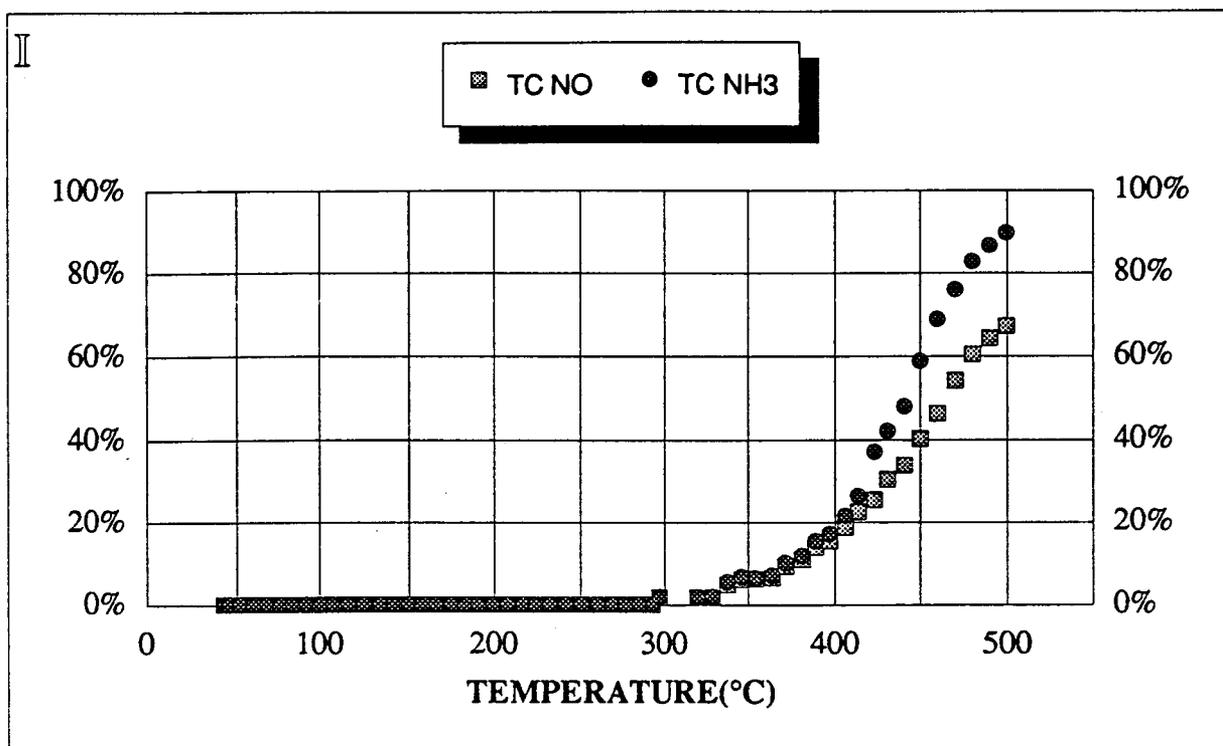


Figure VI-19 : Réaction $\text{NO}(0,5\%) + \text{NH}_3(0,5\%) + \text{O}_2$ dilués dans l'hélium sur 0,7g de WC réduit sous H_2 à 600°C (10 heures)

I : Evolution des taux de conversion de NO et de NH_3 en fonction de la température

III : Evolution des hauteurs corrigées Hc de NH_3 , NO, N_2 et $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$ en fonction de la température.

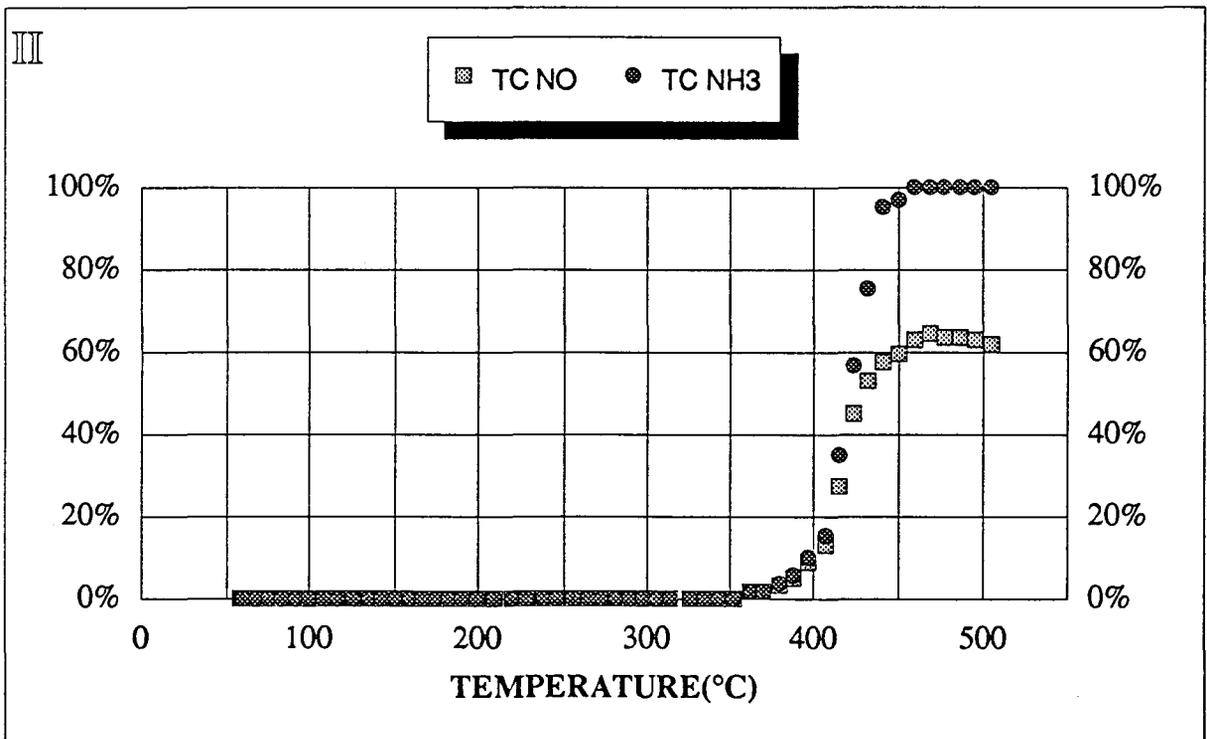
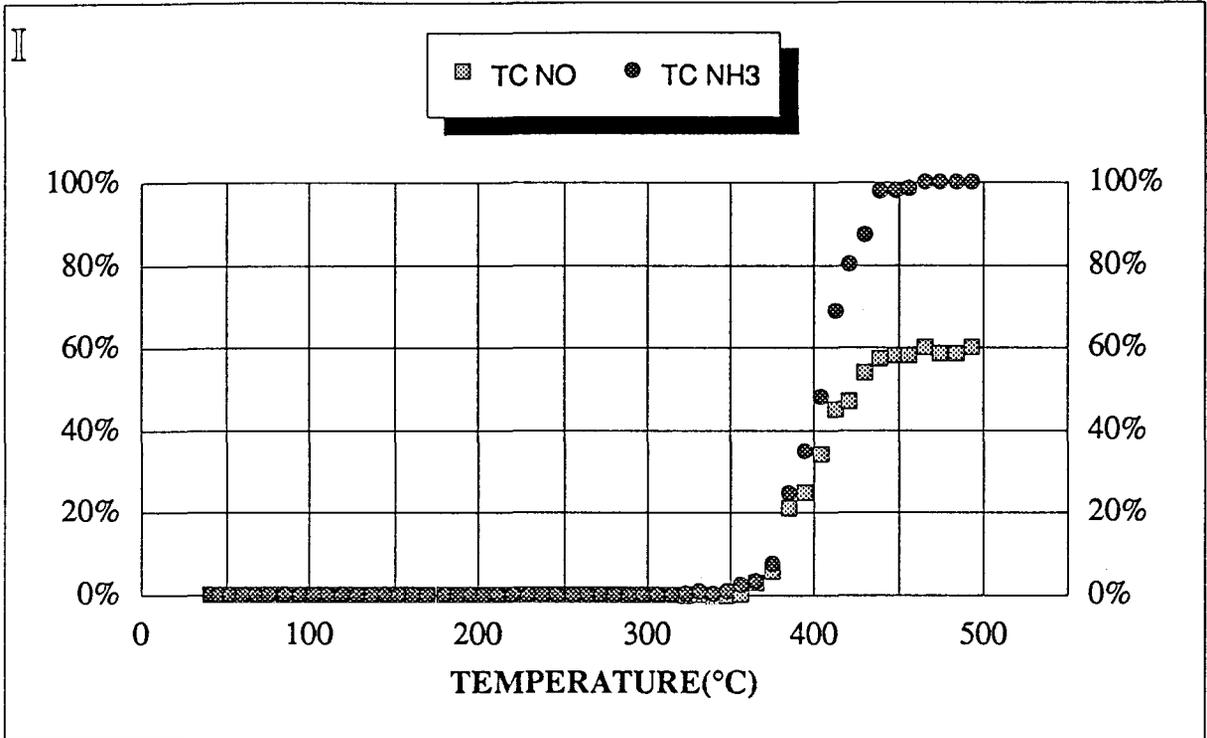


Figure VI-20 : Evolution des taux de conversion de NO et de NH₃ en fonction de la température dans la réaction NO(0,5%) + NH₃(0,5%) + O₂(2%) dilués dans l'hélium sur 0,7g de WC I : réduit sous H₂ à 700°C (10 heures)
III : réduit sous H₂ à 800°C (10 heures)

conversion de NO et NH₃ augmente fortement : le taux de transformation de NO et NH₃ passe respectivement de 0 % à 60 % et de 0 % à 100 %. Comme précédemment le taux de conversion de NH₃ est très supérieur à celui de NO. A partir de 450°C et jusqu'à 500°C, les taux de transformation de NO et NH₃ sont constants.

Là encore l'oxydation de NH₃ par O₂ intervient aux températures voisines de 400°C.

3ème test : Traitement - réduction sous hydrogène à 800°C pendant dix heures.

Une réduction à température plus élevée ne change en rien l'activité du catalyseur, l'allure des différentes courbes en fonction de la température étant identique à celles obtenues lors du second test. (cf figure VI-20 III).

Ici encore, l'évolution du catalyseur lors des tests et prétraitement s'explique bien. En début de la première expérience l'échantillon WC est oxydé superficiellement. Au cours de ce test il s'oxyde, sans doute, partiellement en WO₃. Après un traitement réducteur sous hydrogène à 700°C, on obtient donc un carbure très sous-stoechiométrique ($C/W < 1$) avec peut-être même du W métal en surface. Celui-ci est moins actif que WC oxydé superficiellement. Enfin au cours du second test l'oxydation en WO₃ est sans doute totale, si bien qu'après la réduction par H₂ à 800°C seul W métal subsiste. On note alors une faible activité.

CONCLUSION

Le carbure de tungstène WC est un solide peu actif pour la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ en absence d'oxygène. A basse température (250 - 350°C) cependant, il se compare favorablement à $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ou au Cu/zéolithe. Mais probablement à cause de l'oxydation de WC en WO_3 par le monoxyde d'azote à température plus élevée il est moins actif que $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (TC $\text{NH}_3 = 30\%$ contre 45% à 500°C) et reste plus performant que Cu/zéolithe (20% à 500°C). Il faut noter que sa sélectivité est bien meilleure que celle de tous les autres solides Pt/ Al_2O_3 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ et Cu/zéolithe pour lesquels S N_2O était respectivement voisine de 30% , $35-40\%$, 30% contre environ 10% pour WC. Cependant par suite de sa grande oxydabilité il ne pourra être utilisé à haute température. Par ailleurs par oxydations-réductions successives on forme des carbures de tungstène sous-stoechiométriques WC_{1-x} dont l'activité pour la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ décroît avec le rapport C/W.

Contrairement à ce qui a été observé dans les cas précédents la présence d'oxygène n'augmente pas l'activité de WC pour la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$. Ceci est sans doute relié à l'oxydation superficielle de WC. Là encore l'oxydation de WC en cours de réaction est importante, plus encore qu'en absence d'oxygène.

La diminution de stoechiométrie qui résulte d'oxydations-réductions successives entraîne une diminution d'activité.

Par conséquent il est bien évident, que, essentiellement à cause de grande oxydabilité le carbure de tungstène WC n'est pas un bon candidat pour la réduction des NO_x .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VI

- [1] M. KAMAL, Thèse Lille (1992)
- [2] H.P. BONZEL et H.J. KREBS
Surf. Science, 91 (1980) p 499
- [3] C. JAMA, O. DESSAUX, P. GOUDMAND, L. GENGÈMBRE et J. GRIMBLOT
Surf. and Interface Analysis ,18 (1992) p 751
- [4] W.J. BRENNAN, W.J. FEAST, H.S. MUNRO et S.A. WALKER
Polymer, 32 (1991) p 1527
- [5] R. LAZZARONI, N. SATO, W.R. SALANECK, M.C. DOS SANTOS,
J.L. BREDAS, B. TOOZE et D.T. CLARK Chem. Phys. Lett., 175, 3 (1990) p 173
- [6] M. BOU, J.M. MARTIN, Th. LEMOGNE et L. VOVELLE
App. Surf. Sci., 47 (1991) p 149
- [7] W.P. DIANIS et J.E. LESTER
Anal. Chem., 45 (1973) p 14
- [8] L. BLANCHARD, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE
J. Catal., 98 (1986) p 229
- [9] A.F. CARELEY, S. YANG et M.W. ROBERTS
J. Chem. Soc. Farad Trans, 86 (1990) p 2701
- [10] L. LECLERCQ, M. PROVOST, H. PASTOR et G. LECLERCQ
J. Catal., 117 (1989) p 371
- [11] J.C. VEDRINE, G. HOLLINGER et T.M.DUC
J. Phys. Chem., 82 (1978) p 1515
- [12] M. BOUDART, J. BAUMGARTNER, E. IGLESIA, F.H. RIBEIRO,
et R.A. DALLA BETTA J. Catal., 130 (1991) p 86

QUATRIEME PARTIE

NOUVEAUX MATERIAUX CATALYTIQUES

CHAPITRE VII :

CARBURE DE CHROME

VII-1 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

VII-1-1 SYNTHÈSE DU CARBURE DE CHROME

De l'oxyde de chrome Cr_2O_3 séché est carburé sous un mélange CH_4 (20 %) - H_2 à 1000°C pendant dix heures. Le carbure de chrome ainsi obtenu est passivé sous flux d'azote contenant 2 % d'oxygène.

M. KAMAL [1] a bien mis en évidence la nécessité de travailler à température élevée (supérieure à 850°C) afin de carburer. En effet la carburation ne commence qu'avec la formation du chrome métal, ce qui est difficilement réalisable à basse température. Maximale à $980-990^\circ\text{C}$, la réduction de l'oxyde entraîne un dépôt important de carbone libre en surface.

VII-1-2 NETTOYAGE DE LA SURFACE

1-2-1 Conditions

De la même façon qu'on peut suivre la carburation d'un oxyde par la consommation de l'agent carburant, on peut suivre le nettoyage sous hydrogène à haute température d'un carbure par l'apparition de méthane.

Ce nettoyage indispensable pour le carbure de chrome, afin de faire apparaître la phase active Cr_3C_2 du catalyseur, a été réalisé dans le montage test-catalytique après un étalonnage chromatographique préalable pour le méthane. L'échantillon est ensuite testé dans la réduction de NO par NH_3 en absence puis en présence d'oxygène. Sans remise à l'air un échantillon de 0,4 g de carbure de chrome a été réduit sous hydrogène pur (6 l/h) à 808°C pendant onze heures après une montée en température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

1-2-2 Résultats

L'évolution de la surface du pic chromatographique du méthane en fonction de la température et du temps est représentée dans la figure VII-1 I. Cette surface est maximale au bout de 75 minutes à 808°C . Elle diminue ensuite rapidement durant 130 minutes. A partir de cet instant le profil de la courbe change, la diminution de la surface du pic du méthane est plus lente. Après onze heures de traitement à 808°C on détecte encore du méthane en sortie du réacteur.

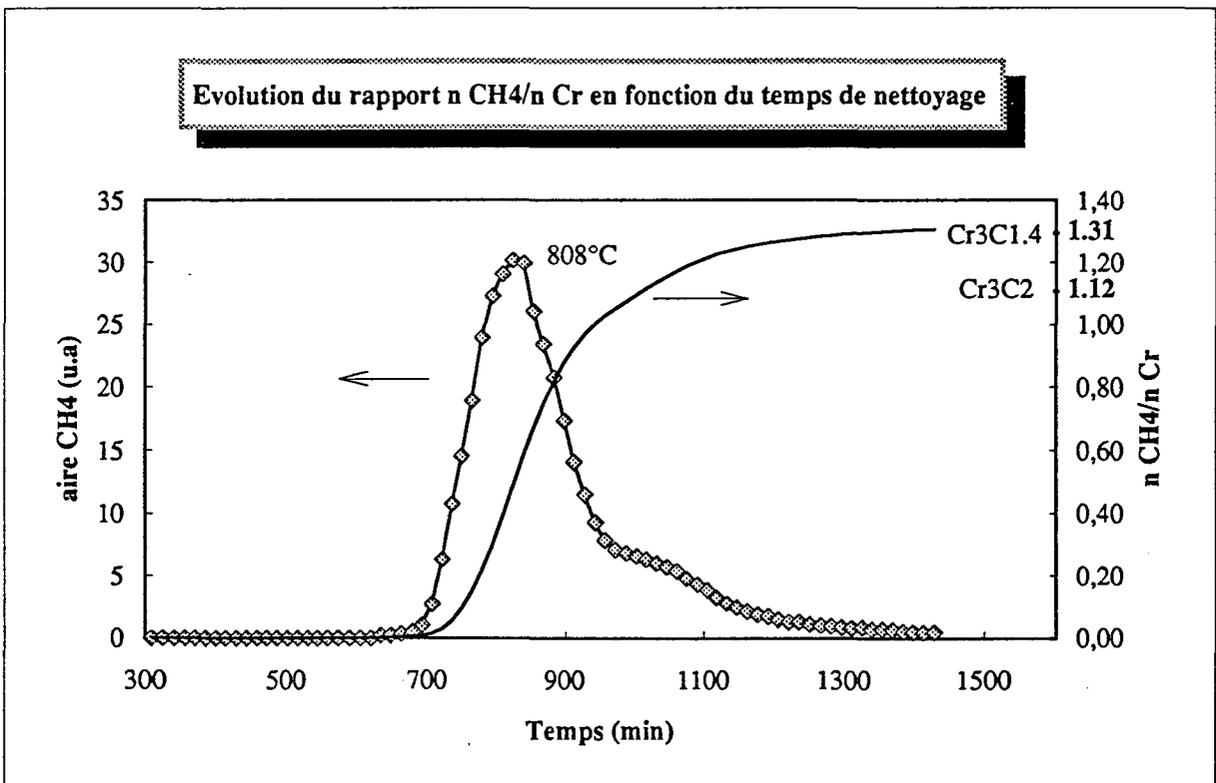
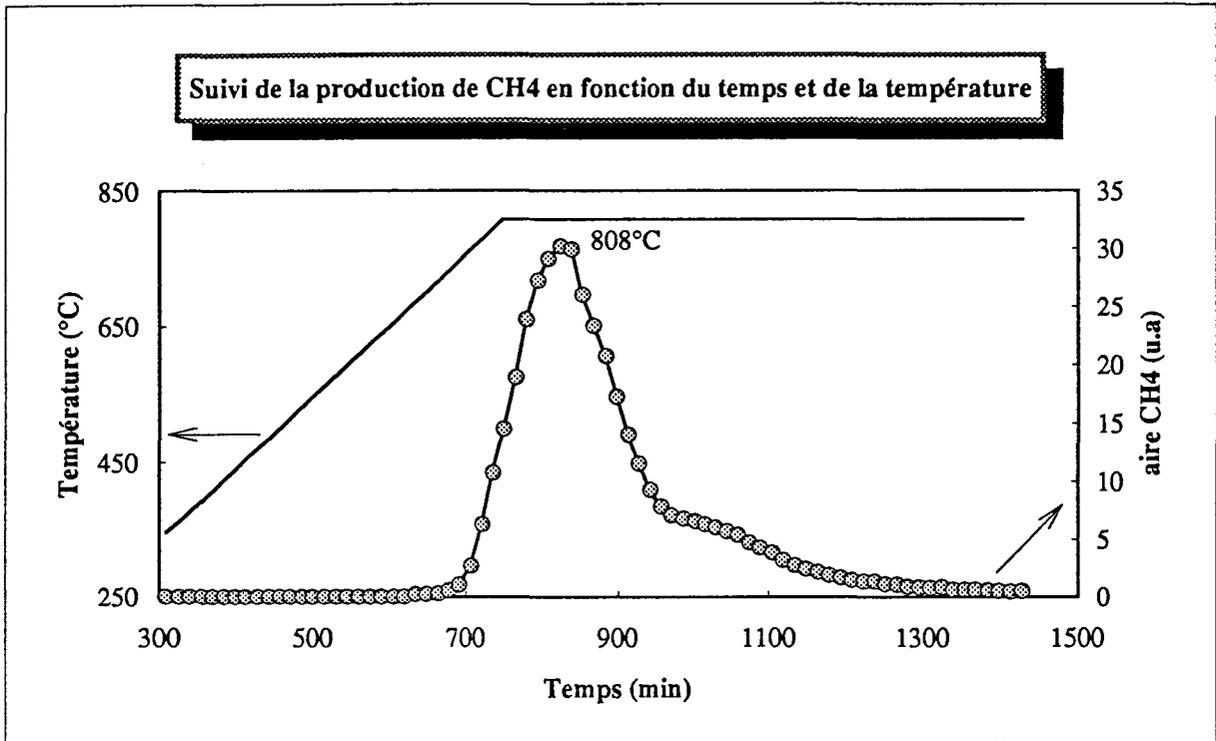


Figure VII-1 : Suivi du nettoyage du carbure de chrome. Evaluation de sa stoechiométrie finale.

1-2-3 Interprétation

L'intégrale de la courbe de l'aire du CH_4 en fonction de la température nous permet une analyse quantitative du nombre de moles de méthane produites au cours du nettoyage. Connaissant le nombre de moles de chrome dans l'échantillon de départ, on calcule le rapport $n\text{CH}_4/n\text{Cr}$.

La figure VII-1 III montre l'évolution de ce rapport en fonction du temps de nettoyage.

La différence entre le rapport, du nombre de moles de carbone au nombre de Cr, donné par l'analyse chimique élémentaire (1,79) et le rapport du nombre de moles de méthane produit par la réduction du catalyseur sous hydrogène à un instant t au nombre de moles de Cr nous donne une bonne estimation de la stoechiométrie du carbure à cet instant t .

On voit que la rupture de pente dans la partie décroissante de la courbe aire CH_4 en fonction du temps correspond approximativement à la formule Cr_3C_2 pour l'échantillon restant. Environ 4 heures et demie à 808°C sont donc suffisantes pour éliminer le carbone libre du carbure de chrome Cr_3C_2 . Ensuite commence la décarburation de Cr_3C_2 jusqu'à une formule limite $\text{Cr}_3\text{C}_{1,4}$ très proche du composé stable Cr_7C_3 . On pourrait donc à volonté ajuster la structure du carbure à Cr_3C_2 ou à Cr_7C_3 .

VII-1-3 DIFFRACTION DE RAYONS X

Les diagrammes de diffraction de rayons X des carbures de chrome avant et après tests catalytiques $\text{NO} + \text{NH}_3$ puis $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ sont reproduits dans la figure VII-2.

L'analyse du carbure de chrome non nettoyé avant test catalytique donne majoritairement une structure de type Cr_3C_2 . Une raie assez large est également observée à une valeur de 2Θ égale à $26,60$; elle est attribuée au carbone de type graphite.

Après nettoyage sous hydrogène pendant onze heures à 808°C et deux tests catalytiques successifs sans et avec oxygène, les phases Cr_3C_2 et C ont disparu au profit de deux nouvelles phases " Cr_2O_3 " et " Cr_7C_3 ".

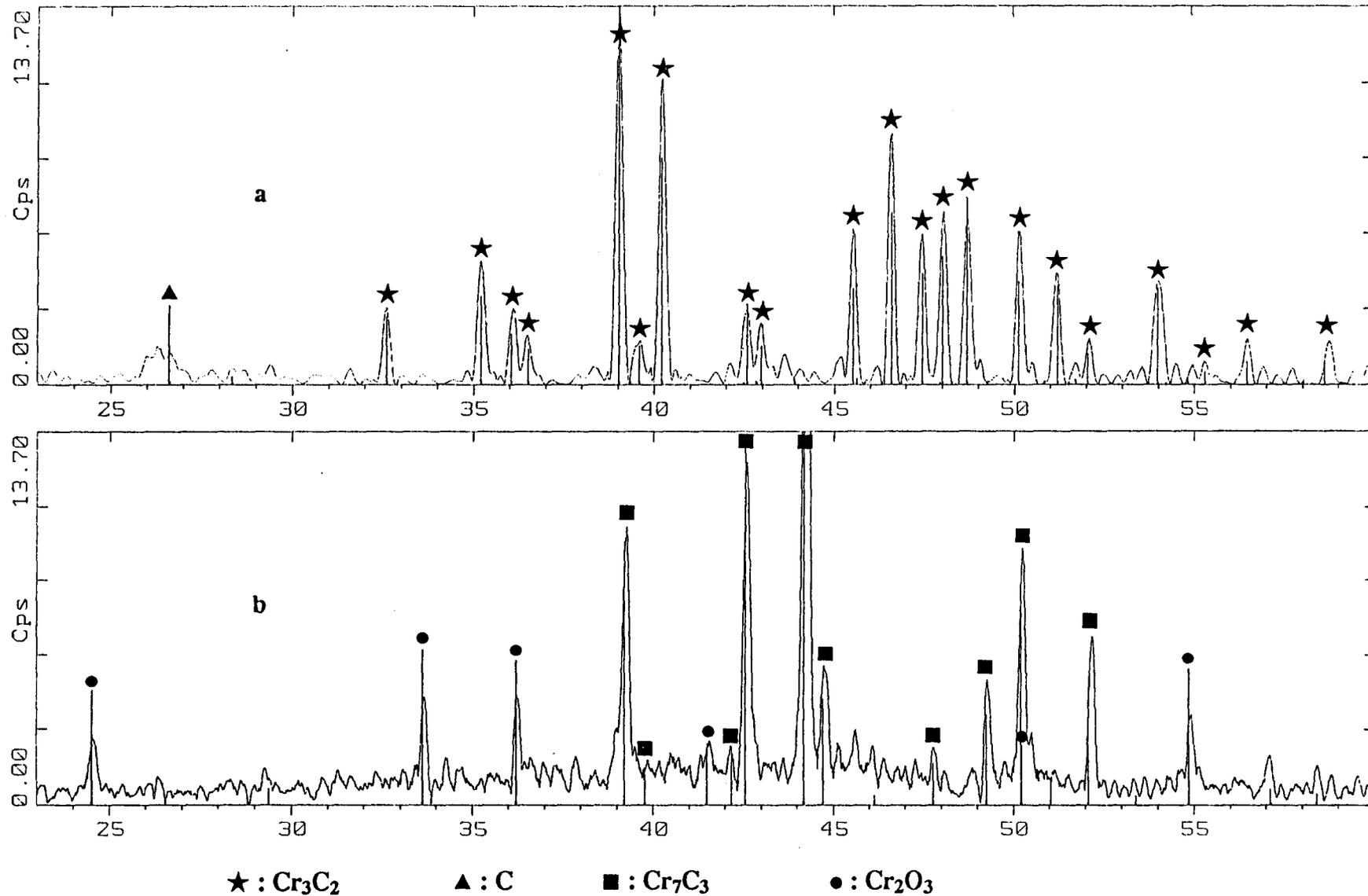


Figure VII-2 : Diagrammes de diffraction de rayons X de l'échantillon Cr_3C_2

a) avant nettoyage

b) après nettoyage sous hydrogène à 800°C suivi de 2 tests consécutifs $\text{NO} + \text{NH}_3$ et $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$.

Il faut remarquer que les raies caractéristiques de Cr_2O_3 sont beaucoup plus intenses que celle de Cr_7C_3 ce qui montre que le carbure de chrome n'est que très partiellement oxydé contrairement à ce qui a été observé avec WC.

VII-1-4 SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X

1-4-1 Analyse qualitative

a) Avant tests catalytiques

C 1s

Le carbure de chrome non nettoyé est constitué en surface essentiellement de carbone libre (12 757 coups) (cf figure VII-3 a) pour lequel nous prendrons comme nous le faisons habituellement une énergie de liaison de 285 eV.

Cr 2p

L'intensité du spectre du niveau 2p du chrome est très faible (148 coups). Néanmoins on peut distinguer un doublet (cf figure VII-3 b). Les énergies de liaison de 575,2 eV pour le niveau 2p_{3/2} et 584,6 eV pour le niveau 2p_{1/2} sont caractéristiques d'un carbure de chrome (cf tableau VII-1).

Un épaulement de ce doublet vers les énergies de liaison plus fortes est visible. Il peut être dû à une forme oxyde du chrome.

Auteurs	EI (eV) Cr 2p _{3/2}
ce travail	575.2
G. MOULIN [2]	574.9
L. LECLERCQ [3]	574.1
M. KAMAL [1]	575.3

Tableau VII-1 : Références énergétiques du niveau 2p_{3/2} du chrome dans un carbure de chrome.

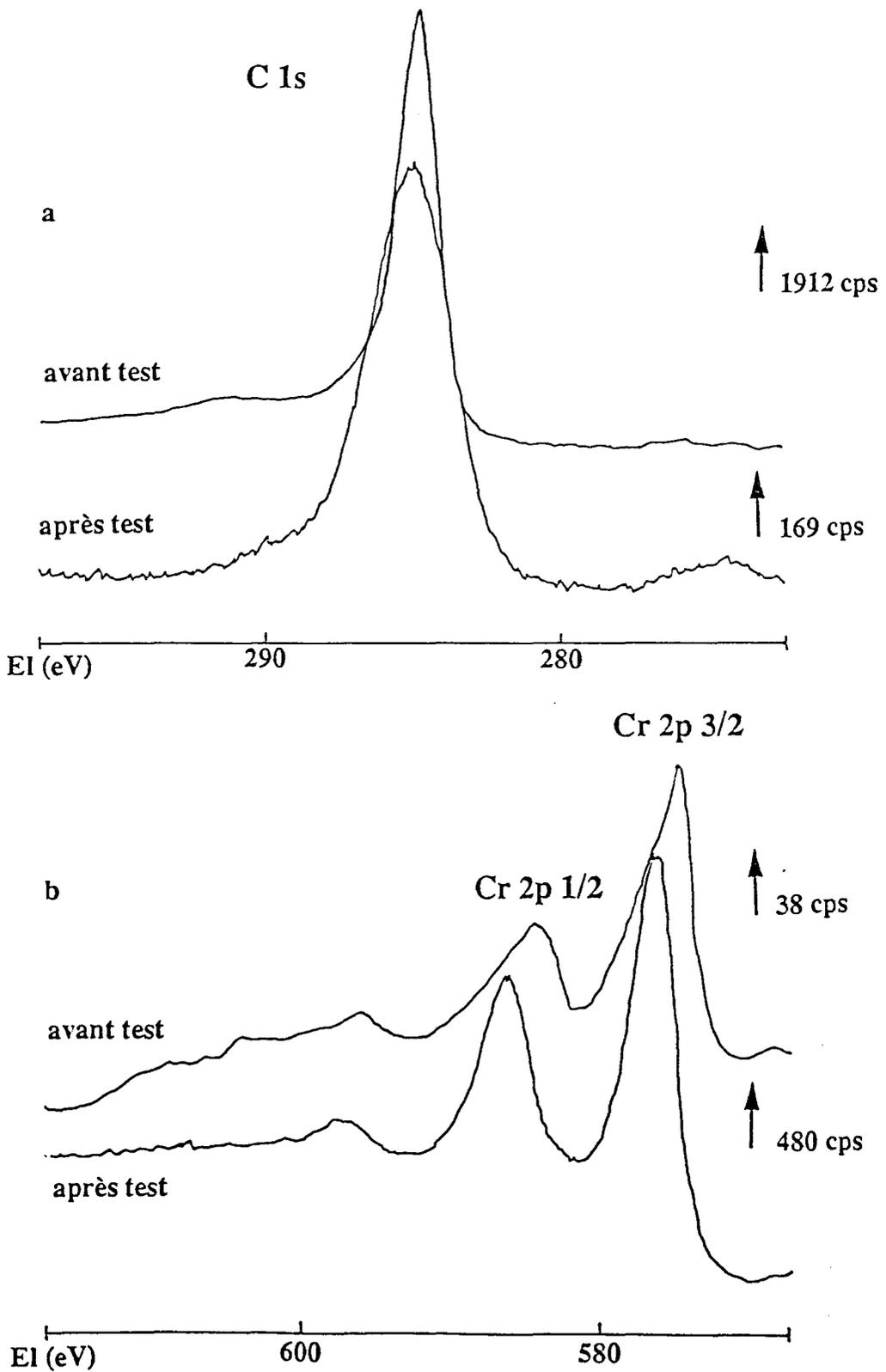


Figure VII-3 : -a) Photopics du niveau 1s du carbone
-b) Photopics du niveau 2p du chrome
dans le carbure de chrome avant test , puis après un nettoyage sous H₂ à 800°C suivi de deux tests catalytiques NO + NH₃ et NO + NH₃+ O₂

O 1s

Le spectre du niveau 1s de l'oxygène est constitué d'un seul signal à une énergie de liaison proche de 533 eV, valeur intermédiaire entre l'énergie de liaison d'un atome d'oxygène lié à un carbone par une liaison simple (~ 534 eV) et celle d'un atome d'oxygène lié au carbone par une liaison double (~ 532 eV) (cf figure VII-4). La largeur à mi-hauteur de ce pic (4,4 eV) confirme la présence de plusieurs espèces liées à l'oxygène (O - C, O = C ou O - Cr).

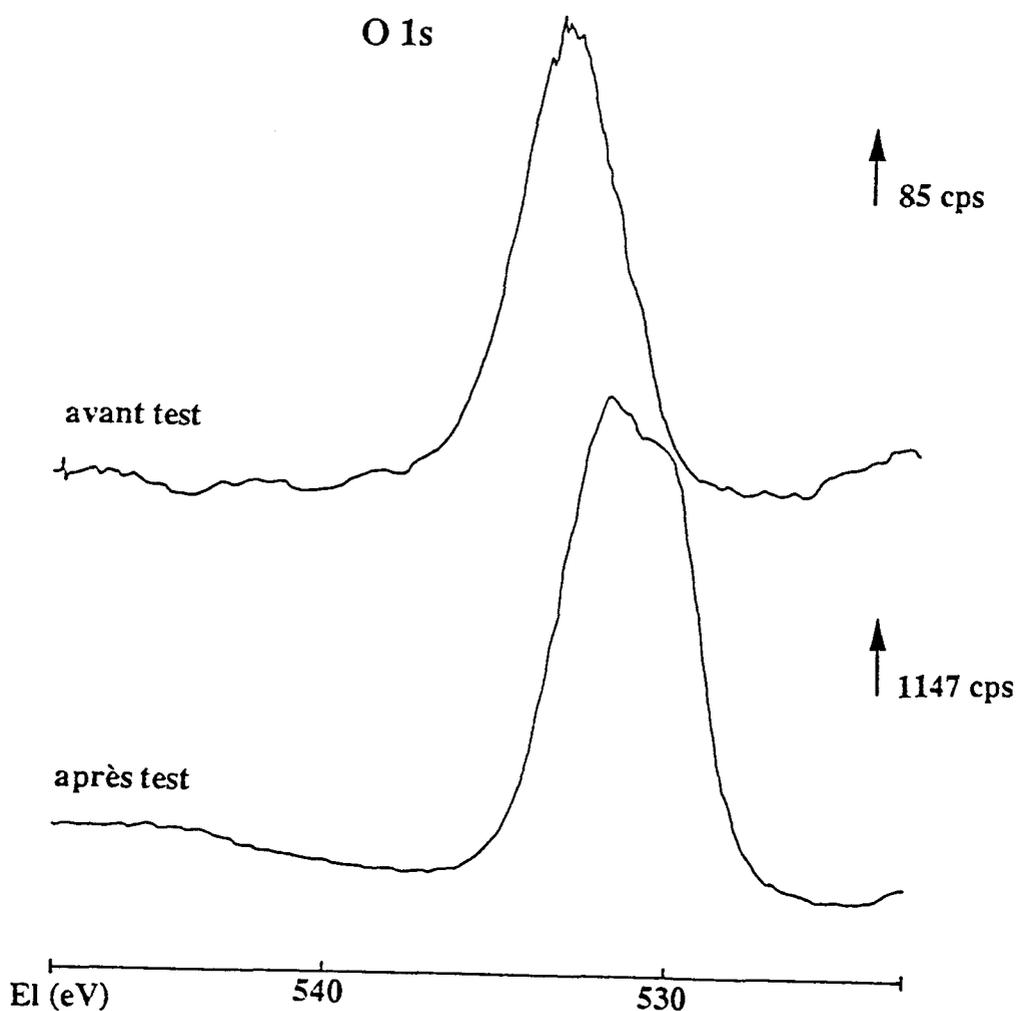


Figure VII-4 : Photopics du niveau 1s de l'oxygène dans le carbure de chrome avant test, puis après un nettoyage sous H₂ à 800°C suivi de deux tests catalytiques NO + NH₃ et NO + NH₃ + O₂

b) Après tests catalytiques

C 1s

La faible intensité du photopic C 1s (13 fois moins qu'avant) montre l'efficacité du nettoyage du catalyseur avant le premier test catalytique (prétraitement sous hydrogène pur à 800°C pendant dix heures).

La grande largeur du signal (3,1 eV contre 1,5 eV précédemment) permet de dire qu'il coexiste plusieurs types de carbone, carbone amorphe ou de contamination, mais certainement pas un carbone de type carbure puisqu'aucun épaulement à des énergies de liaison plus faibles (à 2 eV environ) n'est observé sur ce signal (cf figure VII-3 a).

Cr 2p

Le spectre du niveau 2p du chrome est composé d'un seul doublet caractérisé par l'énergie de liaison du Cr 2p_{3/2} à 576,2 eV. En accord avec les valeurs d'énergie trouvées dans la littérature (cf tableau VII-2) ce doublet est attribué à un Cr (III). De plus une largeur à mi-hauteur de 3,6 eV ainsi qu'un écart énergétique de 9,8 eV entre les raies 2p_{1/2} et 2p_{3/2} (pour le carbure de chrome cet écart est de 9,4 eV) confirment la présence seule de l'oxyde de chrome Cr₂ O₃ en surface (cf figure VII-3 b).

Auteurs	EI (eV) Cr 2p _{3/2}	Largeur à mi-hauteur (eV)	Ecart énergétique 2p _{1/2} -2p _{3/2} (eV)
ce travail	576.2	3.6	9.8
R. MERRYFIELD [4]	576.2	3.5	9.8
Y. OKAMOTO [5]	576.6	3.6	9.8
A. CIMINO [6]	576.8	3.0	9.6
G. C. ALLEN [7]	576.8	3.0	9.7

Tableau VII-2: Caractéristiques spectrales du niveau 2p_{3/2} du chrome (III).

O 1s

Le signal du niveau 1s de l'oxygène est large et présente deux maxima, le premier à 530,1 eV correspondant à l'oxygène lié au métal chrome, le second à 532,3eV (cf figure VII-4). Ce dernier peut être attribué à de l'oxygène lié au carbone ou à de l'eau physisorbée à la surface du catalyseur.

Echantillons	C 1s	Cr 2p3/2	O 1s
CrC non nettoyé	284.6	575.2	532.7
CrC nettoyé - testé dans la réaction NO+NH ₃ +O ₂	285	576.2	530.1 532.3

Tableau VII-3 : Energies de liaison des niveaux des éléments C, Cr et O dans le carbure de chrome avant et après test catalytique NO + NH₃ + O₂.

1-4-2 Aspect quantitatif

Etant donné la très forte quantité de carbone libre en surface du catalyseur non traité, une détermination de la stoechiométrie de ce carbure paraît fort délicate. En revanche l'analyse de la composition superficielle du catalyseur nettoyé puis testé donne un renseignement précis, confirmant la présence de Cr₂O₃ en surface, déterminée qualitativement précédemment. Une simulation sur le pic de l'oxygène donne un rapport O_{Cr}/Cr_O de 1,6 proche de la stoechiométrie de l'oxyde Cr₂O₃ (cf tableau VII-4).

Les rapports atomiques C/Cr, O/Cr, O/C sont donnés dans le tableau suivant :

Echantillons	C/Cr	O/C	O/Cr	O _{Cr} /Cr _O
CrC non nettoyé	136.55	0.10	13.65	-
CrC nettoyé - testé dans la réaction NO+NH ₃ +O ₂	1.13	3.18	3.59	1.60

Tableau VII-4 : Evolution de la composition superficielle du carbure de chrome.

Ces valeurs confirment la disparition du carbone libre et l'oxydation du carbure de chrome en Cr₂O₃ après un nettoyage du catalyseur sous hydrogène suivi de deux tests catalytiques NO + NH₃ en absence puis en présence d'oxygène.

VII-2 TESTS CATALYTIQUES

VII-2-1 INTRODUCTION

Après la synthèse du carbure de chrome, une grande quantité de carbone libre est présente en surface de l'échantillon (cf analyse SPX). Avant le premier test catalytique, il convient donc de débarrasser le solide de cet excès de carbone, afin de dégager la phase carbure. Nous avons donc traité un échantillon de 0,4 g de carbure de chrome sous courant d'hydrogène à 800°C pendant onze heures. Le suivi chromatographique dont les résultats ont été reportés plus haut a montré qu'au cours du nettoyage sous hydrogène pur à 800°C pendant onze heures, la stoechiométrie du carbure de chrome passe de Cr_3C_2 à Cr_7C_3 . C'est donc ce carbure Cr_7C_3 qui a fonctionné au cours des deux tests catalytiques $\text{NO} + \text{NH}_3$ successifs, l'un en absence d'oxygène et l'autre en présence d'oxygène.

Afin d'éviter que le catalyseur ne pénètre dans le fritté du réacteur, 0,3 g d'alumine γ est intercalé sous forme de couche entre le fritté et le solide.

Les deux tests catalytiques sont réalisés en programmation de température (1°C/min) sous un débit total de mélange gazeux de 20 l/h.

VII-2-2 RESULTATS

1er test : $\text{NO} + \text{NH}_3$ - prétraitement : réduction sous flux d'hydrogène pur (6 l/h) à 800°C (1°C/min) pendant onze heures

Le catalyseur commence à convertir les réactifs à 300°C (cf figure VII-5 I). Les conversions de NO et de NH_3 sont toujours assez faibles puisque même à 500°C seulement 37 % du monoxyde d'azote est transformé. Dès le début de l'activité, le taux de conversion de NH_3 est inférieur à celui de NO . Cela est dû au fait que ce test n'a pas été réalisé à la stoechiométrie habituelle des tests $\text{NO} + \text{NH}_3$ (1,5 % $\text{NO} + 1$ % NH_3) mais à celle des tests $\text{NO} + \text{NH}_3$ en présence d'oxygène (0,5 % NO et 0,5 % de NH_3).

La sélectivité en N_2O est maximale en début de réaction (100 %) et décroît ensuite lorsque la température augmente. A 475°C elle n'est plus que de 25 %.

Il faut noter qu'aucune trace de dioxyde carbone n'a été détectée par chromatographie en phase gaz lors de ce test catalytique.

Après réaction le catalyseur a été refroidi sous flux d'hélium pendant la nuit. On réalise ensuite un test avec le mélange NO (0,5 %) + NH_3 (0,5 %) + O_2 (2 %).

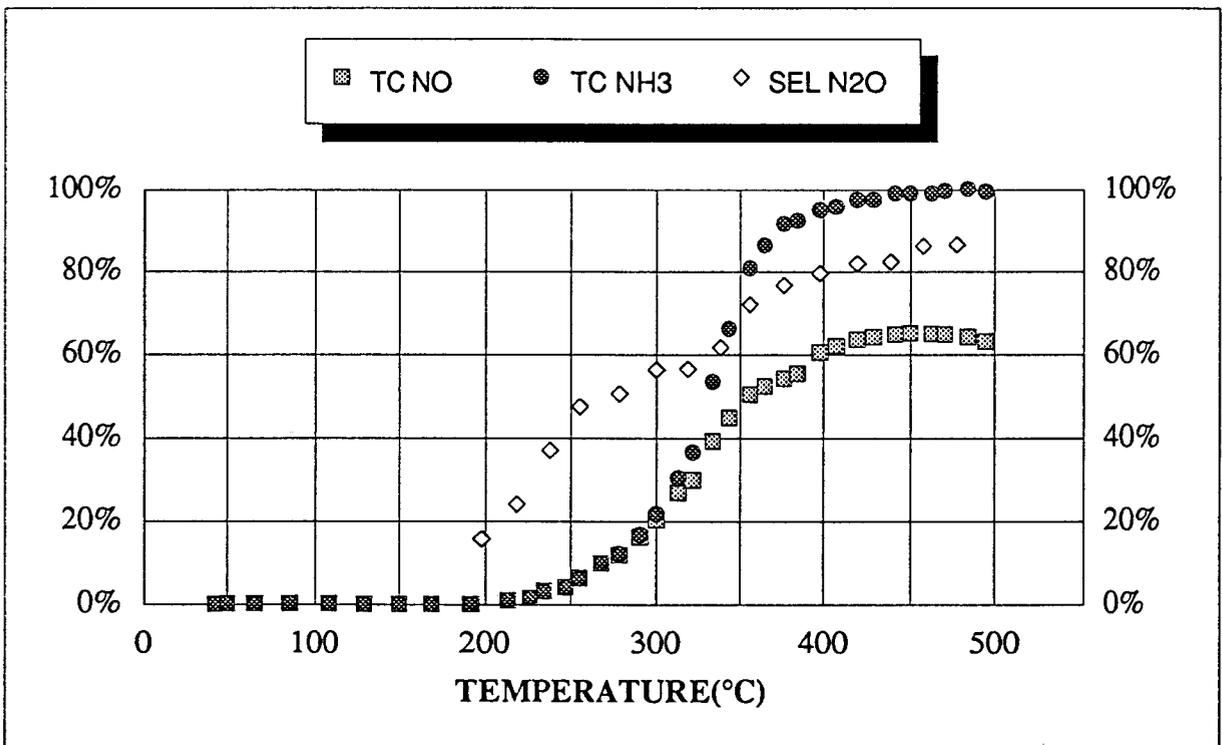
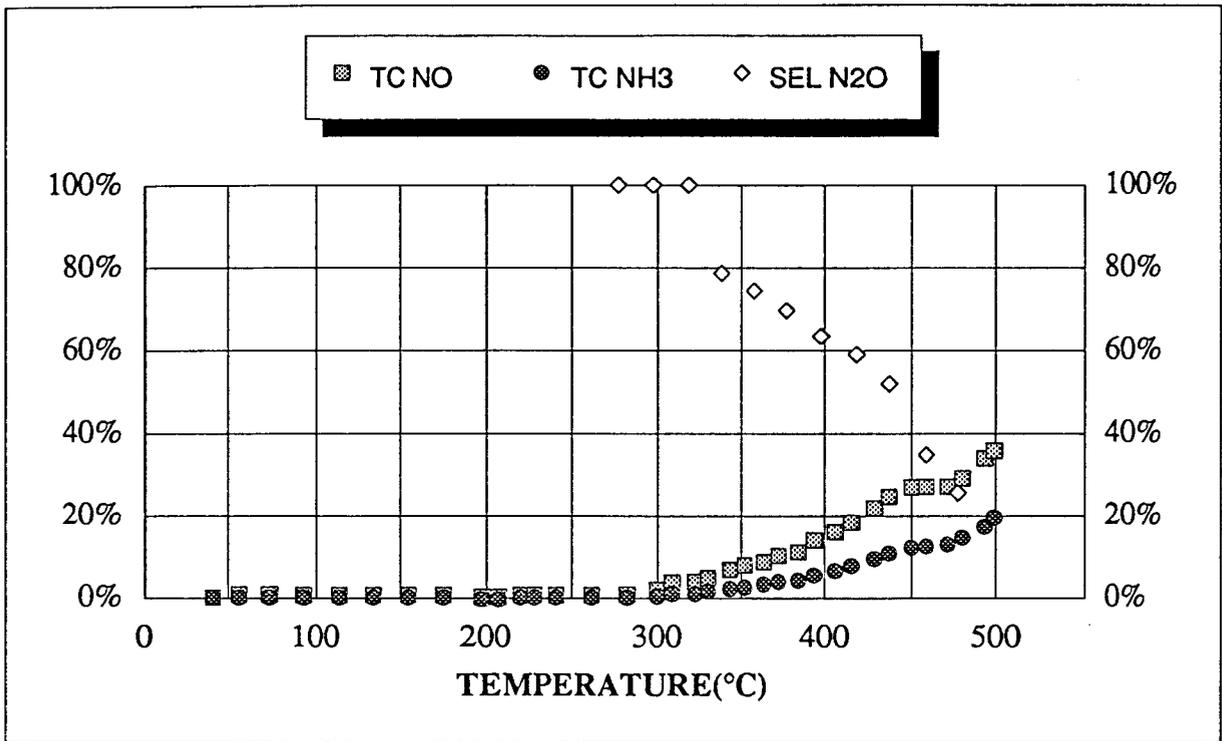


Figure VII-5 : Evolution des taux de conversion de NO (TC NO) et de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité de N₂O (S N₂O) en fonction de la température sur 0,4 g de carbure de chrome nettoyé sous flux d'hydrogène pur à 800°C pendant onze heures.

I : premier test NO (0,5%) + NH₃ (0,5%)

II : second test NO (0,5%) + NH₃ (0,5%) + O₂ (2%) consécutivement au premier sans prétraitement.

2ème test : $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ - prétraitement : aucun (cf figure VII-5 III)

La réaction démarre vers 200°C . A 300°C 20 % du monoxyde d'azote et de l'ammoniac sont convertis. A partir de cette température, le taux de conversion de NH_3 devient supérieur à celui de NO . Ainsi à 450°C l'ammoniac est totalement transformé alors que seulement 65 % du monoxyde d'azote est réduit. De 400 à 500°C , le taux de conversion de NO est plutôt stable, une légère décroissance de ce taux est même observée à partir de 450°C .

La sélectivité en N_2O , nulle jusqu'à 200°C , croît constamment jusqu'à 480°C . En fin de test catalytique elle est de 87 %.

Le dioxyde de carbone CO_2 apparaît à partir de 440°C et continue d'être analysé jusqu'à 500°C .

VII-2-3 DISCUSSION

L'influence de l'oxygène sur la conversion de NO est très nette. On constate un gain de 100°C sur le démarrage de la réduction de NO par NH_3 contrairement à ce qu'on avait observé avec WC . Cependant à partir de 300°C environ se produit l'oxydation de NH_3 par O_2 .

La conversion de NH_3 devient alors plus importante que la réduction de NO et la sélectivité en N_2O augmente.

De plus la présence de 2 % d'oxygène dans le mélange gazeux semble entraîner l'oxydation du catalyseur puisqu'on observe la formation de CO_2 par chromatographie à partir de 440°C .

Ceci est confirmé par l'analyse DRX de cet échantillon après la série des deux tests qui a montré la présence de la phase oxyde Cr_2O_3 .

En présence de 2 % d'oxygène la courbe de la sélectivité en N_2O est fortement modifiée. En effet en absence d'oxygène la sélectivité en N_2O est élevée à basse température et diminue quand la température augmente alors qu'en présence d'oxygène, la sélectivité, faible en début de test, augmente continuellement au cours du test catalytique.

Dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ jusqu'à 300°C , le produit N_2O provient de la réduction de NO par NH_3 . En revanche au-delà de cette température, la réaction d'oxydation de NH_3 en N_2O peut également intervenir.

CONCLUSION

Dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ en absence d'oxygène, après un même traitement réducteur sous hydrogène à 800°C , la sélectivité en N_2O est beaucoup plus faible sur le carbure de tungstène qui présente une activité du même ordre que Cr_7C_3 . Rappelons que sur WC la sélectivité en N_2O est relativement constante et comprise entre 0 et 20 %.

En revanche en présence d'oxygène le carbure de chrome réduit sous hydrogène à 800°C (certainement oxyde de chrome Cr_2O_3 en surface) est plus actif que le carbure de tungstène qui a subi le même prétraitement (WO_3 en surface) puisque la température d'allumage pour NO (50 % de conversion) est de 425°C pour le WC, contre 350 pour Cr_7C_3 . De plus, WC s'active seulement à partir de 350°C contre 200°C pour Cr_7C_3 .

Cependant le carbure de chrome présente en présence d'oxygène des performances nettement moins bonnes que celles de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ et surtout que le Cu/zéolithe autant sur le plan de l'activité que sur celui de la sélectivité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VII

[1] M. KAMAL, Thèse Lille (1992)

[2] G. MOULIN, J.M. ROUSSELET et A.M. HUNTZ
J. Microsc. Spectrosc. Electron, 12 (1987) p 299

[3] L. LECLERCQ
Non-metallic-Pseudo metals" dans Surface Properties and Catalysis by Non metals"
éditeurs J.P. BONNELLE B. DELMON et E. DEROUANE
Edit Reidel Pub.
Compagny NATO ASI Series (1983) p 433

[4] R. MERRYFIELD, M. MC DANIEL et G. PARKS
J. Catal., 77 (1982) p 348

[5] Y. OKAMOTO, M. FUJII, T. IMANAKA et S. TERANISKI
Bull Chem. Soc. Japan ,49 (4) (1976) p 859

[6] A. CIMINO, B.A. DE ANGELIS, A. LUCHETTI et G. MINELLI
J. Catal., 45 (1976) p 316

[7] G.C. ALLEN, M.T. CURTIS, A.J. HOOPER et P.H. TUCKER
J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1675 (1973)

QUATRIEME PARTIE

NOUVEAUX MATERIAUX CATALYTIQUES

CHAPITRE VIII :

BOUE ROUGE

VIII-1 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

VIII-1-1 INTRODUCTION

Nous avons utilisé un échantillon de boue rouge provenant de l'usine ALCOA à Ludwigshafen (Allemagne), conditionné dans les laboratoires du CERCHAR à Verneuil en Halatte. Ce solide de coloration rouge brique est un déchet industriel de la production d'aluminium par la méthode Bayer. Sa composition chimique obtenue par spectrométrie d'émission plasma d'argon est la suivante :

Eléments	Fe	Al	Ti	Si	Na	Ca	Mg	Cr	V	Mn
Teneur massique (%)	19.1	13.1	6.4	5.1	3.6	2.1	0.3	0.16	0.15	0.05

D'autres métaux, tels que Mo, Sb, Zn, Cu, Pb, Cd, Co, Ni sont en proportion inférieure à 0,01 %.

Tous ces éléments sont présents en majorité à l'état d'oxydes en particulier Al_2O_3 , TiO_2 et SiO_2 qui sont souvent utilisés comme supports de catalyseurs.

Le catalyseur a été livré sans homogénéisation préalable. Il a été séché à l'air dans une étuve à $105^{\circ}C$, puis concassé et broyé afin d'obtenir des particules de diamètre inférieur à 80 micromètres. L'aire spécifique de cette boue rouge déterminée par la méthode BET est de $21 \text{ m}^2/\text{g}$. La taille moyenne des particules mesurée par analyse granulométrique laser est d'environ 2,4 micromètres [1].

VIII-1-2 DIFFRACTION DE RAYONS X

Comme on pouvait s'y attendre l'analyse par DRX met en évidence un mélange complexe de phases cristallisées. Sur le diagramme, nous avons pu identifier des composés tels que $Al(OH)_3$ monoclinique (fiche JCPDS n°70324) et Fe_2O_3 rhomboédrique (fiche JCPDS n°330664) (cf figure VIII-1).

VIII-1-3 SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X

Etant donné la complexité de l'échantillon (plus de quinze oxydes différents), il est clair qu'une analyse poussée de celui-ci ne sera pas possible. De plus, ce déchet de la

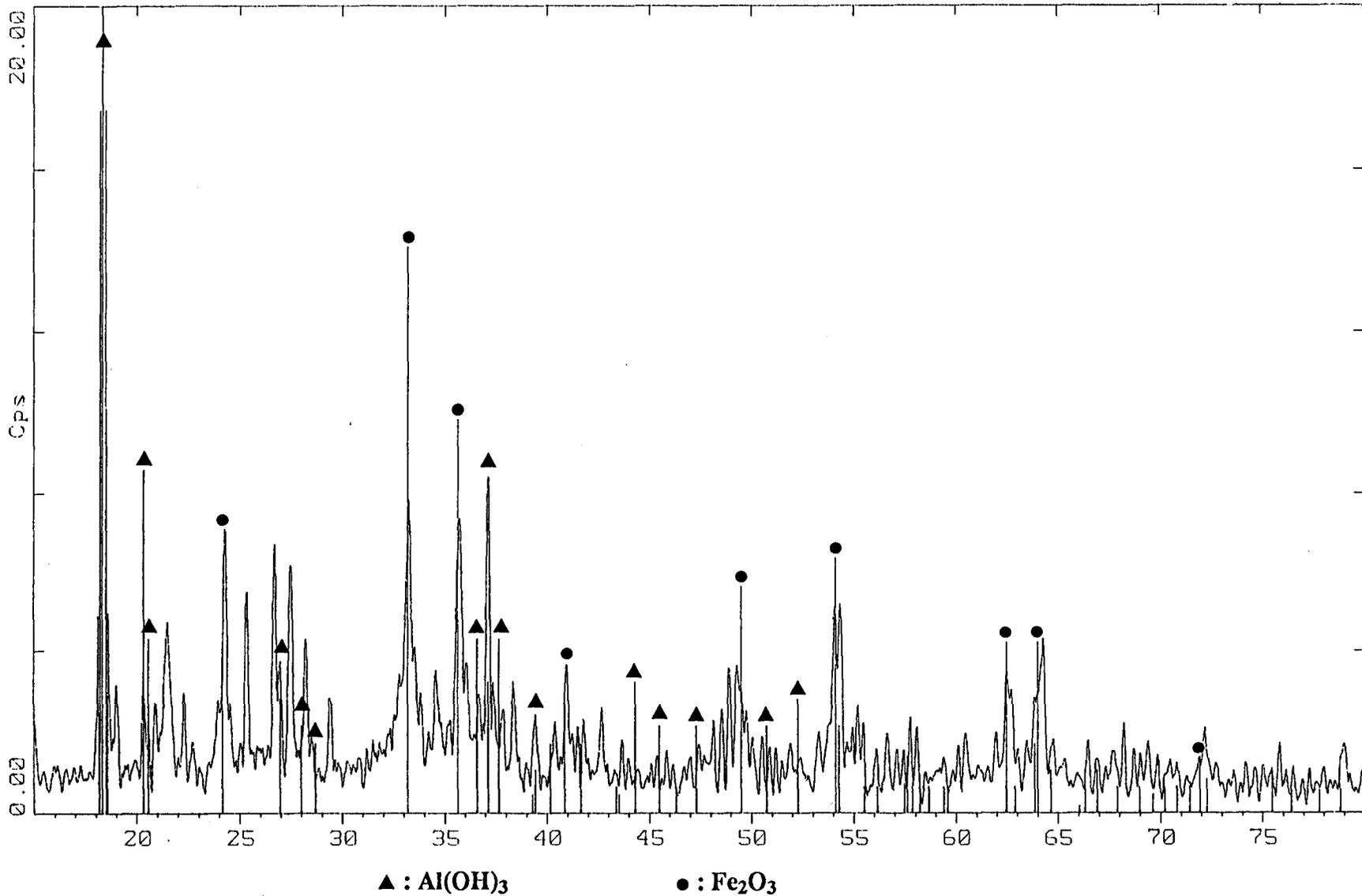


Figure VIII-1 : Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon boue rouge.

production de l'alumine n'est peut-être pas de composition très homogène. C'est pourquoi il faudra se montrer prudent dans l'interprétation de l'analyse SPX de cet échantillon.

Dans cette étude nous nous limiterons volontairement à l'analyse des éléments fer, aluminium, silicium, titane et oxygène, composés majoritairement présents dans la boue rouge.

La boue rouge a tout d'abord été analysée telle quelle sans aucun prétraitement, puis après un test catalytique NO + NH₃ en absence d'oxygène et enfin après un test NO + NH₃ en présence d'oxygène. Avant chaque test, la boue rouge a été réduite sous flux d'hydrogène (6 l/h) à 500°C (1°C/min) pendant dix heures.

1-3-1 Analyse avant tests catalytiques

a) Aspect quantitatif

La comparaison des pourcentages atomiques des éléments analysés obtenus par SPX ou par analyse chimique révèle une différence notable de composition superficielle et massique. Les valeurs reportées dans le tableau VIII-1 indiquent clairement un enrichissement de surface en aluminium et au contraire un appauvrissement en fer et en silicium.

Il est à noter que M.A. BENCHEIKH [2], lors de son étude SPX de la boue rouge (de même composition massique), avait également remarqué un enrichissement en aluminium, de manière toutefois moins significative et n'avait pas observé d'appauvrissement en silicium.

Cette différence peut résulter, soit d'un manque d'homogénéité du lot de boue rouge qui nous a été fourni, soit d'une évolution du solide au cours du stockage (les analyses faites par BENCHEIKH datent de 1988).

Eléments	composition massique (%)	composition superficielle (%)	écart relatif (%)	composition superficielle d'après [2]
Fe	30.7	24.4	-20	25.9
Al	43.1	55.8	23	49.0
Ti	11.2	11.2	0	10.1
Si	15.0	8.7	-42	15.0

Tableau VIII-1 : Composition atomique (en pourcents) superficielle et massique de la boue rouge. Comparaison avec la composition superficielle donnée par BENCHEIKH.

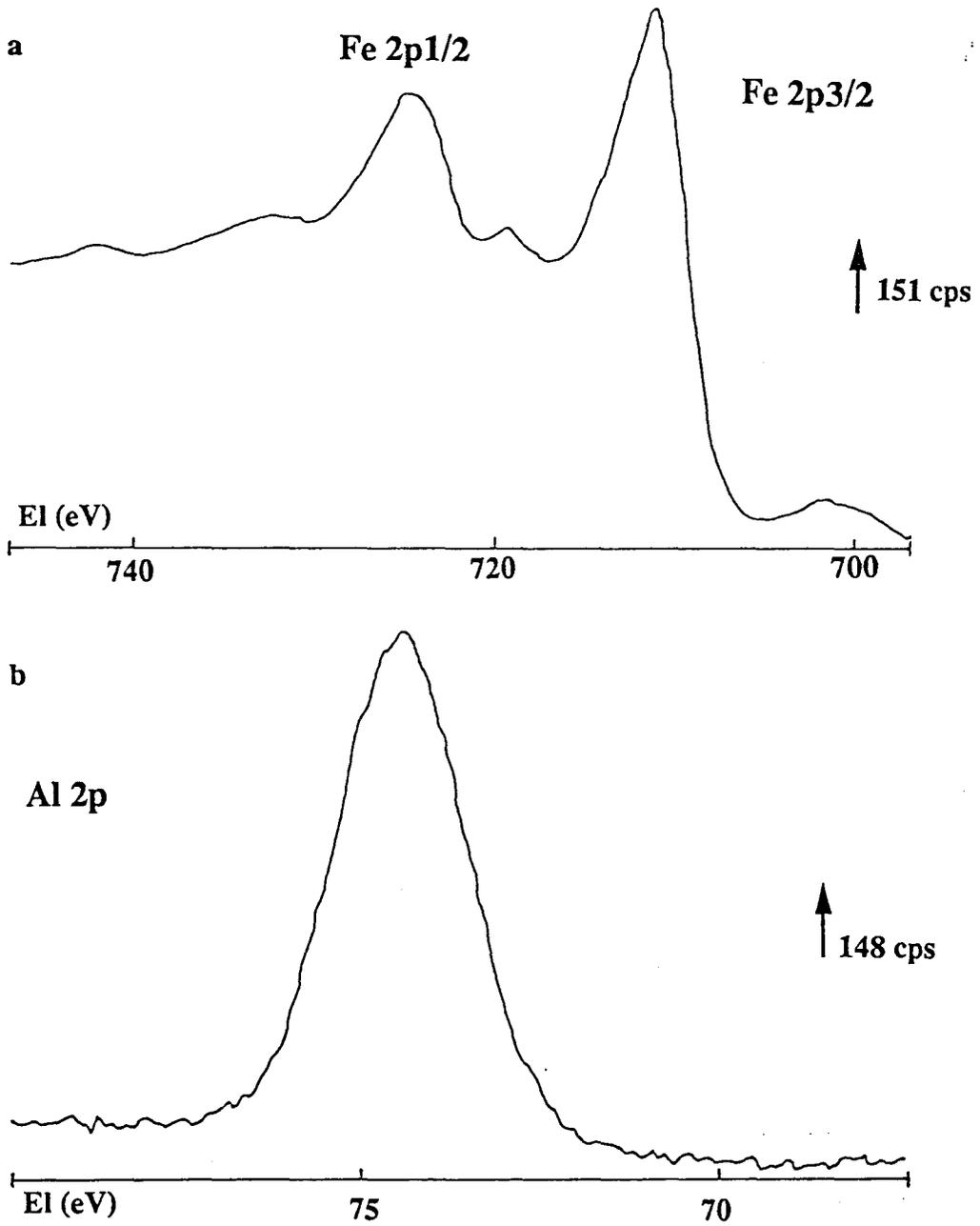


Figure VIII-2 : a) Photopics du niveau 2p du fer
b) Photopic du niveau 2p de l'aluminium
dans la boue rouge.

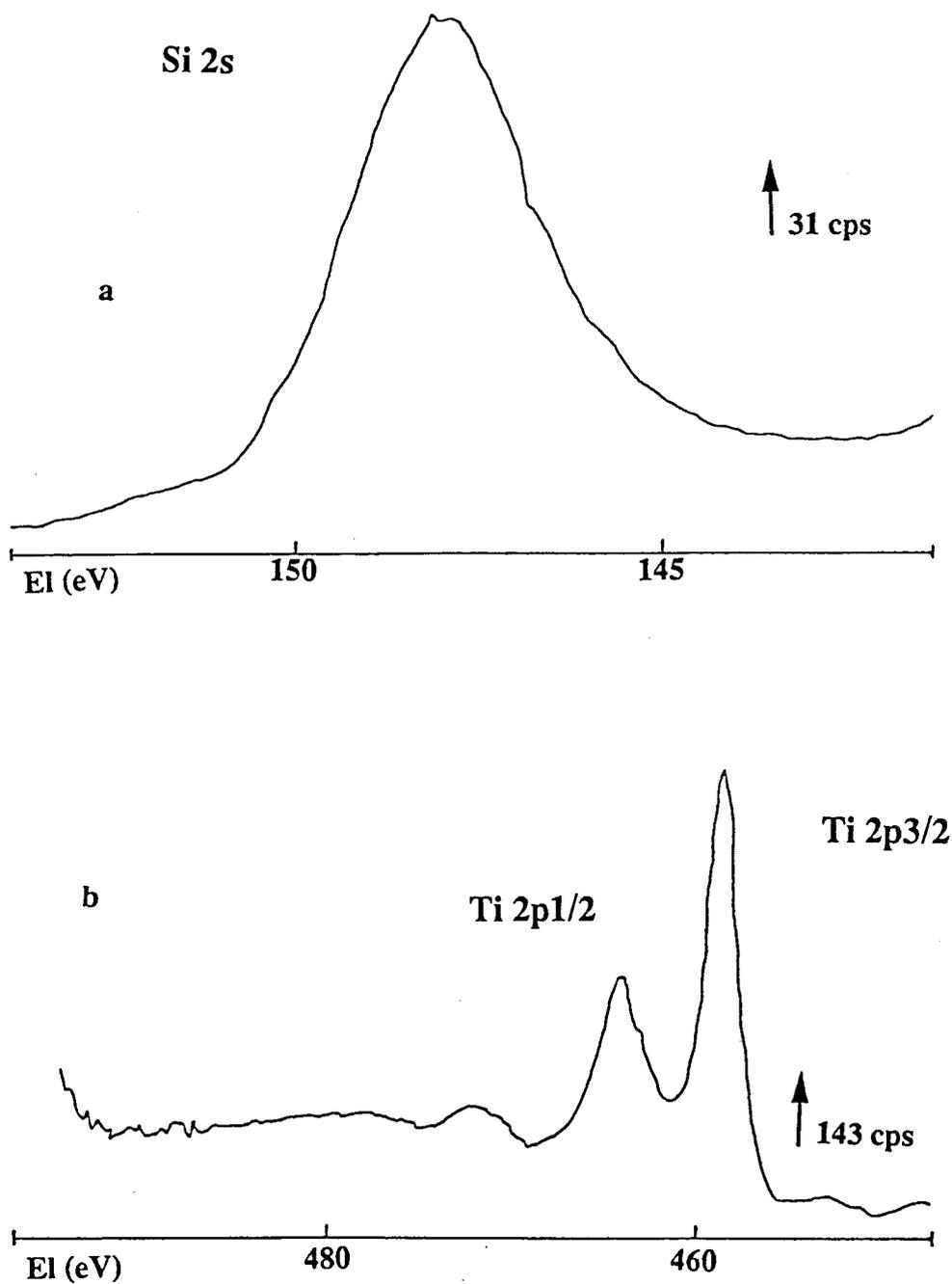


Figure VIII-3 : a) Photopic du niveau 2s du silicium
b) Photopics du niveau 2p du titane
dans la boue rouge.

b) Analyse qualitative

Le niveau 2p_{3/2} du fer indique que le fer se trouve totalement à l'état Fe³⁺ (Energie de liaison de 710,7 eV comparées à 710,9 eV dans Fe₂O₃ pur [3]) . De plus, l'écart énergétique de 8 eV entre le pic satellite et le pic principal est caractéristique d'un fer de degré d'oxydation (III). Les éléments Al, Ti et Si sont présents également à l'état d'oxydes. Cependant les énergies de liaison déterminées ici par rapport au C 1s à 285 eV, sont systématiquement légèrement plus faibles que les valeurs généralement obtenues pour Al 2p dans Al₂O₃ (74,6 eV), Ti 2p dans TiO₂ (458,7 eV) et Si 2p dans SiO₂ (103,6 eV) (cf figures VIII-2 et VIII-3).

Il est possible que ces éléments soient inclus dans des composés interoxydes tels que aluminates, titanates, silicates ou silico-aluminates.

Le photopic du niveau 1s de l'oxygène est très large et présente un maximum apparent à 531,3 eV. Ce signal comprend un mélange d'oxydes de métaux de transition mis en évidence à la surface de notre catalyseur (cf figure VIII-4).

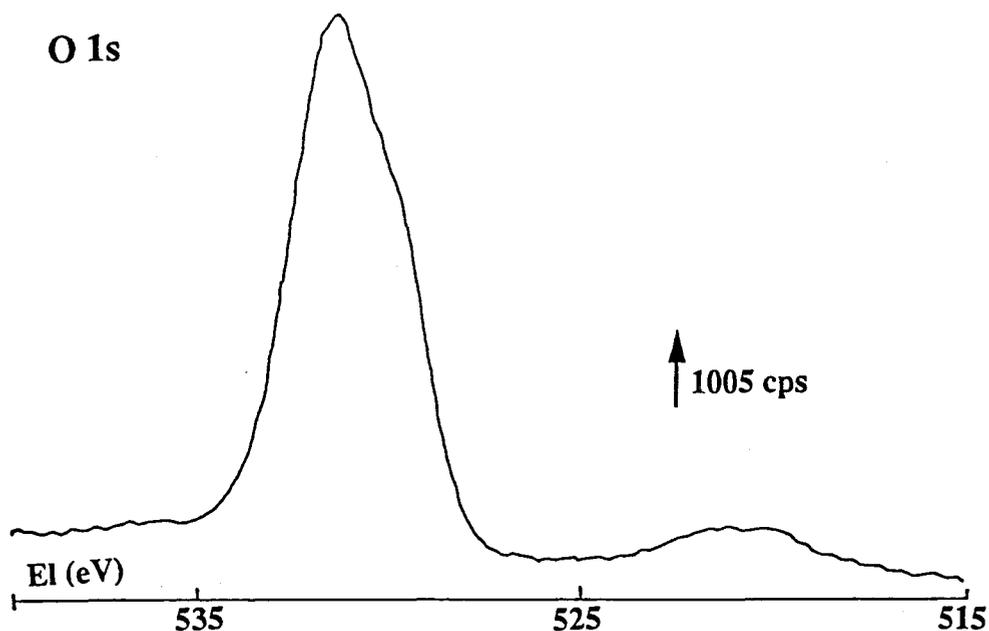


Figure VIII-4 : Photopic du niveau 1s de l'oxygène.
dans la boue rouge.

1-3-2 Analyse après tests catalytiques

Les énergies de liaison des différents niveaux des éléments étudiés avant et après tests catalytiques sont identiques (cf tableau VIII-2).

Boue rouge	Fe 2p _{3/2}	Al 2p	Ti 2p	Si 2s	O 1s
sans traitement	710.7	74.3	458.3	152.9	531.3
réduction sous H ₂ à 500°C et test NO+NH ₃	710.8	74.4	458.3	153	531
réduction sous H ₂ à 500°C et test NO+NH ₃ +O ₂	710.7	74.1	458.2	152.9	530.9

Tableau VIII-2 : Energies de liaison (eV) des différents niveaux du Fe, Al, Ti, Si et O.

Aucun élargissement de signal n'est constaté après les tests catalytiques, les largeurs à mi-hauteur restant constantes. Un traitement réducteur sous hydrogène à 500°C (avant le test) puis un test NO + NH₃ en absence ou en présence d'oxygène suivi de la remise à l'air de l'échantillon redonnent les mêmes caractéristiques spectrales que la boue rouge non traitée.

De même la stoechiométrie de surface n'est pas modifiée, les pourcentages atomiques des métaux de transition étant très voisins avant et après les tests catalytiques, les faibles différences constatées sont sans doute dues au manque d'homogénéité de la boue rouge.

Eléments	sans traitement	réduit sous H ₂ à 500°C et test NO+NH ₃	réduit sous H ₂ à 500°C et test NO+NH ₃ +O ₂
Fe	24.4	22.1	26.8
Al	55.8	60.7	56.8
Ti	11.2	8.9	7.8
Si	8.7	8.3	8.6

Tableau VIII-3 : Composition atomique superficielle de la boue rouge après différents traitements.

1-3-3 Conclusion

La surface de la boue rouge est constituée d'un mélange d'oxydes de métaux de transition (Al, Fe, Ti, Si...) avec enrichissement superficiel en aluminium. Après prétraitements réducteurs et tests catalytiques en présence ou en absence d'oxygène, le composé ne révèle aucune forme réduite des éléments de transition étudiés.

VIII-2 TESTS CATALYTIQUES

VIII-2-1 TEST NO + NH₃ EN ABSENCE D'OXYGENE

Chaque test catalytique est précédé d'un traitement différent. Une masse de 0,7 g de catalyseur a été utilisée pour trois tests consécutifs en programmation de température (1°C/min) de la température ambiante à 500°C environ sous un débit de mélange gazeux NO (1,5 %) + NH₃ (1 %) de 20 l/h.

Mais dans les deux premiers tests catalytiques, nous n'avons pas pu suivre l'évolution de la concentration dans le mélange en NH₃. En effet pour ces tests l'analyse spectroscopique de masse n'était pas encore au point et l'analyse chromatographique alors utilisée ne permettait pas la séparation de l'ammoniac avec l'eau, produit de la réaction.

1ère série - 1er test : prétraitement - séchage sous flux d'hélium(6 l/h) à 500°C (1°C/min) pendant dix heures (cf figure VIII-5 I).

On observe un début de réaction vers 150°C. Le taux de conversion de NO augmente alors de façon continue jusqu'à 540°C où il atteint la valeur de 40 %.

La sélectivité en N₂O est, elle, au contraire maximale au début de la réaction (30 %) sensiblement constante jusqu'à 300°C puis décroît pour devenir nulle en fin de test catalytique.

2ème test : prétraitement - réduction sous flux d'hydrogène à 300°C (cf figure VIII-5 II).

L'allure de la courbe du taux de conversion de NO est très analogue à celle de la précédente observée après un séchage sous flux d'hélium à 500°C.

En revanche la sélectivité en N₂O ne donne pas la même courbe que précédemment. Initialement elle est plus élevée à basse température (60 %), mais décroît de façon continue jusqu'à 500°C.

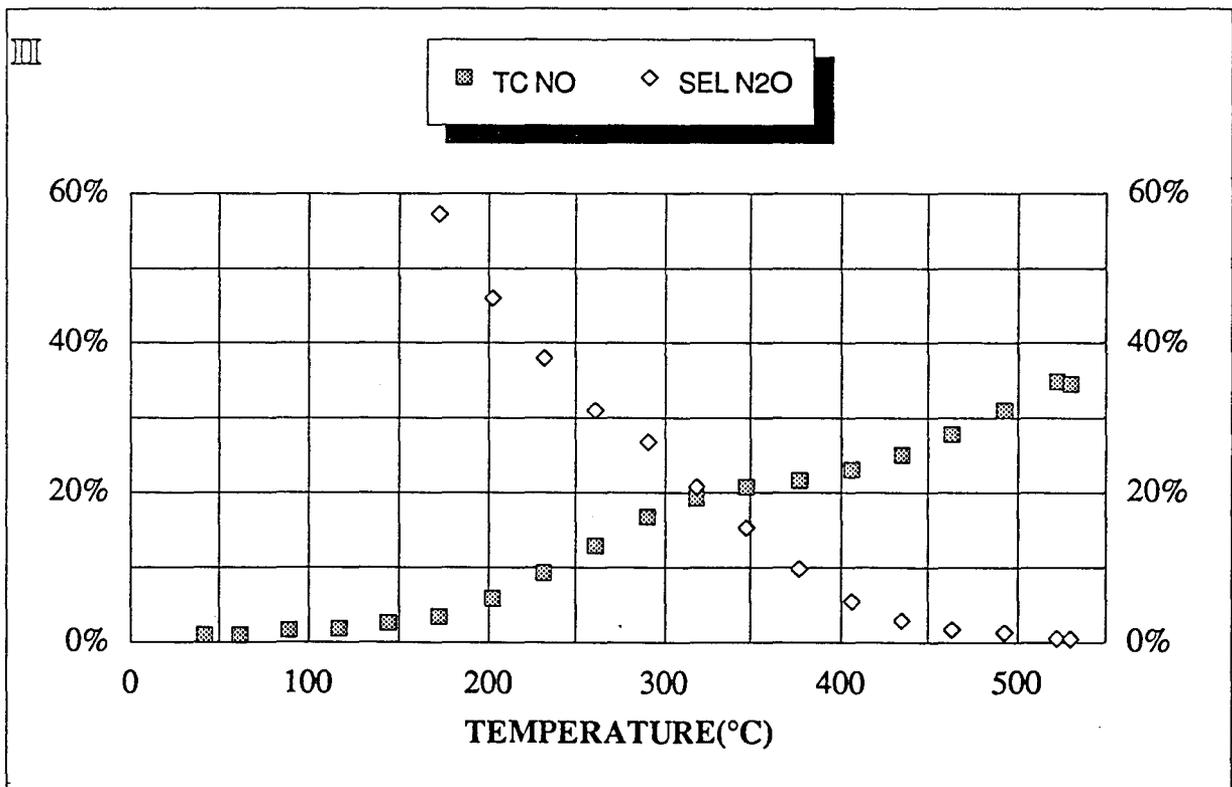
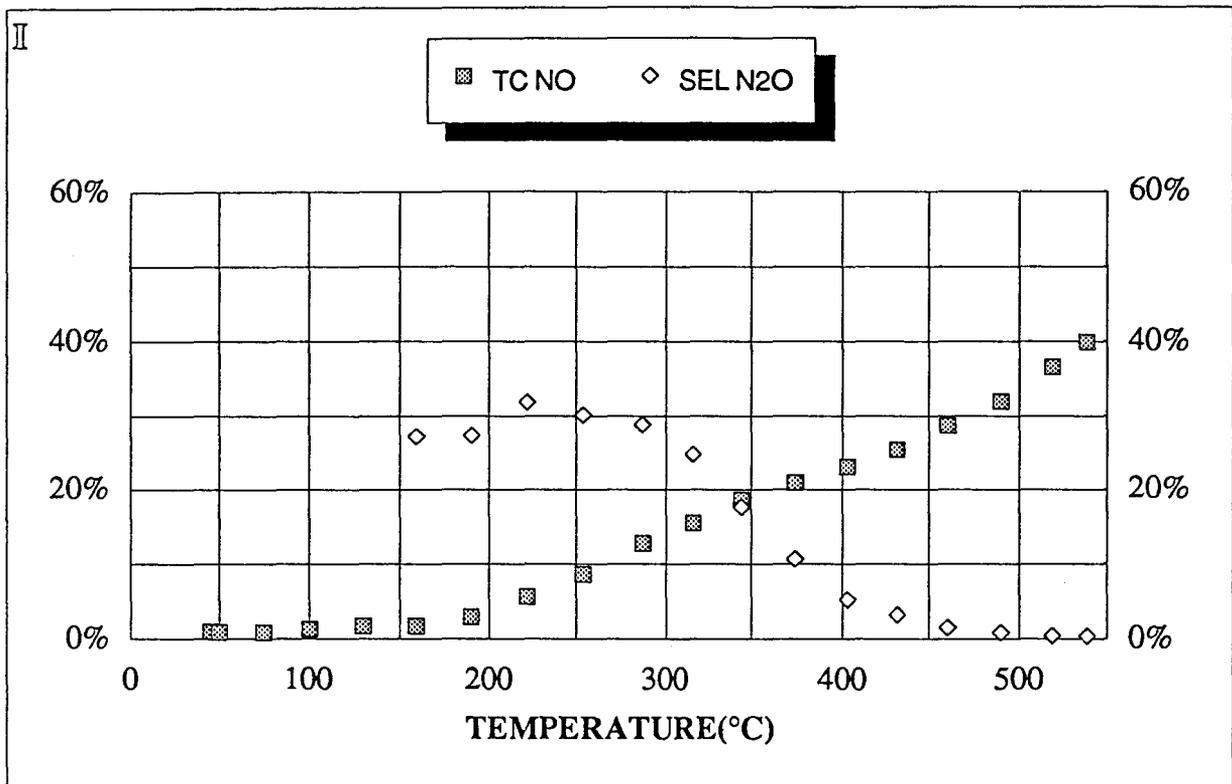


Figure VIII-5 : Evolution du taux de conversion de NO (TC NO) et de la sélectivité en N₂O (SEL N₂O) en fonction de la température pour la réaction NO (1.5%) + NH₃ (1%) dilués dans l'hélium sur 0.7g de boue rouge

II : prétraitement sous He à 500°C (10h) préalablement au premier test

III : deuxième test consécutif avec prétraitement sous H₂ à 300°C (10h)

3ème test : prétraitement - réduction sous flux d'hydrogène à 500°C (cf figure VIII-6)

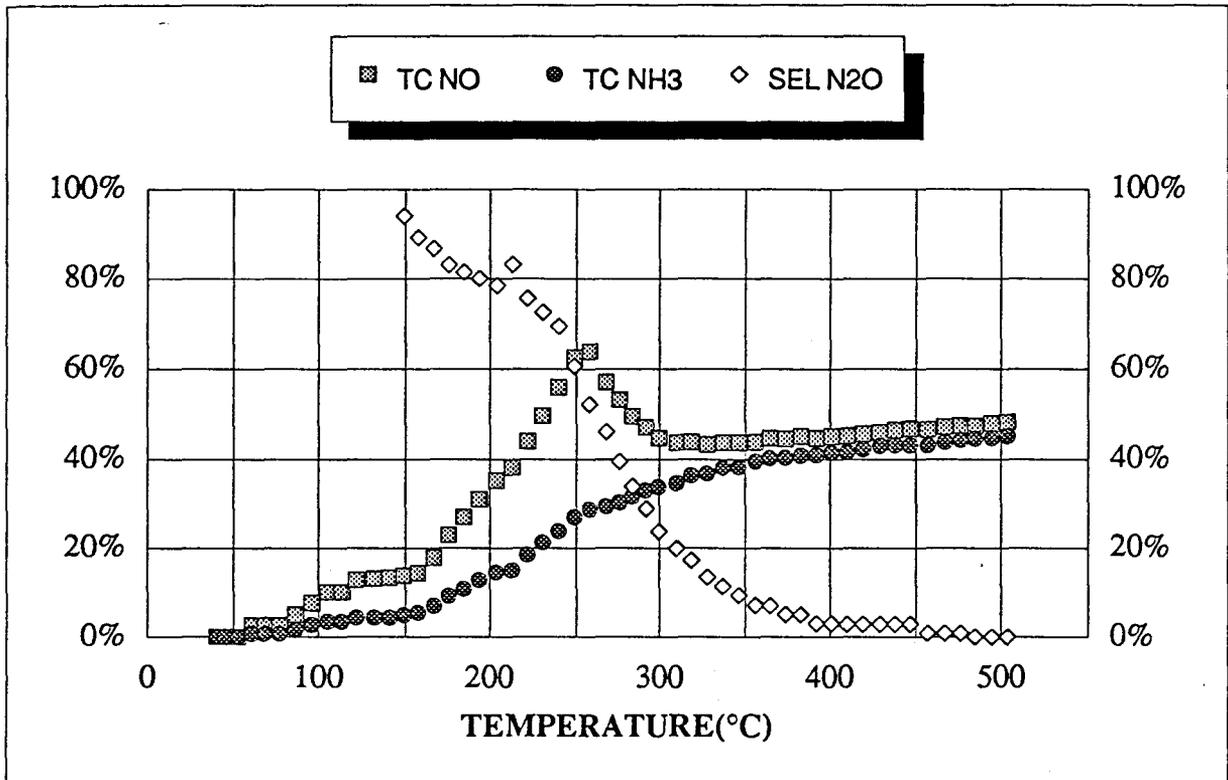


Figure VIII-6 : Evolution du taux de conversion de NO (TC NO) et de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité en N₂O en fonction de la température pour la réaction NO (1,5 %) + NH₃ (1 %) dilués dans l'hélium sur 0,7 g de boue rouge réduite à 500°C sous H₂.

Le prétraitement réducteur modifie notablement l'allure de la courbe du taux de conversion de NO en fonction de la température.

Tout d'abord la conversion commence à température beaucoup plus basse que précédemment puisqu'on observe une activité à une température inférieure à 100°C. Ceci résulte probablement de la réduction de Fe₂O₃ qui conduit à un catalyseur nettement plus actif que le solide non réduit. Le taux de transformation de NO augmente rapidement avec la température, passe par un maximum vers 250°C (63 %) décroît jusqu'à 300°C (43 %) puis réaugmente enfin très légèrement avec la température. Le taux de conversion de NH₃ est très inférieur à celui de NO jusqu'à 350°C environ, température à partir de laquelle il devient sensiblement égal au taux de conversion du monoxyde d'azote.

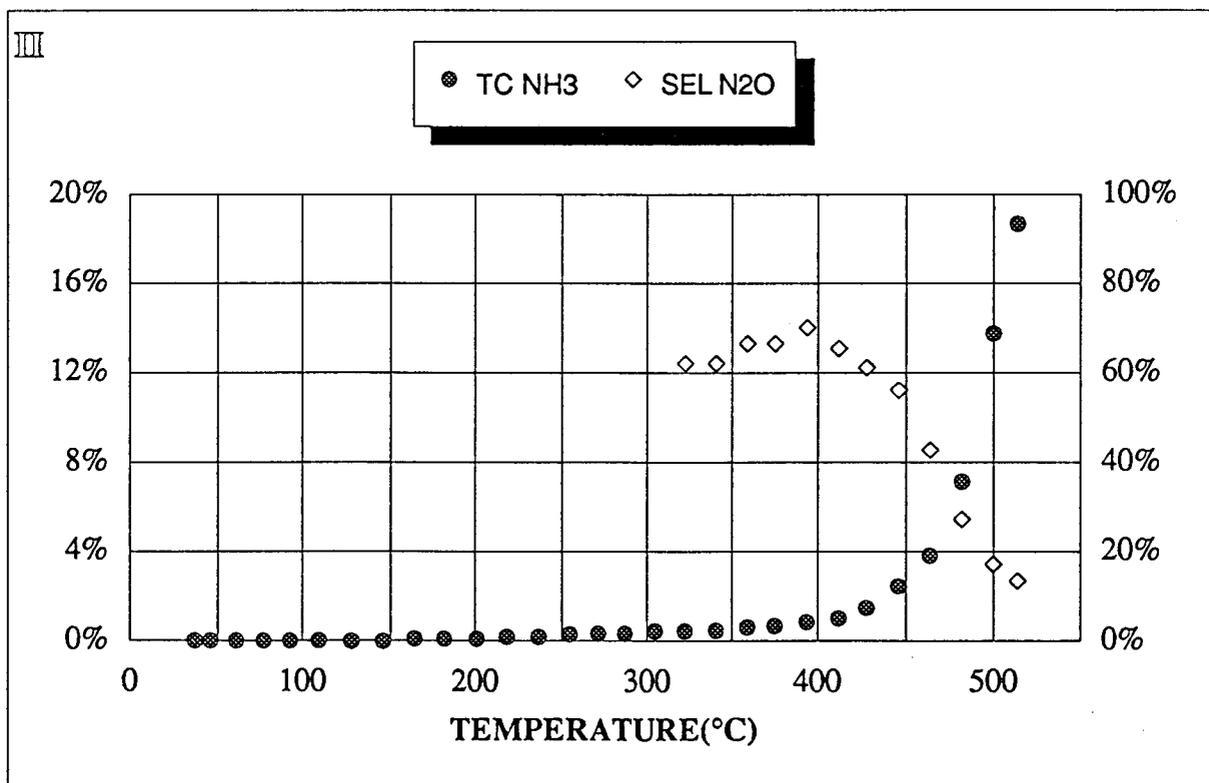
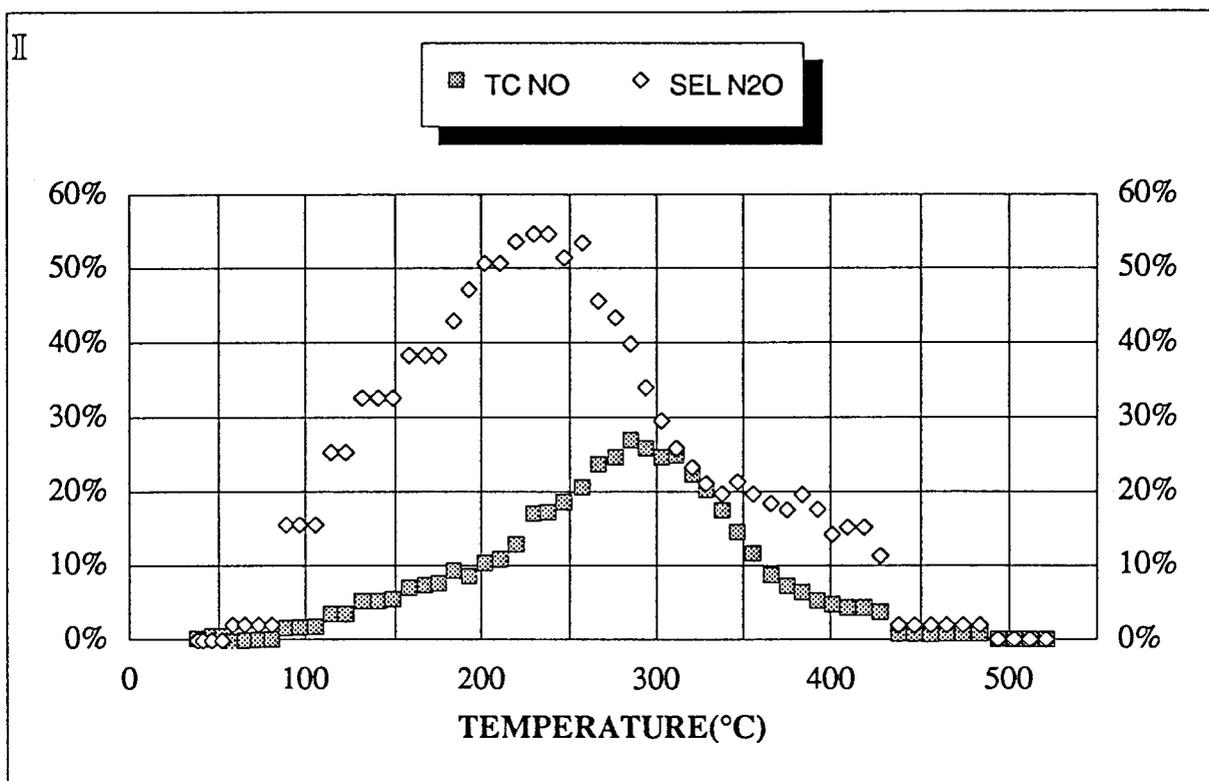


Figure VIII-7 : Evolution du taux de conversion de NO (TC NO), de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité en N₂O (SEL N₂O) en fonction de la température sur 0.7g de boue rouge après prétraitement sous H₂ à 500°C (10h)

I : NO (1,5%) dilué dans l'hélium

III : NH₃ (1%) dilué dans l'hélium.

Cette différence entre les taux de conversion de NO et de NH₃ ainsi que le maximum de TC NO à 250°C s'expliquent sans doute par l'oxydation du fer par NO qui est donc réduit à la fois par l'ammoniac et par le solide. Remarquons qu'en fin d'expérience à 500°C le taux de conversion de NO est de 45 %, valeur proche de celle obtenue initialement avec la boue rouge simplement séchée sous hélium à 500°C. On retrouve donc probablement le solide initial.

En ce qui concerne la sélectivité de la réaction, la boue rouge réduite produit beaucoup plus de N₂O que celle qui n'a pas été réduite, puisqu'en début d'activité, la sélectivité en N₂O est proche de 100 %. Elle décroît ensuite lorsque la température augmente. La sélectivité de transformation est égale à celle observée sur boue rouge non réduite vers 300°C, puis s'annule vers 450°C. Remarquons que la courbe SEL N₂O = f (T) présente une discontinuité lors de l'oxydation de la boue rouge, ce qui semble montrer que la réduction de NO par le solide produit davantage de N₂O que la réaction NO + NH₃.

Pour vérifier l'origine de cette anomalie dans la conversion de NO nous avons effectué une deuxième série de tests sur un catalyseur neuf en présence de NO seul puis avec NH₃ uniquement.

2ème série - 1er test : prétraitement - réduction sous flux d'hydrogène à 500°C
(NO seul) (cf figure VIII-7 I)

Ce test est réalisé en présence de 1,5 % de NO dilué dans l'hélium. On voit que de 100°C à 400°C l'allure du taux de conversion de NO en N₂ et N₂O est en forme de cloche. Ce domaine de température correspond tout à fait à celui pour lequel le taux de conversion de NO était supérieur à celui de NH₃ dans la réaction NO + NH₃. A 275°C, 28 % du monoxyde d'azote est converti. Cette valeur de 28 % représente la différence observée entre le taux de conversion de NO et celui de NH₃ à 260°C dans la réaction NO + NH₃.

Cette courbe à maximum montre que c'est bien l'oxydation du solide par NO qui est en cause et non une simple décomposition de NO sur le solide puisque dans ce dernier cas on n'observerait pas de décroissance de la conversion de NO avec l'augmentation de la température.

La sélectivité de formation de N₂O augmente d'abord avec la température jusqu'à 230°C (55 %) puis décroît. Cette courbe S N₂O = f (T) rend bien compte de la

discontinuité observée pour cette courbe dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ sur boue rouge réduite.

La différence de sélectivité en N_2O , à basse température ($< 250^\circ\text{C}$), obtenue dans le test NO seul et dans le test $\text{NO} + \text{NH}_3$, pourrait se justifier également par une décomposition : celle du réducteur NH_3 . C'est pourquoi nous avons réalisé le test suivant avec NH_3 seul.

2ème test : prétraitement - réduction sous flux d'hydrogène à 500°C
 NH_3 seul (cf figure VIII-7 III).

La boue rouge a donc été testée d'un mélange NH_3 (1 %) - He. Les résultats de ce test catalytique révèlent que la décomposition de l'ammoniac intervient à des températures bien supérieures à 300°C et n'est pas très significative (14 % à 500°C).

Il faut remarquer que la transformation de NH_3 produit également N_2O , surtout à basse température (12 % de 300 à 400°C) ce qui montre que, en plus de la décomposition de NH_3 intervient aussi son oxydation par le catalyseur.

A titre de comparaison avec quelques autres catalyseurs à base de fer on peut signaler que SEIYAMA et Coll [4] pour une zéolithe Y échangée à 75 % avec des ions ferriques dans des conditions expérimentales voisines (SEIYAMA : NO (3 %) + NH_3 (2 %) temps de contact : 1 g.s/cm^3 - ce travail : NO (1,5 %) + NH_3 (1 %) temps de contact : $0,126 \text{ g.s/cm}^3$) ont obtenu des résultats proches des nôtres puisque l'activité démarre à des températures sensiblement les mêmes (vers 180°C). A 310°C sur la zéolithe la conversion de NO atteint 50 % (contre 15 à 18 % sur la boue rouge mais avec des pressions partielles et un temps de contact plus faible). La sélectivité en N_2O est également très proche de celle observée ici (31 % N_2O à 248°C).

De même sur un oxyde mixte Fe-Cr (BAUERLE [5]) avec une VVH (vitesse volumique par heure) de 20000 h^{-1} et des teneurs en NO et NH_3 respectivement de 1000 ppm et 1120 ppm, la conversion de NO est de 10 % vers 220°C et un peu supérieure à 60 % à 450°C . Compte tenu des teneurs plus faibles en NO et en NH_3 , ceci correspond à des activités du même ordre de grandeur que celles que nous avons observées.

WONG et NOBE [6] ont également trouvé des activités analogues avec $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10 % en poids) : 20 à 27 % de conversion NO à 300°C (1000 ppm NO et NH_3 à 300 l/h).

Signalons enfin qu'un catalyseur oxyde de fer - oxyde de vanadium coprécipité (Fe/Ti = 1/9) testé dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ à 350°C ($\text{NO} = 300$ ppm, $\text{NH}_3 = 330$ ppm, $\text{SO}_2 = 500$ ppm, $\text{CO}_2 = 12\%$, $\text{H}_2\text{O} = 12\%$) ne conduit qu'à une très faible conversion de NO [7].

Par conséquent sur la base de ces quelques comparaisons, on peut conclure que la boue rouge, déchet de l'industrie de l'aluminium, peut être comparée très favorablement, aussi bien en ce qui concerne l'activité que la sélectivité, à d'autres catalyseurs plus élaborés à base de fer.

En résumé de ces tests réalisés en absence d'oxygène, la boue rouge commence à être activée à basse température - vers 150°C - domaine où le $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, catalyseur le plus actif de tous ceux étudiés dans ce travail en absence d'oxygène commence lui-même à transformer NO.

Cependant avec la boue rouge la conversion n'augmente que lentement avec la température, ce qui montre que l'énergie d'activation apparente est bien plus faible sur la boue rouge ($E \sim 25$ kJ/mol) que sur le $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Remarquons que dans le cas de ce dernier l'allumage est brutal et peut résulter d'un mauvais transfert thermique, les particules de métal étant petites et isolées à la surface de l'alumine, mauvais conducteur thermique. Avec la boue rouge où la phase active est mieux répartie le transfert de chaleur est sans doute meilleur.

La sélectivité en N_2O est du même ordre de grandeur que sur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (30 %).

La réduction par H_2 à 500°C augmente nettement l'activité de la boue rouge, cependant sa réoxydation par NO redonne le solide initial aux environs de 350°C . La boue rouge réduite conduit à une plus forte sélectivité en N_2O à basse température que la boue rouge séchée à 500°C .

VIII-2-2 TEST NO + NH₃ EN PRESENCE D'OXYGENE

En présence de 2 % d'oxygène, nous avons réalisé la même série de tests catalytiques, c'est-à-dire trois tests successifs en programmation de température ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) sous un débit de mélange gazeux NO (0,5 %) + NH_3 (0,5 %) + O_2 (2 %) de 20 l/h précédés chacun d'un traitement séchant (He) ou réducteur (H_2). Les résultats de ces trois tests sont portés dans les figures VIII-8 et VIII-9.

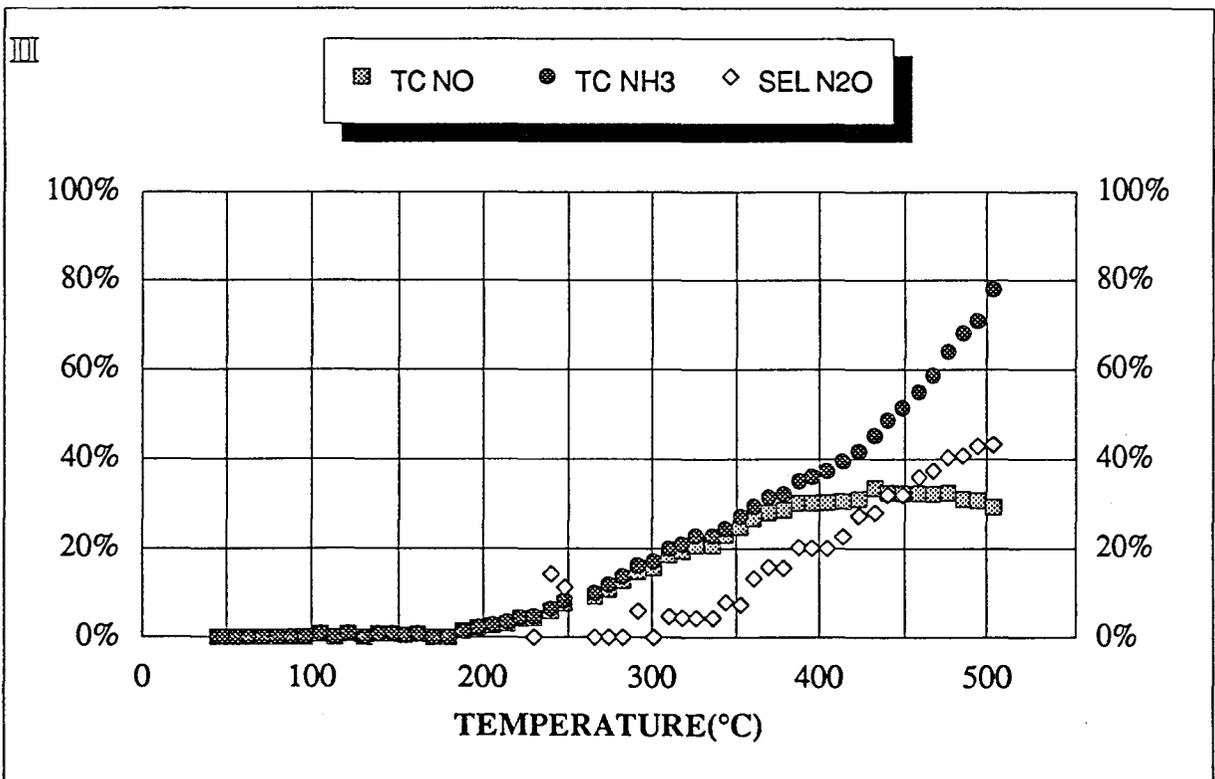
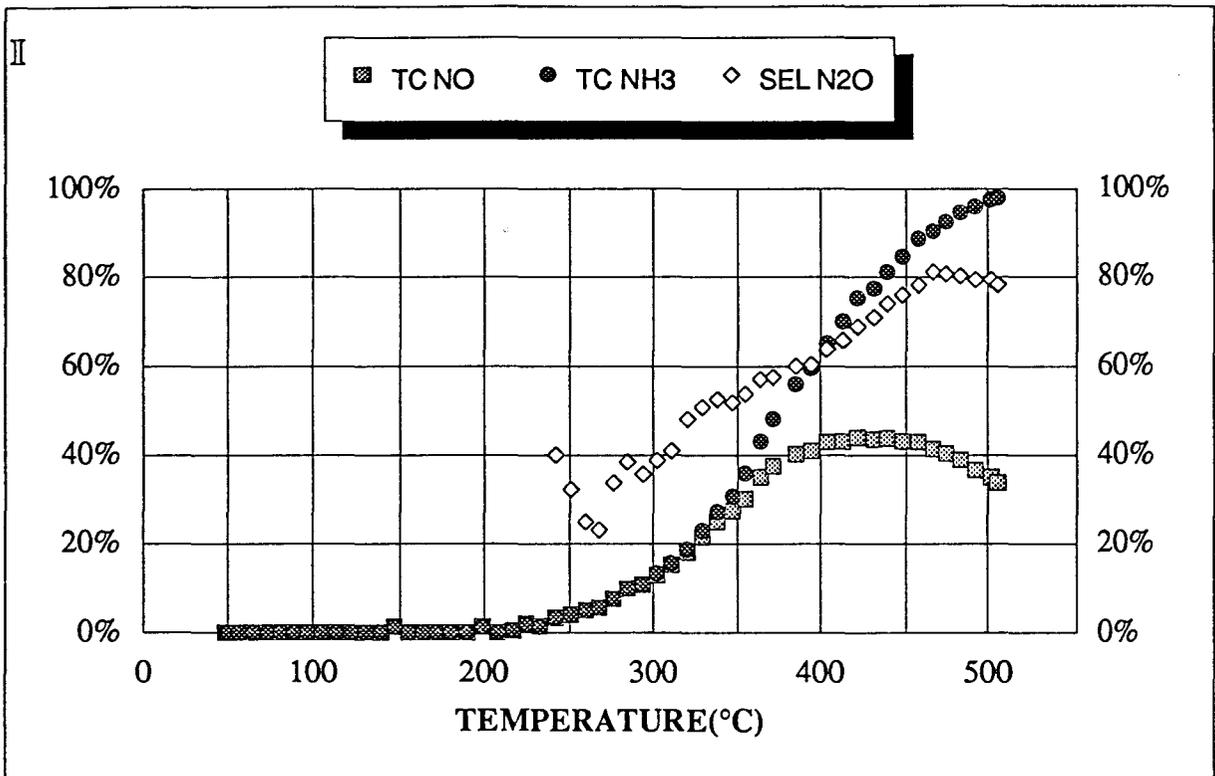


Figure VIII-8 : Evolution du taux de conversion de NO (TC NO), de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité en N₂O (SEL N₂O) en fonction de la température pour la réaction NO (0,5%) + NH₃ (0,5%) + O₂ (2%) dilués dans l'hélium sur 0.7g de boue rouge
II : prétraitement sous He à 500°C (10h) préalablement au premier test
III : deuxième test consécutif avec prétraitement sous H₂ à 300°C (10h).

1er test : prétraitement - séchage sous flux d'hélium (6 l/h) à 500°C (1°C/min) pendant dix heures (cf figure VIII-8 I).

Comme on l'avait déjà constaté avec WC, la présence d'oxygène diminue notablement l'activité de la boue rouge pour la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ puisque la température de début d'activité passe de 150°C en absence d'oxygène à plus de 200°C avec 2 % d'oxygène (vers 230°C). Cependant l'activité augmente plus rapidement avec la température qu'en absence d'oxygène puisqu'on atteint 40 % de conversion de NO à 400°C contre 540°C sans oxygène.

La sélectivité en N_2O est plus élevée qu'en absence d'oxygène et croît rapidement avec la température de 30-40 % à 250°C jusqu'à 80 % à 500°C. A partir de 320°C l'oxydation de l'ammoniac commence ($\text{TC NH}_3 > \text{TC NO}$) ce qui fait plafonner la conversion de NO à 42 % entre 400 et 450°C puis décroît au-delà de 450°C (38 % à 500°C).

2ème test : prétraitement - réduction sous flux d'hydrogène à 300°C (cf figure VIII-8 II).

Le traitement réducteur par H_2 à 300°C semble augmenter légèrement l'activité de la boue rouge puisque celle-ci commence à transformer NO et NH_3 à 200°C. L'oxydation de NH_3 commence vers 300-320°C comme précédemment mais la valeur maximale atteinte du taux de conversion de NO n'est que 30 % environ. De même l'oxydation de NH_3 est un peu plus faible que précédemment.

Ici la sélectivité en N_2O a complètement changé et est nettement plus faible qu'après un simple séchage à 500°C, puisqu'elle est quasiment nulle jusqu'à 300 °C et augmente ensuite de façon régulière jusqu'à 42 % à 500°C.

3ème test : prétraitement - réduction sous flux d'hydrogène à 500°C (cf figure VIII-9).

Un traitement réducteur plus poussé ne modifie pas l'activité de façon notable. Par contre la sélectivité en N_2O est sensiblement plus élevée qu'après un traitement sous H_2 à 300°C (60 % à 450°C au lieu de 36 %).

Il est difficile de comprendre pourquoi la boue rouge est active à température plus élevée lorsque l'oxygène est présent une adsorption trop forte d'oxygène par rapport à NO et NH_3 en est peut-être la cause.

Il faut signaler que ce résultat est contraire à ceux observés habituellement sur certains catalyseurs à base de fer. En effet un net effet bénéfique de l'oxygène a été constaté par BAUERLE et Coll [5] lors de l'étude de la réduction de NO (1000 ppm) par NH₃ (1120 ppm) sur Fe₂O₃ (8,3 %) - Cr₂O₃ (1,7 %)/Al₂O₃. Le taux de conversion de NO à 300°C passe de 20 % en absence d'oxygène à 55 % en présence de 1000 ppm d'oxygène. Ces auteurs ont trouvé que plus la teneur en oxygène augmentait, jusqu'à 9100 ppm, plus la transformation de NO était importante.

Signalons que BAUERLE et Coll ont montré qu'en présence d'oxygène, N₂O est produit en bien plus grande quantité qu'en absence d'oxygène.

WONG et NOBE [6] ont également mis en évidence le rôle de l'oxygène sur Fe₂O₃ (10 % en poids)/TiO₂ et sur Al₂O₃. Ils ont constaté comme BAUERLE et Coll que l'oxygène avait pour effet d'accroître la réduction de NO mais également d'augmenter la production de N₂O. L'effet bénéfique sur l'activité était plus important pour Fe₂O₃ supporté sur alumine que sur oxyde de titane.

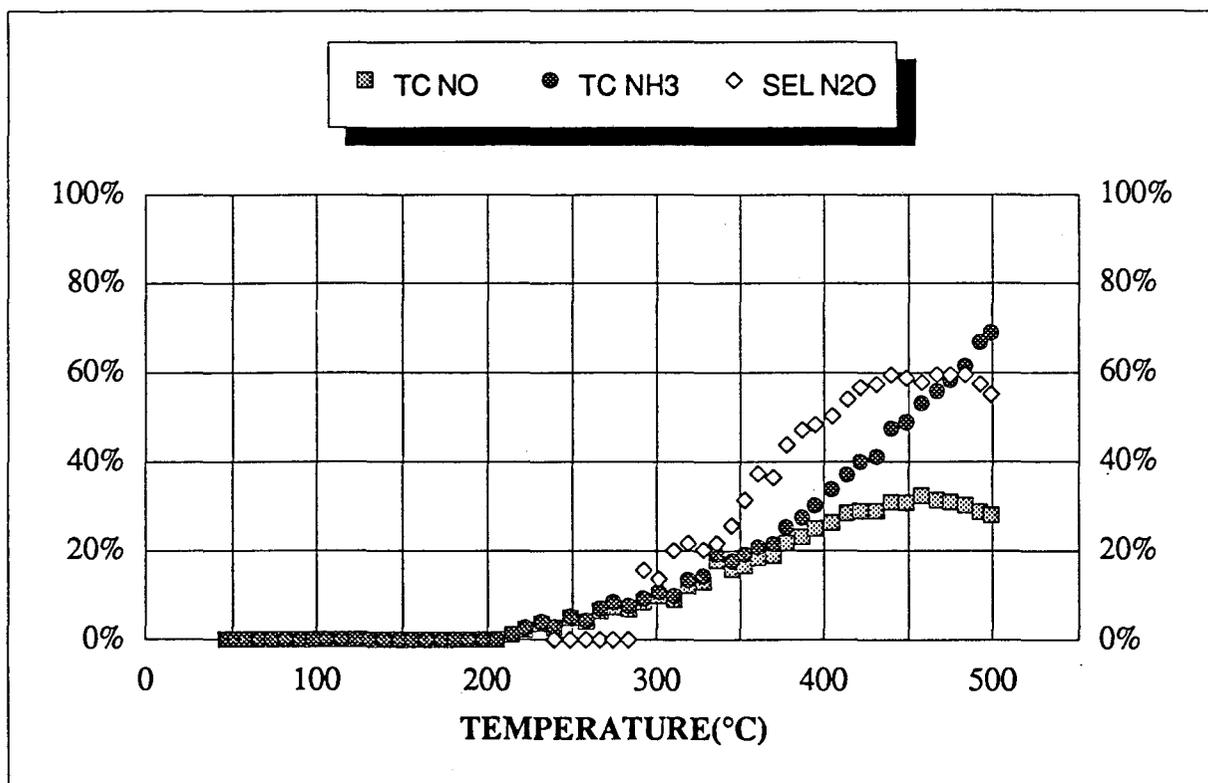


Figure VIII-9 : Evolution du taux de conversion de NO (TC NO) et de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité en N₂O en fonction de la température pour la réaction NO (0,5 %) + NH₃ (0,5 %) + O₂ (2 %) dilués dans l'hélium sur 0,7 g de boue rouge réduite à 500°C sous H₂.

CONCLUSION

Si la boue rouge est le catalyseur qui commence à être actif à la plus basse température de tous les solides étudiés jusqu'alors, ses performances à haute température sont faibles à cause d'une énergie d'activation apparente de la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ anormalement faible. Sa sélectivité en N_2O est du même ordre de grandeur que celle des $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ et $\text{Cu}/\text{zéolithe (Y)}$ à basse température mais devient très faible vers 400°C , même pour des taux de conversion très éloignés de 100 % (20 à 40 %). Une réduction par l'hydrogène à 300°C ou 500°C améliore son activité à basse température, mais à cause d'une réoxydation du catalyseur par le monoxyde d'azote ses performances rejoignent rapidement celles de la boue rouge non réduite. De plus la réduction augmente la sélectivité en N_2O à basse température.

L'oxygène diminue notablement l'activité de la boue rouge à basse température (température de début de réaction abaissée d'au moins 50°C). Par ailleurs l'oxydation de NH_3 par O_2 intervient à partir de $300\text{-}350^\circ\text{C}$, tandis que la sélectivité en N_2O augmente de façon notable avec la température à l'inverse de ce qui a été observé sans oxygène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VIII

[1] S. PREGERMAIN

Fuel Processing Technology, 12 (1986) p 155

[2] M. A. BENCHEIK, Thèse Lille (1988)

[3] R. BROWN, M.E. COOPER et D.A. WHAN

Applied Catalysis, 3 (1982) p 177

[4] T. SEIYAMA, T. ARAKAWA, T. MATSUDA, Y. TAKITA et N. YAMAZOE

J. Catal., 48 (1977) p 1

[5] G.L. BAUERLE, S.C. WU et K. NOBE

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. ,14, n°4 (1975) p 268

[6] W.C. WONG et K. NOBE

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25 (1986) p 179

[7] A. KATO, S. MATSUDA, F. NAKAJIMA, M. IMANARI et Y. WATANABE

J. Phys. Chem., 85 (1981) p 1710

CONCLUSION DE LA QUATRIEME PARTIE

Aucun des catalyseurs testés dans cette partie n'est susceptible de rivaliser avec V_2O_5/TiO_2 ou Cu/zéolithe dans la réduction de NO par ammoniac en présence d'oxygène.

En effet le carbure de tungstène WC est moins actif et conduit en présence d'oxygène à des proportions notables de N_2O . Par ailleurs son oxydabilité par NO et O_2 à partir de 350-400°C, interdirait son utilisation à température supérieure à 350°C, température à laquelle son activité est encore très faible.

Le carbure de chrome Cr_7C_3 présente une activité moyenne puisqu'il catalyse la réduction de NO par NH_3 à partir de 200°C, mais avec une bien trop forte sélectivité en N_2O .

Quant à la boue rouge, elle est peu active et donne une sélectivité en N_2O . Signalons que les trois catalyseurs testés dans la quatrième partie catalysent l'oxydation de NH_3 par l'oxygène à partir de températures comprises entre 300°C (Cr_7C_3) et 400°C (WC).

De tous les solides étudiés jusqu'ici, le Cu/zéolithe (Y) présente les meilleures performances : il est actif à très basse température et ne produit que très peu de N_2O . Il ne semble pas non plus catalyser l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène.

Il nous a donc semblé intéressant d'essayer d'associer aux solides nouveaux testés dans cette quatrième partie, un élément du meilleur catalyseur de la partie précédente : le cuivre.

Ainsi nous avons dans la cinquième partie de ce travail imprégné du carbure de tungstène d'une part et de la boue rouge d'autre part par une solution de nitrate de cuivre. Nous les avons alors exposés aux mélanges gazeux NO + NH_3 et NO + NH_3 + O_2 . Afin de mieux comparer l'activité et la sélectivité de ces nouveaux catalyseurs, nous avons également préparé et testé un cuivre déposé sur un support largement étudié dans la littérature : l'alumine γ .

CINQUIEME PARTIE

CATALYSEURS COMPOSITES A BASE DE CUIVRE

CHAPITRE IX :

CUIVRE DEPOSE SUR ALUMINE γ

IX-1 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Ce catalyseur a été préparé par imprégnation d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre sur de l'alumine γ (DEGUSSA Oxid C réagglomérée par lavage ; 100 m²/g) puis séchage à l'étuve à 110°C pendant une nuit. Il contient 5 % en poids de cuivre.

IX-1-1 DIFFRACTION DE RAYONS X

Le diagramme de diffraction de rayons X du Cu/Al₂O₃ après imprégnation et séchage est reproduit dans la figure IX-1.

On remarque tout d'abord le peu de raies de diffraction et leur faible intensité qui montrent que le solide est mal cristallisé. En effet , même les raies caractéristiques de l'alumine γ sont peu intenses et larges. Ceci est sans doute dû au fait que l'alumine DEGUSSA Oxid C est un aérosil constitué de microsphères d'environ 120 Å en moyenne de diamètre. L'application de la méthode SCHERRER basée sur le calcul de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction conduit à une taille de cristallites d'alumine γ de 60 Å de diamètre. Par ailleurs on retrouve également les raies de diffraction du nitrate d'hydroxyde cuivrique ce qui est normal après un simple séchage à 110°C, le nitrate cuivrique n'étant pas décomposé à une température aussi basse. Pour éliminer la fonction nitrate il sera donc nécessaire d'effectuer une décomposition à température plus élevée. Nous avons alors choisi un traitement sous hélium à 500°C.

IX-1-2 SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X

1-2-1 Analyse de l'échantillon séché à 500°C sous flux d'hélium

A - Analyse quantitative

Les valeurs des rapports atomiques de surface comparées aux rapports stoechiométriques sont reportées dans le tableau suivant :

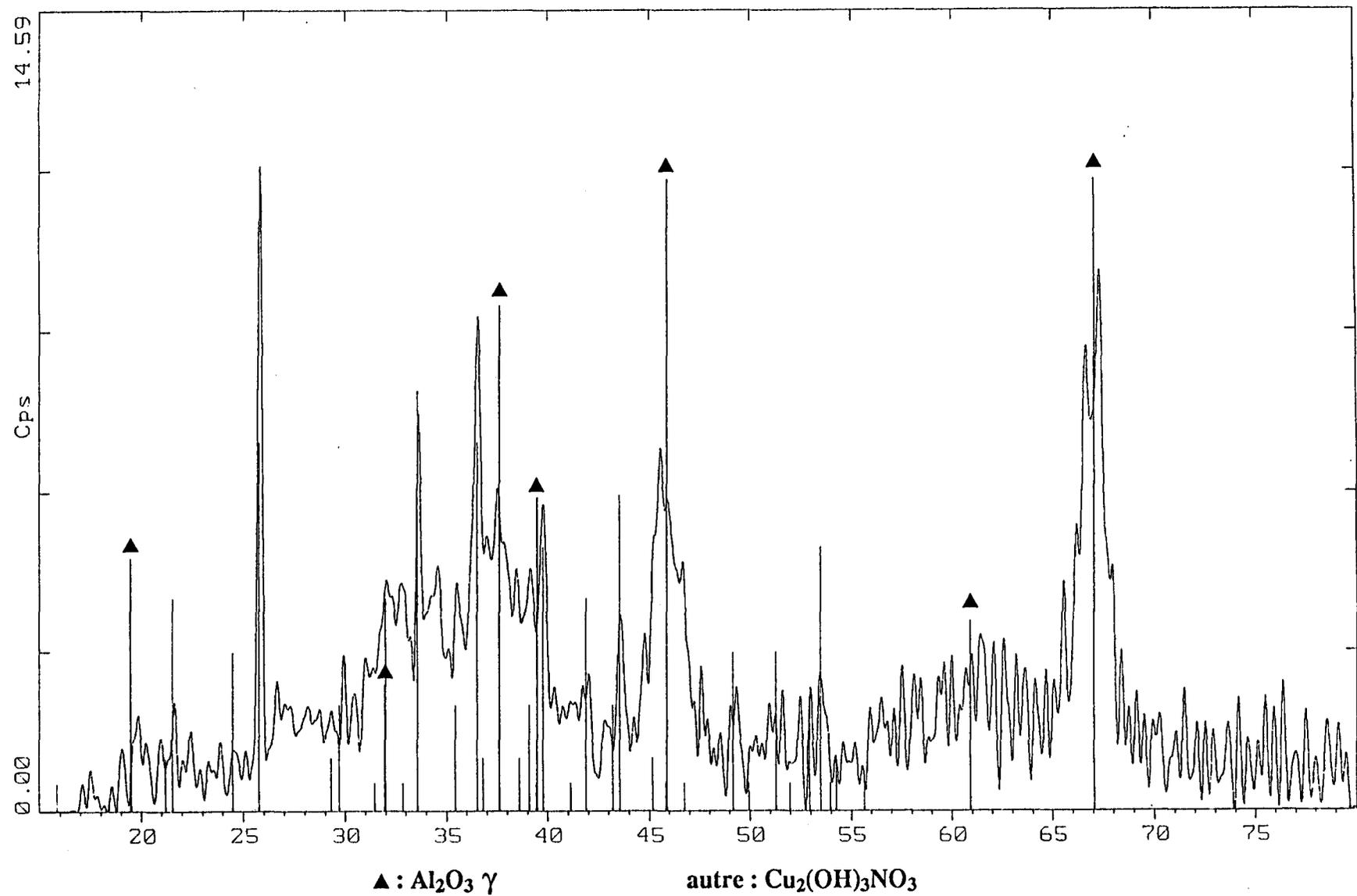


Figure IX-1: Diagramme de diffraction de rayons X du solide Cu (5%)/ Al_2O_3 après imprégnation et séchage à 110°C (étuve).

Composition	Cu/Al ₂ O ₃	Cu/Al	O/Al
nominale	après imprégnation et séchage à 110°C (étuve)	0.05	1.77
superficielle	séché à 500°C sous He	0.21	2.34

Tableau IX-1 : Comparaison de la composition nominale avec celle de surface sur l'échantillon Cu/Al₂O₃ séché sous flux d'hélium à 500°C

Des différences importantes entre la composition du volume et celle de la surface sont notables. En effet le rapport Cu/Al est quatre fois plus élevé à la surface de l'échantillon séché, tendant à prouver que le cuivre a été déposé en surface de l'alumine. De même le rapport O/Al montre une plus forte teneur en oxygène de surface due à la présence d'eau ou de groupements hydroxyles. Ce phénomène est fréquemment observé à la surface des alumines.

B - Nature des espèces chimiques

Les énergies de liaison reportées dans le tableau sont référencées par rapport au niveau 2p de l'aluminium (cf figure IX-2) dans l'alumine dont l'énergie de liaison d'électrons est prise égale à 74,6 eV.

La largeur à mi-hauteur de 3 eV du niveau 1s de l'oxygène montre la présence de plusieurs espèces "oxygène".

L'énergie du niveau O 1s de l'oxygène, 531,7 eV est caractéristique d'atomes d'oxygène dans le réseau de l'alumine (cf figure IX-2), mais également d'un oxygène sous forme hydroxyle. Rappelons que cette valeur est la même que celle obtenue pour l'échantillon Pt (1 %)/Al₂O₃ dans le spectromètre KRATOS (cf chapitre III).

Le spectre du niveau 2p du cuivre est reporté dans la figure IX-3. Son allure nous indique tout d'abord que le cuivre se trouve dans un degré d'oxydation +II (présence d'un satellite). L'énergie de liaison du niveau 2p_{3/2} du cuivre (936 eV) et la valeur du rapport I sat/I pp (0,74) nous précisent ensuite que l'élément cuivre n'est pas sous la forme "CuO" pour lequel l'énergie de liaison du Cu 2p_{3/2} est de 934 eV et le rapport I sat/I pp de 0,55.

Nous ne retrouvons pas non plus les caractéristiques spectrales d'un hydroxyde de cuivre Cu(OH)₂.

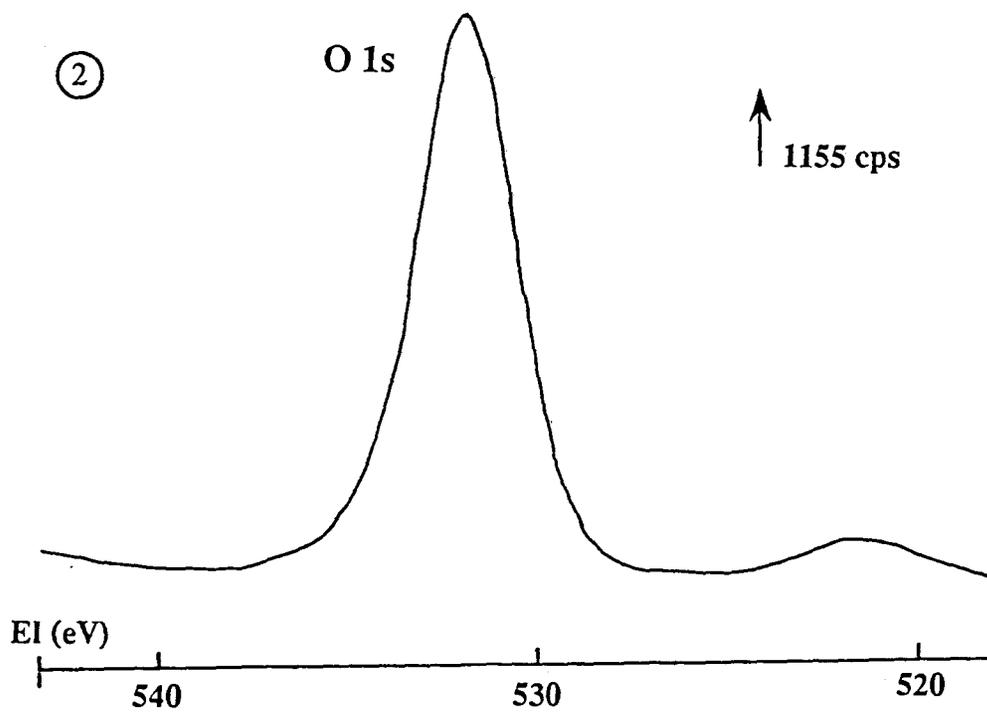
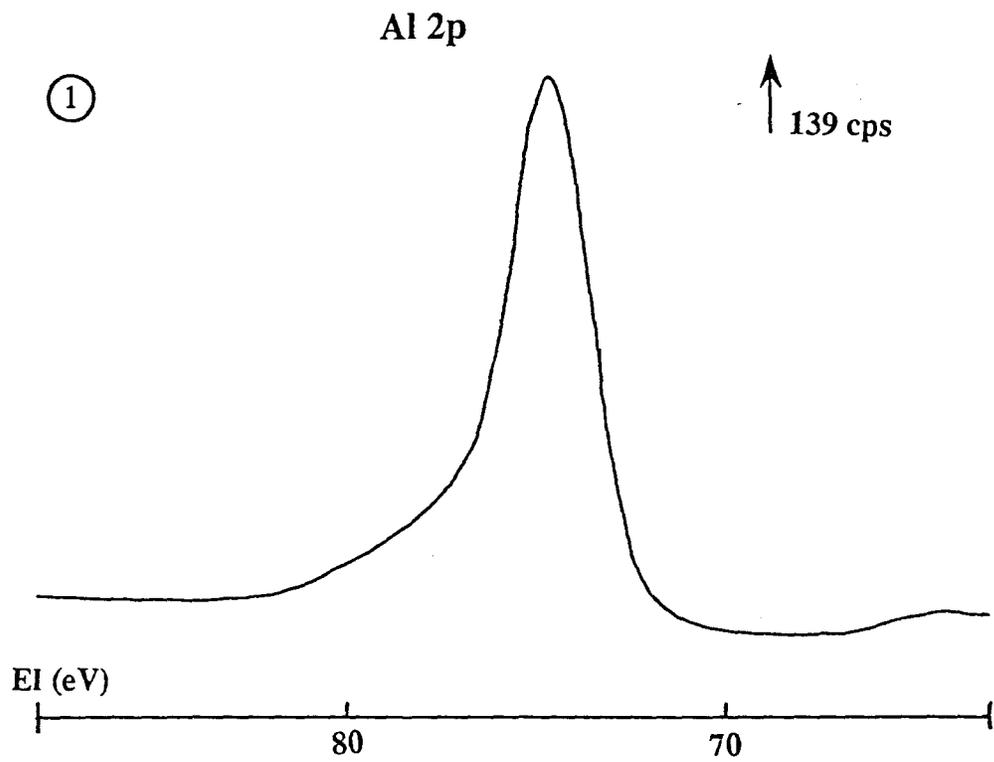


Figure IX-2: 1) Photopic du niveau 2p de l'aluminium
2) Photopic du niveau 1s de l'oxygène
dans l'échantillon Cu/Al₂O₃ séché sous hélium à 500°C.

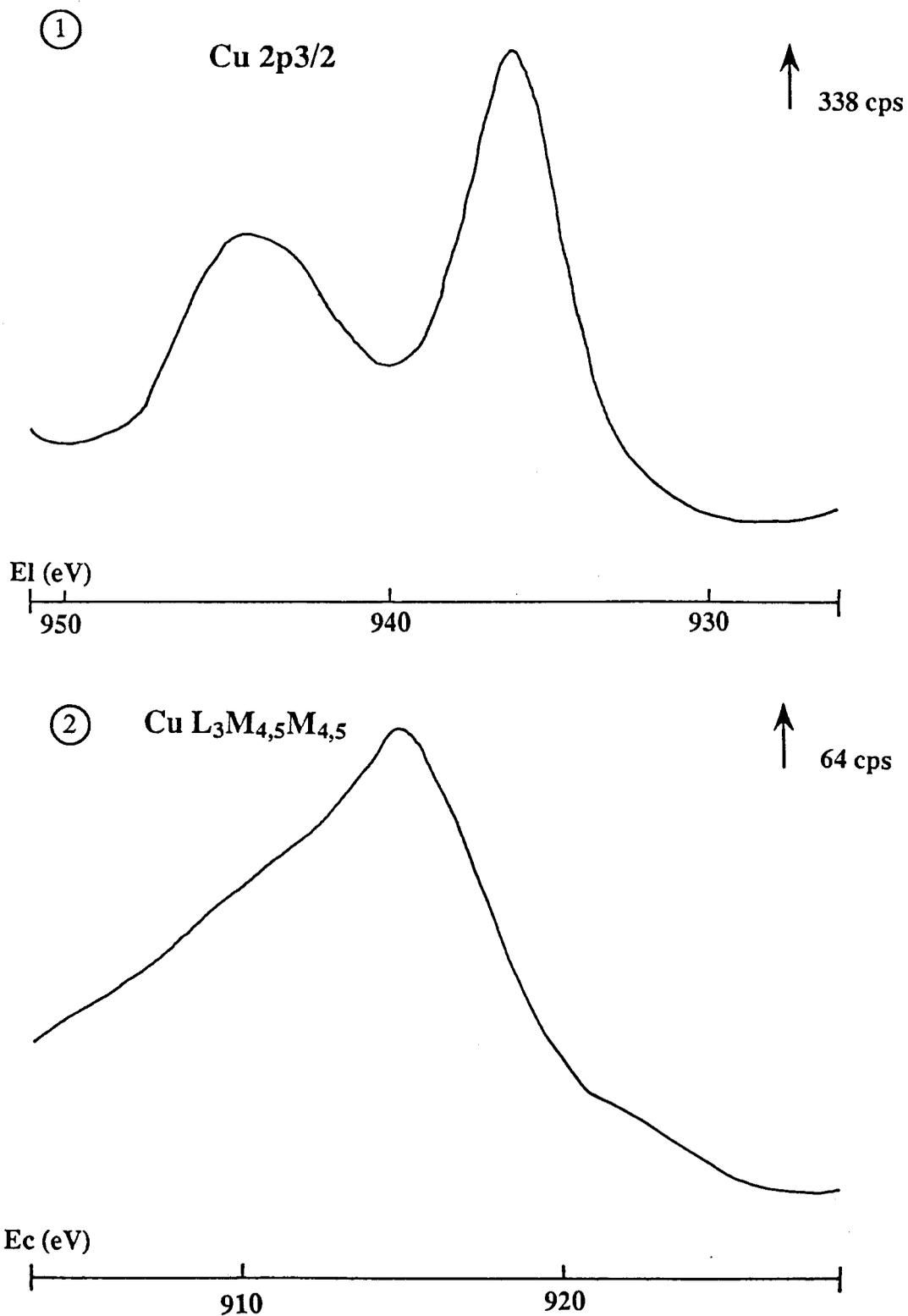


Figure IX-3: 1) Photopic du niveau 2p_{3/2} du cuivre
2) Raie Auger L₃M_{4,5}M_{4,5} du cuivre
dans l'échantillon Cu/Al₂O₃ séché sous hélium à 500°C.

Le cuivre ne forme donc pas sa propre phase. L'insertion d'un cuivre dans le réseau de l'alumine ainsi que la formation d'un aluminat de cuivre en surface du catalyseur semblent être les hypothèses les plus plausibles.

Echantillon	Cu 2p _{3/2}	O 1s	Al 2p
Cu/Al ₂ O ₃ séché sous He à 500°C	936.1	531.7	74.6

Tableau IX-2 : Energies de liaison des éléments Cu, O et Al dans le solide Cu/Al₂O₃ séché sous flux d'hélium à 500°C.

C - Epaisseur de la couche cuivrique

a) Calcul de la monocouche

En considérant la formation, en surface, d'un composé aluminat de cuivre Cu/Al₂O₄ de masse volumique $\rho = 4,7 \text{ g/cm}^3$ il est facile de calculer la valeur de l'épaisseur de la monocouche a (cf annexe 1). On trouve que celle-ci est égale à environ 2 Å.

b) Libres parcours moyens

Les libres parcours moyens des électrons du cuivre 2p dans l'aluminat de cuivre et de l'aluminium dans ce même composé sont calculés d'après la formule développée par SEAH et DENCH [1] (cf annexe 1).

c) Epaisseur statistique d de la couche formée

En négligeant la présence de groupements hydroxyles à la surface du catalyseur le modèle d'une couche d'aluminat de cuivre d sur l'alumine γ constituant la masse nous conduit à la relation suivante :

$$\frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{Al}}} = \frac{D_{\text{CuAl}_2\text{O}_4}}{D_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{\sigma_{\text{Cu}} (E_{\text{Cu}})^{-0,23}}{\sigma_{\text{Al}} (E_{\text{Al}})^{-0,23}} \cdot \frac{1 - \exp(-d/\lambda_{\text{Cu}})}{\exp(-d/\lambda_{\text{Al}})}$$

A partir des valeurs des intensités et des énergies cinétiques déduites de l'analyse des spectres, nous obtenons :

$$d = 2 - 3 \text{ \AA}$$

L'épaisseur statistique de la couche formée correspond donc à une ou deux monocouches.

d) Comparaison de d avec la valeur dm donnée par la chimie

En admettant que les 5 % de cuivre viennent se mettre autour d'un grain d'alumine sous la forme de CuAl_2O_4 , on peut estimer tout d'abord le volume v de la couche d'aluminate de cuivre entourant l'alumine.

Connaissant la surface spécifique de l'alumine ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) on obtient facilement ensuite la valeur R du rayon moyen d'un grain d'alumine.

A l'aide de ces deux valeurs v et R on déduit une épaisseur dm de couche d'aluminate de cuivre formée. Le tableau suivant regroupe ces trois valeurs.

$v \text{ CuAl}_2\text{O}_4$	$R \text{ Al}_2\text{O}_3$	$d \text{ m}$
0.11 cm^3	80 \AA	3 \AA

Tableau IX-3 : Evaluation de la couche d'aluminate de cuivre (dm) à partir du volume v de cette couche et du rayon moyen R d'un grain d'alumine.

Il est donc intéressant de noter que la valeur de l'épaisseur de la couche donnée par la "chimie" coïncide avec celle obtenue par l'analyse de surface. Le modèle selon lequel la surface serait enrichie des 5 % de cuivre sous la forme d'un cuivre inséré dans l'alumine ou d'un aluminate de cuivre, est correct.

D - Distribution des sites

Le calcul développé dans l'annexe 2 permet d'évaluer la concentration des ions cuivriques dans les sites tétraédriques et octaédriques de spinelles à symétrie cubique à partir du rapport $I \text{ sat}/I \text{ pp}$.

La valeur de ce dernier étant de 0,71, le cuivre (II) est à :

- 58 % dans un environnement tétraédrique,
- 42 % dans un environnement octaédrique.

Rappelons que dans un spinelle normal de type $A[B_2]O_4$ tous les cations trivalents B^{3+} sont en sites octaédriques alors que dans un spinelle inverse de type $B[AB]O_4$, ce sont les cations divalents A^{2+} qui se trouvent en totalité dans les sites octaédriques.

Notre composé est donc constitué d'un spinelle partiellement inverse de formule $(Cu_{0,6} Al [Cu_{0,4} Al] O_4)$ dans lequel environ 60 % des ions cuivriques est en sites tétraédriques et 40 % en sites octaédriques.

Cette répartition en surface confirme d'ailleurs celle d'un aluminat de cuivre massique donnée par FRIEDMAN (60-40) [2] et D'HUYSSER (62-38) [3].

E - Discussion

a) Comparaison avec $Cu Al_2O_4$ (cf tableau IX-4)

La répartition des ions cuivriques dans les sites en surface de notre composé est en accord avec celle trouvée par A. D'HUYSSER [3] pour un aluminat de cuivre massique. L'auteur a en effet obtenu un rapport I sat/I pp de 0,77 donnant une répartition 69 % - 31 % en surface.

En revanche l'échantillon $CuAl_2O_4$ de STROHMEIER [4] ne semble pas être caractéristique d'un aluminat de cuivre en surface et ne constitue donc pas une bonne référence, car le rapport I sat/I pp de 1,1 tend à montrer que les ions cuivriques sont tous en sites tétraédriques déformés ($> 0,85$).

D'ailleurs l'énergie de liaison du niveau $2p_{3/2}$ du cuivre de cet échantillon est supérieure de 1,1 eV à celle calculée pour notre catalyseur.

b) Comparaison Cu/Al_2O_3 (cf tableau IX-4)

Nos résultats sont très différents de ceux relevés dans la littérature pour des catalyseurs au cuivre supporté sur alumine. Ainsi STROHMEIER et Coll [4] dans les études SPX de catalyseurs cuivre sur alumine calcinés ont montré que l'énergie de liaison du niveau $2p_{3/2}$ du cuivre était très proche de celle d'un "CuO" classique, mais légèrement supérieure.

D'ailleurs STROHMEIER a trouvé qu'à partir de 13 % en cuivre dans l'alumine on discerne la présence de CuO en masse par DRX.

Par contre, FRIEDMAN pour un solide qui contient 6,1 % en poids de cuivre déposé sur alumine calciné sous air à 500°C pendant douze heures, obtient une valeur

Composés	E _i (eV) Cu 2p _{3/2}	E _c (eV) Auger Cu L ₃ M _{4,5} M _{4,5}	I sat/I pp	Références énergétiques + auteurs
Cu(5 %)/Al ₂ O ₃ séché sous He à 500°C (10h)	936.1	915	0.71	Al 2p à 74.6 eV
Cu (0)	932.7	916.5	0	C 1s à 284.6 eV [5]
Cu ₂ O	932.5	917.9	0	C 1s à 284.6 eV [5]
Cu(OH) ₂	934.7	916.7	-	C 1s à 284.6 eV [5]
CuO	933.8	916.7	0.55	C 1s à 285 eV [6]
Cu(NO ₃) ₂	935.5	915.3	-	[9]
CuSO ₄	935.5	915.6	-	[9]
CuAl ₂ O ₄	935.5	-	0.77	C 1s à 285 eV [3]
CuAl ₂ O ₄	935	916.5	1.1	C 1s à 285.1 eV [4]
Cu(5 %)/Al ₂ O ₃ calciné sous air à 400°C (5h)	934.3	-	0.43	C 1s à 285.1 eV [4]
CuO	934.1	917.5	0.45	C 1s à 285.1 eV [4]
CuAl ₂ O ₄	934.6	-	-	Al 2p à 74 eV [2]
Cu(6.1 %)/Al ₂ O ₃ calciné sous air à 500°C (12h)	934.5	-	-	Al 2p à 74 eV [2]
CuO*	933.6	-	-	Al 2p à 74 eV [2]

* mélange mécanique avec de l'alumine γ

Tableau IX-4 : Caractéristiques spectrales de l'élément cuivre dans Cu(5 %)/Al₂O₃ séché sous hélium à 500°C comparées à celles du cuivre dans différents solides, relevées dans la littérature.

de 934,5 eV pour l'énergie de liaison des électrons correspondant au niveau Cu 2p_{3/2} contre 933,6 eV pour CuO. Cet auteur attribue alors ces composés Cu/Al₂O₃, par comparaison des énergies d'électrons Cu 2p_{3/2} avec celles d'un aluminat de cuivre massif (935,1 eV référencée par rapport à l'Al 2p à 74,6 eV (comme dans notre étude), à des spinelles de surface qui ressembleraient à CuAl₂O₄.

Il conclut donc comme nous-mêmes à la formation d'aluminat de cuivre en surface. Remarquons cependant que l'énergie de liaison Cu 2p_{3/2} que nous avons obtenue sur notre échantillon est supérieure d'environ 1 eV à la valeur habituellement obtenue pour CuAl₂O₄.

c) Conclusion

Il semblerait donc que le traitement à haute température après imprégnation et séchage ait une influence sur la structure de la surface du solide résultant. Un traitement de courte durée (cinq heures) à relativement basse température (400°C) semble plutôt conduire à du CuO déposé sur l'alumine (STROHMEIER).

Au contraire un traitement plus long (dix ou douze heures) et à plus haute température (500°C) formerait un composé de type aluminat de cuivre en surface de l'alumine (FRIEDMAN et nous). Par ailleurs il n'est pas impossible que la nature du gaz mis au contact du solide au cours du traitement puisse avoir une influence sur la structure de celui-ci.

L'importance du traitement a d'ailleurs été soulignée par FRIEDMAN qui a montré qu'une calcination sans air à 900°C Cu (4 %)/Al₂O₃ conduit à un aluminat de cuivre CuAl₂O₄ massif.

Pour aller plus loin dans la discussion il aurait été intéressant de savoir si FRIEDMAN et STROHMEIER ont observé eux aussi un fort enrichissement du cuivre à la surface de leurs échantillons. Mais aucun rapport SPX quantitatif n'a été reporté par ces auteurs.

1-2-2 Analyse de l'échantillon après tests catalytiques NO + NH₃

a) Introduction

L'échantillon Cu/Al₂O₃ a subi deux tests NO + NH₃ consécutifs selon le protocole suivant. Le catalyseur est tout d'abord séché sous flux d'hélium à 500°C pendant dix heures puis testé dans la réaction NO + NH₃. Sur ce même échantillon on procède ensuite à un second prétraitement réducteur sous hydrogène à 500°C puis à un

test NO + NH₃. A la fin du deuxième test le catalyseur est refroidi sous mélange réactionnel puis remis à l'air avant d'être analysé en surface par SPX.

b) Analyse quantitative

L'analyse de la composition de surface nous révèle un appauvrissement de l'espèce cuivre. En effet le rapport Cu/Al passe de 0,21 à 0,15. Cette diminution significative a deux explications. Soit le cuivre migre vers l'intérieur du solide, soit celui-ci se fritte en cuivre métallique.

Composition	Cu (5%)/Al ₂ O ₃	Cu/Al	O/Al
massique	après imprégnation et séchage à 110°C (étuve)	0.05	1.77
superficielle	séché sous He à 500°C	0.21	2.34
	réduit sous H ₂ à 500°C et test NO+NH ₃	0.15	2.08

Tableau IX-5 : Evolution de la composition superficielle de l'échantillon Cu/Al₂O₃ avant et après test NO + NH₃ - Comparaison avec la composition nominale.

c) Analyse qualitative

Les caractéristiques SPX et Auger de l'échantillon après réduction par l'hydrogène et test catalytique NO + NH₃ sont inchangées par rapport à celles du Cu/Al₂O₃ traité sous hélium à 500°C (cf tableau IX-6). Ceci n'est pas incompatible avec une réduction du cuivre en Cu⁰ lors du traitement sous hydrogène à 500°C. En effet la très grande réductibilité du cuivre déposé sur alumine (même à des teneurs aussi faibles que 1 % en poids) est bien connue. Cette réduction s'accompagne d'une agglomération des atomes de Cu⁰ en particules métalliques. Le retour à l'état initial a probablement lieu lors du test catalytique par oxydation du Cu(0) en Cu(II) par NO à haute température.

Comme la température au cours du test atteint 500°C il n'est pas surprenant qu'il y ait à nouveau formation d'oxyde mixte sous forme d'aluminate de cuivre en surface. On pourrait expliquer la légère diminution du rapport Cu/Al après test par une

réoxydation incomplète du Cu^0 qui laisserait une faible proportion de cuivre à l'état de particules. Le très léger "empâtement" du pic Cu 2p_{3/2} vers les énergies de liaison plus faibles (qui correspondrait donc à du cuivre réduit) pour l'échantillon après réduction et test NO + NH₃ par rapport au solide de départ est en bon accord avec ces hypothèses.

Puisque cette étude a montré sans ambiguïté que le cuivre réduit se réoxyde au cours du test NO + NH₃ pour redonner le solide de départ nous n'avons pas étudié le Cu/Al₂O₃ après les tests NO + NH₃ + O₂ qui vont eux aussi conduire à une oxydation du cuivre.

Echantillons	Energies de liaison (eV)			Ec (eV)	I sat / I pp
	Cu 2p _{3/2}	O 1s	Al 2p	Auger Cu L ₃ M _{4,5} M _{4,5}	
Cu (5%)/Al ₂ O ₃					
séché sous He à 500°C	936.1	531.7	74.6	915	0.71
réduit sous H ₂ à 500°C et test NO+NH ₃	936.3	531.7	74.6	914.5	0.70

Tableau IX-6 : Evolution de l'énergie de liaison des éléments Cu, O et Al ainsi que des caractéristiques spectrales du cuivre avant et après test catalytique NO + NH₃.

IX-2 TESTS CATALYTIQUES

IX-2-1 PRESENTATION

Après séchage préalable sous hélium à 500°C, un échantillon de 0,7 g de Cu/Al₂O₃ à 5 % en poids de cuivre est tout d'abord testé dans la réaction NO + NH₃ en absence d'oxygène. Afin d'étudier l'influence d'un traitement préparatoire du catalyseur avant le test catalytique, nous avons réalisé (consécutivement au premier test), un second test avant lequel l'échantillon Cu/Al₂O₃ a été réduit sous flux d'hydrogène pur (6 l/h) à 500°C.

L'influence de la présence d'oxygène sur le comportement catalytique du Cu/Al₂O₃ est ensuite examinée sur un solide neuf (0,7 g). Cette seconde manipulation comprend également deux tests catalytiques successifs ayant chacun deux prétraitements différents.

D'abord séché sous hélium à 500°C, le catalyseur est testé une première fois. Refroidi sous mélange réactionnel NO (0,5 %) + NH₃ (0,5 %) + O₂ (2 %) après ce premier test, puis réduit sous H₂ à 500°C, le catalyseur subit un second test.

Les tests s'effectuent avec une vitesse de montée linéaire de température de 1°C/min et sous un débit total gazeux de 20 l/h.

IX-2-2 RESULTATS

2-2-1 Tests catalytiques NO + NH₃ en absence d'oxygène

1er test : prétraitement - séchage sous flux d'hélium à 500°C pendant 10 heures (cf figure IX-4 I).

Dès 80°C la réduction de NO par NH₃ semble démarrer. Les taux de conversion de NO et de NH₃ passent par un premier maximum à 130°C (~ 14 % de conversion), décroissent ensuite lentement jusqu'à 250°C (~ 5 %). A partir de 250°C l'activité du catalyseur augmente fortement. La température d'allumage (50 % de réduction de NO) est de 320°C. A 490°C, 92 % du monoxyde d'azote présent au départ est réduit alors que seulement 80 % de l'ammoniac est transformé.

Pendant toute la durée de la réaction NO + NH₃, le taux de transformation de NO est supérieur à celui de NH₃, l'écart entre ces deux taux s'accroît avec l'élévation

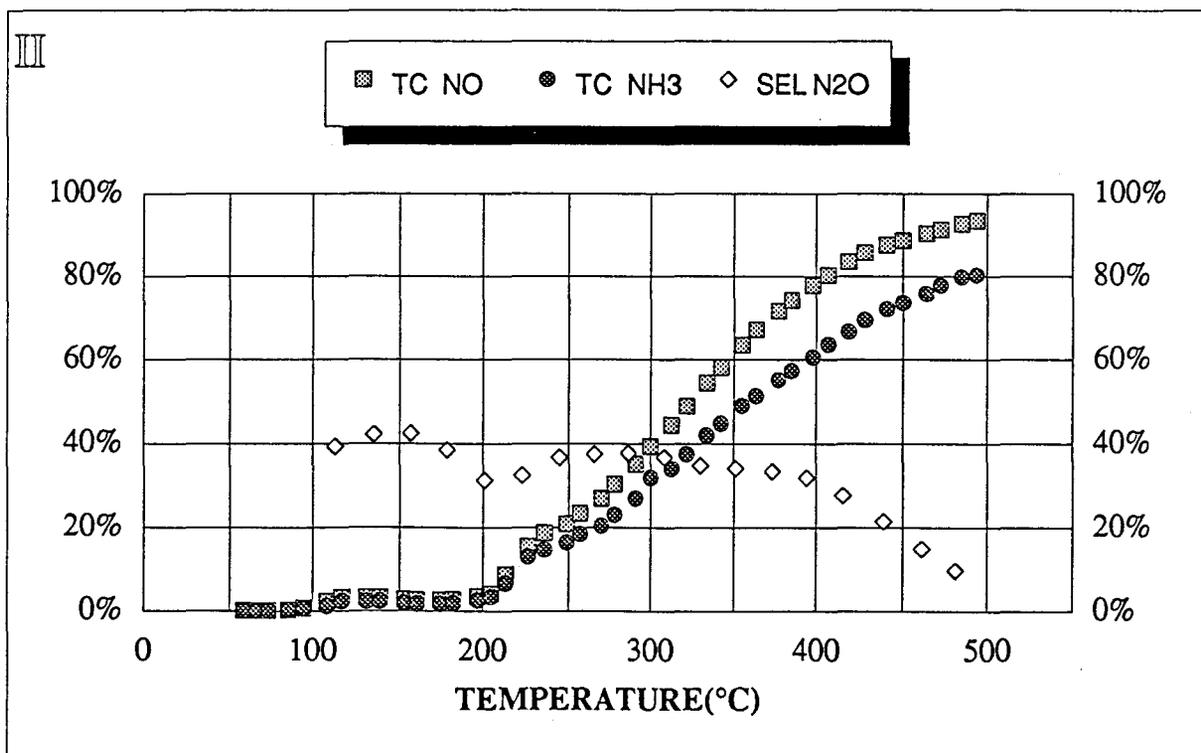
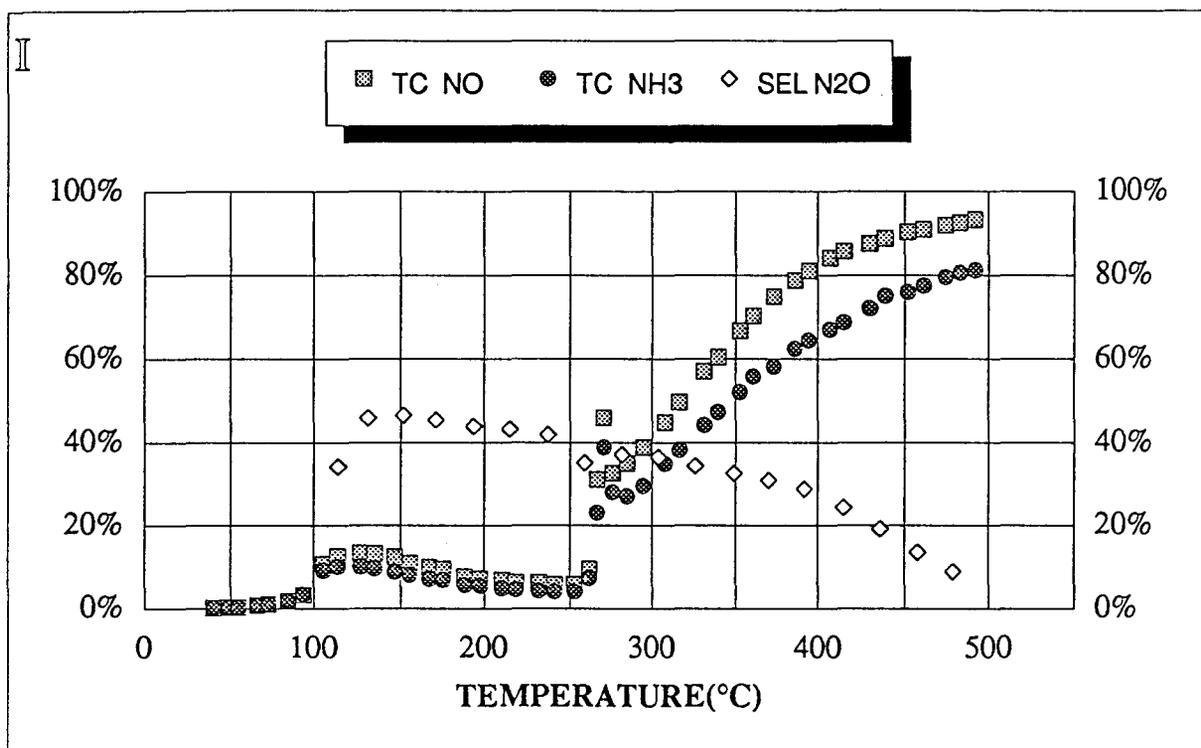


Figure IX-4: Evolution du taux de conversion de NO (TC NO), de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité en N₂O (SEL N₂O) en fonction de la température pour la réaction NO (1.5%) + NH₃ (1%) dilués dans l'hélium sur 0.7g de Cu /Al₂O₃

II : prétraitement sous He à 500°C (10h) préalablement au premier test

III : deuxième test consécutif avec prétraitement sous H₂ à 500°C (10h)

de la température. Dès le début de la réaction catalytique, N_2O est présent comme produit de réaction (10 % de sélectivité en N_2O). Cette sélectivité est ensuite stable aux alentours de 40 %. Elle diminue enfin lentement à partir de 250°C, température à laquelle les taux de transformation de NO et NH_3 augmentent fortement. A 480°C elle retrouve la valeur de 10 %.

2ème test : prétraitement - réduction sous H_2 pur à 500°C pendant 10 heures (cf figure IX-4 III).

On constate tout d'abord que la bosse d'activité à 130°C observée dans le premier test après un séchage du catalyseur, disparaît. L'activité est nulle jusqu'à 200°C. Les taux de conversion de NO et NH_3 augmentent fortement à partir de 200°C (contre 250°C dans le test précédent).

Nous remarquons ensuite comme dans le premier test que la température d'allumage du catalyseur est de 320°C et que la quantité de NO réduite est inférieure à la quantité de NH_3 transformée dès le début de l'activité catalytique.

Un traitement réducteur du solide avant test ne modifie pas l'allure de la courbe de la sélectivité en N_2O à partir de 200°C.

2-2-2 Tests catalytiques NO + NH_3 en présence d'oxygène

1er test : prétraitement - séchage sous flux d'hélium à 500°C pendant 10 heures (cf figure IX-5 I).

Vers 100°C, la réduction catalytique de NO par NH_3 démarre. A 200°C, 50 % du monoxyde d'azote et de l'ammoniac est transformé par le catalyseur. Le maximum de conversion en NO est atteint à 325°C. A des températures plus élevées, le taux de réduction de NO décroît et est inférieur à celui de NH_3 . A 400°C la totalité de l'ammoniac est convertie alors que le taux de conversion apparent du monoxyde d'azote n'est que de 80 %. En fin de test (500°C), seule la moitié de NO est transformée.

En ce qui concerne la sélectivité en N_2O , celle-ci est plus faible qu'en absence d'oxygène. Constante à 2-3 % jusqu'à 250°C, elle augmente ensuite régulièrement jusqu'à 30 % en fin de test catalytique.

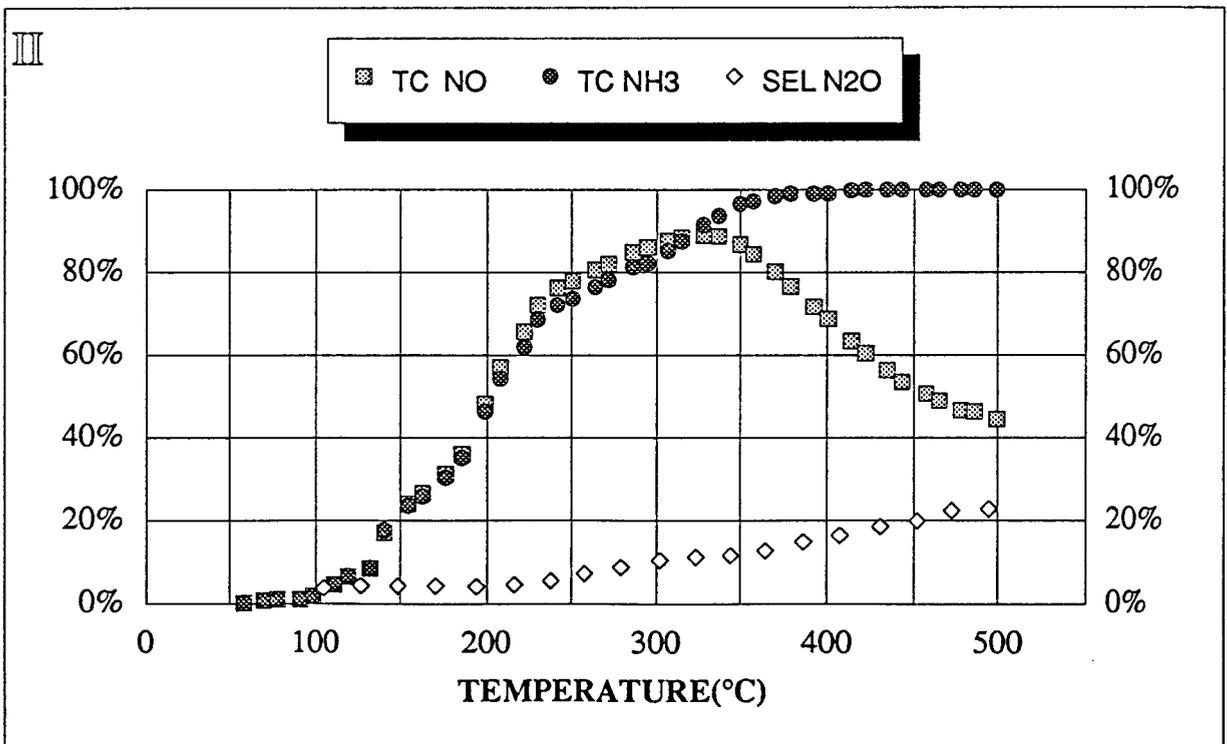
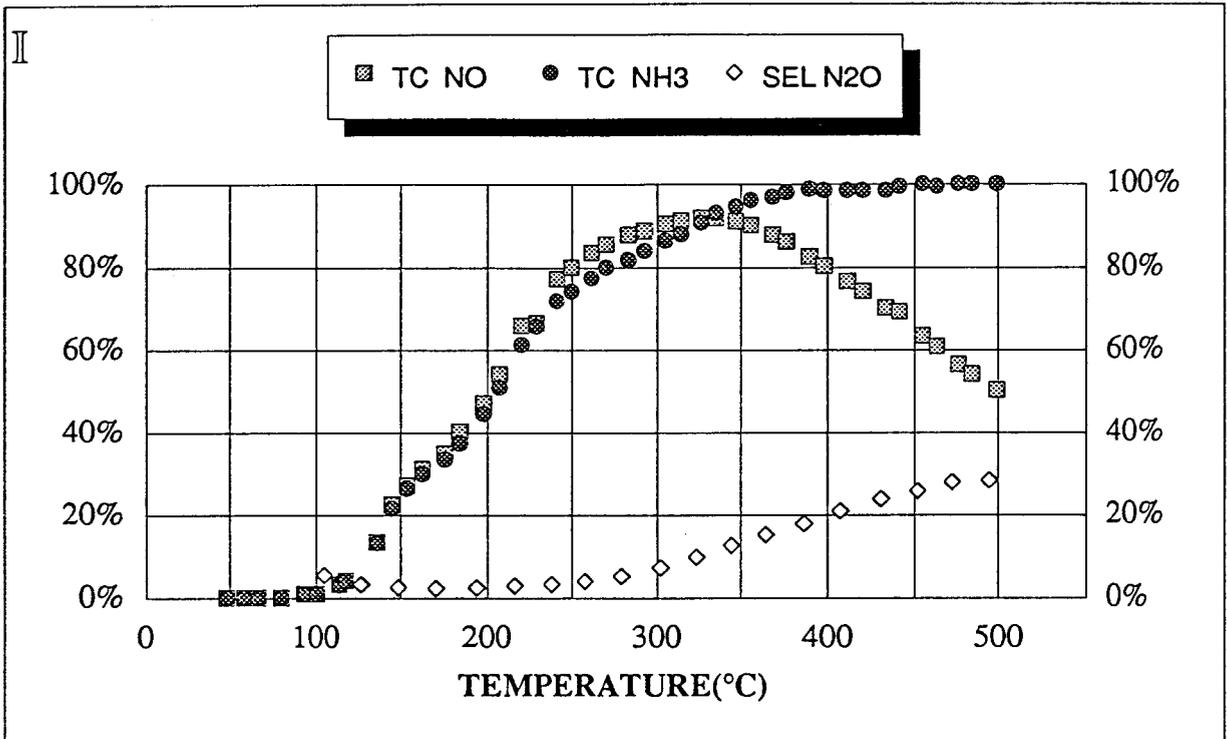


Figure IX-5: Evolution du taux de conversion de NO (TC NO), de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité en N₂O (SEL N₂O) en fonction de la température pour la réaction NO (0,5%) + NH₃ (0,5%) + O₂ (2%) dilués dans l'hélium sur 0.7g de Cu /Al₂O₃
II : prétraitement sous He à 500°C (10h) préalablement au premier test
III : deuxième test consécutif avec prétraitement sous H₂ à 500°C (10h)

2ème test : prétraitement - réduction sous flux d'hydrogène pur à 500°C pendant 10 heures (cf figure IX-5 III).

Les allures des courbes des taux de conversion du monoxyde d'azote et de l'ammoniac et de la sélectivité en N₂O obtenues sur un catalyseur réduit sont sensiblement les mêmes que celles observées sur un catalyseur simplement séché sous hélium. Dans ce second test, on note cependant entre 400 et 500°C un taux de conversion de NO apparent ainsi qu'une sélectivité en N₂O légèrement plus faible.

Dans les deux tests, on peut remarquer une irrégularité dans la croissance des taux de conversion entre environ 120 et 180°C, analogue à celle observée avec le Cu/zéolithe mais moins marquée et qui pourrait, comme on l'a vu, être reliée à la décomposition de nitrate et/ou de nitrite d'ammonium formés préalablement à plus basse température.

IX-2-3 DISCUSSION

2-3-1 Réaction NO + NH₃

L'augmentation d'activité à basse température (80 à 130°C) peut s'expliquer sur le catalyseur séché par une réduction du Cu(II) par le réducteur NH₃. Nous avons en effet bien caractérisé par analyse SPX qu'après un séchage sous hélium à 500°C, le cuivre se trouvait sous forme Cu²⁺ dans un aluminat. La lente décroissance des courbes TC NO et TC NH₃ en fonction de la température serait ensuite due à la réoxydation de ce cuivre par NO.

Rappelons que ce phénomène d'oxydoréduction a déjà été invoqué comme une raison de l'activité à basse température du catalyseur Cu/zéolithe (Y) (cf chapitre V).

Cependant contrairement à ce que l'on a observé sur la zéolithe (Y), une réduction préalable sous hydrogène à 500°C des ions cuivriques (II) en cuivre métallique (O) fait disparaître la bosse d'activité à 130°C.

L'activité du catalyseur réduit commence à une température inférieure de 50°C par rapport à l'échantillon séché. Mais à partir de 300°C les allures des courbes d'activité des deux tests catalytiques sont rigoureusement identiques.

A l'issue de ces deux tests, l'analyse de surface de l'échantillon a mis en évidence la présence unique de Cu²⁺ sous la forme d'aluminat de cuivre.

Par conséquent, comme on l'a déjà signalé, après réduction sous hydrogène, le cuivre se réoxyde au cours du test NO + NH₃.

Expérimentalement la composition initiale du mélange NO + NH₃ est dans le rapport stoechiométrique de la réaction de production de N₂ (NO/NH₃ = 1,5). Mais la réaction de formation de N₂O peut également intervenir (NO/NH₃ = 4). Ce qui semble être le cas dans les deux tests de réduction de NO par NH₃ sur Cu (5 %)/Al₂O₃ puisqu'on détecte la présence de N₂O de 100°C à 500°C. On observe alors une réduction de NO plus importante pour une même quantité de NH₃ ce qui se traduit graphiquement par une courbe du taux de conversion de NO supérieure à celle de NH₃ au cours du test catalytique.

Cependant à des températures élevées (300 à 500°C), l'écart entre ces deux courbes s'accroît avec l'élévation de la température.

En même temps la sélectivité en N₂O diminue, il est donc probable que la réaction de décomposition de NO en N₂ soit également responsable de la différence obtenue entre les deux taux de transformation.

2-3-2 Réaction NO + NH₃ + O₂

A - Influence de l'oxygène

a) Sur la conversion de NO

Dans la réaction NO + NH₃ + O₂, le catalyseur Cu/Al₂O₃ est beaucoup plus actif. La température d'allumage (50 % de conversion de NO) passe de 310°C en absence d'oxygène à 200°C en présence de 2 % d'oxygène. A titre d'exemple NISHIJIMA et Coll [7] ont trouvé que sur CuO (8 % en poids) déposé sur de l'alumine γ la température d'allumage était de 240°C dans un mélange gazeux contenant 300 ppm de NO, 300 ppm de NH₃ et 5 % en volume d'oxygène (VVH : 15 000 h⁻¹). BLANCO et Coll [8] ont déjà mis en évidence l'effet bénéfique de l'oxygène sur CuO - NiO/Al₂O₃ γ : ils ont montré qu'en présence de 3000 et 4000 ppm de NO et de NH₃ respectivement, à 265°C, 50 % du monoxyde d'azote était converti en absence d'oxygène contre 80 % en présence de 3 % d'oxygène.

b) Sur la conversion de NH₃

Jusqu'à 325°C, le rapport NO/NH₃ reste sensiblement égal à 1. Cela montre que seules les réactions de réduction de NO par NH₃ pour former N₂ et N₂O interviennent.

En revanche au-delà de cette température, le taux de conversion du monoxyde d'azote devient très inférieur à celui de NH_3 mettant en évidence les réactions d'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène pour former N_2 , N_2O et/ou NO . La diminution du taux de transformation de NO peut alors s'expliquer en terme de compétitivité de réaction entre la réduction de NO par NH_3 en présence d'oxygène et l'oxydation de NH_3 par l'oxygène en accord avec les résultats de BLANCO et Coll [8] qui ont montré que NO se forme dans l'oxydation de NH_3 (2000 ppm) par O_2 (3 %) sur $\text{CuO-NiO/Al}_2\text{O}_3 \gamma$ à partir de 340°C .

B - Influence du prétraitement

Une réduction préalable du catalyseur sous hydrogène à 500°C avant le test ne modifie pas les allures des courbes de conversion de NO et NH_3 et de la sélectivité en N_2O . Les résultats de ces deux tests catalytiques sont rigoureusement identiques.

Cela signifie qu'après un traitement réducteur sous hydrogène à 500°C , le cuivre réduit est réoxydé rapidement par le mélange $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ et que le catalyseur recouvre sa structure initiale ou au moins un état de surface similaire à celui du solide non réduit.

CONCLUSION

La comparaison des résultats obtenus avec le Cu/Al₂O₃ et le Cu/zéolithe (Y) montre qu'en absence d'oxygène le cuivre sur alumine commence à être actif à température plus basse que le cuivre sur zéolithe : 250°C contre 370°C, si l'on excepte les productions de N₂ et de N₂O à basse température, sans doute corrélées à une transformation du solide comme on l'a déjà mentionné.

Au contraire, en présence d'oxygène Cu/Al₂O₃ et Cu/zéolithe (Y) commencent à être actifs à des températures semblables. Vers 100°C cependant, l'accroissement d'activité avec la température est bien plus rapide avec le Cu/zéolithe (Y). A 200°C la conversion de NO est en effet de 72 % sur Cu/zéolithe (Y) alors qu'elle est seulement de 48 % sur Cu/Al₂O₃. A 300°C, on obtient sensiblement les mêmes taux de transformation sur les deux catalyseurs. Il est important de remarquer que l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène commence dès 300°C sur Cu/Al₂O₃ à la différence du Cu/zéolithe (Y) qui a le grand avantage de n'avoir aucune activité pour cette réaction. La sélectivité en N₂O est également nettement plus faible sur Cu/zéolithe (Y).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IX

- [1] M.P. SEAH et W.A. DENCH
Surface and Interface Analysis, 1, n°1 (1979) p 2
- [2] R.M. FRIEDMAN, J.J. FREEMAN et F.W. LYTLE
J. Catal., 55 (1978) p 10
- [3] A. D'HUYSSER, D. LE CALONNEC, M. LENGLET, J.P. BONNELLE
et C.K. JORGENSEN
Mat. Res. Bull., 19 (1984) p 1157
- [4] B.R. STROHMEIER, D.E. LEYDEN, R. SCOTT FIELD et D.M. HERCULES
J. Catal., 94 (1985) p 514
- [5] G. DEROUBAIX et P. MARCUS
Surface and Interface Analysis, 18 (1992) p 39
- [6] A. RIVES, Thèse Lille (1993)
- [7] A. NISHIJIMA, Y. KIYOZUMI, A. VENO, M. KURITA, H. HAGIWARA,
T. SATO et N. TODO
Bull. Chem. Soc. of Japan, 52 ,n° 12 (1979) p 3724
- [8] J. BLANCO, J.F. GARCIA DE LA BANDA, P. AVILA et F. MELO
J. Phys. Chem., 90 (1986) p 4789
- [9] Practical Surface Analysis, by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Edited
by D. BRIGGS and M.P. SEAH (1983) by John WILEY and Sons Ltd

CINQUIEME PARTIE

CATALYSEURS COMPOSITES A BASE DE CUIVRE

CHAPITRE X :

CUIVRE SUPPORTE SUR BOUE

ROUGE

X-1 CARACTERISATIONS PHYSICO-CIMIQUES

X-1-1 INTRODUCTION

Ce solide a été préparé par imprégnation d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre sur de la boue rouge (21 m²/g) (cf chapitre VIII) puis séchage à l'étuve à 110°C pendant une nuit. Il contient 5 % en poids de cuivre.

Etant donné la complexité du diagramme de diffraction de rayons X du support boue rouge (cf chapitre VIII-1-2), nous n'avons pas analysé par DRX ce composé.

X-2-1 SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X

L'échantillon Cu/boue rouge a été analysé par SPX après imprégnation et séchage et après une réduction sous hydrogène à 500°C suivie d'un test catalytique NO + NH₃ (en absence d'oxygène) et d'une remise à l'air.

1-2-1 Résultats

Les énergies de liaison sont déterminées par rapport à la raie C 1s (d'énergie de liaison 285 eV) du carbone de contamination présent sur les deux échantillons de Cu/boue rouge avant et après test catalytique en faibles quantités. Dans le tableau X-1 les énergies de liaison des niveaux des cations métalliques du support seul sont comparées à celles obtenues sur le support imprégné avant et après réaction NO + NH₃.

Niveaux	boue rouge	Cu/b.rouge	Cu/b.rouge après test NO+NH ₃
Fe 2p _{3/2}	710.7	711.6	711.8
Al 2p	74.3	74.2	74.2
Ti 2p _{3/2}	458.3	458.4	458.5
Si 2s	152.9	153.4	153.2
O 1s	531.3	531.4	531.4

Tableau X-1 : Energies de liaison (en eV) des niveaux des éléments Fe, Al, Ti, Si et O dans le support (boue rouge) et dans le solide Cu/boue rouge.

L'élément cuivre est caractérisé par l'énergie de liaison de son niveau 2p_{3/2}, l'énergie cinétique de la raie Auger L₃M_{4,5}M_{4,5} ainsi que le rapport I sat/I pp (cf tableau X-2).

Les allures du signal du niveau 2p_{3/2} du cuivre et du pic Auger sont reproduits dans la figure X-1.

Cu/b.rouge	EI (eV) Cu 2p _{3/2}	Ec (eV) Auger Cu L ₃ M _{4,5} M _{4,5}	I sat / I pp
Après imprégnation et séchage à 110°C (étuve)	935.3	917.6	0.77
Après réduction sous H ₂ à 500°C et test NO+NH ₃	934.9	917.4	0.76

Tableau X-2 : Caractéristiques spectrales de l'élément cuivre dans le solide Cu/boue rouge avant et après test catalytique.

D'un point de vue quantitatif, l'effet de l'imprégnation du cuivre sur la boue rouge est mis en évidence par la comparaison de la composition superficielle du support et de la boue rouge imprégnée de 5 % en poids de cuivre (cf tableau X-3). Dans ce même tableau sont également mentionnées la composition nominale du solide Cu/boue rouge et sa composition superficielle après test catalytique NO + NH₃.

1-2-2 Discussion

A - Avant test catalytique

a) Influence de l'imprégnation du cuivre

- sur la composition superficielle de la boue rouge :

Les pourcentages atomiques en silicium et en aluminium sont fortement modifiés après l'imprégnation de 5 % en poids de cuivre. On constate un très fort

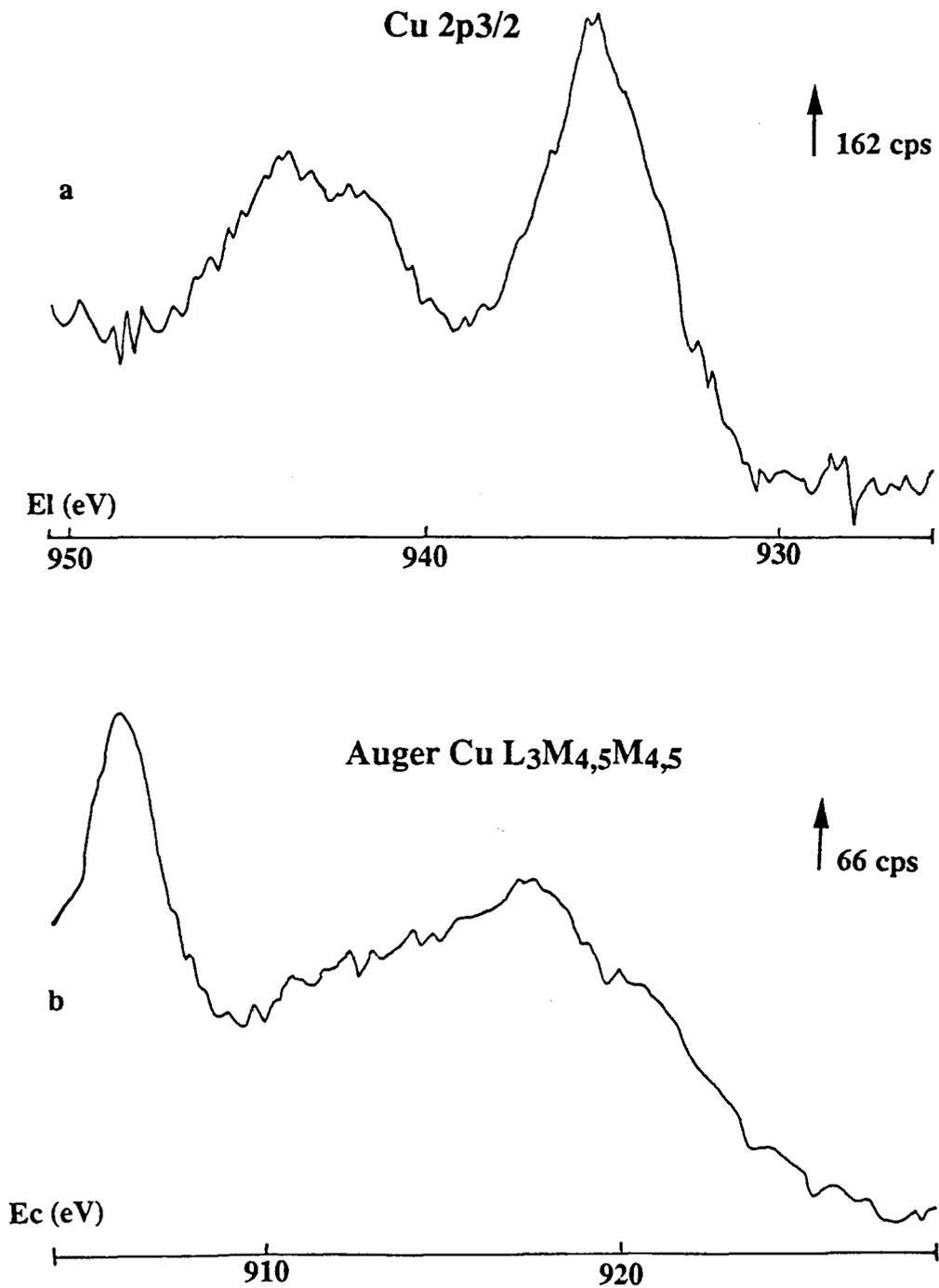


Figure X-1: a) Photopic du niveau 2p3/2 du cuivre
b) Raie Auger L₃M_{4,5}M_{4,5} du cuivre
dans Cu/boue rouge après imprégnation et séchage à 110°C (étuve).

enrichissement en silicium (24,7 % pour l'imprégné contre 8,7 % pour le support) et un net appauvrissement en aluminium (34,3 % contre 55,8 %). Il semble que les autres cations analysés soient peu touchés par cet ajout de cuivre, pourtant la teneur de la surface en fer est sensiblement plus faible que celle du solide Cu/boue rouge.

Pourcentages atomiques					
Eléments	Analyse SPX			Analyse élémentaire	
	boue rouge	Cu/b.rouge	Cu/b.rouge après test NO+NH ₃	Cu/b.rouge	boue rouge
Cu	-	9.8	18.4	7.4	-
Fe	24.2	22.7	31.2	29	30,7
Al	55.8	34.3	20	40.5	43,1
Ti	11.2	8.5	7.5	9.5	11,2
Si	8.7	24.7	22.9	13.6	15

Tableau X-3 : Compositions atomiques massique et superficielle de la boue rouge et du Cu/boue rouge.

- sur les énergies de liaison :

Les spectres du niveau 2p du fer dans la boue rouge et dans l'échantillon Cu/boue rouge sont visualisés sur la figure X-2. L'allure différente de ces deux signaux s'explique par l'utilisation des deux modes de transmission du spectromètre. Le support a été analysé en mode $\Delta E/E = \text{constante}$, l'imprégné en mode $\Delta E = \text{constante}$.

Cependant l'analyse du niveau 2p_{3/2} du fer de l'échantillon imprégné donne une énergie de liaison de 711,6 eV, supérieure d'environ 1 eV à celle obtenue sur le support seul (cf tableau X-1). De plus l'écart énergétique entre les niveaux 2p_{3/2} et 2p_{1/2} passe de 13,6 eV pour le support (caractéristique de Fe₂O₃) à 13,3 eV pour le Cu/boue rouge.

L'élément silicium semble être également un peu perturbé par l'ajout du cuivre puisqu'un déplacement de 0,5 eV environ vers les énergies de liaison plus fortes est constaté sur le niveau 2s du silicium du solide Cu/boue rouge.

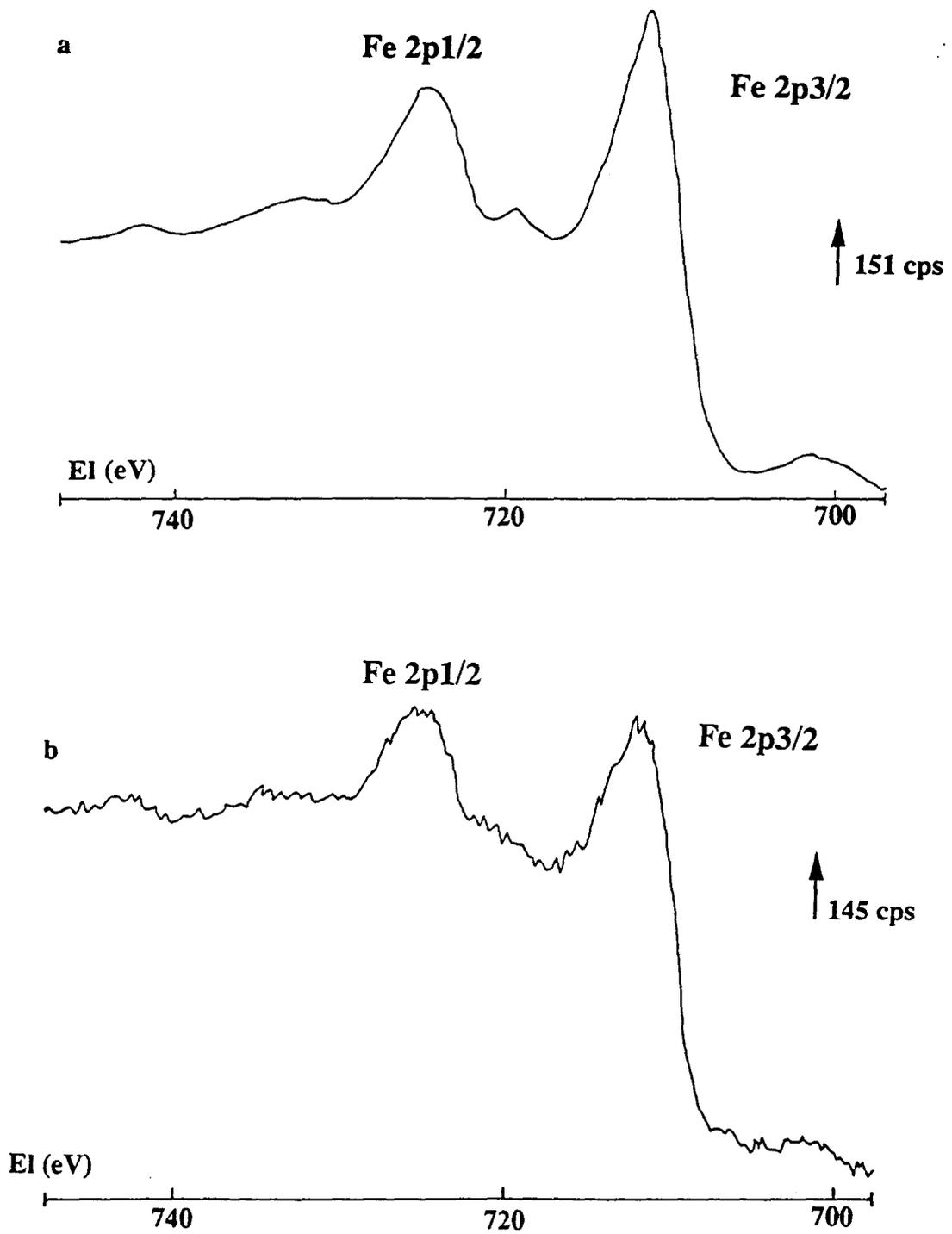


Figure X-2 : Photopics du niveau 2p du fer
a) dans la boue rouge
b) dans le solide Cu/boue rouge.

Les énergies de liaison des niveaux Ti 2p_{3/2}, Al 2p et O 1s de la boue rouge sont inchangées après l'imprégnation de 5 % de cuivre.

b) Nature chimique du cuivre

La teneur en cuivre est plus grande dans la couche analysée par SPX que dans l'ensemble du solide. Ce phénomène est normal puisque le cuivre est déposé d'abord en surface par imprégnation du support par une solution de nitrate de cuivre. Cependant l'enrichissement superficiel n'est pas très important (Cu/Al = 0,26 et 0,18 pour les analyses SPX et chimique) par rapport à celui observé pour le Cu/Al₂O₃ (Cu/Al = 0,21 contre 0,05). Il est donc vraisemblable que le cuivre soit engagé plus profondément à l'intérieur du solide dans des combinaisons avec d'autres éléments de transition.

L'énergie de liaison Cu 2p_{3/2}, la position du pic Auger et le rapport I_{sat}/I_{pp} ne sont représentatifs d'aucune espèce bien identifiée (cf tableau IX-4 dans chapitre précédent). Les trois caractéristiques ne correspondent ni à celles de Cu₂O, CuO, Cu(OH)₂, CuSO₄ ni à celles de Cu(NO₃)₂. Cependant l'énergie de liaison Cu 2p_{3/2} indique que le cuivre est à l'état Cu²⁺.

Par ailleurs on a vu que l'énergie de liaison correspondant au niveau Fe 2p_{3/2} est profondément modifiée par rapport à la boue rouge de départ, et dans une moindre mesure celle du niveau Si 2s. Ceci allié au fort enrichissement superficiel constaté en Si semblerait indiquer que Cu, Fe et Si pourraient être associés dans un composé mixte par insertion du cuivre dans des réseaux cristallins au sein du support.

B - Après test catalytique

Influence d'une réduction sous hydrogène et d'un traitement catalytique NO + NH₃

- sur la composition superficielle de l'échantillon Cu/boue rouge :

L'analyse quantitative après test nous révèle des modifications importantes en surface de l'échantillon (cf tableau X-3).

Un enrichissement très net en cuivre et en fer est tout d'abord observé. Le pourcentage atomique de cuivre passe de 9,8 % (avant test) à 18,4 % (après test) soit une augmentation de 8,6. Le même enrichissement est constaté pour l'élément fer

puisque le pourcentage atomique du fer passe de 22,7 % (avant test) à 31,2 % (après test) soit une augmentation de 8,5.

Cette remontée du cuivre et fer à la surface s'effectue au détriment de l'aluminium, dont le pourcentage atomique diminue encore passant de 34,3 à 20.

Aucun changement quantitatif significatif n'est constaté pour les éléments titane et silicium.

- sur les caractéristiques spectrales des éléments étudiés :

Un test de réduction de NO par NH₃ en absence d'oxygène après réduction sous hydrogène et suivi d'une remise à l'air du catalyseur redonnent les mêmes résultats qualitatifs que pour l'échantillon non traité.

On observe en effet une invariabilité dans les énergies de liaison des métaux de transition Fe 2p_{3/2}, Al 2p, Ti 2p_{3/2}, Si 2s, Cu 2p_{3/2} et de l'oxygène 1s (cf tableaux X-1 et X-2).

L'énergie de liaison du niveau Cu 2p_{3/2} montre que si Cu²⁺ est réduit à l'état Cu⁰ au cours de la réduction par H₂ à 500°C, il est ensuite réoxydé par NO lors du test catalytique à haute température et reforme une combinaison avec l'élément Fe puisque les caractéristiques spectrales de l'élément cuivre ne sont pas modifiées. Il semblerait qu'ici le silicium soit moins concerné que le fer par cette combinaison car sa teneur atomique par analyse SPX n'augmente pas comme celles de Cu et de Fe et semblerait même diminuer légèrement. Par conséquent l'interaction concernerait surtout Cu et Fe comme éléments métalliques et l'hypothèse d'un cuivre inséré dans Fe₂O₃ (présent dans le support) pour former un ferrite de cuivre peut être émise [1]. En effet :

- l'énergie de liaison du niveau 2p_{3/2} du cuivre dans les ferrites de cuivre est comprise entre 934 et 936,2 eV selon l'environnement du cuivre et, nous obtenons 935,1 eV en moyenne pour le Cu/boue rouge.

- le rapport I_{sat}/I_{pp} varie entre 0,85 (Cu²⁺ dans les sites tétraédriques) et 0,55 (Cu²⁺ dans les sites octaédriques) dans les ferrites de cuivre. La valeur intermédiaire de 0,76 obtenue dans cette étude peut indiquer que Cu(II) se trouve dans les deux types d'environnement.

- le cuivre dans les ferrites de cuivre est très photosensible dans un spectromètre et nous avons constaté qu'au bout de deux heures, une espèce réduite du cuivre apparaît vers les plus faibles énergies de liaison.

Cette analyse qui n'est qu'une première approche d'un système compliqué ne prétend pas tout expliquer. Mais il apparaît nettement que le fer est modifié par l'imprégnation du cuivre.

Le cuivre est stabilisé dans les sites d'un réseau cristallin (probablement spinelle) de la boue rouge. C'est au sein de ce réseau qu'il catalyse la réaction dans le solide non réduit.

X-2 TESTS CATALYTIQUES

X-2-1 PRESENTATION

Les tests sur l'échantillon Cu/boue rouge sont réalisés exactement dans les mêmes conditions que ceux effectués sur Cu/Al₂O₃ (cf descriptif des quatre tests dans le chapitre IX-2-1).

X-2-2- TESTS NO + NH₃ EN ABSENCE D'OXYGENE

1er test : prétraitement - séchage sous flux d'hélium à 500°C pendant dix heures (cf figure X-3 I).

Qualitativement on observe une certaine analogie entre l'allure des courbes d'activités obtenues sur Cu/boue rouge et Cu/Al₂O₃ (cf figures X-3 I et IX-4 I). Dans un premier temps, les conversions de NO et de NH₃ sont faibles : de 100 à 250°C pour Cu/Al₂O₃ et de 150 à 280°C pour Cu/boue rouge, avec une sélectivité en N₂O assez élevée (45 %). Cette première partie est sans doute à relier à une réduction des ions Cu²⁺.

Ensuite, à partir de 280°C pour Cu/boue rouge et de 250-260°C pour Cu/Al₂O₃, l'activité augmente plus rapidement. Pendant toute la durée de la réaction pour les deux catalyseurs le taux de conversion de NO est supérieur à celui de NH₃ et l'écart de conversion s'accroît avec la température, tandis que la sélectivité en N₂O diminue de façon continue pour atteindre moins de 10 % à 500°C.

Cependant le début d'activité a lieu à une température d'au moins 50°C plus élevée pour Cu/boue rouge que pour Cu/Al₂O₃. Ceci est sans doute corrélable à une réductibilité plus faible de la combinaison d'oxydes de Cu, Fe, Si dans le solide Cu/boue rouge que celle de l'aluminate de cuivre présent à la surface du Cu/Al₂O₃.

2ème test : prétraitement - réduction sous flux d'hydrogène à 500°C pendant dix heures (cf figure X-3 II).

Un traitement réducteur avant test du solide Cu/boue rouge modifie considérablement le profil des courbes d'activité et de sélectivité.

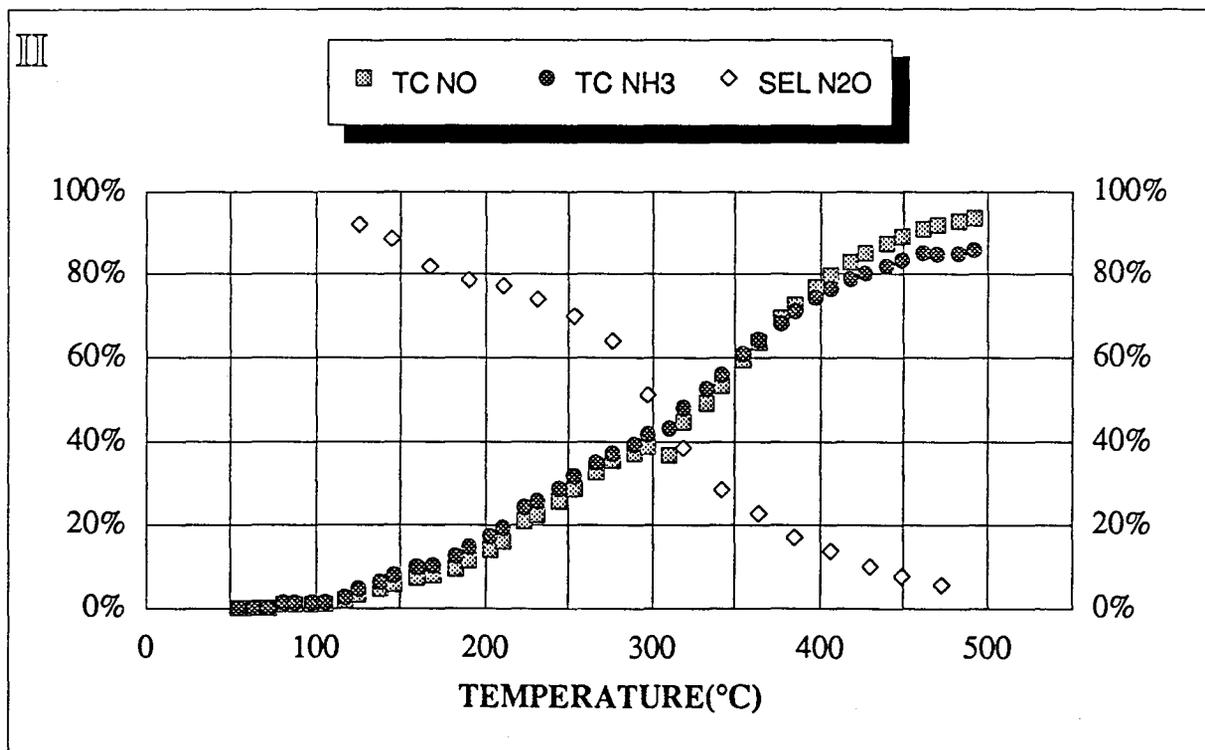
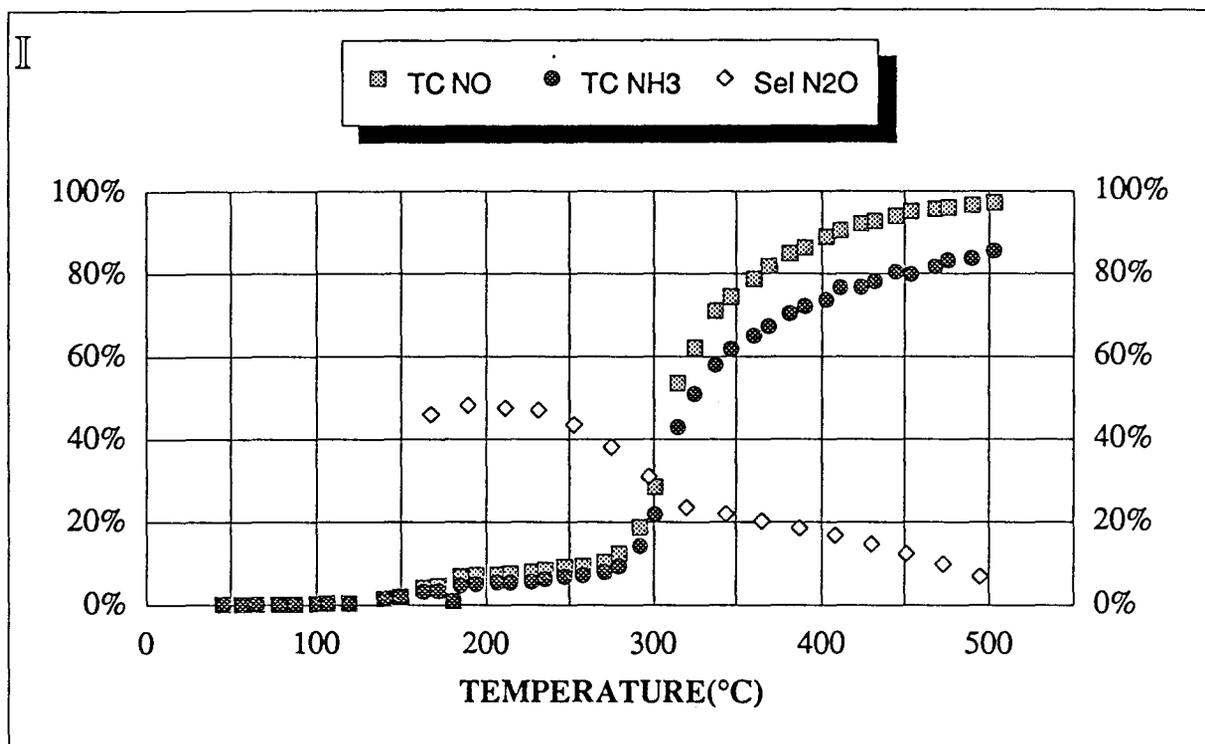


Figure X-3 : Evolution du taux de conversion de NO (TC NO), de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité en N₂O (SEL N₂O) en fonction de la température pour la réaction NO (1.5%) + NH₃ (1%) dilués dans l'hélium sur 0.7g de Cu /boue rouge
 II : prétraitement sous He à 500°C (10h) préalablement au premier test
 III : deuxième test consécutif avec prétraitement sous H₂ à 500°C (10h)

Si la température d'allumage du catalyseur réduit est identique à celle du catalyseur simplement séché (320°C), l'échantillon réduit est nettement plus actif à basse température (jusqu'à 320°C) puisque, dès 100°C, la réduction de NO par NH₃ démarre (contre 150°C dans le premier test). A 250°C, 30 % du molybdate d'azote et de l'ammoniac sont transformés (contre 10 % dans le premier test).

Après réduction par l'hydrogène à 500°C le Cu/boue rouge se comporte globalement différemment à la fois du Cu/Al₂O₃ et de la boue rouge. La réduction du catalyseur modifie très fortement l'activité à basse température puisque à partir de 100°C environ on observe un début d'activité comme avec la boue rouge réduite, et elle s'accompagne d'une forte sélectivité en N₂O (environ 90 % en début de conversion). Cependant on n'observe pas l'écart important entre TC NO et TC NH₃ obtenu avec la boue rouge réduite. Cet écart traduisait la réoxydation de l'échantillon par NO qui redonnait la boue rouge initiale et sa faible activité. Rappelons que la réduction à 500°C améliorait également l'activité du Cu/Al₂O₃ mais beaucoup moins que pour la boue rouge (début d'activité vers 200°C).

L'amélioration de l'activité catalytique à basse température résulte donc probablement de la réduction d'éléments de transition sous forme oxyde du support et en particulier du Fe₂O₃ (présent en grande quantité) qui donne un catalyseur plus actif que le solide non réduit.

Aucun indice ne met ici en évidence une éventuelle réoxydation de la boue rouge "réduite". On peut remarquer que pendant tout le test - en tout cas jusqu'à une température voisine de 400°C - les taux de conversion de NO et de NH₃ sont très proches. Au dessus de 400°C, TC NO devient légèrement supérieur à TC NH₃. Cette différence s'explique probablement par la réoxydation du catalyseur, par SPX on retrouve d'ailleurs un solide réoxydé après test. Il est néanmoins possible que la décomposition de NO que l'on pense avoir mise en évidence sur Cu/Al₂O₃ se produise.

X-2-3 TESTS NO + NH₃ EN PRESENCE D'OXYGENE

1er test : prétraitement - séchage sous flux d'hélium à 500°C pendant dix heures (cf figure X- 4 I).

En présence d'oxygène, l'échantillon séché catalyse la réaction NO + NH₃ vers 150°C, température intermédiaire de début d'activité du Cu/Al₂O₃ (100 - 120°C) et de la boue rouge (230°C).

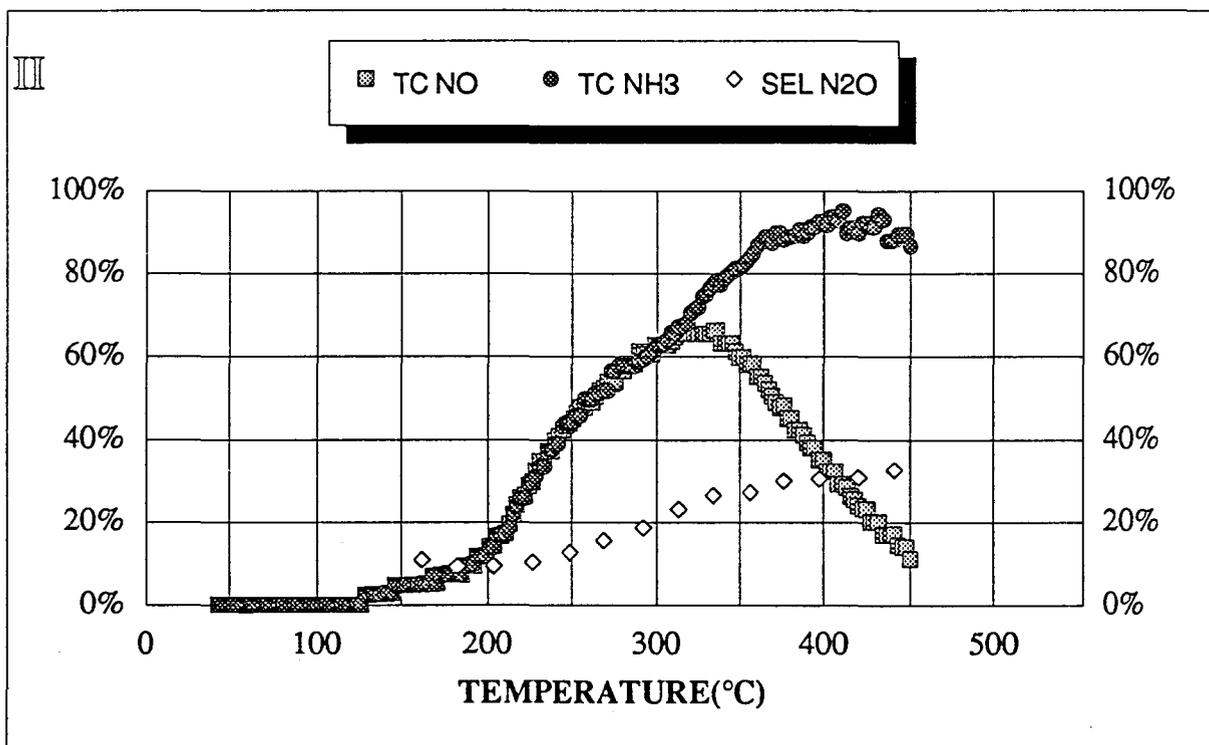
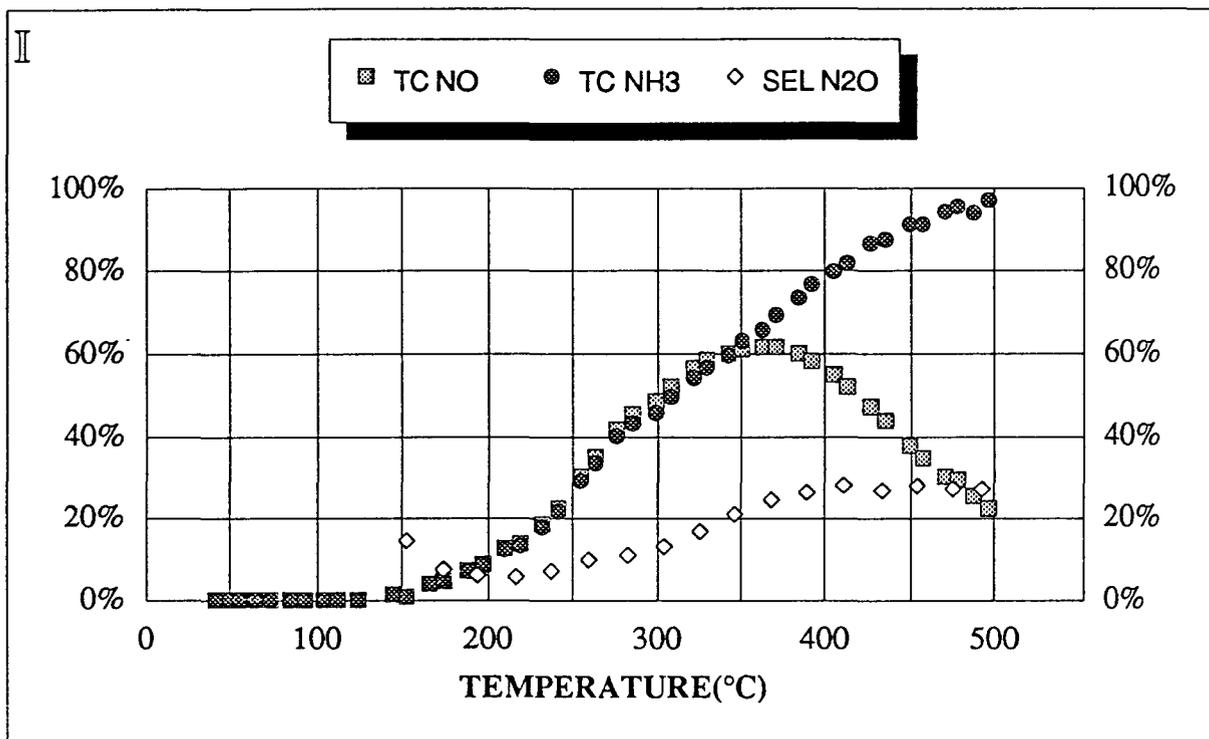


Figure X-4 : Evolution du taux de conversion de NO (TC NO), de NH₃ (TC NH₃) et de la sélectivité en N₂O (SEL N₂O) en fonction de la température pour la réaction NO (0,5%) + NH₃ (0,5%) + O₂ (2%) dilués dans l'hélium sur 0.7g de Cu /boue rouge
II : prétraitement sous He à 500°C (10h) préalablement au premier test
III : deuxième test consécutif avec prétraitement sous H₂ à 500°C (10h)

Sa température d'allumage est plus élevée que celle du $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 300°C au lieu de 200°C . Les taux de conversion de NO et de NH_3 augmentent de manière continue jusqu'à 350°C , température à laquelle l'oxydation de NH_3 par O_2 a lieu (le taux de transformation de NH_3 devient bien plus supérieur à celui de NO). L'écart final entre ces deux taux est très grand puisqu'en fin de manipulation à 500°C , le taux de réduction apparent de NO n'est seulement que de 20 % alors que le taux de conversion de NH_3 atteint presque 100 %.

Contrairement à ce que l'on a constaté dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ la sélectivité en N_2O croît avec l'élévation de la température. De l'ordre de 10 % jusqu'à 250°C , elle augmente ensuite jusqu'à 28 % à 400°C . Elle reste finalement à une valeur stable jusqu'à 500°C .

Pour les réactions $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$, le Cu /boue rouge a un comportement intermédiaire entre le $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et la boue rouge autant sur le plan activité que sélectivité, plus proche cependant du $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2ème test : prétraitement - réduction sous flux d'hydrogène à 500°C pendant dix heures (cf figure X-4 III).

Une réduction sous hydrogène à 500°C du cuivre et de certains oxydes d'éléments de transition du support, conduit à un catalyseur plus actif dans la réduction de NO par NH_3 en présence d'oxygène. Le solide réduit présente d'une part une faible activité dès 125°C (contre 150°C sur le catalyseur séché). D'autre part la température d'allumage du catalyseur n'est que de 265°C soit 35°C de moins que celle de l'échantillon séché.

Sur l'échantillon $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, aucune différence n'a été observée après une réduction sous hydrogène à 500°C , le cuivre réduit s'oxydant pour redonner certainement le même état de surface.

Sur l'échantillon Cu /boue rouge, les phénomènes d'oxydoréduction concernent non seulement le cuivre mais également le support boue rouge. En effet, par exemple à 500°C sous hydrogène, Fe_2O_3 dans la boue rouge est réduit partiellement [2].

Des différences d'activité après réduction sous hydrogène ne sont donc pas surprenantes sur l'échantillon Cu /boue rouge, la réoxydation du catalyseur par le mélange réactionnel $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ passant par celle du cuivre et également par celle du support.

L'amélioration de l'activité du catalyseur à basse température ($< 300^\circ\text{C}$) est suivie d'une détérioration de celle-ci due à l'oxydation de NH_3 par O_2 . Il semble qu'après une réduction sous hydrogène la réaction d'oxydation de l'ammoniac soit plus

importante. La température d'oxydation de NH_3 par O_2 sur le catalyseur Cu/boue rouge séché est supérieure de 25°C à celle observée sur le catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ séché ou réduit. Sur ce dernier le traitement réducteur sous hydrogène n'a pas d'effet sur la réaction d'oxydation de NH_3 par O_2 .

Au contraire un tel prétraitement sur Cu/boue rouge modifie l'allure des courbes des taux de transformation de NO et NH_3 à hautes températures. Il est possible qu'un frittage important des particules métalliques du cuivre soit responsable du changement d'activité de la réaction d'oxydation de NH_3 .

Mais nous pensons plutôt que cette légère différence dans la température de début d'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène après réduction (et sans doute réoxydation) est à relier à un changement de structure du catalyseur. par ailleurs cette transformation est mise en évidence par SPX pour le Cu/boue rouge après réduction par l'hydrogène et réoxydation au cours du test $\text{NO} + \text{NH}_3$.

En ce qui concerne la sélectivité de la réaction en N_2O , celle-ci semble légèrement supérieure après que le catalyseur Cu/boue rouge a été réduit sous hydrogène à 500°C , et reste très comparable au catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

CONCLUSION

Le solide Cu/boue rouge après réduction par l'hydrogène à 500°C est le catalyseur à base de cuivre le plus actif en absence d'oxygène pour la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ des catalyseurs au cuivre étudiés jusqu'alors. Mais la sélectivité en N_2O est trop élevée à basse température.

Si le Cu/boue rouge après réduction a une meilleure activité dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ en absence d'oxygène, à la fois que la boue rouge seule et le cuivre sur alumine, il est au contraire en présence d'oxygène intermédiaire entre la boue rouge et le $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Tous ces solides sont toutefois moins performants que le Cu/zéolithe (Y) en présence d'oxygène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE X

[1] A. D'HUYSSER, D. LE CALONNEC, M. LENGLET, J.P. BONNELLE
et C.K. JORGENSEN

Mat. Res. Bull., 19 (1984) p 1157

[2] M.A. BENCHEIKH, Thèse Lille (1988).

CINQUIEME PARTIE

CATALYSEURS COMPOSITES A BASE DE CUIVRE

CHAPITRE XI:

CUIVRE SUPPORTE SUR CARBURE DE TUNGSTENE

XI-1 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

XI-1-1 INTRODUCTION

Un carbure de tungstène ($7 \text{ m}^2/\text{g}$) est tout d'abord réduit sous flux d'hydrogène pur (6 l/h). L'analyse de la sensibilité de WC à l'hydrogène ayant mis en évidence une température limite avant la probable décarburation du catalyseur, nous avons nettoyé l'échantillon à une température de 700°C ($1^\circ\text{C}/\text{min}$ pendant dix heures).

Il a été ensuite imprégné par une solution méthanolique de nitrate de cuivre afin d'obtenir un échantillon à 5 % en poids de cuivre nommé Cu/WCn.

XI-1-2 DIFFRACTION DE RAYONS X

Trois échantillons de Cu/WCn ont été analysés par diffraction de rayons X. L'échantillon Cu/WCn après synthèse donne uniquement des raies de diffraction caractéristiques d'un carbure de tungstène hexagonal (cf figure XI -1).

Après un test NO + NH₃ précédé d'un traitement réducteur du solide sous hydrogène à 500°C , le catalyseur est toujours sous la forme WC (cf figure XI -2). Cependant deux raies de diffraction supplémentaires sont présentes mais n'ont pu être identifiées ($2\theta = 23,3^\circ$ et $2\theta = 43,1^\circ$).

Après test NO + NH₃ en présence de 2% d'oxygène, le solide est totalement réoxydé en WO₃ (cf figure XI -3). On distingue même une phase d'oxyde de tungstène de cuivre CuWO_{4-x} (fiche JCPDS n°210307).

XI-1-3 SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X

1-1-1 Introduction

L'échantillon Cu/WCn a été analysé de manière très approfondie par SPX afin de connaître l'effet de l'imprégnation sur ce support et ainsi de caractériser parfaitement la surface de notre échantillon.

Ce dernier a ensuite été testé dans la réduction de NO par l'ammoniac comme suit. Dans un premier temps il a été séché sous flux d'hélium à 500°C pendant dix

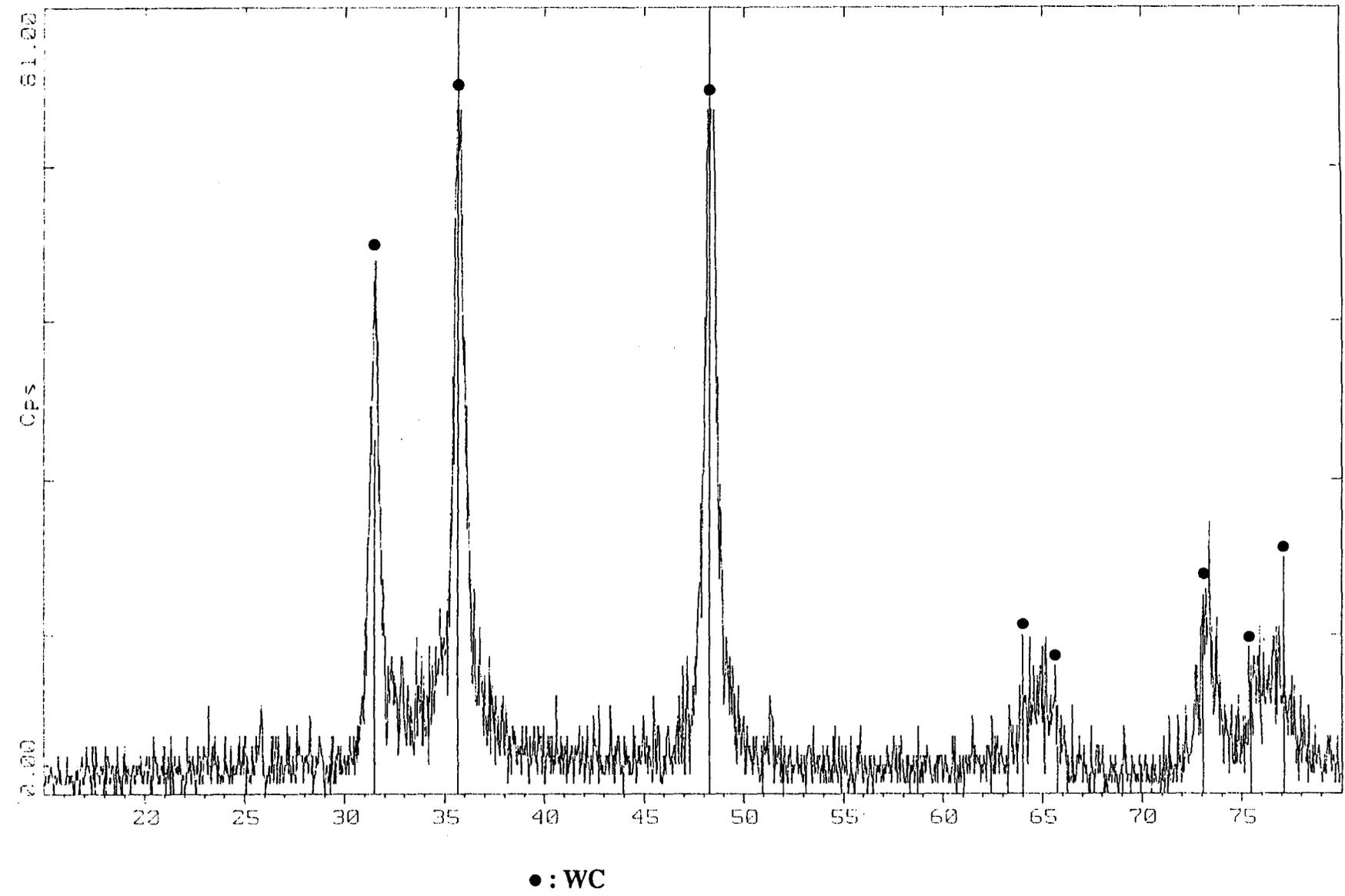


Figure XI-1: Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Cu/WCn après imprégnation et séchage à 100°C (étuve).

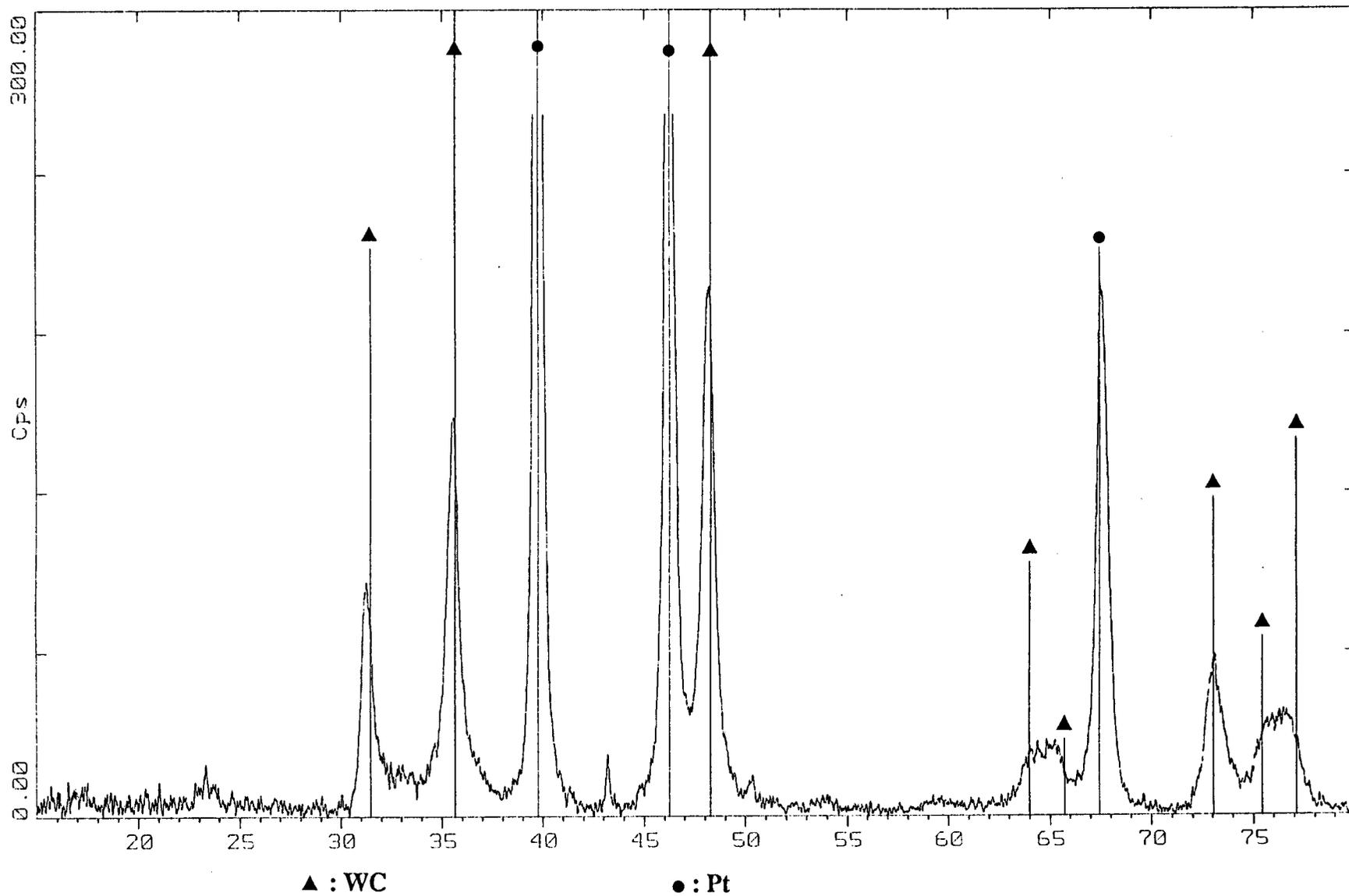


Figure XI-2: Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Cu/WCn après réduction sous hydrogène à 500°C puis test NO + NH₃

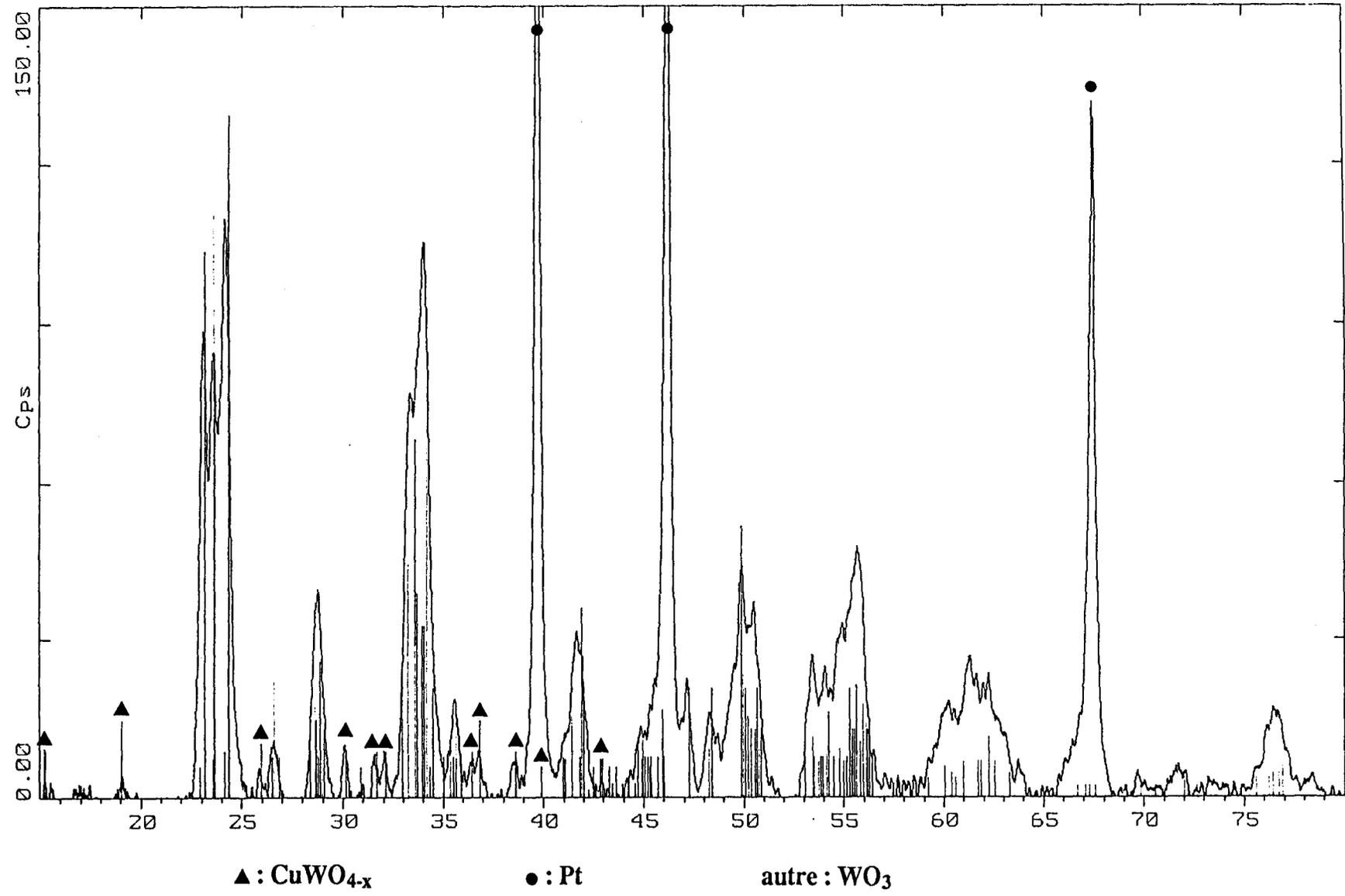


Figure XI-3: Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon Cu/WCn après réduction sous hydrogène à 500°C puis test NO + NH₃ + O₂

heures pour ensuite être utilisé dans la réaction $\text{NO} + \text{NH}_3$ sans oxygène. Un second test a suivi avec préalablement un traitement réducteur de l'échantillon sous flux d'hydrogène à 500°C pendant dix heures. Après ces deux tests, le composé est remis à l'air, passivé puis analysé par SPX.

1-1-2 Analyse de l'échantillon avant test

A - En émergence normale

a) Nature des espèces chimiques

C 1s

Le calcul des énergies de liaison des différents niveaux de cet échantillon est effectué en prenant comme référence le niveau 1 s de carbone de contamination à 285 eV (cf figure XI-4 I a).

Mais compte tenu de la largeur de ce signal (2,8 eV), il est certain que celui-ci comprend au moins deux types de carbone, en plus d'un carbone lié à de l'oxygène visible sur le signal par un épaulement à des énergies de liaison bien supérieures à 285 eV. Le premier type est du carbone de contamination dont le niveau 1s se situe à une énergie de liaison de 285 eV. Le second type de carbone correspondant à une énergie cinétique plus grande est sans doute le carbone de type carbure. La séparation des deux pics est trop mauvaise pour pouvoir calculer les pourcentages des différentes formes.

Cu 2p3/2 (figure XI-4 III a)

L'échantillon n'ayant pas été calciné à haute température après préparation, le cuivre ne se trouve sans doute pas sous forme d'oxyde de cuivre, mais reste probablement à l'état de sel ou éventuellement d'hydroxyde puisque généralement à la surface des supports se trouvent des groupes hydroxyles.

Effectivement les caractéristiques spectrales du cuivre reportées dans le tableau IX-4 ne sont pas celles de CuO , mais sont assez proches de celles de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (cf tableau XI-1). Il faut cependant remarquer qu'après le séchage sous hélium à 500°C qui précède les tests catalytiques, le cuivre se trouve à l'état de CuO , ou éventuellement sous forme de combinaison de CuO avec le support.

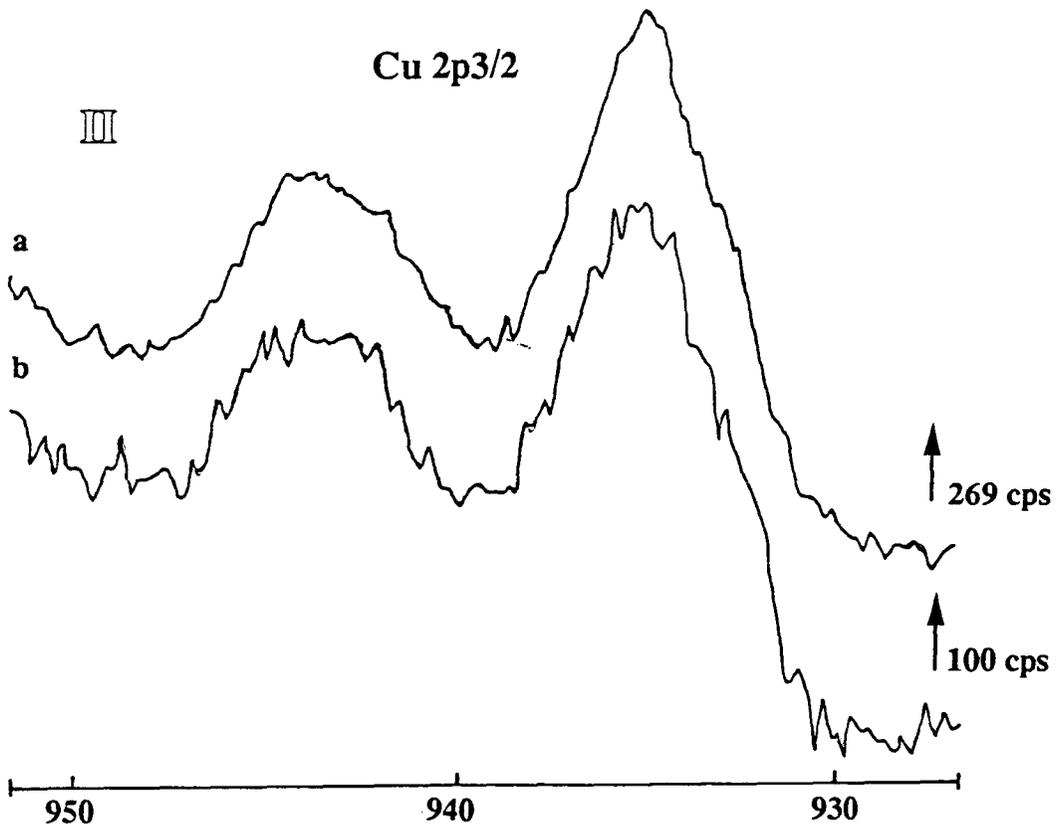
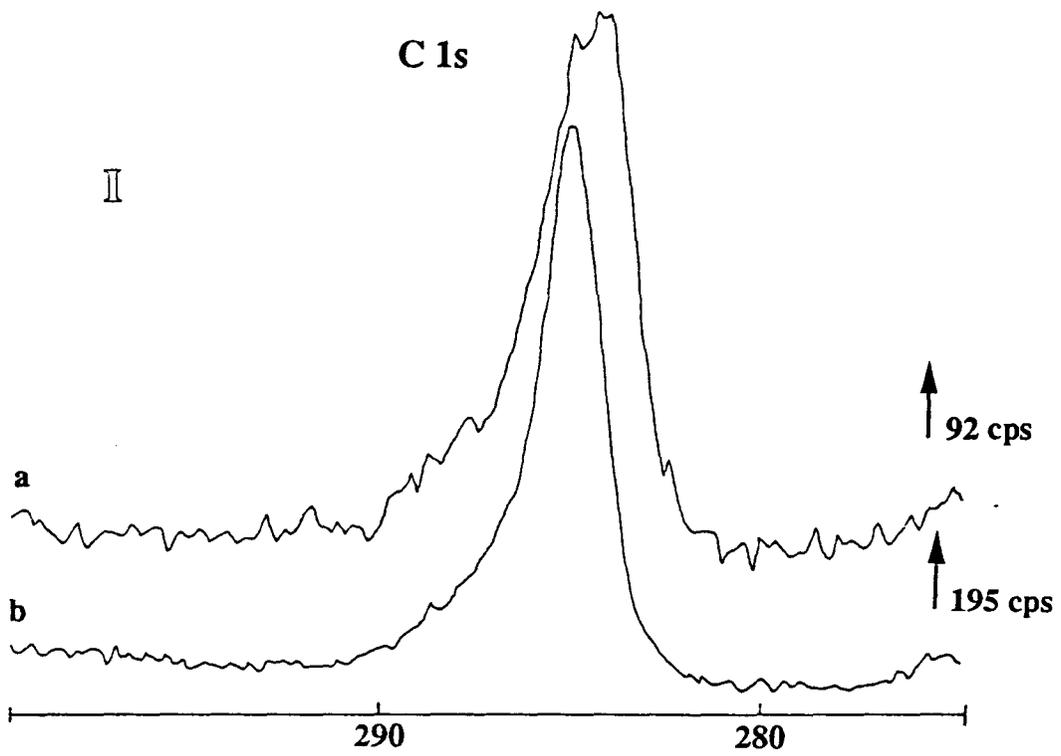


Figure XI-4 : I Photopic du niveau 1s du carbone
II Photopic du niveau 2p_{3/2} du cuivre
dans l'échantillon Cu/WCn après imprégnation et séchage à 110°C
a) émergence normale
b) émergence rasante

Références Cu(OH) ₂	E _l (eV) Cu 2p _{3/2}	E _c (eV) Auger Cu L ₃ M _{4,5} M _{4,5}	I sat / I pp
ce travail	935	916.1	0.75
[1]	935.2	915.9	0.74
[2]	934.7	916.7	-
[3]	934.6	916.5	-
[4]	934.8	-	-

Tableau XI-1 : Caractéristiques spectrales du cuivre dans le solide Cu/WCn comparées à celles du cuivre dans Cu(OH)₂ relevées dans la littérature.

W 4f (figure XI-5 I a)

L'allure générale du niveau 4f du tungstène montre trois maxima apparents significatifs de la présence d'au moins deux doublets 4f en proportions très différentes où le doublet 4f le plus intense correspond à un tungstène dans une phase oxyde.

Toutefois l'énergie de liaison du niveau 4f_{7/2} de 34,9 eV ne coïncide avec aucune valeur de composés classiques tels que WO₃ (36,1 eV) ou WO₂ (33,2 eV).

Une phase de type carbure est tout de même présente (W 4f_{7/2} est égal à 31,5 eV) mais ne représente que 9 % du signal total. La faible valeur obtenue (31,5 eV pour 32 eV en général) peut s'expliquer par la présence de la phase oxyde à 34,9 eV déplaçant le maximum du pic 4f_{7/2} de la phase WC vers les plus faibles énergies de liaison.

O 1s (figure XI-5 III a)

Le signal du photopic O 1s est dissymétrique. L'énergie de liaison de 530,4 eV du maximum apparent correspond à l'énergie d'oxygène lié à des métaux de transition. L'épaule observé vers les énergies cinétiques les plus faibles est plutôt attribuable à des oxygènes liés soit à l'hydrogène (OH⁻ ou H₂O), soit au carbone (C - O ou C = O).

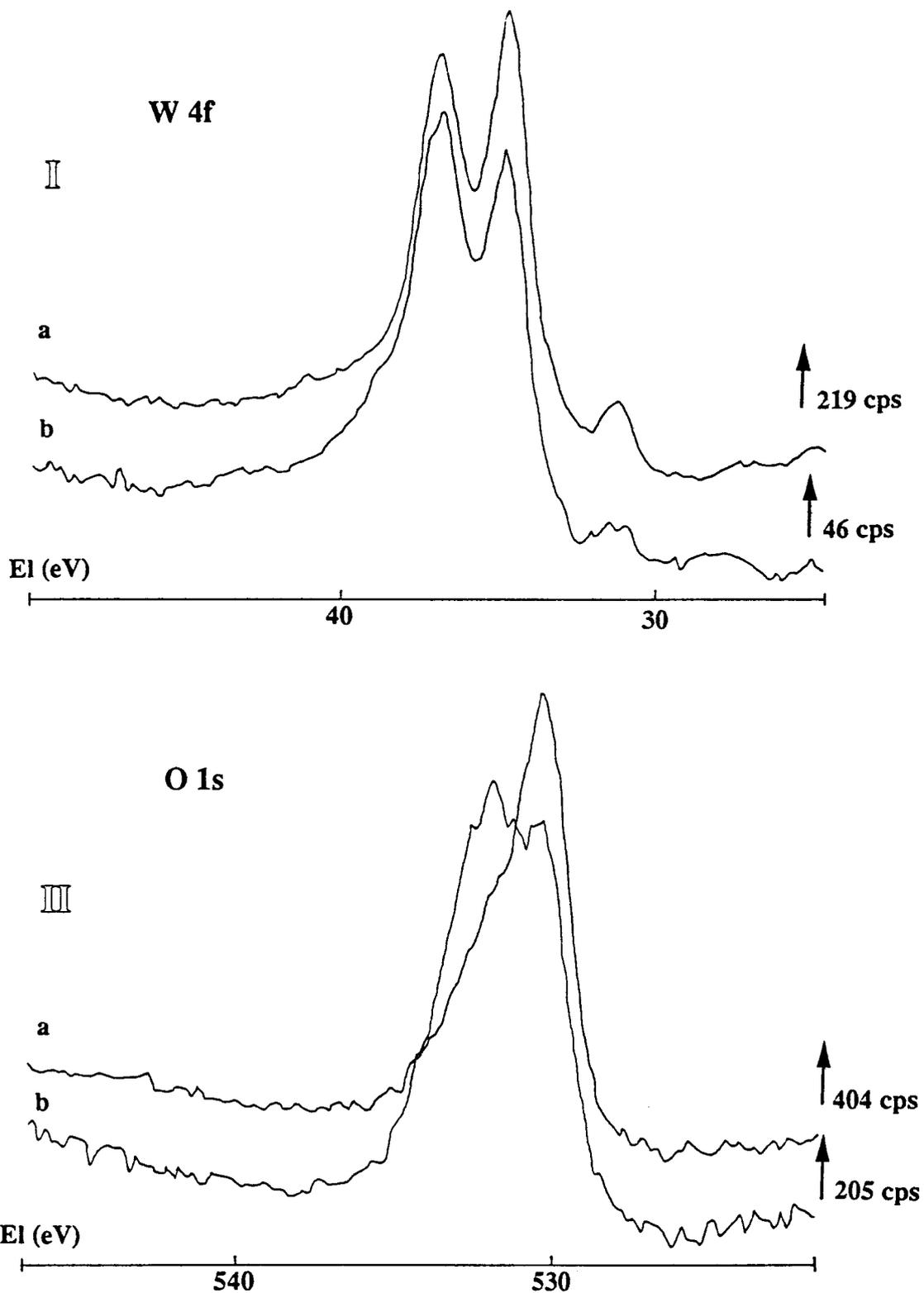


Figure XI-5 : II Photopics du niveau 4f du tungstène
III Photopic du niveau 1s de l'oxygène
dans l'échantillon Cu/WCn après imprégnation et séchage à 110°C
a) émergence normale
b) émergence rasante

Echantillon	Cu 2p3/2	W 4f7/2	C 1s	O 1s
Cu/WCn	935	34.9 31.5	285	530.4

Tableau XI-2 : Energies de liaison (en eV) des niveaux des différents éléments étudiés dans l'échantillon Cu/WCn.

b) Aspect quantitatif

La composition superficielle révèle un très fort enrichissement en cuivre à la surface de l'échantillon (cf tableau XI-3).

Composition de Cu/WCn	Cu/W	O/W	C/W
nominale	0.18	1.01	0.99
superficielle	1.1	5.07	3.13

Tableau XI-3 : Composition superficielle de l'échantillon Cu/WCn après imprégnation et séchage à 110°C (étuve) comparée à la composition nominale

En effet le rapport Cu/W passe de 0,18 en volume à 1,1 en surface. Le rapport O/W confirme la présence d'oxygène dans les premières couches sous forme hydroxyde (cuivre) ou oxyde (tungstène).

Bien que l'analyse en masse nous donne la stoechiométrie attendue du carbure de tungstène WC, l'analyse SPX donne un rapport C/W très supérieur à 1. Le carbone et/ou le tungstène considérés ne sont certainement pas uniquement de type carbure, l'analyse qualitative préalable avait d'ailleurs bien montré la très faible contribution "carbure" à la surface de notre composé.

B - En émergence rasante

a) Introduction

Rappelons que l'intensité I d'un signal photoélectronique provenant d'une couche d'épaisseur Z est proportionnelle à $1 - \exp(-Z / \lambda \sin \Theta)$. Les électrons provenant d'une épaisseur $Z = \lambda \sin \Theta$ en-dessous de la surface contribuent donc pour 63 % au signal, la presque totalité du signal (95 %) est représentée par les électrons provenant d'une épaisseur $Z = 3 \lambda \sin \Theta$. L'échantillon tournant autour de l'axe de la canne porte-échantillon, on peut faire varier Θ , l'angle que font les photoélectrons éjectés avec la surface de l'échantillon, et donc la profondeur à analyser (cf figure XI-6).

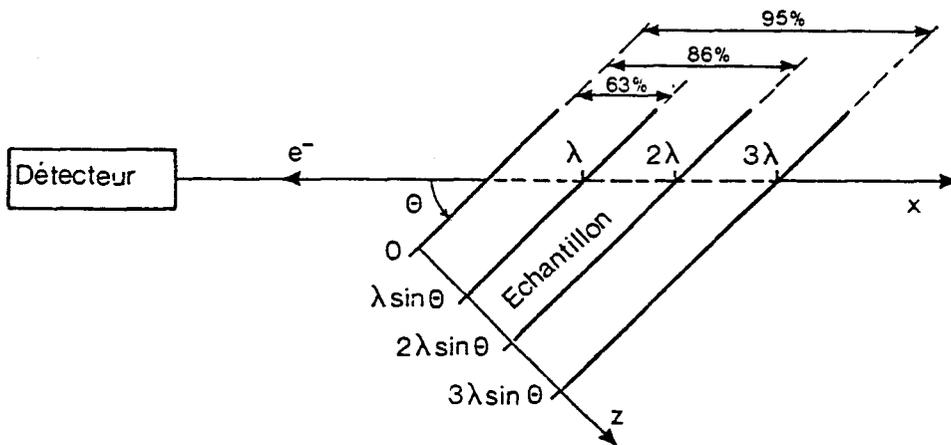


Figure XI-6 : Contribution à l'intensité du signal photoélectronique des différentes couches de matériaux.

L'analyse sous un angle différent conduit à la détermination de la répartition en profondeur des différentes couches composant l'échantillon.

Ayant constaté un fort enrichissement en cuivre de notre catalyseur, il nous a paru intéressant de l'étudier en émergence rasante ($\Theta = 30^\circ$).

b) Allure des photopics - analyse qualitative

C 1s (figure XI-4 I b)

Un affinement de la raie du niveau 1 s du carbone correspondant à la présence unique de carbone de contamination et donc à la disparition de carbone graphitique est

tout d'abord observé. Ce qui est logique puisque le carbure de tungstène est recouvert par le carbone libre et par le carbone de contamination du spectrophotomètre.

En prenant ce carbone de contamination (d'énergie C 1s égale à 285 eV) comme référence nous ne constatons aucun changement dans les valeurs des énergies de liaison des éléments W, O et Cu. Seule l'allure du photopic du cuivre demeure inchangée (figure XI-4 III b), tandis que celles des photopics W et O sont modifiées.

W 4f (figure XI-5 I b)

Ici l'intensité du pic correspondant à WC diminue nettement, puisque WC est recouvert de phases oxydes.

L'émergence rasante fait apparaître de façon très nette en plus des composantes oxyde intermédiaire et carbure une troisième composante à une énergie de liaison plus forte.

En effet on observe pour le tungstène oxyde intermédiaire WO_x , une inversion dans les intensités des photopics 7/2 et 5/2 et un épaulement vers les énergies de liaison supérieures à l'énergie de liaison du niveau 4f5/2. En fait en émergence normale cette troisième composante était déjà présente. La décomposition du signal W 4f en WO_x (avec $2 < x < 3$) et WC ne permettait pas de couvrir l'ensemble du spectre : 7 % du tungstène 4f n'était pas attribué. Cet écart atteint 30 % en émergence rasante. Les 7 % et 30 % non identifiés pourraient être dûs à la présence d'un oxyde de tungstène d'un degré d'oxydation supérieur (+ VI) donc d'énergie de liaison plus grande.

O 1s (figure XI-5 III b)

De la même manière, le profil du niveau 1s de l'oxygène change. La forme hydroxyle et/ou C - O ou C = O d'énergie O 1s égale à 532,1 eV devient prépondérante au détriment de la phase oxyde liée au tungstène. Cela signifie que les groupements hydroxyles et/ou C - O ou C = O se trouvent dans les toutes premières couches du catalyseur.

Par une analyse semi-quantitative (rapports d'intensité) on peut par ailleurs essayer de mettre en place un modèle de couches.

Intensités relatives	Angle d'émergence	
	normale $\Theta = 90^\circ$	rasante $\Theta = 30^\circ$
I C / I Cu(OH) ₂	0.17	0.82
I C / I W	0.34	2.58
I Cu(OH) ₂ / I W	1.98	3.13
I W _{oxyde} / I WC	12.15	30.98
I W ⁶⁺ / I WO _x	0.08	0.44

Tableau XI-4 : Evolution des rapports d'intensité sur l'échantillon Cu/WCn en fonction de l'angle Θ d'émergence.

c) Répartition des différentes couches - analyse semi-quantitative

L'évolution des différents rapports d'intensités relatives en fonction de l'angle d'émergence est portée dans le tableau suivant.

Tous les rapports mentionnés augmentent de façon très significative en émergence rasante indiquant que :

- une couche de carbone de contamination se situe au-dessus d'une couche d'hydroxyde cuivrique,
- la couche d'hydroxyde cuivrique se trouve sur la phase tungstène.

Une analyse plus fine du pic de tungstène (décomposition du signal) nous permet de dire que :

- la phase oxyde de tungstène "W oxyde" recouvre la phase carbure de tungstène WC constituant la masse,

- l'oxyde de tungstène de degré d'oxydation (+ VI) se trouve au dessus de l'oxyde de tungstène de degré d'oxydation intermédiaire WOx.

C - Modélisation

a) Calcul des épaisseurs de couches

Introduction :

Les intensités des photoélectrons de couches différentes sont perturbées d'un facteur exponentiel. Les rapports de ces intensités permettent l'évaluation d'épaisseurs de couches. Ainsi pour notre système on peut écrire que :

(1) *

$$\frac{I_c}{I_{Cu(OH)_2}} = \frac{D_c}{D_{Cu(OH)_2}} \cdot \frac{\sigma_c}{\sigma_{Cu}} \cdot \frac{(E_c)^{-0,23}}{(E_{Cu})^{-0,23}} \cdot \frac{[1 - \exp(-d_c/\lambda_c^c)]}{(1 - \exp(-d_1/\lambda_{Cu}^{Cu})) (\exp(-d_c/\lambda_{Cu}^c))}$$

(2) *

$$\frac{I_{Cu(OH)_2}}{I_{W_{oxyde}}} = \frac{D_{Cu(OH)_2} \cdot \sigma_{Cu} \cdot (E_{Cu})^{-0,23} \cdot (1 - \exp(-d_1/\lambda_{Cu}^{Cu})) \cdot (\exp(-d_c/\lambda_{Cu}^c))}{D_{W_0} \cdot \sigma_W \cdot (E_W)^{-0,23} \cdot (1 - \exp(-d_2/\lambda_{W_0}^{W_0})) \exp(-d_c/\lambda_{W_0}^c) \exp(-d_1/\lambda_{W_0}^{Cu})}$$

(3) *

$$\frac{I_{W_{oxyde}}}{I_{WC}} = \frac{D_{W_0}}{D_{WC}} \cdot \frac{[1 - \exp(-d_2/\lambda_{W_0}^{W_0})]}{\exp(-d_2/\lambda_{WC}^{W_0})}$$

où d_c représente l'épaisseur de la couche de contamination, d_1 l'épaisseur de la couche d'hydroxyde cuivrique et d_2 l'épaisseur de la couche d'oxyde de tungstène.

Ce calcul dépend donc de la connaissance des libres parcours moyens λ des électrons dans les différents composés traversés ainsi que des densités atomiques des différentes couches.

Densités atomiques :

Le rapport des densités atomiques de deux éléments A et B dans deux couches différentes peut se calculer de la manière suivante :

$$\frac{D_A}{D_B} = \frac{\rho_A}{\rho_B} \times \frac{M_B}{M_A}$$

où ρ désigne la masse volumique
et M la masse molaire.

En première approximation nous considérerons que l'oxyde de tungstène W_o est sous forme WO_3 . Le tableau suivant regroupe les différentes valeurs des rapports des densités atomiques.

$D C / D Cu(OH)_2$	5.45
$D Cu(OH)_2 / D WO_3$	1.12
$D WO_3 / D WC$	0.39

Tableau XI-5 : Rapports des densités atomiques.

Libres parcours moyens :

Les libres parcours moyens des électrons sont les paramètres les plus délicats à déterminer. Ils dépendent de l'énergie cinétique E_c des électrons mais également de la nature des atomes constituant le matériau traversé.

Le libre parcours moyen des électrons du cuivre 2p dans l'hydroxyde cuivrique est calculé à partir du modèle de SEAH et DENCH [5] développé dans l'annexe 1.

LUKAS et Coll [6] ont déterminé le libre parcours moyen des électrons 1s du carbone dans plusieurs composés organiques. Une moyenne permet de déduire celui de la couche de contamination.

CARLSON et Mc GUIRE [7] ont établi dans un premier temps avec exactitude, des épaisseurs de couches d'oxyde de tungstène (WO_3) anodisées par analyse radiochimique de tungstène métallique. L'évolution de l'intensité relative I_{WO_3}/I_W (mesurée par SPX) des échantillons de tungstène en fonction de leurs épaisseurs de couches d'oxyde donne alors accès à une valeur moyenne du libre parcours moyen des électrons W 4f dans WO_3 .

On prendra $\lambda_{W_{oxyde}}$ et λ_{WC} identique à ce λ_{WO_3} compte tenu des énergies cinétiques très proches de leurs photoélectrons 4f. De plus nous ne tiendrons pas compte de la nature des atomes constituant le matériau traversé. C'est pourquoi on aura

$$\lambda_{W_o}^{WC} \sim \lambda_{W_o}^{Cu} \sim \lambda_{W_o}^C \sim \lambda_{W_o}^{W_o} \sim \lambda_{WO_3}$$

$$\lambda_{Cu}^C \sim \lambda_{Cu}^{Cu} \sim \lambda_{Cu}$$

$$\lambda_C^C \sim \lambda_C$$

Résultats :

En admettant un empilement en couches continues des différents constituants en combinant les relations (1) (2) et (3), nous obtenons les valeurs suivantes :

$$d_c = 6 \text{ \AA}$$

$$d_1 = 40 \text{ \AA}$$

$$d_2 = 80 \text{ \AA}$$

Eléments	λ (Å)	Références
C 1s	31	[6]
Cu(OH) ₂	16	[5]
WO ₃	26	[7]

Tableau XI-6: Valeurs des libres parcours moyens utilisés.

b) Comparaison de la composition de surface du carbure de tungstène avant et après l'imprégnation

On a déjà montré qu'à température ambiante le carbone libre protège la surface du catalyseur de l'oxydation. Le nettoyage de ce carbone libre sous hydrogène à 800°C puis la passivation de l'échantillon donne donc un carbure de tungstène bien plus oxydé en surface.

Mais cette oxydation est nettement moins importante que celle que nous avons observée après imprégnation de ce support par une solution méthanolique de nitrate de cuivre. En effet le rapport W_O/W_T passe de 10 % pour le support nettoyé, à 93 % pour le support nettoyé puis imprégné de nitrate de cuivre.

L'oxydation supplémentaire et donc la décarburation du tungstène lors de l'imprégnation résulte certainement d'une attaque chimique (nitrates) de la surface du catalyseur. Néanmoins l'oxydation ne semble pas complète puisque l'oxyde de tungstène WO_x obtenu est sous-stoechiométrique à WO_3 .

WO_x pourrait alors résulter d'une oxydation presque totale du carbure WC donnant un oxycarbure plus oxyde que carbure de type $WO_{3-\epsilon} + \epsilon C$ ayant une énergie d'électrons $W_{4f7/2}$ proche de celle de WO_3 .

c) Schématisation de l'empilement des couches

Le carbone libre et de contamination se trouve vraisemblablement dispersé au dessus de WC.

A l'interface $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et WO_x il n'est pas non plus exclu qu'il y ait une insertion du cuivre dans le réseau de l'oxyde de tungstène pour donner un composé de type tungstate de cuivre CuWO_4 plutôt qu'un trioxyde de tungstène WO_3 (tous deux de degré d'oxydation + VI).

La figure suivante schématise l'empilement des différentes couches mis en évidence dans notre étude SPX.

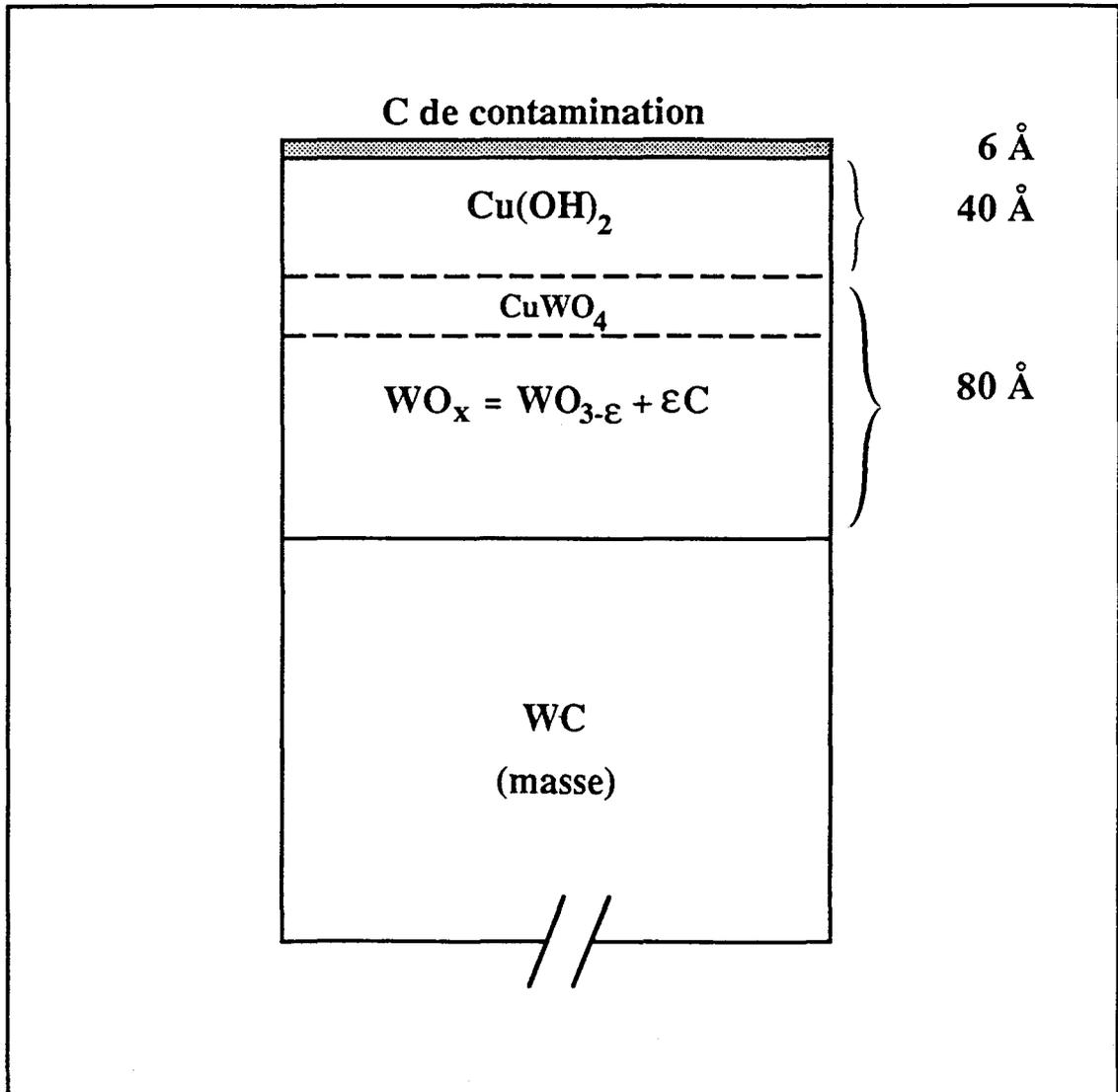


Figure XI-7 : Schématisation de l'empilement des différentes couches sur Cu/WCn .

D - Critiques

Même si la somme des différentes épaisseurs de couche est bien supérieure à 100 \AA , leurs valeurs sont cohérentes avec notre analyse de surface.

En effet avec une épaisseur de 46 Å (carbone de contamination + Cu(OH)₂), la contribution au signal du niveau 2p_{3/2} du cuivre de la composante tungstate serait inexistante compte tenu du fait que le libre parcours moyen λ des électrons 2p du cuivre est de 16 Å et que 95 % d'un signal quelconque est visualisé pour une épaisseur de 3λ (soit 48 Å pour le cuivre).

En revanche l'épaisseur de la couche d'oxyde de tungstène est peut-être un peu élevée. Une des causes tient au fait que dans nos calculs nous avons considéré $\lambda_{W_o}^{WC} \sim \lambda_{W_o}^{W_o} \sim \lambda_{WO_3}$ alors qu'en réalité la couche d'oxyde de tungstène est très hétérogène, plus dense que WO₃ pur.

La valeur du libre parcours moyen des électrons W 4f est sans doute trop élevée, ce qui entraîne une valeur d'épaisseur de couche d'oxyde de tungstène surévaluée.

Enfin une modélisation avec un empilement de couches aussi net est probablement trop schématique dans le cas de catalyseurs. Néanmoins cela donne une bonne idée de l'évolution de la composition de l'échantillon après l'imprégnation de la surface vers la masse.

1-1-3 Analyse de l'échantillon après test NO + NH₃

a) Nature des espèces chimiques

C 1s (figure XI-8 I)

La position en énergie cinétique du maximum du signal C 1s (1202,3 eV) nous révèle que ce carbone n'est pas un carbone de contamination. La référence énergétique à 285 eV donnerait en effet une valeur de l'énergie de la raie excitatrice Al K α trop grande (bien supérieure à 1486,6 eV). Nous pensons donc que ce carbone est amorphe ou graphitique et possède une énergie de liaison C 1s de 284,5 eV environ. C'est cette référence que nous utiliserons pour le calcul des énergies de liaison des différents niveaux de cet échantillon.

Nous observons donc une disparition du carbone de contamination dans les toutes premières couches du catalyseur. Il est très difficile d'identifier une phase carbure à une énergie de liaison de 283,3 eV à partir de l'allure du photopic C 1s

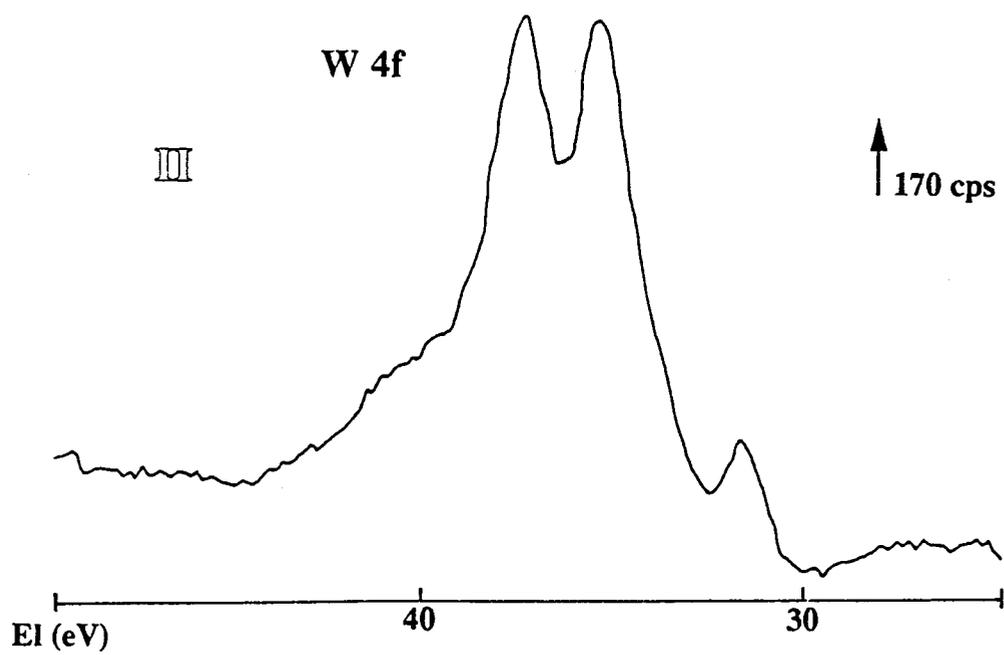
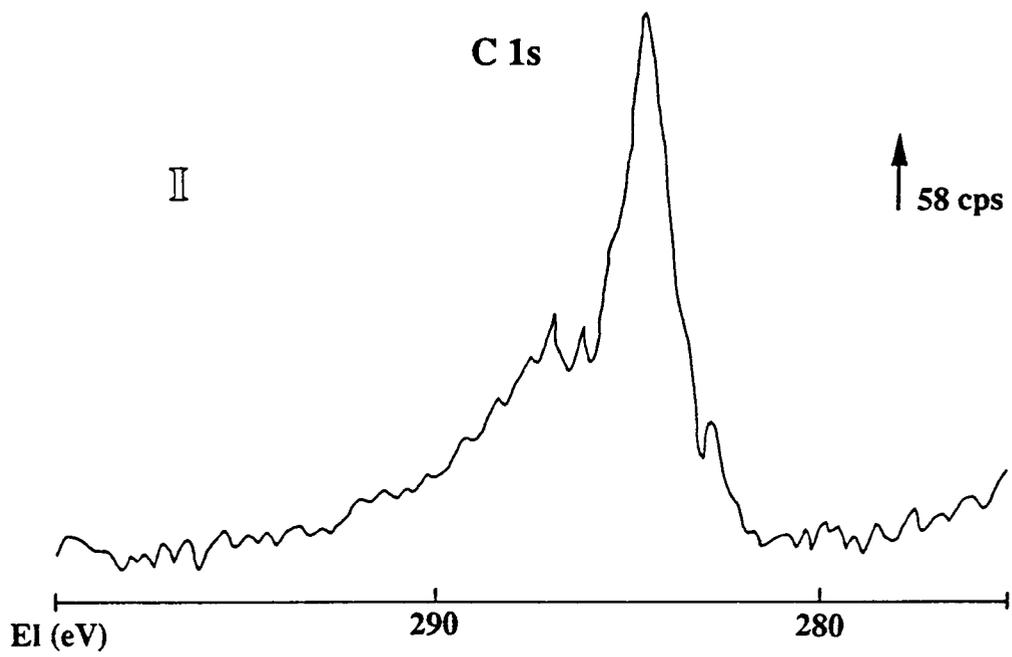


Figure XI-8 : I Photopic du niveau 1s du carbone

III Photopics du niveau 4f du tungstène

dans l'échantillon Cu/WCn réduit à 500°C sous H₂ puis testé en réaction NO + NH₃

W 4f (figure XI-8 III)

L'allure générale du niveau 4f du tungstène ne change pas. On peut pointer le niveau 4f_{7/2} de la phase carbure à 31,6 eV et de la phase oxyde intermédiaire à 35,2 eV.

Cependant en superposant les spectres du niveau 4f avant et après test catalytique, on observe un net élargissement de la raie 4f après test vers les énergies de liaisons les plus fortes.

Cu 2p_{3/2} (figure XI-9 I)

L'allure du niveau 2p_{3/2} du cuivre est fortement modifiée. Le pic principal possède deux maximums apparents, l'un à 935,1 eV et le second à 932,9 eV donnant une très grande largeur à mi-hauteur de 6,8 eV. La présence d'un satellite nous prouve l'existence de cuivre de degré d'oxydation +II.

Compte tenu de la faible intensité de ce signal et donc de la très faible teneur de cuivre en surface, la raie Auger L₃M_{4,5}M_{4,5} du cuivre est mal résolue et ne nous permet pas d'obtenir des informations complémentaires sur la caractérisation du cuivre. Il est probable que le cuivre correspondant à l'énergie de liaison de 932,9 eV soit du cuivre métal formé lors de la réduction par H₂. Ce cuivre a sans doute été réoxydé en surface ce qui est à l'origine du pic à 935,1 eV.

O 1s (figure XI-9 III)

Le photopic O 1s possède une allure très particulière puisque l'on distingue très nettement deux types d'oxygène différents.

Le pic le moins intense référencé par rapport au carbone 1s à 284,5 eV a une énergie de liaison de 530,5 eV identique à celle de la raie O 1s dans l'échantillon Cu/WC avant test. Il est donc attribuable à de l'oxygène lié à des métaux de transition. Le pic d'énergie cinétique plus faible (le plus intense) référencé par rapport à ce même carbone donnerait une énergie de liaison bien trop forte (535,4 eV) qui ne correspondrait à aucune valeur connue dans la littérature.

En fait ce second pic provient sans doute de l'oxygène de l'alumine utilisée au cours du test catalytique entre le fritté du réacteur et le catalyseur pour éviter une migration des fines particules de catalyseur à travers le fritté. L'effet de charge est probablement différent pour les particules d'alumine et de catalyseur. Le C 1s du carbone de pollution essentiellement sur le catalyseur ne peut être utilisé comme

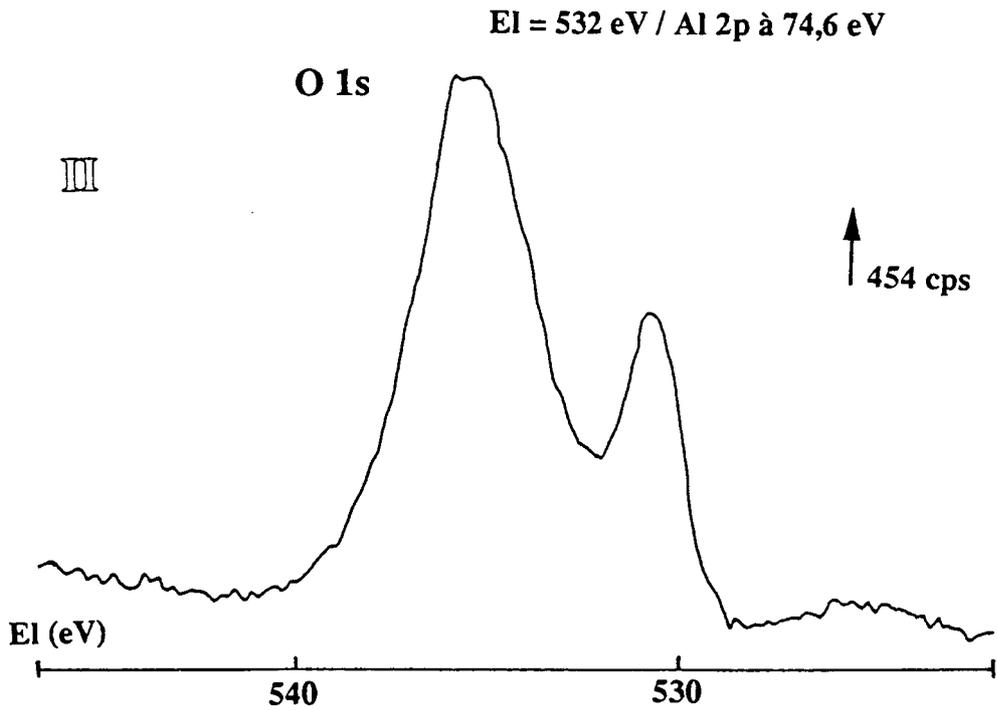
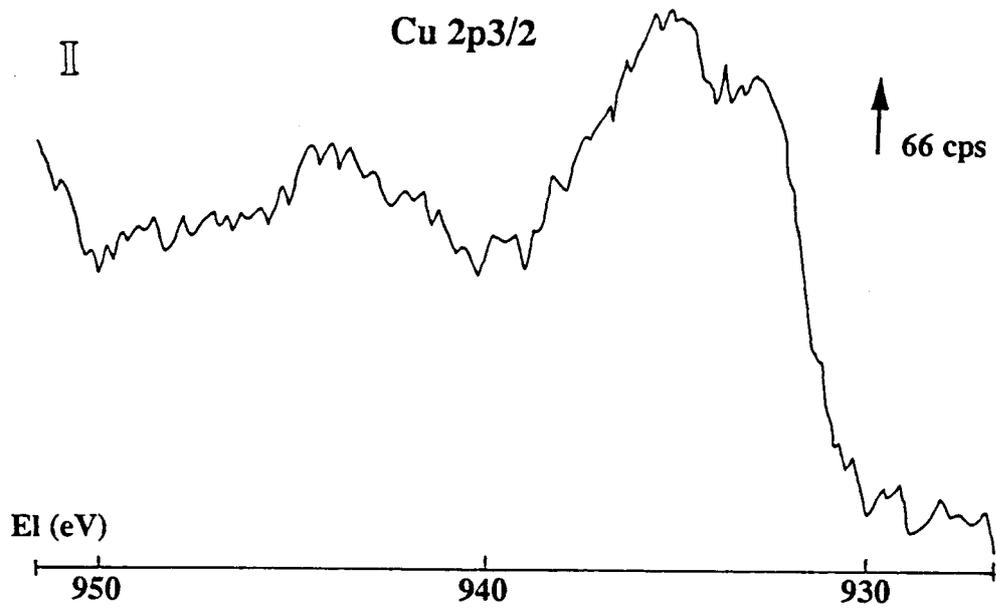


Figure XI-9: I Photopic du niveau 2p_{3/2} du cuivre

III Photopic du niveau 1s de l'oxygène

dans l'échantillon Cu/WCn réduit à 500°C sous H₂ puis testé en réaction NO + NH₃

référence pour le calcul de l'énergie de liaison des électrons O 1s de l'alumine. Nous avons donc utilisé le pic Al 2p à 74,6 eV pour le calcul de l'énergie des photons incidents et obtenu une énergie de liaison pour l'oxygène 1s de l'alumine à 532 eV, valeur courante pour l'oxygène dans le réseau de l'alumine.

Un résultat important de cette étude par SPX a été de montrer que l'imprégnation par la solution méthanolique de nitrate de cuivre conduit à une oxydation assez profonde du carbure de tungstène. En effet, si la diffraction de rayons X montre bien que WC est conservé dans la masse, la phase carbure est à peine visible par SPX. Par conséquent la surface du carbure est recouverte d'une épaisse couche d'oxyde de tungstène et on pourra considérer que nous testerons du cuivre supporté sur oxyde de tungstène lui-même déposé sur WC.

Echantillons	Cu 2p3/2	W 4f7/2	C 1s	O 1s
Cu/WCn	935	34.9 31.5	285	530.4
Cu/WCn après réaction NO+NH ₃	935.1 932.9	35.2 31.6	284.5	532* 530.5

Tableau XI-7 : Energies de liaison des éléments Cu, W, C et O avant et après réaction NO+NH₃ dans Cu/WCn.

* référencé par rapport à l'aluminium 2p à 74,6 eV (mélange mécanique avec Al₂O₃ γ)

b) Aspect quantitatif

On constate tout d'abord une forte diminution de la concentration superficielle en cuivre, le rapport Cu/W en surface passant de 1,1 avant test à 0,23 après test.

La valeur très élevée du rapport O/W (8,68) s'explique par la présence de l'alumine γ.

La diminution du rapport C/W (3,13 à 2,03) confirme la perte du carbone de contamination en surface du catalyseur.

c) Discussion

Après avoir été soumis à deux tests consécutifs NO + NH₃ et à une réduction sous H₂ à 500°C, la surface du catalyseur Cu/WCn est fortement modifiée. La

diminution importante du rapport Cu/W après réduction et test (0,23 contre 1,1) s'explique très bien par la formation de grosses particules de cuivre métal lors de la réduction.

En effet, compte tenu de la faible surface du support utilisé ici (7 m²/g) et de la relativement forte teneur en cuivre de l'échantillon on doit s'attendre à ce que la dispersion du cuivre à la surface du support soit faible. On peut remarquer que la diminution du rapport Cu/W est beaucoup plus importante que celle du rapport Cu/Al du Cu/Al₂O₃ (0,15 contre 0,21) pour lequel l'aire spécifique du support était de 100 m²/g et par conséquent la dispersion du cuivre après réduction était meilleure (formation de plus petites particules métalliques lors de la réduction).

Dans ces conditions seule une partie du cuivre métal se réoxyde lors du test catalytique NO + NH₃ avec formation d'espèces Cu²⁺ observées dans le pic Cu 2p_{3/2} à 535 eV.

XI-2 TESTS CATALYTIQUES

XI-2-1 INTRODUCTION

Séché sous flux d'hélium (6 l/h) à 500°C (1°C/min) pendant dix heures l'échantillon Cu/WC est tout d'abord testé dans la réaction NO (1,5 %) + NH₃ (1 %). Après ce premier test, le solide est refroidi sous mélange réactionnel puis réduit sous flux d'hydrogène (6 l/h) à 500°C (1°C/min) pendant dix heures. Il est testé une deuxième fois dans la réduction de NO par NH₃.

Sur un solide neuf, on effectue une série de deux tests catalytiques NO (0,5 %) + NH₃ (0,5 %) + O₂ (2 %) précédés des mêmes traitements.

Les tests s'effectuent sur une masse de 0,7 g d'échantillon avec une vitesse de montée linéaire de température de 1°C/min et sous un débit total gazeux de 20 l/h. Afin d'éviter que le catalyseur ne pénètre dans le fritté, une couche d'alumine γ est intercalée entre le solide et le fritté.

XI-2-2 TEST CATALYTIQUE NO + NH₃ EN ABSENCE D'OXYGENE

1er test : prétraitement - séchage sous flux d'hélium à 500°C (cf figure XI-10 I)

Le catalyseur est peu actif dans la réaction NO + NH₃. Il est même moins actif que chacun des composants pris séparément puisque c'est seulement vers 325°C que l'activité catalytique commence à se manifester (vers 250°C pour WC et Cu/Al₂O₃ si l'on ne tient pas compte de la faible conversion entre 100 et 250°C).

Dès 350°C le taux de transformation de NH₃ devient supérieur à celui de NO. A 500°C en fin de test catalytique, 23 % du monoxyde d'azote est réduit alors qu'environ 30 % de l'ammoniac est converti. La sélectivité en N₂O est de 50 % dès le début de l'activité du catalyseur. Elle diminue vers 450°C pour atteindre la valeur de 35 % environ à 500°C.

Cette sélectivité assez élevée en N₂O s'apparente plutôt à celle trouvée sur Cu/Al₂O₃ et est nettement plus élevée que sur WC. Par conséquent on peut dire que la phase active est à base de cuivre. L'activité bien plus faible que celle du Cu/Al₂O₃ est simplement due à la très faible dispersion du cuivre. De même la très faible surface de la phase cuivrique pourrait expliquer la différence des taux de conversion de NO et de NH₃, à température élevée. Rappelons en effet qu'avec Cu/Al₂O₃ TC NO était

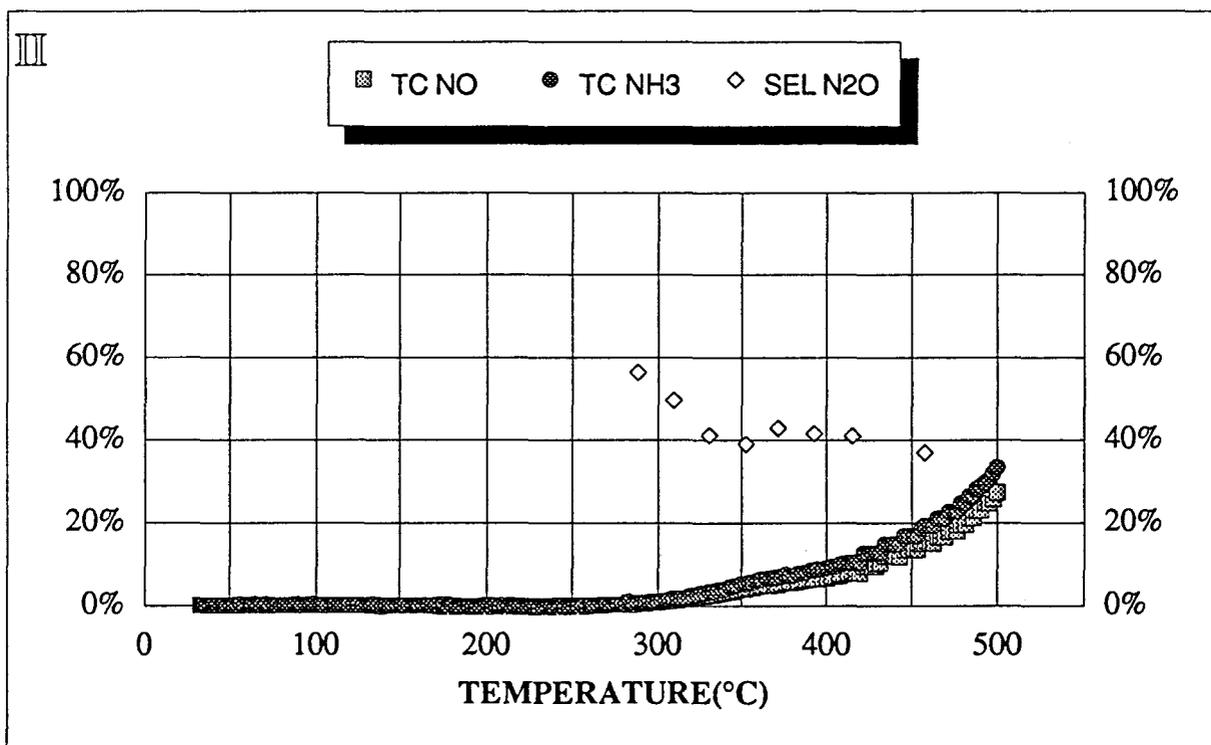
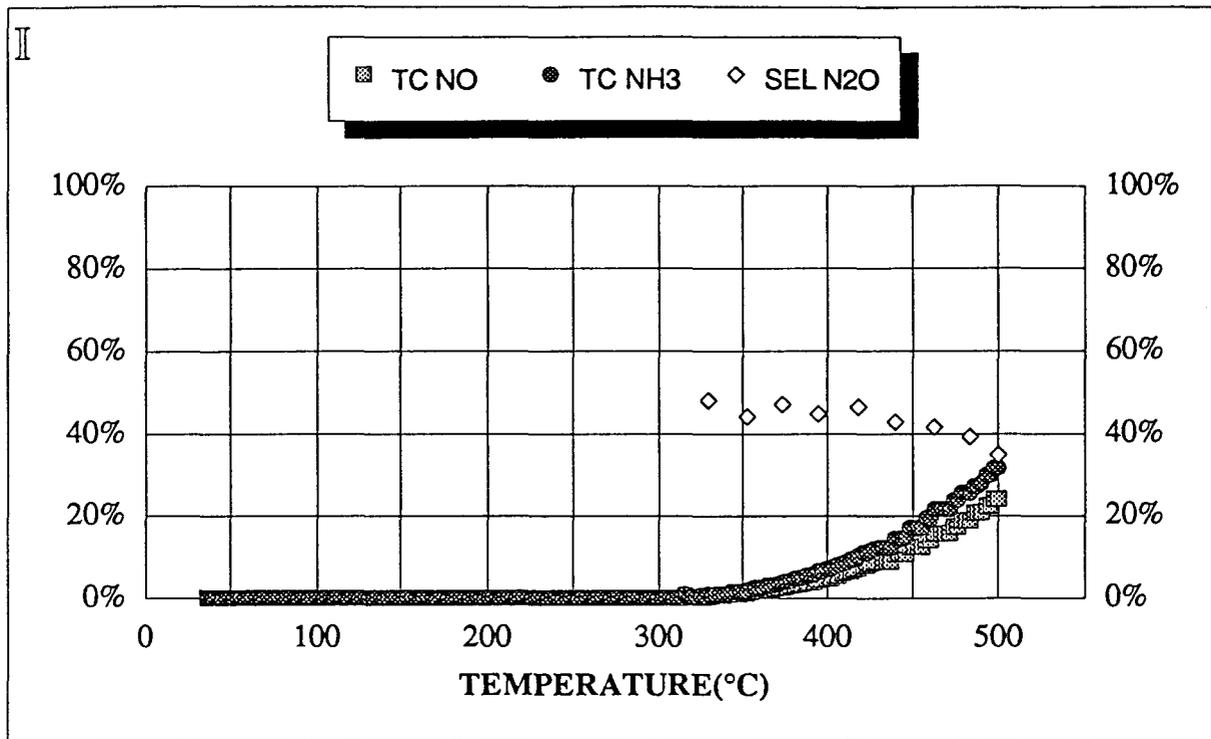


Figure XI 10: Evolution des taux de conversion de NO (TC NO) et de NH₃ (TC NH₃) et de la selectivité en N₂O (S N₂O) en fonction de la température sur 0,7 g de Cu/WCn pour la réaction NO(1,5%)+NH₃(1%) dilués dans l'hélium.

I : 1er test après séchage sous hélium à 500°C du catalyseur

III : 2ème test consécutivement au premier après réduction sous hydrogène à 500°C du catalyseur.

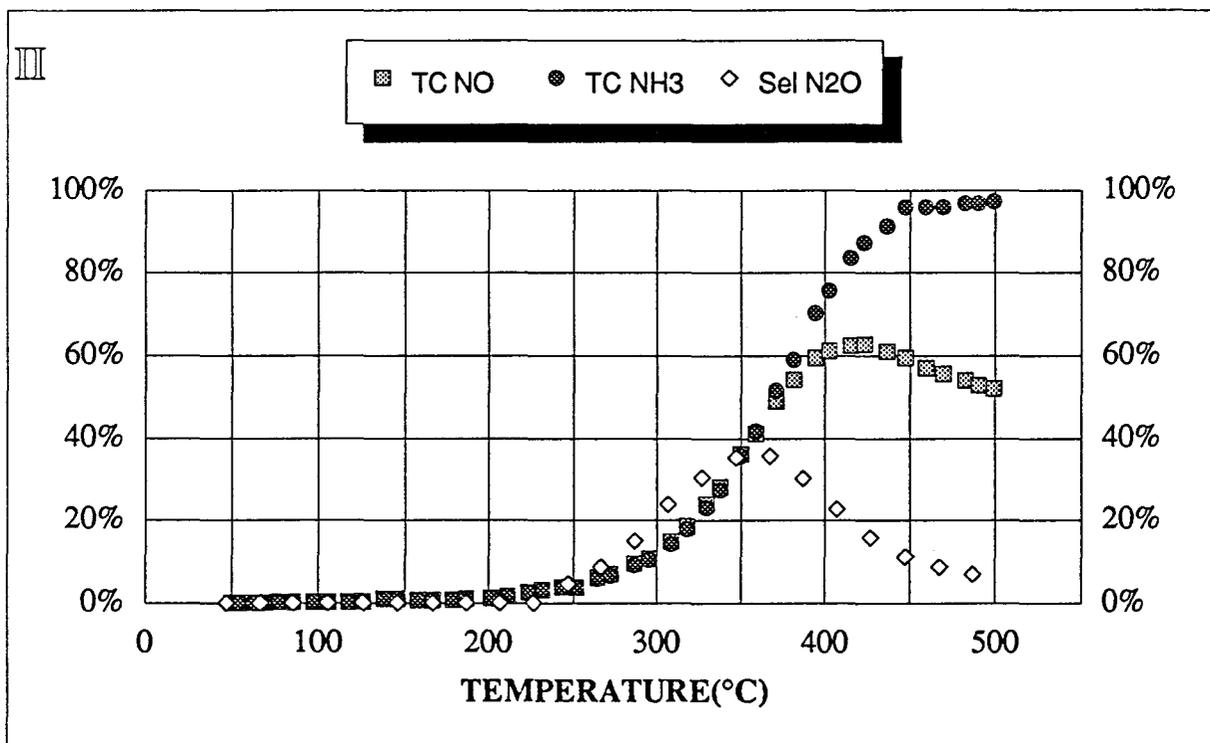
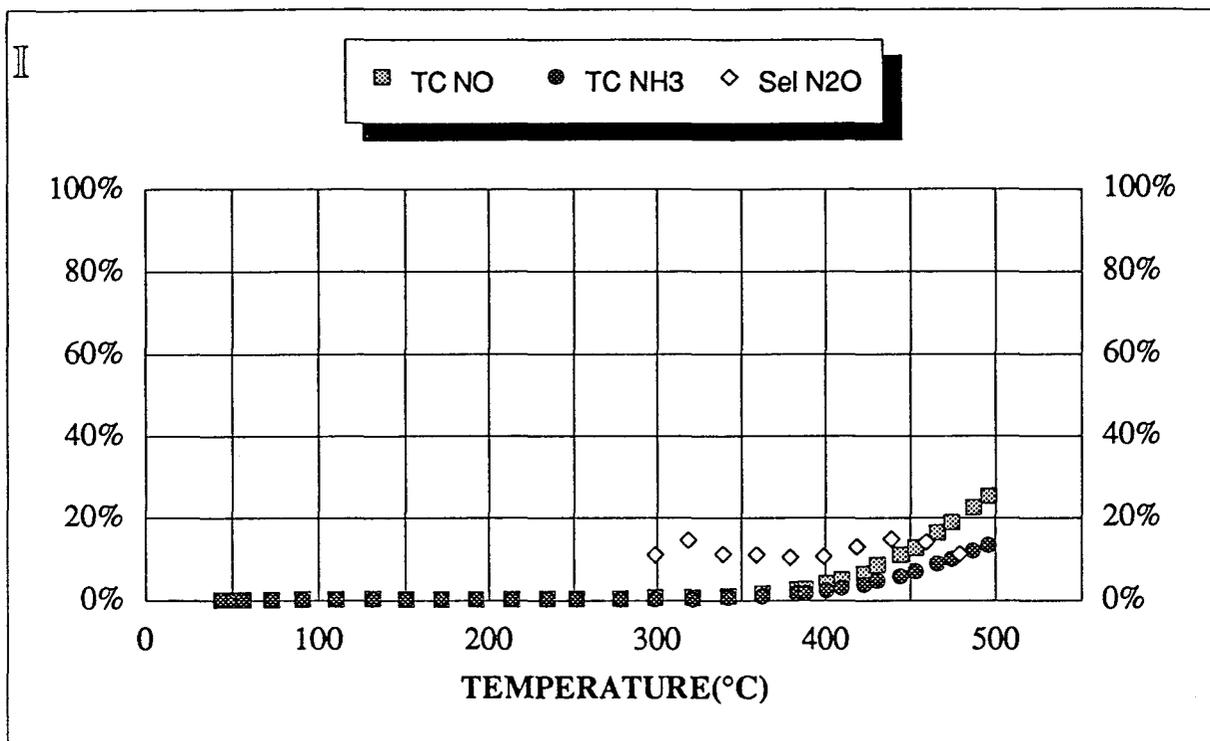


Figure XI 11: Evolution des taux de conversion de NO (TC NO) et de NH₃ (TC NH₃) et de la selectivité en N₂O (S N₂O) en fonction de la température sur 0,7 g de WO₃ (FLUKA) séché sous hélium à 500°C pour la réaction NO(0,5%)+NH₃(0,5%)+O₂(2%) dilués dans l'hélium.

I : pour la réaction NO(1,5%)+NH₃(1%) dilués dans l'hélium.: 1er test

III : pour la réaction NO(0,5%)+NH₃(0,5%)+O₂(2%) dilués dans l'hélium. 2ème test consécutivement au premier.

notablement supérieur à TC NH₃, à partir de 300°C environ ce qu'on expliquait par une décomposition de NO, associée également à une oxydation du cuivre.

Si la décomposition de NO (et de NH₃) est sensible à la structure du catalyseur (notamment à la dispersion du cuivre) on peut alors expliquer que sur Cu/WC, cette fois TC NH₃ est supérieur à TC NO. Cependant, on peut envisager que le Cu²⁺ forme un composé mixte avec l'oxyde de tungstène et donne des propriétés catalytiques différentes de celles du Cu/Al₂O₃. Il est également possible que tout simplement NH₃ réduise lentement les ions Cu²⁺. Le Cu/WC ne présente donc aucune des caractéristiques de WC. Ceci n'est pas surprenant puisque l'analyse SPX a révélé que la phase cuivrique est plutôt déposée sur de l'oxyde de tungstène. Donc de façon à comparer les propriétés du Cu/WC à celles de WO₃ nous avons réalisé un test avec 0,7 g de WO₃ (Fluka - 3 m²/g) traité sous hélium à 450°C (cf figure XI-11 I). On peut voir que WO₃ est beaucoup moins actif (début d'activité vers 350°C et TC NO = 25 % ; TC NH₃ = 12 % à 500°C). La sélectivité en N₂O est de l'ordre de 10 - 15 %. Il faut remarquer ici que TC NO est toujours supérieur à TC NH₃. Les propriétés catalytiques du Cu/WC semblent donc attribuables essentiellement à une phase cuivrique.

2ème test : prétraitement - réduction sous flux d'hydrogène à 500°C (cf figure XI-10 III)

Le catalyseur est plus actif à basse température après un traitement réducteur sous hydrogène à 500°C. L'activité du solide semble démarrer vers 280°C, soit à une température de 45°C plus basse que celle observée sur le catalyseur simplement séché.

Cependant ce solide possède toujours une faible réactivité dans la réaction catalytique NO + NH₃ et aucune différence significative entre le solide réduit et séché n'est relevée à température plus élevée. A 500°C on retrouve les propriétés du solide non réduit (25 % du monoxyde d'azote est converti et 33 % de l'ammoniac est transformé comme après traitement sous hélium), ce qui est sans doute dû à la réoxydation de la surface par NO. La sélectivité en N₂O est également très peu modifiée, sa valeur oscille autour de 40 %.

XI-2-3 TEST CATALYTIQUE NO + NH₃ EN PRESENCE D'OXYGENE

1er test : prétraitement - séchage sous flux d'hélium à 500°C (cf figure XI-12 I)

En présence d'oxygène, le catalyseur est beaucoup plus actif. Dès 200°C, la réaction catalytique démarre. Les allures des courbes des taux de conversion sont

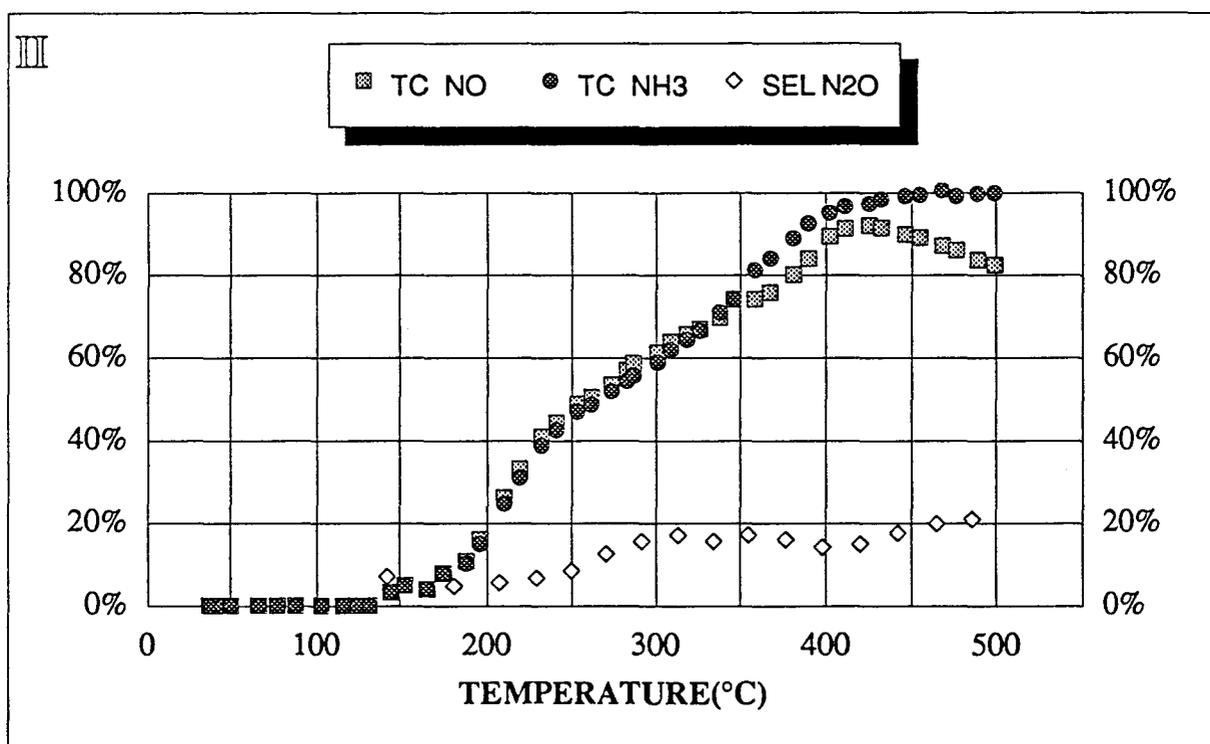
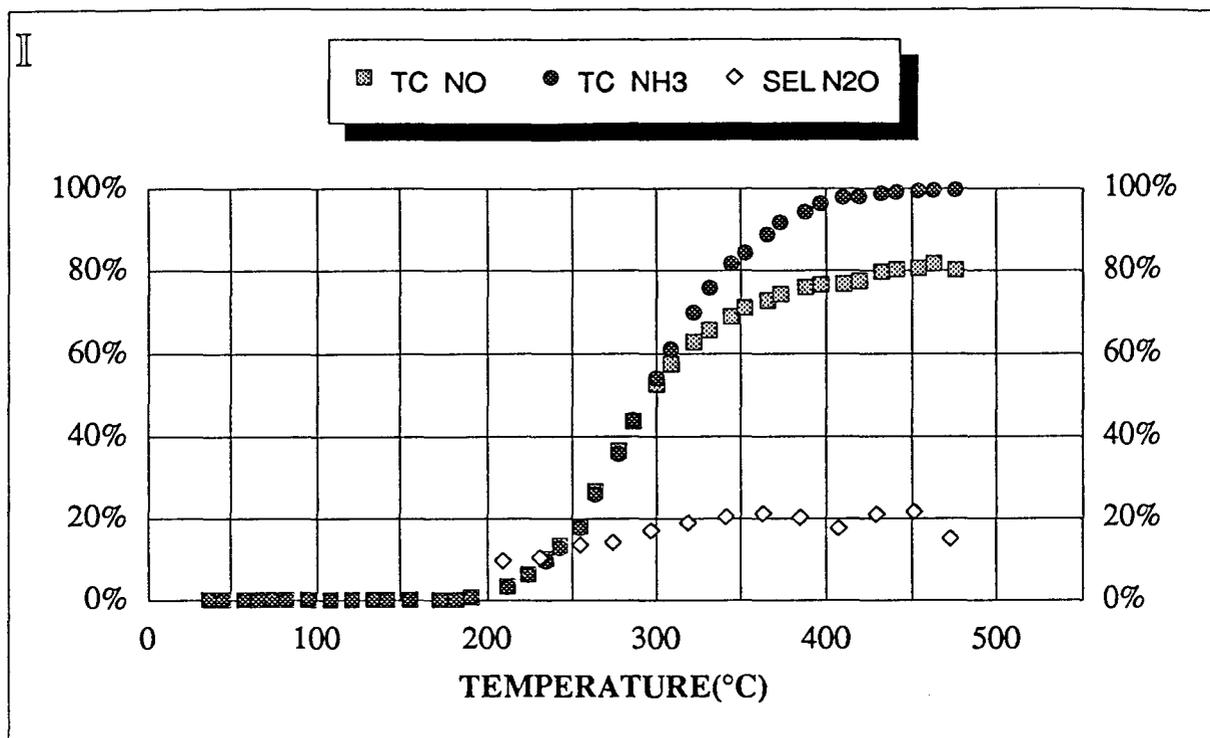


Figure XI 12: Evolution des taux de conversion de NO (TC NO) et de NH₃ (TC NH₃) et de la selectivité en N₂O (S N₂O) en fonction de la température sur 0,7 g de Cu/WCn pour la réaction NO(0,5%)+NH₃(0,5%)+O₂(2%) dilués dans l'hélium.

I : 1er test après séchage sous hélium à 500°C du catalyseur

III : 2ème test consécutivement au premier après réduction sous hydrogène à 500°C du catalyseur.

similaires pour les deux réactifs. La température d'allumage du catalyseur est de 295°C. On peut encore noter que ce catalyseur est moins actif que les autres Cu/Al₂O₃, Cu/boue rouge, probablement à cause de la plus petite surface de la phase active comme on l'a déjà mentionné.

L'oxydation de NH₃ par l'oxygène commence vers 300°C comme pour la majorité des catalyseurs au cuivre sauf le Cu/zéolithe. Il faut cependant noter que l'oxydation de NH₃ par O₂ est beaucoup moins importante que sur Cu/Al₂O₃ et Cu/boue rouge.

La sélectivité en N₂O est assez proche de celle obtenue avec les autres catalyseurs au cuivre. Elle est de 10 % dès le début de la réaction. Elle augmente ensuite légèrement jusqu'à 350°C (~ 20 %), température à partir de laquelle la valeur de la sélectivité reste constante.

A titre de comparaison nous avons reporté dans la figure XI-11 I les courbes de variation de TC NO, TC NH₃ et S N₂O en fonction de la température pour 0,7 g de WO₃. On peut voir qu'il n'existe aucune ressemblance entre ces courbes et celles de la figure XI-12 I. Les oxydes de tungstène ne paraissent donc participer que de façon négligeable à l'activité du Cu/WC.

2ème test : prétraitement - réduction sous flux d'hydrogène à 500°C (cf figure XI-12 II).

Un traitement réducteur a un important effet bénéfique sur les propriétés de ce solide. En effet le catalyseur réduit est actif à plus basse température que le catalyseur séché. Dès 140°C la réaction démarre (contre 200°C pour l'échantillon séché). De plus l'allure des courbes des taux de transformation est très différente.

Les taux de conversion de NO et de NH₃ augmentent rapidement jusqu'à 240°C, température à partir de laquelle ils ont tendance à augmenter moins rapidement. Cette croissance plus lente de l'activité en fonction de la température est sans doute à associer à un début d'oxydation du cuivre par l'oxygène ou par NO qui rend le catalyseur moins actif. Il faut cependant noter que cette réoxydation ne semble pas redonner le solide de départ puisque dans la zone des températures plus élevées le catalyseur réduit ne se conduit pas du tout comme lorsqu'il a été simplement séché sous hélium à 500°C. En effet, après réduction, l'oxydation de NH₃ par l'oxygène semble bien moins importante et elle commence à température plus élevée. Cependant vers 500°C, l'écart entre TC NO et TC NH₃ est sensiblement le même qu'avant réduction, dans ces conditions la déoxydation du catalyseur serait donc totale.

Le traitement réducteur a également un effet bénéfique sur la sélectivité puisque SN_2O est de l'ordre de 5 % aux basses températures (vers 200°C). Elle augmente ensuite très faiblement jusqu'à 500°C, température à laquelle elle atteint la valeur d'environ 20 %.

XI-2-4 DISCUSSION

La phase cuivre de ce catalyseur au cuivre déposé sur carbure de tungstène a sans doute une faible surface spécifique. Ceci explique que l'activité du Cu/WC soit un peu moindre que celles des autres catalyseurs au cuivre : Cu/zéolithe, Cu/Al₂O₃ et cuivre sur boue rouge. Comme pour les autres solides à base de cuivre qui n'ont pas subi de réduction préalable, l'activité dans la réaction NO + NH₃ est faible à basse température en absence d'oxygène. Elle augmente de façon notable à basse température sur l'échantillon réduit montrant que le cuivre métal est plus actif que le Cu²⁺. Malheureusement suite à l'oxydation par NO on retrouve progressivement le solide de départ. La sélectivité de formation de N₂O est proche de celle de tous les solides contenant du cuivre et relativement voisine de 40 % à faible conversion.

Nous avons vu qu'en aucun cas la présence de WC ne se manifestait sur l'activité ou la sélectivité, ce qui semble normal puisqu'en réalité la phase cuivre se trouve essentiellement sur des oxydes de tungstène qui sont en surface du carbure de tungstène.

Avec de l'oxygène l'activité du Cu/WC augmente mais ce catalyseur reste cependant généralement moins actif que les autres solides à base de cuivre même après réduction préalable.

Une importante différence se manifeste par rapport aux Cu/Al₂O₃ et Cu/boue rouge : c'est sa bien plus faible activité dans l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène, surtout après réduction par H₂ à 500°C. Ceci constitue un avantage appréciable du Cu/WC (ou Cu/WO₃) par rapport au Cu/Al₂O₃ et au Cu/boue rouge. En fait ce catalyseur Cu/WC est intermédiaire du point de vue de la sélectivité d'oxydation de NH₃ par NO ou par O₂ entre Cu/Al₂O₃, Cu/boue rouge et Cu/zéolithe qui ne semble pratiquement pas catalyser l'oxydation de NH₃ par O₂.

Par conséquent le Cu/WC se différencie nettement des deux autres solides étudiés dans cette cinquième partie aussi bien à l'état oxydé qu'à l'état réduit. Ceci est probablement à associer à la formation de composés mixtes de Cu et W à l'état d'oxydes pour les solides simplement séchés sous hélium à 500°C. Rappelons à ce sujet que la diffraction de rayons X a mis en évidence la formation de tungstate de cuivre après réduction et test $\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$ jusqu'à 500°C. Après réduction à 500°C le cuivre est sans doute réduit en Cu^0 .

En ce qui concerne la réduction des oxydes de tungstène qui recouvrent WC, il est difficile de dire si le traitement sous flux d'hydrogène pendant dix heures à 500°C est suffisant pour réduire totalement ces oxydes en W métal. En effet M. KAMAL [8] a montré que la réduction de WO_3 massique sous pression atmosphérique d'hydrogène commence vers 300°C. Cependant il a également montré que cette réduction s'effectue au moins en deux étapes avec passage par le dioxyde de tungstène WO_2 , la réduction de WO_2 se produisant à température plus élevée. Elle est totale après dix heures sous H_2 à 600°C. La réduction complète en WO_2 a pu avoir lieu, mais la réduction totale de WO_2 en W n'est pas certaine. Si on considère cependant qu'il s'agit ici d'oxydes superficiels il est très possible qu'ils aient été réduits en W^0 à 500°C par l'hydrogène. Quoiqu'il en soit puisqu'après réduction le Cu/WC présente une sélectivité très différente de celle du Cu/ Al_2O_3 , le cuivre réduit pourrait être encore en interaction soit avec WO_2 soit avec W.

Ce solide possède donc des propriétés intéressantes, mais moins que celles du Cu/zéolithe (Y). Il faut cependant remarquer que le Cu/WC n'est pas optimisé. Par exemple WC est d'aire faible 7 m^2/g , et une teneur en Cu de 5 % en poids conduit à de grosses particules de cuivre. Il serait intéressant d'étudier l'influence de la teneur en cuivre sur l'activité et la sélectivité. Par ailleurs une augmentation de l'aire spécifique du carbure de tungstène pourrait améliorer le catalyseur. Enfin, on a vu que le précurseur nitrate de cuivre oxyde le carbure de tungstène relativement profondément, si bien que le catalyseur testé à l'origine est plutôt un cuivre sur oxyde de tungstène sur carbure de tungstène. On pourrait donc étudier d'une part un Cu/ WO_3 massique, et d'autre part l'influence du sel de cuivre servant à l'imprégnation de WC, de même que celle du mode d'imprégnation du support. Toutes ces voies paraissent intéressantes à explorer pour une éventuelle optimisation de ce système.

DISCUSSION ET CONCLUSION DE LA CINQUIEME PARTIE

Chacun des trois catalyseurs testés dans cette partie a ses propres caractéristiques catalytiques. Il faut remarquer d'abord que le catalyseur Cu/zéolithe (Y) de la Grande Paroisse est de tous le plus actif et surtout le plus sélectif dans les conditions pratiques d'emploi en réduction des NOx par l'ammoniac en présence d'oxygène moléculaire. Cependant les solides testés dans cette partie du travail présentent certains aspects intéressants.

En absence d'oxygène, ils sont tous plus actifs que le Cu/zéolithe (Y), sauf le Cu/WC à cause de sa faible surface spécifique. En particulier le Cu/boue rouge après réduction à 500°C par l'hydrogène commence à être actif à très basse température, vers 100°C, comme Pt/Al₂O₃. A 150°C il est même plus actif que le Pt (1 %)/Al₂O₃. En revanche son activité n'augmente que lentement avec la température, tandis que le catalyseur se réoxyde sous l'influence de NO pour redonner sensiblement le même solide qu'avant réduction. Pour tous les catalyseurs au cuivre, la sélectivité de formation de N₂O est sensiblement la même - de l'ordre de 40 % (sélectivité initiale) - sauf pour le Cu/boue rouge réduit qui produit beaucoup de N₂O à basse température alors que la sélectivité en N₂O chute ensuite rapidement avec l'augmentation de la température et de la conversion.

La présence d'oxygène accroît fortement l'activité de tous les catalyseurs au cuivre et diminue la sélectivité en N₂O. Comme on l'a mentionné au début de cette discussion le Cu/zéolithe (Y) présente la meilleure activité à toute température. Le Cu/Al₂O₃ est légèrement moins actif. On trouve ensuite le Cu/WC à cause de sa petite aire spécifique. Enfin le Cu/boue rouge est le moins actif, mais conduit encore à de bonnes conversions de NO et de NH₃. La sélectivité en N₂O est toujours peu élevée - la plus faible étant obtenue avec Cu/zéolithe (Y), viennent ensuite Cu/WC et Cu/Al₂O₃ puis Cu/boue rouge - mais augmente légèrement avec la température.

C'est surtout sur le plan de la compétition entre NO et O₂ pour l'oxydation de NH₃ que ces catalyseurs se différencient. En effet avec Cu/Al₂O₃ et surtout Cu/boue rouge à partir d'environ 300°C l'oxydation de l'ammoniac par O₂ se produit et prend de plus en plus d'importance au fur et à mesure que la température augmente, si bien qu'à 500°C il reste entre 50 et 90 % de NO non converti ou produit par l'oxydation de NH₃. Par contre sur Cu/WC, surtout après réduction par l'hydrogène, l'oxydation de NH₃ par

O_2 est faible, de sorte que le Cu/WC est intermédiaire entre Cu/zéolithe (Y) et Cu/ Al_2O_3 , Cu/boue rouge, mais nettement plus proche du Cu/zéolithe (Y) que des deux autres solides. Cet échantillon présente donc des propriétés intéressantes dans la réduction de NO par NH_3 qui pourront peut-être être encore améliorées par optimisation de la préparation. Signalons enfin qu'à partir de $400^\circ C$ tous ces catalyseurs sont plus performants que le V_2O_5/TiO_2 étudié dans la troisième partie de ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE XI

[1] N.S. Mc INTYRE, S. SUNDER, DW SHOESMITH et F.W. STANCHELL
J. Vac. Sci. Technol., 18 (1981) p 714

[2] G. DEROUBAIX et P. MARCUS
Surface and Interface Analysis, 18 (1992) p 39

[3] S.K. CHAWLA, N. SANKARRAMAN et J.H. PAYER
J. Electron Spectros., 61 (1992) p 1

[4] T.L. BARR et J.J. HACKENBERG
Appl. Surf. Sci., 10 (1982) p 523

[5] M.P. SEAH et W.A. DENCH
Surface and Interface Analysis ,1 n° 1 (1979) p 2

[6] J. LUKAS et B. JEZEK
Collection Czechoslovak Chem. Comm., 48 (1983) p 2909

[7] T.A. CARLSON et G.E. Mc GUIRE
J. Electron Spectroscopy, 1 (1972/73) p 161

[8] M. KAMAL, Thèse Lille (1992)

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était de contribuer à la diminution des teneurs en oxydes d'azote, NO et N₂O, polluants présents dans les effluents gazeux industriels. Nous avons étudié la réduction catalytique sélective (S.C.R.) du monoxyde d'azote (NO) en absence et en présence d'oxygène sur différents types de catalyseurs.

L'amélioration de cette réduction peut faire intervenir l'usage de nouveaux matériaux. C'est pourquoi ce travail a porté essentiellement sur la recherche de nouveaux systèmes catalytiques moins onéreux et plus performants.

L'évaluation de la performance des nouveaux solides passe par leur comparaison avec des catalyseurs classiques habituellement impliqués dans la S.C.R.

Nous avons donc étudié les propriétés dans la réduction du monoxyde d'azote par l'ammoniac de trois catégories de catalyseurs. Dans la première catégorie, on trouve des catalyseurs de référence choisis parmi ceux qui ont déjà fait l'objet de nombreuses études et éventuellement d'applications dans les procédés industriels. Ce sont un Pt/Al₂O₃, un catalyseur V₂O₅ supporté sur TiO₂ et une zéolithe Y échangée par des ions cuivriques qui nous a été fournie par la Société Grande Paroisse. Les catalyseurs de la seconde catégorie sont des carbures de tungstène et de chrome dont certains avaient déjà présenté des propriétés intéressantes dans la réduction du monoxyde d'azote par le monoxyde de carbone, ainsi qu'une boue rouge, déchet de la fabrication de l'aluminium, en provenance de la Société ALCOA, dans l'optique de développer des catalyseurs de faible coût. Enfin, dans les solides de la troisième catégorie, nous avons associé ceux de la seconde catégorie (carbures et boue rouge) au cuivre et nous les avons comparés à un cuivre déposé sur alumine pour déterminer l'effet des supports non classiques utilisés.

Tous les catalyseurs ont été caractérisés par diverses techniques (essentiellement la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, la diffraction de rayons X) afin d'essayer d'établir des relations entre leur structure et leurs activité et sélectivité. Ils ont ensuite été testés en programmation de température dans des expériences de réduction de NO par NH₃ d'abord en absence puis en présence d'oxygène.

Nous avons donc, dans un premier temps, montré qu'un échantillon de platine à 1% en poids déposé sur alumine était très actif dans la réduction du monoxyde d'azote par l'ammoniac aussi bien en absence qu'en présence d'oxygène. L'oxygène a un effet bénéfique sur l'activité, mais celui-ci est contrebalancé par l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène gazeux dès 200°C. D'autre part, en présence d'oxygène la sélectivité de formation de N₂O est très importante. Avec un échantillon de V₂O₅ (8%) /TiO₂ solide le plus étudié dans la littérature et à la base du procédé RHONE-POULENC, on obtient une bonne activité en présence d'oxygène (toutefois moindre que sur Pt/Al₂O₃) ainsi

qu'une bonne sélectivité puisqu'il ne produit pratiquement pas de N_2O jusqu'à $300^\circ C$. Mais à partir de $300-350^\circ C$ environ, l'oxydation de NH_3 par O_2 devient importante.

La zéolithe (Y) échangée par des ions cuivriques est peu active en absence d'oxygène dans le mélange gazeux $NO + NH_3$, par contre la présence d'oxygène accroît considérablement son activité en réduction de NO dépassant même largement celles du Pt/Al_2O_3 et du V_2O_5/TiO_2 . De plus, sa très faible sélectivité en N_2O et l'absence d'oxydation de NH_3 par l'oxygène en font un catalyseur de choix.

En ce qui concerne les carbures, en absence d'oxygène, la sélectivité du carbure de tungstène est meilleure que celles obtenues avec les catalyseurs de référence. A basse température ($250-350^\circ C$), les carbures de tungstène et de chrome se comparent favorablement aux catalyseurs de référence d'un point de vue activité (Pt/Al_2O_3 excepté). Mais leur oxydation par le monoxyde d'azote à températures plus élevées limite leurs performances. On a même montré que des cycles de réduction par l'hydrogène du carbure de tungstène suivie de l'oxydation par NO ou par O_2 au cours des tests catalytiques conduisent à une diminution de la stoechiométrie du carbure dont l'activité décroît avec le rapport C/W.

La boue rouge, composée notamment d'oxydes de fer, aluminium, titane et nickel, commence à être active à plus basse température que tous les solides étudiés jusqu'alors. Toutefois, ses performances à haute température sont fortement réduites à cause d'une énergie d'activation apparente dans la réaction $NO + NH_3$ anormalement faible. Contrairement à ce qui est habituellement rapporté dans la littérature sur les oxydes de fer, l'activité de la boue rouge n'est pas améliorée par la présence d'oxygène. De plus, la sélectivité en N_2O augmente avec la température de façon notable à l'inverse de ce qui a été observé sans oxygène. Cependant, après réduction par l'hydrogène, la boue rouge ne produit pas de N_2O en présence d'oxygène jusqu'à au moins $300^\circ C$.

Ces solides présentent certaines propriétés intéressantes, mais ne peuvent pas entrer en compétition ni avec V_2O_5/TiO_2 , ni surtout avec le $Cu/zéolithe$. C'est pourquoi ils ont été imprégnés par une solution de nitrate de cuivre afin d'essayer de les rendre plus performants.

L'imprégnation de 5% de cuivre sur la boue rouge améliore considérablement l'activité du catalyseur. D'ailleurs le solide $Cu/boue\ rouge$ après réduction sous H_2 à $300^\circ C$ possède une meilleure activité que le solide Cu/Al_2O_3 et se révèle même le catalyseur à base de cuivre le plus actif en absence d'oxygène pour la réaction $NO + NH_3$ de tous les catalyseurs au cuivre étudiés. En revanche, en présence d'oxygène le

Cu/boue rouge est intermédiaire entre la boue rouge seule et le Cu/Al₂O₃. A partir de 300°C, l'oxydation de NH₃ par l'oxygène devient importante pour Cu/Al₂O₃ et Cu /boue rouge, ce qui les rendra inutilisables dans la pratique au-delà de 300°C pour une application industrielle.

Quant au Cu/WC, si son activité est faible en absence d'oxygène, il est très actif, au contraire, en présence d'oxygène, malgré sa faible aire spécifique, surtout après un traitement réducteur. Il présente également une bonne sélectivité car il catalyse très peu l'oxydation de NH₃ par l'oxygène. Ce solide est très intéressant et on peut espérer accroître encore ses performances en optimisant sa préparation.

De tous les catalyseurs étudiés dans ce travail, le Cu/zéolithe donne les meilleures performances en présence d'oxygène (toujours présent dans les conditions réelles d'utilisations industrielles) autant en activité (si l'on excepte Pt/Al₂O₃) qu'en sélectivité. Cependant, le cuivre déposé sur un carbure de tungstène a des propriétés catalytiques qui ne sont pas très éloignées de celles du Cu/zéolithe. Des modifications dans les méthodes de préparation devraient encore améliorer ce type de catalyseur. Par ailleurs, on peut signaler l'intérêt que pourrait éventuellement présenter l'utilisation de la boue rouge dans des conditions réductrices, soit telle quelle, soit imprégnée par un métal de transition tel que le cuivre par exemple.

ANNEXES

ANNEXE 1

CALCUL DU LIBRE PARCOURS MOYEN

D'APRES M.P. SEAH et W.A. DENCH

Après compilation de déterminations expérimentales, les auteurs obtiennent la formule suivante pour les composés organiques :

$$\lambda_m = 2170/E^2 + 0,72 (aE)^{0,5}$$

où λ_m est le libre parcours moyen exprimé en monocouches et a , l'épaisseur d'une monocouche exprimée en nanomètres.

$$a^3 = \frac{M \cdot 10^{24}}{\rho n N}$$

où M est la masse molaire en grammes par mole, ρ la masse volumique en kg.m^{-3} , n le nombre d'atomes par molécule et N le nombre d'Avogadro.

L'expression du libre parcours moyen en nanomètres est donc :

$$\lambda_n = a \lambda_m$$

ANNEXE 2

DISTRIBUTION DU CUIVRE DANS LES SITES

D'APRES A. D'HUYSSER et Coll

Les structures satellites correspondant à l'émission des électrons 2p_{3/2} d'un même cation entouré d'un type donné d'anions caractérisent la coordinance de ce cation.

Les rapports $r_T = \frac{I_T^{SAT}}{I_T^{PP}}$ et $r_O = \frac{I_O^{SAT}}{I_O^{PP}}$ dans lesquels

I_T^{SAT} , I_O^{SAT} , I_T^{PP} et I_O^{PP} désignent les intensités des satellites (SAT) et pics principaux (PP) des raies Cu_T^{2+} dans un environnement tétraédrique pur (T) et Cu_O^{2+} dans un environnement octaédrique pur (O), permettent d'évaluer la concentration d'une espèce cuivrique dans un site chimique.

En effet la concentration d'une espèce cuivre divalente est proportionnelle à l'aire de ses composantes dans les pics principal et satellite.

$$[Cu_T^{2+}] \sim I_T^{PP} + I_T^{SAT} = (1 + r_T) I_T^{PP} \quad (1)$$

et

$$[Cu_O^{2+}] \sim I_O^{PP} + I_O^{SAT} = (1 + r_O) I_O^{PP} \quad (2)$$

A. D'HUYSSER et Coll ont montré que pour les spinelles de symétrie cubique r_T et r_O étaient égaux respectivement à 0,85 et 0,55.

L'obtention d'une valeur intermédiaire r signifie que les ions cuivriques se situent dans les deux types de sites :

$$r = \frac{I^{SAT}}{I^{PP}} = \frac{I_T^{SAT} + I_O^{SAT}}{I_T^{PP} + I_O^{PP}} \quad (3)$$

En combinant les relations (1) (2) et (3) on montre facilement que :

$$\% [\text{Cu}_T^{2+}] = 100 / (1 + 1/R) \quad \text{et} \quad \% [\text{Cu}_O^{2+}] = 100 / (1 + R)$$

$$\text{avec } R = 1,2 \times (0,55 - r) / (r - 0,85)$$

RESUME

Dans ce travail, nous avons étudié les performances de nouveaux systèmes catalytiques dans la réduction sélective du monoxyde d'azote par l'ammoniac avec comme objectif une amélioration éventuelle par rapport aux catalyseurs déjà employés dans les procédés industriels, soit sur le plan de leur activité ou de leur sélectivité ou de leur coût.

Dans cette optique nous avons, dans une première partie, testé des catalyseurs qui ont déjà fait l'objet d'études et d'applications dans le domaine de la réduction des NO_x : un Pt/Al₂O₃, un V₂O₅/TiO₂ et un Cu/zéolithe de manière à pouvoir les comparer à nos nouveaux catalyseurs.

Dans une seconde partie nous nous sommes intéressés à trois nouveaux matériaux catalytiques : WC, Cr₇C₃ et une boue rouge, déchet de la fabrication de l'aluminium qui contient une grande quantité d'oxyde ferrique.

Enfin, la troisième partie a été consacrée à des catalyseurs composites qui associent le cuivre, qui donne d'excellents résultats quand il est déposé dans une zéolithe Y, à l'un des matériaux testés dans la seconde partie.

A l'aide de diverses techniques de caractérisation physico-chimiques nous avons essayé d'établir des corrélations entre la structure de ces différents solides et leurs propriétés catalytiques. Sur le plan des performances catalytiques, nous avons montré que les solides de type carbure et la boue rouge seule n'ont que peu d'intérêt. Par contre, leur utilisation en association avec le cuivre donne de bons résultats.

MOTS-CLES

- * catalyse
- * réduction
- * monoxyde d'azote
- * ammoniac
- * carbures
- * boue rouge
- * cuivre