50376 1993 2,88 N° d'Ordre : 1214 50376 1993 288

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de DOCTEUR EN CHIMIE Spécialité : Spectrochimie

par

Corinne DATHY INGENIEUR ENSCL



"ACTIVITE ET SELECTIVITE DE CATALYSEURS A BASE DE METAUX NOBLES ET/OU DE CARBURES ET NITRURES DANS LES REACTIONS CO, NO EN CATALYSE DE POST-COMBUSTION AUTOMOBILE"

Soutenue le 19 Novembre 1993 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

-Madame G. LECLERCQ, Président -Monsieur M. PRIGENT, Rapporteur -Monsieur J. BARBIER, Rapporteur -Monsieur G. MAIRE, Examinateur -Monsieur J. GRIMBLOT, Examinateur -Monsieur L. LECLERCQ, Examinateur

A ma mère, à mes frères

Je remercie Madame le Professeur G. LECLERCQ qui m'a dirigée et conseillée au cours des trois années de thèse et qui a bien voulu présider ce Jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE pour m'avoir accueillie au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène.

J'exprime également mes remerciements à Monsieur le Professeur L. LECLERCQ qui m'a initiée à la recherche et m'a soutenue dans l'étape finale de la rédaction.

Je tiens à remercier tout particulièrement Messieurs M. PRIGENT, Ingénieur en Chef à l'Institut Français du Pétrole et J. BARBIER, Professeur, à l'Université de Poitiers pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs.

J'associe également à ces remerciements Monsieur G. MAIRE, Directeur du Laboratoire de Catalyse et Sciences des Surfaces de Strasbourg ainsi que Monsieur le Professeur J. GRIMBLOT qui ont accepté de sièger dans ce jury.

Je suis reconnaissante à Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur CNRS, pour sa collaboration fructueuse et sa compétence scientifique qui m'a été très profitable.

Un grand remerciement enfin à tous les membres du laboratoire qui m'ont aidée durant la thèse. Cet ouvrage n'aurait pu être réalisé sans la participation matérielle et technique de Madame M.J. CLERMONT qui s'est chargée avec beaucoup de patience et d'assiduité de la partie dactylographiée et de Madame SAINLEGER qui en a assuré le tirage.

SOMMAIRE

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CATALYSE DE POST-COMBUSTION AUTOMOBILE	4
	4
I - Généralités	
 II- Les catalyseurs de post combustion II-1 Composition des catalyseurs II-2 Les réactions de dépollution 	6 7
CHAPITRE I : LES CATALYSEURS DE REFERENCE A BASE DE PLATINE ET DE RHODIUM	
 I-1 Introduction et rappel bibliographique I-2 Conditions opératoires 	12 13
I-2-1 Les catalyseurs de référence I-2-2 Mode opératoire des tests catalytiques	13 14
I-3 Résultats expérimentaux	
I-3-1 Catalyseur à 1 % Pt/Al2O3	15
A) réactions CO + NO	15
B) réactions CO + NO + O2	18
I-3-2 Influence du rhodium ajouté au platine (1 % Pt - 0,2 % /Al2O3)	20
A) réactions CO + NO	20

B) influence de la présence du chlore	23
C) étude de la réaction en fonction de la vitesse spatiale	23
D) réactions CO + NO + O2	25
I-3-3 Influence de l'ajout CeO2	28
3-1 Catalyseur 1 % Pt - 12 % CeO2/A12O3	28
A) réaction CO + NO	28
B) réaction CO + NO + O2	30
3-2 Catalyseur 1 % Pt - 0,2 % Rh - 12 % CeO2/A12O3	30
A) réaction CO + NO	32
B) réaction CO + NO + O2	32
I-4 Discussion et interprétation des résultats	36
I-4-1 Catalyseur Pt/A1203	36
I-4-2 Catalyseur Pt-Rh/A1203	40
I-4-3 Influence de la cérine	40
1-4-4 Influence du chlore	41
I-5 Conclusion du chapitre I	41
I-5-1 Dans les réactions CO + NO	41
I-5-2 CO + NO en présence d'oxygène	42

CHAPITRE II : ESSAIS DE CATALYSEURS A BASE DE CARBURES ET NITRURES EN TANT QUE SUBSTITUTSPOTENTIELS DES METAUX PRECIEUX

INTRODUCTION

44

II-1 Préparation et caractérisation des nitrures de tungstène massiques 46

II-1-1 Préparation des nitrures à partir de l'oxyde de	
tungstène	46
II-1-2 Caractérisation physico-chimique	48
2-1 Composition chimique aire spécifique et structure	48
2-2 Caractérisation physique de surface par XPS	49
II-1-3 Préparation des carbures à partir des nitrures de tungstène.	54
II-1-4 Caractérisation physico-chimique des carbures	
en nitrures.	57
4-1 Composition chimique aire spécifique et structure	57
4-2 Composition superficielle par XPS	59

II-2 Préparations et caractérisation des nitrures de tungstene supportes sur différents oxydes. 64

II-2-1 Préparation des nitrures supportés	
II-2-2 Caractérisation physico-chimique	67
2-1 Nitrures de tungstène sur alumine	68
2-2 Nitrures de tungstène sur oxyde de titane	70
2-3 Influence des traitements sur le support	77
2-4 Nitrures de tungstène sur cérine	84
2-5 Conclusion	88
II-3 Propriétés catalytiques	88
II-3-1 Activité des nitrures massiques	88
1-1 Conditions opératoires	88
1-2 Résultats et Discussion	89
1-3 Conclusion	91

II-3-2 Activité des nitrures supportés	91
--	----

A) Activité des échantillons stockés à l'air	91
2-1 Catalyseurs testés	91
2-2 Conditions opératoires	92
2-3 Résultats et Discussion	92
2-4 Conclusion	95
B) Activité in situ des échantillons	96
3-1 Mise au point des conditions opératoires	96
3-2 Résultats et Discussion	99
3-3 Conclusion	99

CHAPITRE III : LES CATALYSEURS A BASE DE METAUX PRECIEUX SUR DES SUPPORTS CARBURES ET NITRURES.

III-1 Caractérisation des supports	102
III-1-1 Choix des supports	102
III-1-2 Caractérisation physico-chimique des supports	103
2-1 Composition chimique massique et aire spécifique	103
2-2 Analyse de surface XPS	104
2-3 Etude de la résistance à l'oxydation des supports neufs	105
III-2 Préparation et caractérisation des catalyseurs	107
III-2-1 Rappel bibliographique sur l'utilisation des carbures comme supports aux métaux précieux	107
III-2-2 Préparation des échantillons	109
2-1 A partir d'une solution aqueuse	109
2-2 A partir d'une solution méthanolique	109

III-2-3 Caractérisation physico-chimique des catalyseurs	109
3-1 Mesure de la dispersion du platine	109
3-2 Caractérisation physique de surface par XPS	110
3-3 Etude de l'oxydabilité des supports imprégnés par analyses thermiques (TG - DTG - ATD)	112

III-3 Propriété catalytiques des métaux précieux (Pt,Pd) déposés sur des supports non classiques 112

III-3-1 ler groupe : catalyseurs au platine sur carbures	
SIC, WC, TIC.	114
1-1 Prétraitement des catalyseurs	114
1-2 Réaction CO + NO	114
a) Pt/SiC	114
b) comparaison des catalyseurs Pt/WC et Pt/WO3	122
c) comparaison des catalyseurs Pt/TiC et Pt/TiO2	129
d) conclusion	137
1-3 Réaction CO + NO + O_2	139
a) catalyseurs Pt/W03 et Pt/Ti02	139
b) les catalyseurs Pt/SiC	140
c) les catalyseurs Pt/WC	145
d) les catalyseurs Pt/TiC (réduits ou non)	146

III-3-2 2ème groupe : catalyseurs à base de platine et de palladium sur carbure de chrome et nitrure de silicium 157

A) Réaction CO + NO	157
2-1 Pt sur carbure de chrome	157
2-2 Pt sur nitrure de silicium (1 % Pt)	165
2-3 Pt sur nitrure de silicium (0,1 % Pt)	174
2-4 Pd sur nitrure de silicium	178

B) Réaction CO + NO + O2	178
--------------------------	-----

3-1 Pt/Cr₃C₂ 178

3-2 Pt/Si₃N₄ (1 % Pt) 181

3-4 Pd/Si3N4 185

CONCLUSION

193

PARTIE	EXPERIMENTALE	196

A - Préparation des catalyseurs par réaction thermoprogrammée	196
B - Montage des tests catalytiques et exploitation des résultats	198
C - Caractérisation physico-chimique des catalyseurs	217
C.I - Mesures de chimisorption C.II - Spectroscopie de photoélectrons induits par	217
rayons X.	220

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

La législation européenne de 1989 a fixé des normes d'émissions de polluants, très contraignantes pour les automobiles, concernant les oxydes d'azote (NO_X) le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures (HC). De ce fait, la technologie des pots catalytiques utilisant la conception du catalyseur "trois voies" est la seule qui peut permettre actuellement de respecter ces normes. Ce type de catalyseur, à base de métaux nobles (Pt, Rh, Pd) déposés sur alumine comportant des promoteurs (comme CeO₂), réduit les NO_X et oxyde simultanément CO et les hydrocarbures ce qui n'est possible que si les réactions sont faites dans des conditions stoëchiométriques. La conception du catalyseur "trois voies" date de 1968 (1) et les premières expériences de réduction des oxydes d'azote en présence d'air datent des années 70 (2-4).

Bien que la technologie soit au point et largement utilisée commercialement aussi bien aux Etats-Unis et au Japon qu'en Europe, le rôle et la spécificité des phases actives des catalyseurs doivent encore être étudiés pour élucider les mécanismes réactionnels impliqués dans la dépollution des gaz d'échappement automobile, malgré une littérature abondante (5-13). Il faut ainsi pouvoir améliorer les performances des catalyseurs pour faire face d'une part à l'exigence croissante des normes de réduction des NOx de plus en plus sévères, pour répondre à l'incitation de mieux utiliser les métaux précieux voire de les substituer par des composés moins rares et moins coûteux. Il faut également augmenter sensiblement la durée de vie des catalyseurs dans les conditions particulières d'utilisation en Europe (vitesses plus élevées sur les autoroutes qu'aux U.S.A. par exemple).

L'élimination des émissions d'oxydes d'azote est un enjeu important pour l'environnement et difficile à atteindre. Les oxydes d'azote interviennent dans plusieurs réactions photochimiques. Dans l'atmosphère NO est facilement oxydé en NO₂ qui peut alors se dissocier et former de l'ozone pouvant détruire la chlorophylle sous l'action du soleil. En outre, des effets combinés de polluants tels que SO₂ et NO_X par exemple au niveau des feuilles des arbres détruisent le calcium et le magnésium nécessaires à l'éclosion des bourgeons (ou bien conduisent à la formation des pluies acides). De même les effets toxicologiques des oxydes d'azote se combinent à ceux de l'ozone qui en plus induisent des transformations des hydrocarbures en radicaux libres les rendant ainsi biologiquement plus actifs (14). Bien que N_2O ne soit pas un constituant normal des gaz d'échappement, il peut apparaître dans certaines conditions. La molécule N_2O contribue à accroître l'effet de serre et dans la stratosphère, elle participe à la destruction de la couche d'ozone protectrice de la terre contre les radiations dans l'ultra-violet. Pour toutes ces raisons, la réduction des oxydes d'azote en azote est primordiale pour l'amélioration de l'environnement.

Parmi les réactions de dépollution qui ont lieu simultanément dans les pots catalytiques, la réaction de réduction des NOx par le CO semble une voie majeure d'élimination de ces polluants. Cette réaction CO + NO est sélective en azote à haute température mais à basse température la formation de N₂O est un produit primaire comme il l'a été rapporté dans la littérature (11, 12, 15, 16). En outre, Mc CABE et WONG (17) ont montré récemment que la formation de N₂O peut être suivie par une réaction ultérieure avec CO pour former l'azote.

Pour élucider le mécanisme de cette réaction simple (CO + NO), il semble important de comprendre les conditions de la formation de N₂O d'un point de vue fondamental. Dans une première partie nous avons donc étudié l'activité et la sélectivité de catalyseurs de référence à base de Pt et de Rh sur alumine dans les réactions CO + NO avec ou sans oxygène en mettant en relief les modifications apportées par l'adjonction du rhodium au platine. De même les variations d'activité et de sélectivité du catalyseur bimétallique Pt-Rh/Al₂O₃ ont été observées, avant et après, l'addition d'oxyde de cérium qui joue un rôle très important dans les catalyseurs "trois voies".

D'autre part, l'utilisation du platine et du rhodium dans les pots catalytiques (aux USA et au Japon) et leur extension au marché européen posent le problème de leur disponibilité et de la nécessité de réduire leur utilisation. Si le platine semble pouvoir être fourni en quantité suffisante par contre le rhodium est d'une disponibilité plus limitée.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes donc attachés à rechercher des catalyseurs à base de carbures et nitrures soit en tant que phases actives, possibles substituts des métaux nobles, soit en tant que supports autres que l'alumine pour modifier la sélectivité du platine dans la réduction des NO_X pour laquelle le rhodium joue un rôle primordial. De plus, le rôle des interactions métal-support ou métal-promoteur oxyde est un élément important du mode d'action des catalyseurs "trois voies". La substitution de l'alumine par d'autres supports à base de nitrures et carbures (résistants à l'oxydation à haute température) permet d'étudier un autre mode d'interaction du support avec les métaux nobles.

La troisième partie a donc été consacrée à une étude de catalyseurs métalliques sur des supports non conventionnels, afin de préciser leur spécificité et les modifications de réactivité du platine et du palladium.

Ce travail s'est inscrit dans le cadre d'un "Groupement de Recherches sur les pots catalytiques" en collaboration avec le CNRS, l'Institut Français du Pétrole et auxquels se sont joints des organismes de financement de recherches tels que le PIRSEM, l'AFME et les Universités de Strasbourg et de Poitiers ainsi que l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Villeurbanne.

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CATALYSE DE POST-COMBUSTION AUTOMOBILE

I - <u>GENERALITES</u> : DEFINITION DU PROBLEME POSE PAR LA DEPOLLUTION DES GAZ D'ECHAPPEMENT AUTOMOBILE

A la sortie d'un moteur, la complexité du gaz d'échappement doit être prise en compte dans la solution d'épuration catalytique en ce qui concerne les fluctuations de température, la nature chimique et la concentration des constituants qui varient périodiquement avec les différents temps du cycle thermodynamique du moteur selon le rapport air/carburant (fig. 1). La nature chimique des émissions soit réductrice soit oxydante varie donc en fréquence et en amplitude.

La composition du mélange des gaz d'échappement comprend 3 types de composés :

Les oxydants : $O_2 : 0,2 \ge 2$ % en volume $NO_X = 0,01 \ge 0,4$ % en volume

Les réducteurs : CO = 0,1 % à 6 % en volume H₂ = 0,5 % à 2 % en volume HC imbrûlés = 0,5 % à 1 % en volume SO₂= 15 à 60 ppm

Les substances neutres : H₂O = 10 à 12 **%** N₂ = 70 à 75 **%** CO₂ = 10 à 13,5 **%**



FIGURE 1. Evolution de la teneur en CO, HC et NO des gaz d'échappement, en fonction du réglage de la richesse à l'admission du moteur.

Pour NO, on donne les émissions à pleine charge (C|1) et à 1|3 de charge (C|3).

Pour tenir compte de la variation de la composition des émissions on définit le rapport de "richesse" du mélange (R)

Quand $\underline{R} \rightarrow \underline{1}$, il y a excès de carburant. Le véhicule fonctionne en régime riche, la formation de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés est favorisée. Le gaz arrivant alors sur le pot catalytique a des propriétés réductrices.

Quand <u>R < 1</u>, il y a excès d'oxygène. Le mélange est dit pauvre, la production d'oxydes d'azote est favorisée, elle passe par un maximum pour R=0,9 et le gaz arrivant sur le pot catalytique a des propriétés oxydantes.

Quand <u>R = 1</u>, le mélange est stoëchiométrique et permet la combustion idéale.

II - CATALYSEURS DE POST-COMBUSTION

II-1 Composition des catalyseurs

Les convertisseurs catalytiques ou "pots catalytiques" sont utilisés depuis 1975 aux U.S.A. et au Japon et devraient équiper tous les véhicules européens en 1993. Les catalyseurs de dépollution automobile sont à base de métaux précieux (Rh, Pt, Pd) déposés sur un premier type de support d'alumine de grande surface spécifique (~100 m²g⁻¹) contenant d'autres composés assurant des fonctions de stabilisateur, dispersant ou promoteur (La₂O₃, CrO₂, NiO, BaO....). L'alumine est préalablement déposée en revêtement mince (de l'ordre de 20 à 50 μ m) sur un support céramique sous forme de monolithes de cordiérite (2MgO + 2A1₂O₃ + 5 SiO₂). Ce sont des structures en "nid d'abeilles" constituées de petits canaux parallèles indépendants. La stabilité thermique de la cordiérite est élevée, son point de fusion est de 1400°C. La teneur en métaux précieux est d'environ 1,2 à 1,4 g/l (rapport Pt/Rh = 5).

Un pot catalytique ayant un volume d'environ 3 litres, la densité de l'ensemble est particulièrement faible : 0,45 g/l.

Les avantages technologiques des monolithes résident dans leur isolation thermique qui permet des montées rapides en température ainsi qu'une perte de charge plus faible et une meilleure résistance à l'attrition comparée aux systèmes à billes d'alumine.

Le catalyseur de dépollution automobile a pour fonction de réduire de près de 90 % les émissions polluantes. Il doit être efficace aussi bien au démarrage c'est-à-dire entre la température ambiante et 450°C et même à des températures supérieures, entre 800°C et 1000°C, il doit résister au frittage.

II-2 Les réactions de dépollution

Ces réactions comportent :

1) <u>des réactions d'oxydation</u> qui sont plus faciles à réaliser quand le mélange issu du moteur est un mélange "pauvre" (R < 1) (fig. 2).

> a) Oxydation du monoxyde de carbone CO + 1/2 O2 ---> CO2

b) Oxydation des hydrocarbures (et de l'hydrogène émis par le craquage thermique des hydrocarbures à haute température)

Cy Hz + (y + 3/4) O₂ ----> Y CO₂ + 3/2 H₂O

La formule chimique des hydrocarbures imbrûlés est très variable selon la composition des essences.

c) Réaction parasite SO₂ + 1/2 O₂ ---> SO₃ conduisant à la sulfatation des oxydes dont l'alumine.

2) <u>des réactions de réduction</u> réalisables quand le mélange des gaz émis est un mélange "riche" (R > 1)

a) NO + H₂ ---> 1/2 N₂ + H₂O NO + CO ---> CO₂ + 1/2 N₂

b) Réactions parasites : 2NO + H2 ---> N2 O + H2 O 2NO + CO ---> N2O + CO2 NO + 5/2 H2 ---> NH3 + H2O (mais 2NH3 + 3 NO ---> 5/2 N2 + 3H2O) (Ce qui empêche la formation d'ammoniac) SO2 (ou SO4⁻⁻) + 3H2 --> H2S + 2H2O

Le catalyseur "trois voies" doit donc simultanément réduire les oxydes d'azote et oxyder le monoxyde de carbone et les hydrocarbures ce qui n'est possible que si le gaz d'échappement est issu d'un moteur fonctionnant dans des conditions de combustion stoëchiométriques. Dans ce cas, comme l'indique la figure 2 dans une zone correspondant à la fenêtre de réglage de la carburation la conversion des polluants sera maximum.

A la stoëchiométrie, d'autres réactions interviennent également qui doivent jouer un rôle important dans la dépollution. Il s'agit du réformage à la vapeur d'eau des hydrocarbures :

 $Cy Hz + 2y H_2O \implies y CO_2 + (2y + 3/2) H_2$

et de la réaction du gaz à l'eau :

 $CO + H_2O \implies CO_2 + H_2$

Tout écart à la stoëchiométrie, comme le montre la figure 2, entraîne une perte d'efficacité du catalyseur. Le maintien de la richesse de fonctionnement dans la fenêtre très étroite permettant l'efficacité optimale, nécessite une régulation en boucle fermée du système d'alimentation en carburant. Pour ce faire, le rapport air/carburant est contrôlé de préférence par un système d'injection électronique au moyen d'une sonde. Cette sonde détermine la teneur en oxygène dans les gaz d'échappement en amont du catalyseur et délivre un signal électrique qui grâce à un microprocesseur permet de rectifier le rapport air/carburant à l'admission du moteur (fig. 3). Néanmoins, pour atténuer les effets d'oscillations de richesse, on incorpore très souvent dans les catalyseurs trois voies un oxyde tel que CeO₂ qui est capable de s'oxyder et de se réduire facilement et qui joue ainsi un rôle tampon. L'oxyde de cérium possède en effet





Figure 2

Taux de conversion des polluants CO. HC et NO en fonction du réglage de la richesse du mélange air-carburant à l'admission du moteur, au voisinage de la

Figure 3. Principe du système de régulation en boucle du taux d'oxygène mesuré par une sonde reliée à un microprocesseur qui régule l'injection électronique.





deux états de valence (+ 4 et + 3) et une très grande facilité à passer de l'un à l'autre. La migration de l'oxygène activée par les métaux précieux, surtout le rhodium, conditionne l'aptitude du catalyseur à stocker et à restituer l'oxygène rapidement pour l'oxydation pendant les périodes transitoires défavorables au point de vue oxydo-réduction.

La capacité de stockage de l'oxygène a été étudiée par H.C. YAO et Y.F. YU YAO (18) qui ont montré par TPR qu'il existait une corrélation entre la diminution de la température de réduction de CeO₂ et l'augmentation de la température de stockage de l'oxygène sous l'influence des métaux précieux (Rh, Pt, Pd). Il postule alors une espèce d'anion d'oxygène moléculaire de surface, liée à un ou deux ions Ce⁴⁺.

CHAPITRE I

LES CATALYSEURS DE REFERENCE A BASE DE PLATINE ET DE RHODIUM

I-1 Introduction et rappel bibliographique

Les catalyseurs de dépollution des gaz d'échappement sont le plus souvent à base de platine et de rhodium et accessoirement à base de palladium. Le platine et le rhodium présentent des réactivités spécifiques qui les rendent complémentaires.

Le platine possède une activité supérieure au rhodium pour l'oxydation de CO et surtout des hydrocarbures saturés mais une plus faible activité et sélectivité pour la réduction des NO_X (8, 19, 20). Le rhodium dissocie NO à température ambiante alors que sur des monocristaux (21) de platine NO s'adsorbe de façon moléculaire jusque 150°C.

La réaction CO + NO peut être considérée comme une réaction modèle utilisable comme une sonde chimique pour déterminer les propriétés catalytiques du platine et du rhodium dans les réactions de dépollution sur des catalyseurs à base de rhodium (11, 16, 17). Des études antérieures ont montré qu'il se formait du N₂O comme produit primaire de la réaction CO-NO.

Le schéma réactionnel global de cette réaction est le suivant :

(1) CO + NO $\longrightarrow 1/2 N_2 + CO_2$ (2) CO + 2NO $\longrightarrow N_2O + CO_2$ (3) CO + N_2O $\longrightarrow N_2 + CO_2$

La réaction (1) qui représente la réaction directe de la formation sélective d'azote est favorisée à haute température.

La réaction CO-NO en présence d'oxygène a été décrite comme une compétition entre O₂ et NO pour la réduction de CO par TAUSTER et MURRELL (22). Selon de nombreuses études (15, 16, 43, 46) sur Pt et Rh supportés la réaction procède via un mécanisme LANGMUIR-HINSHELWOOD

> (1) NO + * \longrightarrow NO * (2) CO + * \implies CO * (3) 2 NO * ---> N2 + 2 O * (4) CO * + O * ---> CO2 + 2 *

L'étape cinétiquement limitante dépend de la température : LORIMER et BELL (23) sur Pt/SiO₂ et CHO et al (16) sur Rh/Al₂O₃ ont montré qu'à basse température (pour des conversions inférieures à 50 %) la réaction était limitée par l'étape de dissociation de NO alors qu'à température plus élevée, la vitesse est contrôlée par l'étape d'élimination, de l'oxygène adsorbé, par CO pour former CO₂.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord étudier l'activité et la sélectivité d'un catalyseur à 1% Pt/Al2O3 dans la réaction simple CO + NO avec ou sans oxygène, puis, l'influence de l'ajout de 0,2 % de Rh au catalyseur précédent et enfin l'adjonction de 12% d'oxyde de Cérium (CeO2) au Pt/Al2O3 et dans un deuxième temps au catalyseur Pt-Rh/Al2O3. Nous tenterons alors de rationaliser nos résultats sur la base d'un mécanisme réactionnel proposé dans la littérature par HARRISON et al (24).

I-2 Conditions opératoires

I-2-1 Les catalyseurs de référence

Les catalyseurs testés ont été fournis par l'Institut Français du Pétrole. Quatre catalyseurs ont été préparés par imprégnation de l'alumine avec des solutions d'acide hexachloroplatinique et/ou de trichlorure de rhodium. Leur composition (% en poids) sont les suivantes :

% Pt en poids	% Rh en poids	% CeO ₂	Dispersion
1	0	0	0,55
1	0,2	0	1
1	0	12	-
1	0,2	12	-
	X Pt en poids 1 1 1 1	% Pt en poids% Rh en poids1010,21010,2	% Pt % Rh % CeO2 1 0 0 1 0,2 0 1 0,2 12 1 0,2 12

TABLEAU 1 : Composition et dispersion des catalyseurs de référence

L'alumine présente une aire BET de $100m^2g^{-1}$ et un volume poreux total de 1,15 cm $^3g^{-1}$. Elle a été utilisée sous forme de poudre dont la taille de grain

est comprise entre $\delta 0$ et 124 µm. Après imprégnation de l'alumine avec 12 **x** de CeO₂, l'aire spécifique du support est de 128 m²g⁻¹.

La dispersion des métaux mesurée par adsorption d'hydrogène à température ambiante est reportée dans le tableau 1. Cependant, il n'a pas été possible de mesurer la dispersion des métaux supportés sur CeO2/Al2O3 par chimisorption d'hydrogène ou d'oxygène à cause des quantités importantes adsorbées par CeO2.

I-2-2 Mode opératoire des tests catalytiques

La description détaillée de l'appareillage de tests catalytiques et son fonctionnement sont reportés dans la partie expérimentale. Les tests catalytiques sont effectués sur une prise d'essai de 200 mg de catalyseur dilué avec 800 mg d'alumine α .

Avant chaque test catalytique, un prétraitement standard des catalyseurs comporte un chauffage sous hélium de la température ambiante à 500°C à la vitesse de 3°C par minute suivi d'une activation dans le mélange réactionnel (CO, NO) à 500°C pendant une heure puis le catalyseur est rapidement refroidi à température ambiante.

La réaction-test est conduite dans un réacteur dynamique à flux continu à une vitesse spatiale de 25 000 h⁻¹ qui représente le débit volumique gazeux des réactifs par unité de volume du catalyseur (VVH). Au cours de la réaction, le catalyseur est chauffé à température programmée à la vitesse de 1°C par minute, entre 100 et 550°C. La composition molaire initiale des réactifs est de 0,5% de CO et 0,56 % de NO pour la réaction en absence d'oxygène, et de 0,75 % de CO, 0,28 % de NO et 0,26 % de 0_2 dans l'hélium.

A la fin de chaque test, le catalyseur est refroidi rapidement dans le mélange réactionnel jusqu'à la température ambiante puis maintenu sous un flux d'azote purifié pendant la nuit.

Avant le test suivant, le réacteur est purgé sous hélium purifié, jusqu'à ce que l'analyse chromatographique ne détecte plus d'azote.

I-3 Résultats expérimentaux

I-3-1 Catalyseur à 1 % Pt/Al2O3

A - Réaction CO + NO

Les taux de conversion de CO (TCCO) en CO₂ et de NO (TCNO) en N_2 et N_2O ont été calculés. Les variations de ces taux de conversion en fonction de la température sont représentées par des courbes caractéristiques de l'activité de chaque catalyseur. (exemple figure 4). En considérant la stoëchiométrie des réactions CO + NO selon :

(1) $2 \text{ CO} + \text{NO} = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$

(2) $CO + 2NO = CO_2 + N_2O$

On remarque que les valeurs permises pour le rapport TCCO/TCNO ne peuvent être comprises qu'entre 0,5 et 1. En fait, à basse température, entre 100 et 400°C, la conversion de CO est sensiblement plus grande que celle de NO comme le montre la figure 4, ce qui implique que d'autres réactions peuvent intervenir, notamment dans l'oxydation de CO par d'autres espèces que NO à la surface du catalyseur ou par exemple la réaction de dismutation de CO.

En outre, à partir de 220°C les conversions de CO et de NO présentent un épaulement qui se manifeste par une très légère décroissance de 230°C à 300°C. A partir de cette température les conversions augmentent à nouveau plus rapidement vers les températures plus élevées.

Dans l'utilisation des pots catalytiques, il est d'usage de caractériser l'activité du catalyseur par la température d'allumage (light-off temperature) qui est la température correspondant à 50 % de conversion des polluants. Pour le catalyseur au platine, cette température d'allumage est à peu près identique pour CO et NO : de 410°C. A partir de cette température, les courbes de conversion de CO et NO en fonction de la température se confondent ce qui montre que TCCO/TCNO = 1 et qu'alors les stoëchiométries des réactions (1) et (2) sont respectées.

On a caractérisé également la sélectivité des catalyseurs en





figure 5 TEST CATALYTIQUE

TEST CO (0,5%) - NO (0,56%) - Nº 1



figure 6

TEST CATALYTIQUE





 $N_{2O}: SN_{2O} = \frac{TCN_{2O}}{TCNO} \times 100 (TCN_{2O} étant le taux de conversion de NO en N_{2O}), On a$ $porté sur le même graphique SN_2O en regard de TCNO en fonction de la$ température ce qui permet de comparer plus aisément les évolutions respectives(figure 5). On peut aussi visualiser l'évolution des polluants en portant lepourcentage réel de polluants (c'est à dire la somme du pourcentage de NO restant $et du pourcentage de N_2O formé, en fonction de la température. On obtient alors$ une courbe (figure 6) d'évolution inverse de celle de la conversion de NO $(TCNO). A basse température (et à faible conversion) la sélectivité en N_2O$ part de 100 % puis elle décroît lentement jusqu'à la température d'allumage à $partir de laquelle la sélectivité en N_2O diminue brutalement jusqu'à s'annuler$ pour des températures supérieures à 410°C.

Le catalyseur à base de platine a été comparé aux autres catalyseurs de la série. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2. Pour la réaction CO + NO, le platine sur alumine est le catalyseur le moins actif de la série comparé au Pt-Rh (sur Al₂O₃ avec ou sans CeO₂) et même au Pt sur CeO₂. De plus, le platine sur alumine se désactive au cours des différents tests catalytiques effectués de manière cyclique sur le même échantillon de catalyseur. C'est ainsi que la température d'allumage (à 50 % de conversion) passe de 410 à 450°C (après 3 cycles en températures programmées) ce qui représente une perte d'activité d'un facteur 2.

B - REACTION CO + NO + O2

En présence d'oxygène, les vitesses de réaction pour l'oxydation de CO et pour la réduction de NO sont beaucoup plus grandes qu'en l'absence d'oxygène. Les températures d'allumage (50 % de conversion) sont de 290°C pour la conversion de CO et de 330°C pour celle de NO. Un épaulement apparaît sur la courbe de conversion de CO (marqué par une flèche figure 7) vers 300°C ce qui traduit un appauvrissement en oxygène du mélange gazeux.

Tant que l'oxygène est présent dans la phase gaz sans diminution notable, la conversion de NO est faible (10 % à 300 °C) et elle ne s'accroît sensiblement que lorsque l'épuisement de l'oxygène commence dans la phase gaz pour atteindre 50 % à 330°C. Ce phénomène est dû à l'effet inhibiteur de l'oxygène sur la chimisorption du NO.

On peut aussi noter que par rapport à la réaction CO + NO le pic entre 220 et 300°C a disparu en présence d'oxygène.



figure 8





La sélectivité en N₂O (figure 8) est ici très différente par rapport à la réaction NO + CO sans oxygène. A basse température la formation de N₂O est très faible lorsque l'oxygène est présent en grande quantité. Puis la sélectivité en N₂O croît au fur et à mesure que l'oxygène est consommé et que la température augmente, et lorsque tout l'oxygène est épuisé on retrouve alors la même sélectivité en N₂O que pour CO + NO avec une décroissance prononcée lorsque la conversion de NO est forte (à haute température).

En résumé, la présence d'oxygène dans la phase gaz facilite l'oxydation de CO, inhibe la conversion de NO et la quantité de N2O formée ne s'accroît notablement que lorsque l'oxygène est fortement consommé ou en voie d'épuisement dans la phase gaz.

I-3-2 Influence du rhodium ajouté au platine : catalyseur 1 % Pt - 0,2 % Rh/Al2O3 (PR)

A) Réaction CO + NO

La présence de rhodium ajouté au platine augmente fortement l'activité du catalyseur pour la réaction CO + NO puisque la température d'allumage est abaissée de 130°C par rapport au platine seul (Tableaux 2 et 3), Elle est de 280°C pour les conversions de CO et de NO, ce qui représente un gain d'activité d'un facteur 7.

Réaction CO - NO	Diminution de la Température d'allumage de CO et NO
Sur un catalyseur sans Cérium Pt/A1203 et Pt-Rh/A1203	130° C
Sur un catalyseur avec 12% de Cérium Pt/A1203-CeO2 Pt-Rh/A1203-Ceo2	80°C

Tableau 3 Effet de l'ajout de 0,2 **%** de rhodium sur la température d'allumage











figure 14 TEST CATALYTIQUE

TEST CO (0,5%) - NO (0,56%) - Nº 1



figure 15

TEST CO (0,5%) - NO (0,56%) - N°1



On peut remarquer que les courbes taux de conversion de CO et de NO en fonction de la température sont pratiquement confondues (figure 10) avec un très léger excès de conversion de NO par rapport à CO.

A basse température, l'effet de nivellement observé sur le platine est supprimé par la présence du rhodium.

En ce qui concerne la sélectivité en N₂O (figure 11), elle est voisine de 60 **%** entre 200 et 350°C, ensuite elle décroît fortement après la température d'allumage. Pour une température donnée, SN₂O semble être légèrement plus faible sur Pt-Rh que sur Pt seul cependant comme la conversion de NO n'est pas la même pour ces deux catalyseurs, il faut être prudent dans la comparaison de leurs sélectivités qui dépendent de la conversion.

B) Influence de la présence du chlore

Ce catalyseur à base de Pt-Rh (PR) a subi un traitement de déchloration par une solution d'ammoniaque à chaud. Le nouvel échantillon déchloré (PRD) est passé de 6200 ppm de chlore pour l'échantillon PR à 211 ppm pour le PRD. Le taux de conversion de CO est supérieur à celui de NO : par contre, la sélectivité en N₂O reste importante même à forte conversion de NO et elle est supérieure pour le catalyseur déchloré (PRD) par rapport au PR (figures 11, 14). L'absence de chlore améliore les conversions de CO et NO avec un gain de 30°C sur la température d'allumage qui passe alors de 320° à 290°C (figures 10, 13).

C) Etude en fonction de la vitesse spatiale ou du temps de contact

Sur ce catalyseur, nous avons également tenté de préciser si la séquence réactionnelle de réduction de NO :

(1) $CO + NO \longrightarrow CO_2 + 1/2 N_2$ (2) $CO + 2NO \longrightarrow CO_2 + N_2O$ (3) $CO + N_2O \longrightarrow CO_2 + N_2$

procède par un mécanisme successif ou parallèle.

Pour cela nous avons choisi la température de 250°C et fait varier la vitesse spatiale du mélange gazeux de 100 000 h^{-1} à 50 000 h^{-1} .

A 250°C, le taux de conversion ne dépassant pas 12 %, nous

REACTIONS CO+NO

CATALYSEUR 1% Pt-0,2% Rh/Al₂0₃

FIGURE 13 Bis

CONVERSION EN N2 ET N20 en fonction du pourcentage de transformation totale du NO

TC N2 - TC N2O = f(TC NO)



TC NO (%)

avons pu tracer les courbes de variations des taux de conversion en N₂ et N₂O en fonction du taux de conversion de NO, représentée dans la figure 13 bis. Ces courbes montrent clairement que N₂O est un produit primaire de réaction. Par ailleurs, la pente croissante de la courbe $TCN_2 = f(TCNO)$ montre que N₂O se transforme ultérieurement en N₂ par la réaction (3). Cependant, en ce qui concerne la pente à l'origine de cette seconde courbe, il est difficile de dire si elle est nulle ou non, c'est-à-dire si N₂ se forme également directement à partir de NO dans la réaction (1). Il semblerait néanmoins que cette pente à l'origine soit légèrement positive. La formation de N₂ et N₂O a donc probablement lieu par le jeu de réaction (1) (2) (3) compétitives - successives - Mais il est évident quand tout état de cause la vitesse de la réaction (2) est nettement supérieure à celle de la réaction (1).

D) Réaction CO + NO + O_2 (catalyseurs PR et PRD)

En présence d'oxygène, les courbes TCCO et TCNO en fonction de la température (figures 16, 19) sont moins déplacées vers les plus basses températures pour le Pt-Rh que pour le Pt mais la forme des courbes reste qualitativement la même.

Les résultats du tableau 2 montrent que l'ajout de 0,2 % de Rh permet un gain de 60°C sur la température d'allumage de CO et de 70°C sur celle de NO. Mais on constate que l'effet promoteur du rhodium est moins important en présence d'oxygène qu'en son absence. La différence (ΔT) entre les températures d'allumage pour la conversion de CO et de NO est plus faible sur Pt-Rh ($\Delta T = 30°$ C) que sur Pt ($\Delta T = 40°$ C). On peut remarquer que dans la figure 16, à basse température les pentes des deux courbes TCCO et TCNO = F (T) sont moins différentes que pour le Pt seul (figure 7). Quand la conversion de NO est de 5 %, la conversion de CO est de 19 % sur Pt-Rh mais celle-ci est de 28 % sur Pt. L'effet inhibiteur de l'oxygène sur la conversion de NO est donc moins marqué sur le Pt-Rh que sur le Pt. Il semble donc qu'en présence de rhodium, la compétition d'adsorption entre NO et O₂ soit moins en défaveur de NO.

La sélectivité en N₂O sur Pt-Rh est plus grande que celle du Pt à basse température (figures 17, 20) et elle ne commence pas à zéro à faible conversion (à basse température).














I-3-3 Influence de l'ajout CeO2

3-1 Catalyseur : 1 % Pt - 12 % CeO2/Al2O3

A) Réaction CO + NO

A basse température, pour la réaction CO + NO l'activité du Pt-CeO2/Al2O3 est plus élevée que pour le Pt/Al2O3 : la température d'allumage est abaissée de 30°C (380°C au lieu de 410°C) (Tableau 4),

TABLEAU 4Effet de l'ajout de 12 % de CeO2sur la température d'allumage

Réaction CO - NO	Diminution de la Température d'allumage de CO et NO
Sur un catalyseur sans Rhodium Pt/Al2O3 et Pt/Al2O3-CeO2	30° C
Sur un catalyseur avec 0,2% Rhodium Pt-Rh/Al2O3 Pt-Rh/Al2O3-CeO2	Effet Positif jusque 200°C

Quand la température augmente, les conversions de CO et de NO suivent des courbes identiques, elles passent par un maximum à 200°C. Après 200°C pendant la décroissance des conversions, celle de CO est légèrement supérieure à celle de NO (figure 22).

On remarque que l'oxyde de cérium n'influe pas sur la stabilité du catalyseur. Comme pour le Pt seul, ce catalyseur se désactive lors de balayages en température successifs (Tableau 2).

L'oxyde de cérium permet surtout d'améliorer la conversion de CO et NO à basse température entre 100 et 250°C puisqu'alors les conversions croissent jusqu'à 30 **%** de transformation tandis que TCNO est alors supérieur à TCCO, contrairement au Pt sans CeO₂ pour lequel TCCO > TCNO.





La sélectivité en N2O n'est pas très différente pour le platine avec ou sans CeO2, dans ce dernier cas elle épouse la forme des courbes de conversions où maximum et minimum alternent (figure 23).

B) Réaction CO + NO + O₂

En présence d'oxygène, l'allure des courbes de conversions diffère fortement : le maximum d'activité à 250°C a disparu et la courbe de TCNO est fortement décalée par rapport à TCCO (figure 25). L'activité du Pt-CeO₂ est plus grande que celle du Pt seul pour l'oxydation de CO et pour la réduction de NO.

Comme pour le Pt seul, la conversion du NO reste faible jusqu'à 250°C tant que la pression partielle d'oxygène reste importante. TCNO ne s'accroît que lorsque l'épuisement d'oxygène se produit (indiqué par la flèche sur la figure 25), ce qui se traduit par un ralentissement de la conversion de CO.

Avant l'épuisement de l'oxygène de la phase gaz, la forme des courbes en S pour TCCO et TCNO est très semblable, TCNO est très inférieur à TCCO et le décalage est plus important sur Pt-CeO₂, les courbes sont décalées de 100°C. Cette différence se réduit après le point d'épuisement de l'oxygène puisqu'alors la conversion de CO se ralentit. La température d'allumage de NO est supérieure de 70°C à celle du CO. Cet écart est beaucoup plus élevé que pour le Pt seul et le Pt-Rh.

En présence d'oxygène, la sélectivité en N₂O en fonction de la température pour Pt-CeO₂ est à peu près identique à celle du catalyseur à base de Pt seul. Pour ces deux catalyseurs, la sélectivité en N₂O part de zéro à faible conversion ce qui est dû à la compétition d'adsorption entre O₂ et NO puis elle passe par un maximum élevé ($\delta 0$ % entre 150 et 200°C) quand l'épuisement de l'oxygène est atteint pour s'annuler à 300°C (figure 26).

3-2 Sur le catalyseur 1 % Pt - 0,2 % Rh/CeO2/Al2O3

Les résultats du tableau 2 montrent que ce catalyseur s'active au cours des balayages successifs en température et qu'il est plus actif après un test en présence d'oxygène.





A) Réaction CO + NO

L'effet promoteur de la cérine est très marqué sur le Pt-Rh. L'ajout de CeO₂ à ce dernier augmente fortement l'activité pour NO et CO : à taux de conversion égal, le gain en température est de 100°C (tableau 3). Les courbes de conversion de CO et NO présentent un maximum suivi d'une légère décroissance entre 230 et 310°C pendant laquelle TCCO > TCNO (figure 28).

Globalement, l'addition de 0,2 % de Rh au Pt/CeO₂ augmente l'activité mais l'allure des courbes de conversion en fonction de la température est assez similaire à celle de Pt/CeO₂. De même la sélectivité en N₂O est assez semblable, elle part de 100 % à faible conversion avec une décroissance lente jusqu'à la température d'allumage suivi d'une décroissance plus rapide jusqu'à zéro (figure 29).

La comparaison du Pt-Rh/A1203 et du Pt-Rh/CeO2/A1203 (figure 28 bis) permet de souligner les différences de comportement à basse température sur la conversion de CO. Sans CeO2, la conversion du CO est beaucoup plus faible. Avec CeO2, à 250°C, la conversion présente un maximum pour les basses températures (avant la température d'allumage), la conversion de CO est alors de 60 % sur Pt-Rh-CeO2 alors qu'elle n'est que de 20 % sur Pt-Rh. Les deux courbes se confondent à partir de la température d'allumage du CO (300°C) pour les températures plus élevées. Ces deux courbes mettent bien en évidence l'effet promoteur du CeO2 qui favorise l'oxydation de CO par l'oxygène du support tant que celui-ci se comporte comme un réservoir d'oxygène car à l'état réduit la spécificité du rhodium l'emporte comme nous l'expliciterons dans la discussion du mécanisme réactionnel.

B) Réaction $CO + NO + O_2$

On peut faire la même remarque que précédemment le Pt/CeO₂ et le Pt-Rh/CeO₂ se comportent globalement de la même façon mais avec un gain en activité en présence du rhodium se traduisant par une température d'allumage plus basse pour CO et NO (Figures 31-33). Comme pour les catalyseurs sans CeO₂, on peut remarquer qu'avec du rhodium, SN₂O est bien plus élevé que sur Pt ou Pt-CeO₂ en présence d'oxygène.





T (°C)

REACTIONS CO+NO

FIGURE 28 Bis

Comparaison de l'activité des catalyseurs Pt-Rh/Al₂0₃ et Pt-Rh/Al₂0₃-CeO₂



34

T (°C)







figure 33 TEST CATALYTIQUE



35

I-4 Discussion et interprétation des résultats expérimentaux

I-4-1 Catalyseur Pt/A1203

Pour la réaction CO + NO sur Pt/Al2O3, les courbes de conversion de CO et NO en fonction de la température présentent une particularité, nivellement puis décroissance à basse température, phénomène qui sera amplifié par la présence de CeO2. En outre entre 100 et 400°C, la conversion de CO est toujours supérieure à celle de NO ce qui n'est pas permis par la stoëchiométrie des réactions :

> (1) CO + 2NO ---> $N_2O + CO_2$ (2) CO + N_2O ---> $CO_2 + N_2$

D'abord, la première explication qui vient à l'esprit est qu'il peut se produire une réaction de dismutation de CO selon : $2 \text{ CO} --- \text{CO}_2 + C$ qui conduirait à la formation de CO₂ et au dépôt de carbone sur le catalyseur. Mais les températures pour lesquelles ce phénomène est observé (TCCO > TCNO) semblent trop basses pour que la réaction de dismutation puisse se produire sur le métal d'après la bibliographie (25, 26).

De plus le dépôt de carbone sur le catalyseur par dismutation de CO se traduirait par un déficit en carbone dans la phase gaz. Ce qui n'est pas le cas ici, puisque le bilan carbone estimé à partir des surfaces des pics des chromatogrammes pour CO et CO₂ est constant pour toute l'étendue des températures étudiées comme le montre le tableau 5.

TABLEAU 5 Bilan carbone pour CO et CO2 dans la réaction CO + NO sur Pt/Al2O3 à différentes températures.

Température •C	150	156	196	249	289	342	405	438
Bilan en carbone (unités arbitraires)	2487	2455	2442	2437	2418	2387	2391	2409

Pour expliquer cet excès de conversion de CO par rapport à NO, il faut donc faire intervenir une quantité d'oxygène excédentaire par rapport à celle provenant de la décomposition de NO. Cet oxygène en supplément peut provenir du support alumine au voisinage des particules métalliques. En fait, la participation de l'oxygène du support à l'oxydation du CO a déjà été invoquée par HARRISON et COLL (24) pour les réactions de CO et NO en présence d'eau sur Rh/CeO₂ (25, 26) et par OTSUKA et KUNITOMI pour l'oxydation du CO sur des oxydes de praséodyme (27). Nous avons donc utilisé le modèle proposé par HARRISON et Coll que nous avons légèrement modifié pour expliquer l'ensemble des faits expérimentaux observés et exposés précédemment (figure 34).

Dans une première étape (M1) le monoxyde de carbone est adsorbé sur le métal puis, en l'absence d'oxygène dans la phase gaz, il migre vers la limite entre la particule métallique et le support où il peut être oxydé par des atomes oxygène du support conduisant ainsi à la formation de lacunes d'oxygène sur le support (étape S1).

Il n'est pas possible de préciser la nature de ces atomes d'oxygène. Il peut s'agir d'atomes d'oxygène de l'alumine ou de groupements hydroxyles ou d'eau adsorbée ou d'eau de cristallisation de l'alumine de transition dont la formule correspond à Al₂O₃, nH₂O (n < 1). Bien sûr en présence d'oxygène, CO adsorbé sur le métal pourrait réagir avec O adsorbé sur le métal selon l'étape M8.

** *		~ ~
1110	1170	
1 15	uic	J-r

MECANISME DE LA REACTION CO + NO + O2

(d'aprés 24)





38

. •

Pour NO, il s'adsorbe d'abord sur le métal (étape M2) puis se dissocie également sur le métal (étape M3), ou migre en bordure de la particule métallique au voisinage du support où il peut alors se dissocier par réaction avec une lacune d'oxygène du support (étape S2). Les lacunes d'oxygène peuvent également être rechargées par réaction de NO en phase gaz comme le suggèrent HARRISON et Coll. (24) ou bien par des atomes d'oxygène provenant du métal où ils étaient préalablement adsorbés (étape S3).

L'importance relative entre les étapes S2 et M3 dépendra de la capacité du métal à dissocier NO. Il est bien connu que le platine présente une faible activité pour l'adsorption et la dissociation de NO, du moins à basse température (28, 29) tandis que le rhodium est un bien meilleur catalyseur pour cette réaction (30, 31).

Les étapes suivantes du mécanisme réactionnel comportant la réaction des atomes d'azote adsorbés conduisent à la formation d'azote selon l'étape (M7) ou à la réaction d'atomes d'azote adsorbés avec NO pour former de l'oxyde nitreux N2O (étape M4). Par conséquent, la sélectivité de la réduction de NO sera contrôlée par la vitesse relative des étapes M4 et M7 c'est à dire par les constantes de vitesse de ces étapes mais aussi par la concentration superficielle des espèces adsorbées N et NO. Quand la concentration des N adsorbés sera grande alors la sélectivité de la transformation de NO se fera en faveur de la formation d'azote (faible sélectivité en N2O).

Si on reprend nos résultats sur le Pt/Al₂O₃ à la lumière de ce mécanisme pour la réaction CO + NO, on peut expliquer l'allure des courbes TCCO et TCNO en fonction de la température (figure 4). Ainsi si la vitesse de l'étape S1 est plus grande que celles des étapes S2, M3 et S3, on aboutit à une réduction du support et donc à une décroissance de l'activité du catalyseur expliquant l'effet de nivellement à partir de l'épuisement de l'oxygène par la conversion de CO. La sélectivité élevée en N₂O s'explique bien par la faible dissociation de NO sur le platine conduisant à des concentrations superficielles faibles en N adsorbés par rapport aux NO adsorbés. Dans de telles conditions l'étape M4 qui conduit à la formation de N₂O est favorisée par rapport à l'étape M7 de production d'azote.

En présence d'oxygène, l'effet de nivellement n'est pas observé probablement à cause des étapes M8 et M9 qui se produisent sur le platine et d'autre part la recharge des lacunes d'oxygène se fait rapidement selon l'étape S3.

La sélectivité nulle en N₂O à faible conversion (à basse température) s'explique très bien si l'adsorption de l'oxygène est beaucoup plus favorisée sur platine que celle du NO. A basse température en présence de quantités importantes d'oxygène, l'adsorption de l'oxygène inhibe l'adsorption de NO, ce qui réduit fortement la concentration superficielle de NO adsorbé et par conséquent, la vitesse de l'étape M4 est faible. Au fur et à mesure que l'oxygène est consommé par l'oxydation de CO, l'adsorption de NO augmente progressivement expliquant ainsi la croissance de la sélectivité en N₂O. Quand tout l'oxygène a disparu de la phase gaz, alors l'adsorption et la réactivité de NO se produisent comme pour la réaction CO + NO et la sélectivité en N₂O redevient la même qu'en l'absence d'oxygène.

I-4-2 Catalyseur Pt-Rh/Al₂O₃ : Influence du rhodium

En présence de rhodium et pour la réaction CO + NO, la quantité de CO oxydée par un autre oxydant que NO est beaucoup moins importante que sur platine seul. De plus l'effet de nivellement observé sur Pt/Ai₂O₃ a totalement disparu. Ces deux faits expérimentaux peuvent être expliqués par le modèle de HARRISON : NO est adsorbé et dissocié plus facilement sur rhodium que sur platine comme l'ont établi certains auteurs (31). Puisqu'alors les concentrations de NO adsorbé et O adsorbé sont plus grandes sur rhodium que sur platine seul, les étapes S2 et S3 de recharge des lacunes d'oxygène sont plus rapides sur Pt-Rh que sur Pt, ce qui explique que la "réduction" superficielle du catalyseur soit moins marquée pour le Pt-Rh que pour le Pt. La concentration des N adsorbés provenant des étapes M3 et S2 est également plus grande sur Rh et la vitesse de l'étape M7 est accrue comparativement à celle de l'étape M4 ce qui rend compte de la faible décroissance de la sélectivité en N₂O observé sur Pt-Rh par rapport au Pt.

En présence d'oxygène, on peut également utiliser le même mécanisme pour expliquer à la fois la légère différence entre les températures d'allumage pour les conversions de CO et NO sur Pt-Rh ($\Delta T = 30^{\circ}$ C) que sur Pt ($\Delta T = 40^{\circ}$ C) et aussi l'écart moins sensible entre les pentes des courbes TCNO et TCCO en fonction de la température pour les basses températures. Dans ce cas, sur Rh, l'adsorption de NO est moins défavorisée par rapport à celle de l'oxygène que sur Pt. Dans ces conditions, la différence des vitesses de réaction de CO + NO et CO + NO + O₂ est alors inférieure à celle sur Pt seul.

I-4-3 Influence de la cérine sur les catalyseurs : Pt-CeO2/Al2O3 et Pt-Rh-CeO2/Al2O3

L'activité plus élevée des catalyseurs contenant de la cérine est bien expliquée par une meilleure disponibilité des atomes d'oxygène liés à la cérine qui possède de meilleures propriétés d'oxydo-réduction que l'alumine. Le minimum d'activité à 300°C est probablement relié à la vitesse de réaction plus faible pour l'étape S2 que pour S1 conduisant alors à un manque d'atomes d'oxygène sur CeO₂ et par conséquent résultant en un raientissement de l'étape S1.

I-4-4 Influence de la présence du chlore sur le catalyseur Pt-Rh/Al2O3

On a vu que l'absence de chlore améliore l'activité de conversion de CO et de NO avec un gain de 30°C sur la température d'allumage qui passe de 320°C à 290°C pour la réaction CO + NO en absence d'oxygène. Il semblerait donc que la diminution de la teneur en chlore diminue la formation d'oxychlorures qui ont un effet négatif sur le catalyseur : d'abord sur l'accessibilité du site métallique (adsorption du NO inhibée sur Rh) mais aussi sur la disponibilité de l'oxygène du support. Les étapes Mô et S1 se font plus facilement sans chlore de même pour les étapes de recharge de lacunes d'oxygène qui sont empêchées par le chlore (ou les oxychlorures).

On peut remarquer qu'en présence d'oxygène les activités pour les catalyseurs chloré et déchloré sont identiques. La présence d'oxygène minimise le rôle de l'oxydation par le support et facilite la recharge des lacunes d'oxygène neutralisant ainsi l'effet du chlore.

Curieusement en ce qui concerne la sélectivité en N₂O celle-ci est plus importante sur le catalyseur déchloré à basse température (températures inférieures à 200°C). On peut penser alors que le chlore a un effet d'empoisonnement sélectif en inhibant la recombinaison de NO adsorbé et N adsorbé (étape M4). Ainsi le chlore en fixant l'oxygène adsorbé (issu de la dissociation de NO) réduit sa mobilité et son activité mais aussi empêche l'adsorption de NO au voisinage immédiat de N adsorbé empêchant ainsi la formation de N₂O.

Le rôle du chlore qui inhibe la réaction de stockage d'oxygène par le support a été montré par DUPREZ et Coll. (47) ce qui rejoint les résultats précédents.

I-5 CONCLUSION DU CHAPITRE I

I-5-1 - Dans les réactions CO + NO

. Nos résultats ont mis en évidence la production de CO2 par une voie autre

que celle de l'oxydation par NO qui s'ajoute à celle-ci. Nous pensons que l'oxygène du support au voisinage des particules métalliques pourrait être impliqué dans ce schéma réactionnel qui conduit à la réduction partielle du support à des températures entre 250 et 300°C.

L'alumine est donc aussi un réservoir d'espèce oxygène active pour l'oxydation de CO,

. A basse température, la conversion de NO donne essentiellement du N2O. L'addition de cérine augmente la vitesse de réaction à basse température à cause de la meilleure labilité des "O" de CeO₂. Quand la température s'élève l'activité décroît probablement à cause de la réduction partielle de la cérine. A température plus élevée, les catalyseurs avec ou sans cérine ont des activités très semblables, les étapes sur les phases métalliques superficielles redevenant primordiales par rapport à celles qui s'effectuent sur le support.

I-5-2-CO + NO en présence d'oxygène

. Sur Pt/A12O3 avec ou sans cérine, la conversion de NO est faible jusqu'à ce que l'oxygène disparaisse de la phase gaz à cause de la compétition de l'adsorption de O2 favorisée par rapport à celle de NO. C'est aussi la raison pour laquelle la sélectivité en N2O est abaissée de façon significative surtout à basse température en présence d'oxygène dans la phase gaz.

. Sur rhodium l'adsorption de NO est moins défavorisée par rapport à l'adsorption de l'oxygène.

Enfin, l'effet promoteur de la cérine est particulièrement marqué : la température d'allumage pour l'oxydation de CO est abaissée de 100°C et celle de NO de 70°C.

Toutes ces observations ont pu être interprétées par le mécanisme proposé par HARRISON et al, modèle que nous avons modifié et généralisé.

En outre, notre étude des propriétés catalytiques des catalyseurs de référence à base de platine et de rhodium nous a permis de préciser le mécanisme réactionnel en montrant que les réactions conduisant à N_2O et N_2 sont des réactions successives et sans doute parallèles. D'autre part, cette étude a également mis en évidence l'influence du stockage de l'oxygène du support (48, 49) sur l'activité et la sélectivité du catalyseur en fonction des différents domaines de température. C'est ainsi qu'on a pu comparer les capacités de stockage de l'alumine et celles de la cérine. L'alumine posséde bien une capacité de stockage de l'oxygène actif qui favorise l'oxydation du CO par le support mais sa capacité de recharge des lacunes d'oxygène est très réduite en comparaison de la cérine ce qui conduit à une désactivation du catalyseur.

Pour la cérine, l'effet majeur promoteur se situe à basse température jusque 200°C où son aptitude à passer rapidement du degré d'oxydation + 2 au degré + 3 permet la consommation et la recharge rapides de l'oxygène actif du support. Le rhodium facilite la recharge en oxygène de la cérine par comparaison avec le platine avec lequel une réduction partielle de CeO₂ conduit à la désactivation du catalyseur en absence d'oxygène dans la phase gaz.

CHAPITRE II

ESSAIS DE CATALYSEURS A BASE DE CARBURES ET NITRURES, EN TANT QUE SUBSTITUTS POTENTIELS DES METAUX PRECIEUX

INTRODUCTION

L'accroissement presque continu des prix du platine et du rhodium qui entrent pour près de 60 **%** du prix du catalyseur (32) a incité des recherches diverses pour substituer totalement ou en partie ces métaux précieux.

Jusqu'à présent, ces efforts n'ont pas abouti à des catalyseurs présentant des performances égales à ceux des Pt-Rh notamment en ce qui concerne la durée de vie des catalyseurs. D'autres facteurs d'ordre économique et stratégique tendent à justifier le remplacement du Pt et du Rh dans les pots catalytiques :

- La part croissante de l'utilisation du Pt (dans les pots catalytiques par rapport à la demande mondiale totale (31 % en 1985, 42 % en 1989) et du Rh (54 % en 1985 et 81 % en 1989) tandis que la législation européenne à partir de 1993 risque d'accroître encore cette utilisation dans les pots catalytiques.

- La localisation restreinte des sources d'approvisionnement du Pt et Rh : en 1989, 77 % du platine ont été fournis par l'Afrique du Sud et 16 % par l'ex-URSS tandis que 56 % du Rh produit provient de l'Afrique du Sud et 39 % de l'ex-URSS.

Une pénurie d'approvisionnement du Pt et Rh n'est pourtant pas à craindre si l'on en croit les réserves prouvées de ces métaux qui sont considérables et suffisantes pour durer entre 250 et 400 ans (33).

Les catalyseurs à base de Cu-Cr ont été les premiers à tenter de concurrencer les métaux précieux surtout dans les réactions d'oxydation du CO et des hydrocarbures (34). Leurs points faibles par rapport au platine par exemple, sont leur moindre résistance thermique et leur sensibilité aux contaminants tels que Pb, Zn, P.

Les propriétés physiques intéressantes des matériaux à base de carbures et de nitrures notamment en résistance thermique et mécanique en faisaient des candidats potentiels comme substituts des métaux nobles dans les pots catalytiques. D'autant plus que des analogies de comportement ont été mises en évidence entre des carbures de métaux de transition et les métaux précieux dans des réactions d'hydrogénolyse et d'isomérisation d'hydrocarbures saturés (35, 36, 37).

Dans une mise au point bibliographique, L. LECLERCQ (38) a montré que pour les réactions des hydrocarbures avec l'hydrogène ou les réactions de FISCHER-TROPSCH, les carbures et les nitrures métalliques sont plus actifs que leur métal parent. Par contre, pour les réactions en milieu oxydant telles que les réactions d'oxydation de CO, de NH3, de l'hydrogène (en excès H2), les carbures ont une activité inférieure à celle de leur métal parent mais supérieure à l'oxyde de ce même métal parent. Seule fait exception, la réaction de l'oxydation de l'hydrogène à 350°C en excès d'oxygène à 350°C où le carbure de tungstène est le plus actif parmis des carbures des métaux des groupes IV, V et VI de la classification périodique.

D'autre part, nos études préliminaires menées en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole (39) avaient montré l'intérêt du carbure de tungstène supporté sur alumine pour l'oxydation de CO et la réduction du NO. Par contre, la conversion du propane restait très faible. En outre, le principal handicap du carbure de tungstène résidait dans sa faible résistance à l'oxydation.

Pour continuer ce programme de recherche, nous avons donc étudié dans ce chapitre la synthèse et la réactivité de catalyseurs massiques à base de nitrure de tungstène beaucoup moins étudiés dans la littérature auxquels nous avons ajouté l'étude des carbures de tungstène massique par transformation du nitrure en carbure. Puis dans une deuxième partie, nous avons synthétisé des nitrures de tungstène sur différents supports oxydes : Al2O3, TiO2, ZrO2, CeO2 pour étudier leur réactivité dans les réactions CO + NO avec ou sans oxygène.

II-1 PREPARATION ET CARACTERISATION DES NITRURES DE TUNGSTENE MASSIQUES

Dans la préparation des carbures de grande aire superficielle, un progrès important a été réalisé par le développement de la méthode de synthèse à température programmée introduite par OYAMA (39). Celui-ci a obtenu une poudre de Mo₂N de 50 m²g⁻¹ par réduction de MoO₃ sous hydrogène à 500°C puis nitruration par un mélange 1 % NH₃ dans l'hydrogène à 530°C.

Par la suite, cette méthode de synthèse a été développée par VOLPE et BOUDART (40). A partir des oxydes MoO3 et WO3, ils ont préparé les nitrures massiques Mo2N et W2N de structure cubique face centrée d'aires spécifiques respectives 220 et 91 m²g⁻¹. D'autre part, à partir de ces nitrures, ils ont montré qu'il était possible d'obtenir des carbures métalliques correspondants MoC0,45 et WC_{1-X} par carburation sous méthane et hydrogène (entre 970 et 1150 K) avec des aires spécifiques respectives de 185 et 55 m²g⁻¹. Ces carbures présentent également des structures cubiques par réactions topotactiques à partir des nitrures précurseurs. De plus, OYAMA et al (42) ont appliqué ces méthodes en l'étendant à d'autres carbures et nitrures des métaux des groupes IV et VI de la classification périodique et ils ont également souligné l'importance de la vitesse spatiale du mélange nitrurant et de la vitesse de chauffage sur le frittage des poudres de nitrures (42). En s'appuyant sur ces résultats, nous avons donc préparé des nitrures de tungstène massiques en faisant varier différents paramètres (températures de traitement, vitesse de chauffage et vitesse spatiale).

II-1-1 Préparation des nitrures à partir de l'oxyde de tungstène W03

Les 3 échantillons de nitrure de tungstène que nous avons préparés ont fait l'objet des conditions de traitements spécifiques rassemblés dans le tableau 6,

Les principales étapes de la synthèse des nitrures comportent :

- un traitement thermique sous azote à 500°C de l'oxyde WO3 pour tous les échantillons,

- une réduction de l'oxyde sous hydrogène à différentes températures (tableau 6). Cette étape peut être omise en cas de nitruration directe,

46

- une nitruration sous ammoniac,

- une étape de passivation par un mélange 2 **%** O2 dans N2 à température ambiante.

TABLEAU 6 Préparation des nitrures de tungstène massiques

				(a)			
ECHAN-	GAZ	T°	VITESSE DE	DUREE	Débit	MASSE DE	VITESSE
TILLONS	REACTIF	•C	CHAUFFAGE	(h)	(1/h)	PRECUR-	SPATIALE
			°C/h			SEUR	MOLAIRE
						(g)	h-1
	N ₂	500	100	1	9		
NWM1	H ₂	600	100	10	9		
	NH3	900	100	20	9	2,1	44,7
	2 % 02/N2	25		4,5	2		
	N ₂	500	100	1	6		
NWM2	NH3	350-830	30	10	6	1	62,6
	2%02/N2	25		2	2,5		
	N ₂	500	100	1	12		
NWF1	NH3	430-765	30	5	27	1	281,7
	2%02/N2	25		2	2		

(a) Temps de traitement isotherme

La préparation de l'échantillon NWM₁ est caractérisée par la réduction intermédiaire à 600°C sous hydrogène pendant 10 heures suivie d'un retour à température ambiante après chaque traitement. Pour NWM₂, l'étape de réduction a été supprimée pour réaliser une nitruration directe de l'oxyde WO₃ à température programmée entre 350 et δ 30°C selon la méthode de VOLPE et BOUDART (40). Pour le dernier échantillon (NWF₁), le débit a été augmenté de manière à obtenir une vitesse spatiale molaire du même ordre de grandeur que celui préconisé par OYAMA (42).

II-1-2 Caractérisation physico-chimique des échantilions

2-1 Composition chimique, Aire Spécifique et Structure

Les échantillons sont analysés par le Service d'Analyse Elémentaire du CNRS de VERNAISON qui détermine les teneurs (**%** en poids) en azote,tungstène et oxygène.

					
Référence		A IRE SPECIFIOUE			
	% W	% N	% O	COMPOSITION ATOMIQUE	m. ² g-1
NWM 1	98	0,17	1,60	WN0,02 ⁰ 0,19	2,3
NWM2	90,5	1,86	7,57	WN0,27 ^O 0,88	29
NWF1	87,9	6,78	5	WN 1,0 ^O 0,66	30

TABLEAU 7 Composition chimique et aire spécifique des échantillons nitrures

Le tableau 7 qui donne l'aire spécifique mesurée par la méthode B.E.T. (voir partie expérimentale) et la formule chimique approchée issue de l'analyse chimique montre que la méthode de préparation a une influence à la fois sur le taux de nitruration de l'échantillon et sur son aire spécifique.

Nous avons réalisé des clichés de diffraction de rayons X en chambre de DEBYE et SCHERRER et nous avons comparé ces données aux fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Le premier échantillon NWM₁, préparé par réduction à 600°C sous hydrogène pendant 10 heures puis nitruré sous NH₃ en montée de température jusqu'à 900°C suivi d'un palier isotherme de 20 heures à 900°C, semble conduire à un composé peu nitruré, de faible aire spécifique dont la structure est proche de celle du tungstène métal. Par contre, le deuxième échantillon NWM2 a été préparé par nitruration directe de l'oxyde WO3 à température programmée de 30°C/h, de 350 à δ 30°C suivie d'un palier isotherme à δ 30°C pendant 10 heures. Le taux de nitruration est plus important et l'aire spécifique a été nettement augmentée (29 m²g⁻¹). La structure cristalline est complexe et fait apparaître un mélange de phases WN hexagonale, W2N cubique et d'oxynitrure difficile à identifier. Enfin le dernier échantillon (NWF1) a été obtenu par une méthode identique à l'échantillon précédent mais en diminuant le palier isotherme à 5 heures à température plus basse de 765°C. L'aire spécifique reste élevée (30 m²g⁻¹) et la structure correspond à celle d'un oxynitrure cubique de type W_{0.62} (O, N).

2-2 Caractérisation physique de surface par XPS

L'analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X (XPS ou ESCA) dont le principe et les méthodes d'exploitation des spectres sont explicités dans la partie expérimentale nous permet d'une part l'étude qualitative de l'état de surface des échantillons par l'évaluation des glissements chimiques s'opérant sur chacune des espèces en fonction de son environnement chimique et d'autre part d'estimer la composition superficielle dans une approche semi quantitative des résultats.

Nous reportons dans le tableau & les énergies de liaison de l'élément tungstène (W4f) dans différents environnements chimiques (oxydes - carbures nitrure - métal) de l'azote (N1s) et de l'oxygène (O1s). Ces valeurs serviront de référence pour l'identification des espèces superficielles de nos échantillons.

TABLEAU 8 Energies de liaison de référence des composés du tungstène

Echantillon		W4F		N _{1s}	0 _{1s}	Référence (eV)
		5/2	7/2			
W	(54)	33,6	31,4			C ₁ s = 285
		33,4	31,2			Au4f7/2=83,8
WO3		36,2	38,3		530,9	C ₁ s = 285
WO ₂	(55)		33,2			C ₁ s = 285
	(53)		32,5		530,2	Au4f7/2=83,8
wc	(22)		32,2		531,4	C ₁ s = 285
	(53)	33,9	31,7			Au4f7/2=83,8
WN	(53)	33,8	31,6	399,5		Au4f7/2=83,8
				397,5	530,2	
cette e	étude		32,5	400		C ₁ s = 285
				397,5		

Un exemple de spectre électronique des niveaux N 1s et $W4f_{5/2-7/2}$ est donné dans les figures 34 et 35 (ex. NWM₂).

L'analyse du photopic N1s (fig. 34) montre que l'azote est présent sous différentes formes :

- l'espèce à environ 400 eV est due à l'azote de contamination provenant soit de NH3 ou N2 (50, 51) adsorbés ou encore d'azote en interaction avec l'oxygène dans des structures de type oxynitrure,

- le pic à énergie de liaison plus faible (~ 397,7 eV) est caractéristique de l'azote de type nitrure dans la littérature entre 397 et 397,5 eV (51, 52, 53).



Figure 34 Spectre XPS du niveau N1s du nitrure de tungstène massif

Cet azote à caractère négatif est conforme au transfert électronique du métal vers le non métal entraînant un déplacement chimique.

Le spectre du niveau de coeur du tungstène W4f5/2-7/2 est en fait constitué de 2 doublets (fig. 35) : celui à faible énergie de liaison W4f5/2 à 34,8 eV et W4f7/2à 32,6 eV représentatif de la forme nitrure du tungstène est issu du transfert électronique du métal vers l'azote, le second doublet, moins bien résolu, à énergie de liaison plus élevée W4f5/2 à 38,3 eV caractéristique de la forme WO3 est dû soit à la nitruration incomplète de l'oxyde soit à la formation d'une couche d'oxyde superficielle lors de la passivation.

Le tableau 9 rassemble les énergies de liaison des niveaux N1s et W4f5/2-7/2, les largeurs de pics à mi-hauteur (Δ Em) du tungstène correspondant aux trois échantillons préparés ainsi qu'à un échantillon HWM₁ de WO₃ traité sous azote à 500°C puis réduit de 500 à 900°C mais non nitruré et passivé dans les mêmes conditions que l'échantillon NWM₁.

Echantillon	w	-0		<u> </u>		Е	1 (eV)
	4f 5/2	4f7/2	4f 5/2	417/2	4f7/2 ∆ Em	N	N 1s
HWM1	38,3	36,2	33,8	31,8	1,2		
NWM1	38,3	36,1	33,9	31,7	1,3	400	397,6
NWM2	38,2	36,3	34,8	32,6	1,4	400	397,7
NWF1	38,4	36,3	35,1	33.3	1,8	400,8	398,1

TABLEAU 9 Energies de liaison (E₁) des niveaux W4f et N1s

Les résultats du traitement quantitatif des spectres qui nous permet de calculer les teneurs relatives des formes oxydes et réduites du tungstène ainsi que d'estimer la composition superficielle sont rassemblés dans le tableau 10.





TABLEAU 10

Compositions atomiques de surface déterminées par XPS comparées à la composition massique

Echantillon	% W W-N	% N nitrure	<u>NNitrure</u> WNitrure	Composition superficielle	Composition massique
NWM1	50	55	0,23	W N _{0.21} O _{2.51}	W N _{0.023} O _{0.19}
NWM2	60	64	0,46	W N0.43 01.08	W N0.27 00.89
NWF ₁	60	85	1,22	W No.86 00.99	WN1.0100.66

Ces résultats révélent une composition superficielle dans laquelle les quantités d'oxygène et d'azote, dans la couche analysée par XPS, sont nettement supérieures à celles de la composition massique déterminée par analyse élémentaire. Cet enrichissement superficiel apparent en azote et oxygène semble dû soit à une nitruration incomplète à coeur de l'oxyde soit à une réoxydation superficielle pendant l'étape de passivation.

En considérant les résultats du tableau 10, on peut remarquer que le rapport O/W en surface reste constant et proche de 1 (pour NWM₂ et NWF₁) tandis que la stoëchiométrie de la phase nitrure s'accroît de 0,46 à 1,22 et que la composition superficielle tend vers la composition massique pour le dernier échantillon.

On peut penser qu'on obtient donc une structure oxynitrure enrichie superficiellement en oxygène par l'étape de passivation.

II-1-3 Préparation des carbures à partir des nitrures de tungstène.

Pour le premier échantillon (CNWM₂) nous avons essayé de reproduire les conditions de préparation de VOLPE et BOUDART (40). D'abord le nitrure de tungstène a été obtenu à partir de WO3 nitruré sous NH3 entre 420°C et 750°C (à 30°C/h). La carburation s'effectue ensuite sous CH4 ou dans un mélange à 20 % CH4 dans H2 entre 577°C et 880°C à 100°C/h, elle est suivie d'un post-traitement

TABLEAU	11	-	Conditions	opératoires	pour	la	préparation	des	carbures	ex-nitrures
---------	----	---	------------	-------------	------	----	-------------	-----	----------	-------------

.

Référence	Gaz réactif	T° (°C)	Vitesse Chauffage (°C/h)	Durée (h)	Débit (l/h)	Masse Précurseur (g)	Vitesse Spatiale h ⁻¹
CNWM2	N2	500	100	1 h	7,5	6,145	14,4
	NH3	420-750	30	5 h	8,5		
	CH4 trempe CH4	577-880	100	1 h	8,5		
	H ₂ Retour	600 25 sous H2		2 h	8,5		
	2% O ₂ /N ₂	25		4 h	2		
CNWF1	N ₂	500	100	1 h	6		
	NH ₃	420-743	30	5 h	48		
	NH3	580				2,60	193
	CH4	580-880	100	1 h			
	CH4	730					
	H ₂	730		2 h	30		
	H ₂	25					
	2% O ₂ /N ₂	25		<u> </u>	0.7		
CHNWF1	N ₂	500	100	1	6		
	NH ₃	420-743	30	9	30	1,33	235
	NH ₃	580					
	20% CH ₄ /H ₂	580-890	100	3h30	25		196
	CH ₄ /H ₂	750					
	H ₂	750		6 h	20		
	H ₂	25					
	2% 0 ₂ /N ₂	25		<u>6 h</u>	0,8		

Référence	Gaz réactif	T° (°C)	Vitesse Chauffage (°C/h)	Durée (h)	Débit (l/h)	Masse Oxyde (g)	Vitesse Spatiale h ⁻¹
CHNWF2	N ₂ NH ₃ 20% CH ₄ /H ₂ 20% CH ₄ /H ₂ H ₂ H ₂ 2% O ₂ /N ₂	500 430-480 480-765 500-888 775 775 25 25 25	100 15 18 100	1 h 2 h 1 h 3 h 4 h	6 9 9 8 0.6	0,50	188
CHNWF3	N ₂ NH ₃ NH ₃ 20% CH ₄ /H ₂ H ₂ 2% O ₂ /N ₂	500 410-750 733 733 750 25	100 18	1 h 5 h 4 h 4 h 2 h 30 4 h	6 9 9 0,30 1	0,50	188
CHNWF4	N ₂ NH ₃ 20% CH ₄ /H ₂ H ₂ H ₂ 2% O ₂ /N ₂	500 440-750 750 750 25 25 25	100 18	1 h 5 h 6 h40 8 h 5 h 4 h	9 36 20 1	0,53	59 75 42

Explication de la nomenclature :

C = Carburé sans CH₄ CH= carbure dans 20% de CH₄/H₂ N= Nitrure W= Tungstène sous H₂ à 600°C pendant 2 heures qui a pour but d'éliminer le carbone graphitique, et d'essayer de restaurer l'aire spécifique diminuée par le traitement sous CH₄, sans modifier la structure et la taille des cristallites des phases présentes.

La préparation de l'échantillon $CNWF_1$ reprend les mêmes paramètres opératoires mais utilise des débits gazeux plus élevés correspondants à une vitesse spatiale de 193 h⁻¹ au lieu de 14,4 h⁻¹ dans le ler cas.

L'utilisation de débits élevés de CH4 pour la carburation de l'oxyde a pour but d'empêcher le frittage prématuré du solide en présence de l'eau formée lors de la réaction de réduction de WO3.

L'échantillon CHNWF₁ a été carburé 3 h 30 dans un mélange à 20 % de CH₄ dans H₂, toujours à débit élevé et la température du traitement sous H₂ est passée de 2 h à 730°C à 6 h à 750°C. Le pourcentage de CH₄ à 20 % dans H₂ pour la carburation de WO₃ a été choisi grâce à certaines études (57) menées au laboratoire qui ont déterminé les domaines de stabilité des carbures WC et W₂C en fonction de la température et du % CH₄ dans H₂.

II-1-4 Caractérisation physico-chimique des échantillons

4-1 Composition chimique - aire spécifique - structure cristallographique

Le tableau 12 donne la formule globale approchée issue de l'analyse chimique ainsi que l'aire spécifique et les résultats de la diffraction de rayons X.

TABLEAU 12 Analyse chimique Aire spécifique et structure cristallographique des échantillons carbures ex-nitrures

Echan-	Composition Composition - <u>chimique</u> atomique				Composition atomique	Aire BET	Structure	
tillon	% W	% N	% C	80	massique	$m^2.g^{-1}$		
CNWM ₂	93,23	1,20	5,86	1,04	WC _{0,97} N _{0,17} O _{0,13}	8,9	WC Hexagonai	
CNWF ₁	80,54	0,89	15,5	0,24	₩C _{2,95} N _{0,14} O _{0,03}	22,7	WC Hexagonal	
CHN WF 1	81,37	0,94	14,7	1,03	WC _{2,9} N _{0,15} O _{0,17}	27,8	WC Hexagonal	
CHN WF ₂	81,37	0,54	4,6	7,15	WC0,82 N0,08 O0,95	33,34	β WC _{1-x} Majoritaire WC _{Hexagonal}	
CHN WF3	85,8	0,94	2,8	5,8	WC0,5 N0,14 O0,78	30,1	β WC _{1-x+} WN + WC WC _{Hexagonal}	
CHN WF4	89,7	0,74	3	4,3	WC _{0,52} N _{0,1} O _{0,5}	11,4	WC Hexagonal + WN Hexagonal +	

Le tableau 12 révèle une évolution significative des caractéristiques physico-chimiques des échantillons en fonction de la modification des paramètres opératoires. Ainsi, l'application de débits élevés de NH₃ et de CH₄ pur pour la préparation du carbure CNWF₁ (comparé à CNWM₂) permet d'augmenter l'aire spécifique de l'échantillon de δ ,9 m²/g à 22,7 m²/g. Le carbure formé reste de structure WC hexagonale et présente encore une très forte proportion de carbone graphitique que le post-traitement réducteur de 2 heures sous H₂ à 730°C ne parvient pas à éliminer complètement. Nos résultats différent ici de ceux de BOUDART et al (40) qui rapportent qu'un traitement de 2 heures à 600°C sous H₂ suffit pour éliminer le carbone et restaurer l'aire spécifique du nitrure.

Le remplacement de CH4 par un mélange à 20 % de CH4 dans H₂ (CHNWF₁) améliore un peu l'aire spécifique (27,8 m²/g) et conduit à un composé de structure identique et de composition proche de CNWF₁.

On peut noter qu'un traitement de 6 heures à 750°C ne semble pas suffisant pour éliminer le carbone graphitique.

Par contre, une diminution de la vitesse de chauffage lors du traitement nitrurant sous NH₃ à 15°C/h entre 430°C et 480°C puis 18°C/h entre 480°C et 765°C (CHN WF₂) permettrait le passage par un intermédiaire nitrure d'aire spécifique plus élevée, Il serait constitué en partie de phase W₂N et/ou oxynitrure cubique transformée par réaction topotactique en WC_{1-X} cubique comme l'a décrit BOUDART (40) et comme semble le confirmer l'analyse de diffraction des rayons X.

D'autre part, 20 % CH4 dans H2 à 888°C de 3 h 30 à 1 h permet de diminuer l'excès de carbone libre faisant passer le rapport C/W de 2,8 à 0,82.

Par contre, la diminution de la quantité de carbone libre entraîne une augmentation notable de la quantité d'oxygène, le rapport O/W passant de 0,17 à 0,95.

Si la carburation sous 20 % de CH4 dans H2 à températures programmées entre 580°C et 890°C est remplacée par un traitement isotherme à 733°C pendant 4 heures dans le cas de CHNWF3, on obtient un carbure de structure WC_{1-X} dans lequel on détecte des traces de WN ou WC hexagonal et qui possède une aire spécifique de 30 m²/g.

Par contre, si l'on essaie de reproduire les mêmes conditions opératoires sur une masse plus importante (5 g) dans le cas de CHNWF4, le composé obtenu est de structure hexagonale et son aire spécifique a chuté d'un facteur 2 à 3.

4-2 Caractérisation physique de surface par XPS

Nous avons caractérisé la surface des échantillons en fin de préparation en étudiant les niveaux ls du carbone, de l'azote et de l'oxygène et le niveau W4f5/2-7/2, les figures 37 et 38 montrent un exemple de spectre





électronique de carbone et de tungstène caractéristique d'une forme carbure de tungstène : le carbone sous forme carbure apparaît à 283,2 eV et le doublet W4f5/2-7/2 décalé vers les basses énergies de liaison, respectivement 34,4 et 32,3 eV sont en accord avec celles déterminées par RODERO (56) et qui nous servent de référence (C1s = 283 - 283,5 eV W4f7/2 = 32,2 eV).

Dans le tableau 13 sont reportées les valeurs des énergies de liaison des niveaux C1s et W415/2-7/2 pour chacun des 6 échantillons et dans le tableau 14 les abondances relatives de chacune des espèces ainsi que l'estimation de la composition superficielle déterminée dans une approche quantitative des résultats.

	C ₁ s		W4f 5/2-7/2			
ECHANTILLON	Graphite	Carbure	Oxyde		Carbure	
			415/2	417/2	4F 5/2	4f 7/2
CNWM2	285	283,6	38,2	nd	34,8	32,7
CNN WF ₁	285	nd	38,1	nd	34,7	32,6
CHNWF ₁	285	nd	38,3	nd	34,7	32,5
CHNWF ₂	285	283,9	38,1	36	34,4	32,4
CHNWF3	285	283,6	38,5	36,6	34,4	32,3
CHNWF4	285	283,6	38,3	36,1	34,5	32,3

TABLEAU 13 Energies de liaison de C1s et W4f5/2-7/2
TABLEAU 14		
Composition superficielle déterminée	ə par	XPS

Référence	ℜ ₩ Carbure	% C Carbure	CT WT	ot WT	NT WT	Composition Superficielle WC _X Ny O _Z	Composition massique WC _X Ny O _Z		
						хуг	<u>x y z</u>		
CNWM ₂	80 %	25 %	2,3	0,42	0,29	2,3 0,29 0,42	0,97 0,17 0,13		
CNWF ₁	80 %	-	10,05	0,29	0,11	10 0,11 0,29	2,95 0,14 0,03		
CHNWF1	80 %	-	4,98	0,5	0,089	4,98 0,09 0,5	2,9 0,15 0,17		
CHNWF2	75 %	15 %	1,26	0,67	0,07	1,26 0,07 0,67	0,82 0,08 0,95		
CHNWF3	70 %	50 %	0,56	1	0,1	0,56 0,1 1	0,5 0,14 0,78		
CHNWF4	50 %	35 %	0,65	1,6	1,4	0,65 1,04 1,6	0,52 0,1 0,5		

L'analyse XPS montre que les 3 premiers échantillons $CNWM_2$, $CNWF_1$ et $CHNWF_1$ suivent le même comportement en surface et dans la masse : ils présentent une faible quantité d'oxygène et une forte proportion de carbone plus importante en surface que dans la masse. 80 % du tungstène est sous forme carbure et il est difficile de discerner la forme carbure du carbone à énergie de liaison plus faible.

La diminution de la durée de traitement dans le mélange à 20 % CH₄ dans H₂ (CHNWF₂) permet de diminuer notablement la quantité de carbone graphitique puisque le rapport CT/WT passe de 4,98 à 1,26 et que la forme carbure

à 283,9 eV est estimée à 15 **%**, cependant le carbone graphitique est en quantité assez élevée pour protéger l'échantillon de l'oxydation.

En effet, il est intéressant de remarquer que sur l'ensemble des échantillons, la quantité d'oxygène en surface est toujours plus élevée que dans la masse et que plus la proportion de carbone graphitique est élevée, plus la quantité d'oxygène est faible, ce qui tendrait à prouver que la formation d'une couche de carbone graphitique en surface protège la phase carbure d'une réoxydation superficielle lors du traitement de passivation.

La carburation en isotherme 4 heures à 733 °C (CHNWF3) conduit à un composé de composition superficielle proche de la composition massique, où le carbone de type carbure à 283,6 eV représente 50 % du carbone total mais où la couche d'oxyde WO3 est plus importante de l'ordre de 30 % et correspond en partie à un oxyde superficiel.

Par contre, une masse 10 fois supérieure (CHNWF4) traitée dans les mêmes conditions conduit à un composé intermédiaire carbo-oxynitrure où il reste une quantité importante d'azote et où les 50 % d'oxyde présents sont en partie dûs à un oxyde résiduel qui n'a pas réagi et à un oxyde superficiel formé lors de la passivation.

II-2 - Préparation et caractérisation des nitrures de tungstène supportés sur différents oxydes

II-2-1 Préparation des échantillons

Les supports A1203 - CeO2HSA - CeO2LSA fournis par l'Institut Français du Pétrole et TiO2 (P25, DEGUSSA) ont été utilisés pour la préparation des échantillons supportés : leurs caractéristiques physiques, chimiques et structurales sont rassemblées dans le tableau 15.

Les supports sont imprégnés avec une solution aqueuse de métatungstate d'ammonium $(NH_4)_{6H_2W_{12}O_{40}}$ (Fluka) contenant la quantité nécessaire de sel de façon à préparer des échantillons à 10 % en poids de tungstène. Après évaporation au bain de sable sous agitation constante (6 à 8 h), ils sont séchés une nuit à l'étuve à 110°C.

Comme la littérature ne rapporte pas de mode de préparation de nitrure

Support	A1203	TiO ₂	CeO ₂ HSA	CeO2 LSA	ZrO2
Aire Spécifique m ² /g	100	40	136	19	70
Structure Cristallographique	δ	Anatase : 68% Rutile : 32%	Cubique	Cubique	77% Tétragonale 23 % monoclinique
Granulométrie	billes 2-4 mm		<u>50-80 μn</u>	<u>50-80 µm</u>	
Densité de grain g/cm ³	0,69				1,09
Densité Structurale g/cm ³	3,37			, ,	5,17
Volume poreux total (cm^3/g)	1,15				0,72
Impuretés (ppm)	Na : 60 Fe : 210 K : 120 Si : 310 Mg : 70 S : <50 Ca : 560 Cl : 80 Ti : 11		Ca ~ 30 La ~ 400	Ca ≈ 40 La ~4000	Cl ~0,3 %
- G°f (Kcal/mole)	378,2	212,6	244,9		249,2

métallique supporté, nous avons adopté 2 modes de préparations différents M1 et M2 dont les étapes successives de traitement sont décrites dans les tableaux 16 et 17.

M1	GAZ	VITESSE DE	T• FINALE	(a)	DEBIT
	REACTIF	CHAUFFAGE		DUREE	<u>(1/h)</u>
Activation					
thermique	N ₂	100°C/h	500 ° C	1 h	6
Réduction	H ₂	100°C/h	600°C	10 h	6
Nitruration	NH ₃	100°C/h	900°C	20 h	6
Passivation	N ₂		T [•] Ambiante	4 h	3

TABLEAU 16 Méthode de préparation M1

(a) temps de traitement isotherme.

La première série de catalyseurs, préparée à partir de 5 g de précurseur est caractérisée par une étape de réduction sous hydrogène à 600°C pendant 10 heures et par un traitement de nitruration effectué avec une vitesse de chauffage de 100°C/h jusqu'à la température de 900°C qui est maintenue pendant 20 heures. Avant remise à l'air le catalyseur est simplement balayé sous flux d'azote, ce qui ne constitue pas un véritable traitement de passivation.

Т	a 61	eau 17	
Méthode	de	préparation	M2

M2	GAZ	VITESSE DE	T• (•C)	DUREE	DEBIT
		CHAUFFAGE		(h)	(1/h)
Activation					
thermique	N ₂	100°C/h	500	<u>1 h</u>	6
Nitruration	NH ₃	30°C/h	350 à 800	10 h	6
Passivation	$2\% O^2/N_2$	_	25*	3 h	2

La méthode M2 décrite ci-dessus (tableau 17), effectuée sur 0,5 g de précurseur se distingue de la première méthode par :

- l'étape de nitruration directe de l'oxyde entre 350°C et 800°C à 30°C/h au lieu de 100°C/h sans réduction préalable,

- l'étape finale de passivation réalisée dans un mélange à 2 % 02 dans l'azote avant remise à l'air.

Un essai de préparation de nitrure de tungstène sur A1203 a été tenté en utilisant des débits élevés de gaz et porte la référence NWA1F.

II-2-2 Caractérisations physico-chimiques des échantillons

Chacun des échantillons préparés a fait l'objet d'une étude de surface par XPS détaillée afin d'étudier l'influence d'une part de la méthode de préparation et d'autre part de la nature du support sur les caractéristiques du produit final.

Ce sont les résultats de cette étude que nous rapportons.

L'aire spécifique ainsi que la composition chimique des échantillons sont rassemblées dans le tableau 18. Notons que les catalyseurs supportés n'ont pas permis l'étude de leur structure par diffraction des rayons X en raison des raies intenses du support qui masquent les raies des composés du tungstène.

TABLEAU 18 Composition Chimique Aire B.E.T. des échantillons Supportés sur alumine

REFERENCE	XW (Xen poids)	% N (% en poids)	<u>nN</u> nW	AIRE BET m ² /g
NWAL 1 NP	9,45	0,77	1,07	70
NWAL 2 P	9,54	0,74	1,01	72,6
NWAL HF1 P	9,45	0,67	0,93	60,4
NW Ti 1 NP	9,32	2	2,81	35,6
NW Ti 2 P	10,8	12,48	15,13	13,3
NWCe H1 NP	9,3	0,56	0,79	6,8
NWCe H2 P	9,75	1,35	3,6	9,4
NWCe L 1 NP	9,34	0,68	0,96	1,5
NWCeL2P	9,52	2,26	3,11	3,8

Nous rappelons enfin que l'exploitation des spectres XPS est détaillée dans la partie expérimentale et tient compte de la nature différente de chaque support.

2-1 Nitrures de tungstène sur alumine

Un exemple de spectre électronique du tungstène quand celui-ci est supporté sur Al₂O₃ est représenté à la figure 39 : il est caractérisé par une mauvaise résolution du doublet W4f5/2-7/2 des phases oxydes et nitrures, due à l'existence de fortes interactions entre le métal et le support et la formation d'aluminate de tungstène et celà dès l'étape de calcination à 500°C sous azote.

Nous avons analysé les 3 échantillons préparés et nous rapportons dans le tableau 18 les résultats de l'analyse qualitative qui donne les énergies de liaison des niveaux N1s et W4f5/2-7/2 des formes oxydes et réduites ainsi que les abondances relatives correspondantes.

TABLEAU 19 Analyse qualitative des échantillons de nitrure de tungstène sur alumine par XPS

		W4	£5/2-7/	N	%			
ECHANTILLON	ОХҮ	DE	RED	UIT	*	(a)Na	(b)Nn	Nn
	5/2	7/2	5/2	7/2				
NWNA11NP	37,6	36,1	33,9	32,3	60		397,25	43
NWA1 2P	38,2			32,65	78	400,3	397,65	60
NWA1 HF P	38,55	-		32,65	70	400,3	397,3	65

(a) Na = N adsorbé (b) Nn=N nitrure

D'autre part, une approche quantitative des résultats permet de calculer les rapports atomiques (nWTotal/nA1) (nNt/nA1) et (nNTotal/nWTotal) dans la couche visible par XPS et de les comparer à ceux, déterminés à partir de l'analyse chimique, caractéristiques de la composition massique. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 20. Nous donnons également une estimation du rapport Nn/Wn représentatif de la stoëchiométrie du nitrure de tungstène.



Figure 39. Spectre XPS du niveau W4f

a) du nitrure de tungstène supporté sur alumine (NWAl1NP) b) du nitrue de tungstène massique

ŴŢ Nnitrure NT NT WT WT Wnitrure Al Al Al Al Référence XPS Masse XPS Masse XPS Masse XPS 1,07 2 NWA1 1NP 0,0242 0,033 0,068 0,0353 2,81 NWA1 2NP 0,0084 0,0304 0,0062 0,0306 0,735 1 0,56 0,0112 NWA1 HFP 0,0106 0,0317 0,0295 1,06 0,93 0,98

TABLEAU 20Rapports atomiques de surface déterminés par XPS

L'échantillon NWA11NP préparé avec une réduction intermédiaire à 600°C pendant 10 h semble conduire en surface à un composé surstoëchiométrique WN2 où la proportion élevée d'oxyde (40 %) peut être due à la nitruration incomplète du tungstène en raison de fortes interactions entre le métal et l'alumine, mais aussi à l'absence de traitement de passivation qui entraînent une réoxydation partielle du nitrure formé.

En effet, on remarque que pour l'échantillon NWA12P sur lequel nous avons effectué un traitement de passivation dans un mélange à 2 % O2/N2, la proportion de phase oxyde est limitée à 22 %, celle-ci restant en partie due à la nitruration incomplète de l'oxyde WO3/A12O3.

D'autre part le décalage de 0,35 ev de la raie du W4f7/2 de la phase réduite du tungstène et de 0,4 eV sur la raie N1s vers les énergies de liaison élevées ainsi que la sous-stoechiométrie estimée pour la phase nitrure WN0,56 laissent supposer qu'il est plus difficile de nitrurer directement l'oxyde WO3 supporté sur A12O3. Celui-ci semble rester sous forme oxynitrure (WNxOy) en raison des interactions fortes entre le métal et le support qui créent des liaisons difficiles à réduire. La réduction intermédiaire sous H₂ à 600°C pendant 10 h semble faciliter la nitruration subséquente conduisant au nitrure surstoëchiométrique.

Enfin, l'utilisation de débits élevés d'ammoniac permet de préparer NWA1HFP faiblement oxydé en surface et qui possède une composition surperficielle proche de la composition globale et correspondant au nitrure WN stoëchiométrique.

2-2 Nitrures de tungstène sur oxyde de titane

Nous rappelons que l'exploitation du spectre du tungstène est rendue

délicate en raison de l'interférence du niveau Ti $3p_{3/2}$ avec la raie du tungstène quand celui-ci est sous forme oxyde. (Voir partie expérimentale). Aussi le calcul des rapports atomiques WT/Ti Total et NTotal/WTotal ne constitue qu'une estimation imprécise.

Le tableau 21 rassemble les valeurs des énergies de liaison des espèces titane, tungstène et azote et les abondances relatives des diverses phases détectées sur les 3 échantillons préparés ainsi que sur NWTi2NP, qui diffère de NWTi2P par l'absence de traitement passivant. Nous donnons également les énergies de liaison des raies du titane dans TiO₂ et d'un échantillon commercial de TiN (Strem chemicals) avant et après décapage sous argon (1 mn - 3000 eV - 560 V - 8 mA).

Nous avons analysé le pic $Ti2p_{3/2}$ des échantillons NWTi1NP et NWTi2P et trouvé des résultats différents quand l'échantillon était préparé selon la lère ou la 2ème méthode.

Dans le premier cas, pour l'échantillon non passivé, en effet le pic du titane Ti2p3/2 à 459,1 eV (fig. 40a) correspond à la forme oxyde TiO2. 60 % du tungstène apparaît sous forme réduite à 32,2 eV (fig. 41) et l'azote à 397 eV correspond à l'azote de type nitrure (Fig. 40b).

Par contre, dans le second cas (NWTi2P) l'azote N 1s est à 397,15 eV mais la forme réduite du tungstène (60 %) se trouve décalée vers les énergies de liaison élevées W4f7/2 = 33 eV proches des valeurs données dans la littérature pour le sous-oxyde WO₂ = 33,2 eV (59) ou 33,5 eV (53, 60) (fig.41b). D'autre part, le spectre du titane est complexe figure 41b : il présente une forme réduite à énergie de liaison plus faible Ti2p3/2 = 456,3 eV pouvant correspondre d'après la littérature (61, 62, 63) à une forme nitrurée du titane. Nous avons confirmé cette hypothèse d'une part en analysant un échantillon massique commercial TiN (Strem Chemicals) (figure 42) sur lequel la raie Ti2p3/2 correspondant à la forme nitrure est à 456 eV et d'autre part, en réalisant à l'IFP un cliché de diffraction X qui a révélé la présence de nitrure de titane et n'a pas détecté de phase cristallisée du tungstène.

D'autre part, le calcul des rapports atomiques de surface rassemblés dans le tableau 22 montre que le rapport $N_T/Ti_T = 0.83$ est 3 fois supérieur à celui trouvé dans le premier cas (0,27) et donne une valeur démesurée de N_T/W_T égal à 8,27.

TABLEAU 21 - ENERGIES DE LIAISON DE W4f Ti2p et N1s (eV) déterminées par XPS

Ti2P 1/2-3/2									N1s			
Echantillons	Oxydé		Réduit		%Ti réduit	Oxyde		Réduit		% W réduit	N adsorbé	N nitrure
·	1/2	3/2	1/2	3/2		6/2	7/2	5/2	7/2			
TiO2	464,8	459,2										
NWTi 1 NP NWTi 2 P N W Ti 2 NP	464,8 464,5 464,4	459,1 458,9 458,7	461,5 461,8	456,3 456,1	40 40	37,7 37,5 37,7	36,3	34,3	32,2 33 33,3	60 60 50	399,75 400 399,8	397 397,15 397,5
TiN avant décapage	464,4	459,9	461,7	456	40							397,5
TiN après * décapage	464,3	458,6	461,3	455,8	60							397,5

*Décapage sous Ar⁺, (1 mn - 3 000 eV - 560 V - 8 mA)





a) Spectre XPS du niveau W_{4f} pour
l'échantillon non passivé (NWTi1NP)
b) Spectre XPS du niveau W_{4f} pour
l'échantillon passivé (NWTi2p)



ENERGIE DE LIAISON (eV)



Echantillon	WT TïT XPS	WT TiT Masse	NT Tit XPS	MT WT Masse	NT WT XPS	MT WT Masse	NT WT+TïT XPS	aire BET m ² g ⁻¹
NWTi1 NP	0,19	0,0425	0,27	0,12	1,43	2,814	0,23	35,6
NWTi2 P	0,1	0,0487	0,827	0,7368	8,27	15,13	0,75	13,3
NWTi2NP	0,096	0,046	0,96	1,89	9,95	14,50	0,87	13,7
WO ₃ /TiO ₂	0,22	0,046						40

Tableau	22	- COMPOSITION	SUPERFICIELLE	DES	CATALYSEURS	SUPPORTES	SUR	TiO ₂	déterminée	par	XPS

.

Ces observations laissent donc supposer que les conditions opératoires utilisées pour la préparation de NWTi2P conduisent à la nitruration partielle du support qui subit alors une chute d'air spécifique de 35,6 à 13,3 m²g⁻¹ et que le tungstène reste alors sous une forme oxyde ou oxynitrure en raison d'interactions avec le support et du pouvoir oxydant de TiO₂.

D'autre part, bien que la passivation ait une grande importance dans la préparation des échantillons, il semblerait toutefois que l'absence de traitement passivant dans le premier cas ne soit pas le facteur déterminant qui gouverne l'absence de phase nitrure de titane dans le premier échantillon.

En effet, un échantillon NWTi2NP préparé comme NWTi2 par nitruration entre 550 et 800°C mais sans être passivé dans un mélange à 2 % O₂/N₂ présente les mêmes caractéristiques que son homologue passivé :

- $W4f_{7/2} = 33,3 \text{ eV}$ correspondant à une phase oxyde (WO₂) ou oxynitrure (WON),

- 40 % du titane est sous forme nitrure avec l'énergie de liaison de Ti2P3/2
 à 456 eV (fig.43a).

- le rapport de surface N_T/W_T vaut 9,95. Seul le pic de l'azote N 1s diffère un peu (fig. 43b) : il présente un épaulement à 396,4 eV qui représente environ 15 % de la surface et que l'on a pu identifier lors de l'analyse du nitrure de titane commercial : en effet un épaulement similaire détecté sur l'échantillon TiN disparaît après décapage sous argon pendant 1 mn pour ne laisser que la forme à 397,8 eV (fig. 44 b).

Cet azote à 396,5 eV serait un azote lié au titane tandis que la forme à 397,8 eV serait un azote lié au tungstène. On peut penser comme pour les carbures (31) que le transfert électronique du métal vers l'azote est plus important quand on passe d'un métal du groupe VI comme le tungstène à un métal du grouve IV comme le titane. L'azote lié au Ti est donc plus négatif que celui lié au tungstène.

Aussi, afin de mieux comprendre les raisons pour lesquelles le support apparaît partiellement nitruré dans le second cas mais pas dans le premier et aussi pour déterminer si le titane a pu également être nitruré dans le premier cas, nous avons étudié l'influence des conditions opératoires sur le support.

2-3 Influence des traitements sur le support

Le support TiO₂ a été soumis à des traitements thermiques sous différentes atmosphères.



b) spectre XPS du niveau N_{1s}



Figure 44. Echantillon commercial de TiN (Strem Chemicals) Spectre XPS du niveau N1s avant décapage (44a) et après décapage (44 b)

La nomenclature décrite ci-dessous permet de connaître les conditions de préparation de l'échantillon :

H = Réduction

N = Nitruration

HN = Réduction suivie d'une nitruration

1 = Méthode 1 = traité à 900°C (100°C/h) - 20 h

2 = Méthode 2 = traité à 350-800°C - (30°C/h) - 10 h

P = Passivé dans un mélange à 2 % O₂/N₂

NP = Non passivé c'est-à-dire balayé sous flux d'azote.

Le tableau 23 qui rassemble les valeurs des énergies de liaison du doublet $Ti_{2P_{1/2-3/2}}$, du niveau 1s de l'oxygène et de l'azote ainsi que les abondances relatives des phases analysées et les rapports atomiques, O_T/Ti_T et N_T/Ti_T montre que :

 - le support TiO₂ n'est pas réduit par l'hydrogène ni à 800°C pendant 10 h ni à 900°C pendant 20 heures,

- le traitement de TiO₂ sous NH₃ à 900°C (100°C/h) pendant 20 heures ou à δ 00°C (30°C/h) pendant 10 heures entraîne respectivement 1a nitruration de 50 % (NTi1P) et 40 % (NTi2P) du titane si l'échantillon est passivé. L'azote N 1s est sous forme nitrure à 397,8 eV et le rapport atomique NT/TiT vaut 0,92 pour NTi1P et 0,88 pour NTI2P (fig.45 a).

- si l'échantillon est traité de la même façon mais n'est pas passivé, la phase nitrure de titane reste importante pour NTi1NP (40 %) et diminue un peu pour NTi2NP où elle vaut 25 %. Seul le pic de l'azote diffère un peu : un épaulement à 396,4 eV caractéristique du nitrure de stoëchiométrie différente de TiN soit TiN_x (où x est supérieur à 1) apparaît (fig.45b).

- par contre, si une réduction à 600°C pendant 10 heures sous H₂ précède la nitruration, la phase TiN n'est visible que si l'échantillon a été passivé comme le montrent clairement les figures 46a et 46b. Dans ce dernier cas, 65 % de l'azote est à 397,65 eV et une faible proportion à 396,45 est due à l'oxygène de passivation, le rapport atomique N_T/Ti_T est élevé et vaut 1,05.

Si l'échantillon n'est pas passivé (HNTi1NP) le titane est entièrement sous forme oxyde. Il reste peu d'azote en surface ($N_T/Ti_T = 0,14$) et le pic N1s est situé à 396 eV correspondant à la forme oxydée du nitrure.

80

ECHANTILLON		EN	Ti2p	1/2-3/2 DE LIAISO	N		N 1s ENERGIES DE LIAISON			<u>not</u> ntit	
	Оху	dé	%	Réduit		%	<u>not</u> ntit	N	N		
	1/2	3/2	Oxydé	1/2	3/2	Réduit		adsorbé	nitrure		
HTi 1 P	464,9	459,2					2,62				
HTi 2 P	464,65	458,95					2,67				
NTi 1 P	464,4	458,8	50	461,75	456,3	50	1,09	399,8	397,2		0,92
NTi 1 NP	464,65	458,95	_60	461,65	455,95	_40	1,03	400,4	397,6	396,4	0,96
NTi 2 P	464,4	458,7	60	461,9	456,2	40	1,73	400,4	397,3		0,88
NTi2 NP	464,85	459,25	80	461,85	456,15	25	1,77	399	397,6	396,4	0,48
HNTi 1 P	464,6	458,8	50	462	456,3	?	0,84	400,2	397,71	396,52	1,05
HNTi 1 NP	464,7	459					2,76	399,7		396,5	0,14





Figure 46. Spectre XPS du niveau Ti2p du support TiO₂
a) Calciné, réduit, nitruré puis passivé sous 2% O₂/N₂
b) Calciné, réduit, nitruré passivé sous azote

Ces résultats montrent que la phase nitrure de titane formée par nitruration directe de TiO₂ par NH₃ est peu sensible à la réoxydation : la remise à l'air de l'échantillon non passivé n'entraîne pas sa réoxydation totale.

Par contre, si l'échantillon est réduit, de l'hydrogène doit rester dans le réseau de TiN sous une forme réactive qui rend la phase TiNxHy très sensible à la réoxydation, la phase nitrure ne pouvant alors être mise en évidence que si l'échantillon a été correctement passivé avant remise à l'air.

Finalement, il semblerait que lors de la préparation des catalyseurs de type nitrure de tunsgtène sur TiO₂, par la première ou la deuxième méthode, il y ait nitruration partielle du support.

La nitruration directe de WO3 sur TiO2 conduit à la nitruration préférentielle de TiO2 sur WO3 qui reste sous une forme oxyde ou oxynitrure, les phases TiNx formées semblant peu sensibles à la réoxydation.

La réduction intermédiaire favoriserait la nitruration du tungstène mais rendrait les phases nitrures du support très sensibles à l'oxydation.

2-4 Nitrures de tungstène sur cérine

Les résultats de l'analyse qualitative des spectres XPS réalisés sur les échantillons préparés sur les 2 types de cérine CeO₂LSA et CeO₂HSA suivant la première ou la seconde méthode de préparation, ainsi que les précurseurs oxydes sont rassemblés dans le tableau 24.

L'analyse du niveau W4f montre que sur CeO₂LSA, la proportion de phase nitrure caractérisée par la raie W4f7/2 à 32 eV ne représente que 6 % du tungstène total sur l'échantillon NWCeL1 (fig. 47) et que celui-ci disparaît d'une part sur NWCeL2 préparé par nitruration directe de l'oxyde et d'autre part sur les 2 échantillons préparés sur CeO₂HSA quelle que soit la méthode (tableau 24).

De plus, les raies caractérisant l'oxyde sont non seulement décalées d'environ 0,6 à 0,8 eV vers les basses énergies de liaison par rapport à celles du précurseur oxyde mais les largeurs à mi-hauteur présentent d'autre part un élargissement de raie de 0,1 à 0,2 eV qui tendent à prouver que le tungstène est en surface à des degrés d'oxydation différents mais proches et que le spectre du tungstène est en fait la superposition des différentes raies caractérisant chacune des états électroniques du tungstène.

La raie du niveau N1s à 396,5 eV est caractéristique d'une forme oxydée d'une phase nitrure. Elle est détectée sur NWCeL1 présentant une faible

REFERENCE		W4f 5/2-7/2								N1s		
	OXYDE					REDUIT			N adsorbé	N nitrure	% N nitrure	
	5/2	ΔEm 1/2	7/2	ΔEm 1/2	%	5/2	7/2	%				
WO3/CeO ₂ LSA	38,3	<0,7>	36,3	⊲0,8⊳	-	-	-	-				
NWCe L1 (NP)	37,7	<0,9>	35,6	⊲0,9>		34	32	6	400	396,5	60	
NWCe L2 (P)	37,7	<0,9>	35,7	♦	-	-		-	400	396,8	50	
WO3/Ce 0 ₂ HSA	38,2	⊲0,7>	36,2	⊲0,8⊳	-	-	-	-				
NWCe H1 (NP)	37,65	<0,9⊳	35,55	<0,9>	-	_	-	-	399,5	396,45	60	
NWCe H2 (P)	37,4	<0,9>	35,4	♦	-	-	-	_	399,15	396,3	60	

TABLEAU 24 - Energies de liaisons du W4f et composition de surface des nitruresde tungstène sur cérine déterminée par XPS

 $\Delta Em 1/2 = largeur à mi hauteur du pic en eV$



proportion de tungstène nitrure où elle représente 60 **%** de l'azote total mais aussi sur les 3 autres échantillons avec la même abondance.

Cette approche qualitative des résultats montre que le traitement sous NH3 avec ou sans réduction intermédiaire de WO3, nitrure peu ou pas le tungstène quand celui-ci est supporté sur de la cérine : il reste sous une forme oxyde WOX ou oxynitrure WOXNy en interaction forte avec le support comme semblent le confirmer d'une part les analyses de diffraction X réalisées à l'IFP sur NWCeL1 et NWCeH2 qui ont montré qu'aucun composé cristallisé du tungstène ne pouvait être mis en évidence et que les raies caractérisant le CeO₂ étaient décalées par rapport à celles servant de référence. Le tableau 25 donne les rapports atomiques superficiels et massiques pour le précurseur avant et après nitruration.

TABLEAU 25

						minee be	
Echantillon	$\left(\frac{W_{T}}{Ce}\right)$	$\left(\frac{W_{T}}{Ce}\right)$	$\left(\frac{N_{T}}{Ce}\right)$	$\left(\frac{N_{T}}{Ce}\right)$	NT WT	MT WT	Aire BET
	XPS	Masse	XPS	Masse	XPS	Masse	
WO3/CeO2 LSA	0,45	0,10	-	-	-	-	20
NWCe L1 NP	0,205	0,12	0,063	0,11	0,44	0,95	1,5
NWCe L2 P	0,145	0,11	0,125	0,34	0,61	3,11	3,8
WO3/CeO2 HSA	0,10	0,11	-	-	-	-	130
NWCe H1 NP	0,15	0,125	0,06	0,096	0,40	0,79	6,8
NWCeH2 P	0,13	0,11	0,027	0,38	1,3	3,61	9,4

Composition superficielle des composés du tungstène supportés sur cérine déterminée par XPS

Ces résultats montrent que sur CeO₂ HSA, les rapports W_T/Ce_T calculé en surface et dans la masse pour le précurseur oxyde WO_3/CeO_2 sont d'une part très voisins et que le rapport de surface ne diminue pas malgré la chute brutale d'aire spécifique de 130 m²/g à 6,8 m²/g ce qui tend à prouver que le tungstène et le cérium sont engagés dans des liaisons stables W-O-Ce difficiles à réduire par l'hydrogène et/ou l'ammoniac.

Par ailleurs, ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature concernant les propriétés particulières de l'oxyde de cérium : à côté de sa capacité d'OSC (oxygen storage capacity) largement reconnue, certains auteurs citent la possibilité d'oxydation du métal par la cérine (64) et d'autres (65, 66) la formation d'alliages par liaison ionique ou covalente (67). 2-5 Conclusion

Au terme de cette étude, il semblerait que la nature et les caractéristiques du produit issu de la nitruration du précurseur à base de tungstène dépendent plus de la nature du support que de la méthode de préparation.

Ainsi sur TiO₂, il y a nitruration partielle du support et la réduction intermédiaire à 600°C sous H₂ semble conduire à la formation d'espèces TiNxHy très réactives et sensibles à l'oxydation. Dans ce cas, les phases TiNx ne peuvent être mises en évidence que si l'échantillon est passivé dans un mélange contenant un faible pourcentage d'oxygène.

Les propriétés particulières de la cérine, telles sa capacité à stocker et à restituer l'oxygène, la possibilité de recouvrement partiel du tungstène par la cérine ou la formation de liaisons fortes entre le tungstène, l'oxygène et le cérium (W-O-Ce) difficiles à réduire semblent être à l'origine de la difficulté à nitrurer le tungstène.

Enfin, nous avons observé que sur A1203 mais aussi sur TiO2 et CeO2 la nitruration directe de l'oxyde conduit plutôt à un oxynitrure WNxOy et que la réduction intermédiaire semble plutôt favoriser la formation de nitrures de tungstène surstoëchiométriques.

II-3 PROPRIETES CATALYTIQUES

II-3-1 Activité des nitrures de tungstene massiques

Nous avons étudié l'activité catalytique du nitrure massique NWM2 et celle du carbure CNWM2 en modifiant certains paramètres opératoires.

1-1 - Conditions opératoires

La prise d'essai est de 500 mg au lieu de 200 mg et les tests sont effectués sans diluant.

Les échantillons sont soumis à un prétraitement réducteur sous H2 à 500°C

pendant 12 heures puis refroidis sous H₂ jusqu'à la température prévue pour le test.

Les tests sont effectués en régime stabilisé et l'activité catalytique est étudiée à différentes températures.

1-2 Résultats et Discussion

Le tableau 26 compare les abondances relatives de la forme oxyde et les compositions superficielles dans la couche analysée par XPS avant et après test catalytique,

TABLEAU 26

Analyse XPS de nitrure et carbure de tungstène massiques avant et après test catalytique

ECHANTILLON	COMPOSITION SUPERFICIELLE				
	AVANT TEST	APRES TEST			
NWM2	WN _{0.43} 0 _{1.08}	WN _{0.65} O _{2.8}			
CNWM2	$WC_{2,3}N_{0,3}O_{0,42}$	WC _{0.94} N _{0.05} O _{2.8}			

Nous donnons dans le tableau 27 les valeurs de conversion de CO et de NO ainsi que les sélectivités en N₂O obtenus au cours d'un cycle de tests en fonction des différents traitements sous hydrogène.

Les échantillons restent inactifs tant qu'une couche d'oxyde et/ou de carbone graphitique dans le cas du carbure est présente en surface du catalyseur et un traitement sous H₂ à 500°C pendant 12 heures ne parvient pas à l'éliminer. Il faut en effet un second traitement identique pour obtenir la conversion de NO sur NWM2 et une température de 800°C pendant 12 heures est nécessaire dans le cas du carbure.

Les échantillons sont inactifs pour la conversion de CO et la transformation de NO est anormalement élevée. Elle est en fait le résultat de l'oxydation de la phase nitrure du tungstène en WO3 par l'oxygène issu de la dissociation du NO comme en témoigne l'analyse XPS. Ces échantillons après test catalytique montrent que le tungstène est sous forme oxyde WO3 et que le rapport OT/WTpasse de 1,08 à 2,8 dans le cas de NWM2 et de 0,42 à 2,8 dans le cas de CNWM2 aboutissant ainsi à la formation d'oxynitrure ou d'oxycarbure.

Il est quand même remarquable de constater qu'avec des taux de

ECHANTILLON	TRAITEMENT	TEMPERATURE DE REACTION (°C)	TC CO (%)	TC NO (%)	SN20 (%)
NWM2	1° Reduction : H2-500°C - 12 H	AUCUNE ACTIVITE			
	2° Reduction : H2-500°C - 12 H	450	0	12	17
		500	0,2	36 à 75	10
	3° Reduction : H2-500°C - 12 H	494	0	18 à 50	14
CNWM2	1° Reduction : H2-500°C - 12 H	AUCUN	NE ACTIVITE		
	2° Reduction : H2-500°C - 12 H	355	3	18	15
		400	1,5	35	7
		450	2,5	75 à 22	10
		500	8	[6 a 2	10

TABLEAU 27 - CONVERSION DE CO ET NO ET SELECTIVITE EN N2O DES NITRURES DE TUNSGTENE MASSIQUES

.

conversion de l'ordre de 75 %, il se forme relativement peu de N₂O, de l'ordre de 10 % (tableau 27). Le nitrure de tungstène agit alors comme un réservoir d'espèce atomique d'azote adsorbé mais celui-ci n'est pas renouvelé dans les conditions oxydantes. Ce comportement tend à conforter le mécanisme de HARRISON et al discuté précédemment pour les catalyseurs à base de métaux nobles.

1-3 Conclusion

Au terme de ces 2 séries de tests sur les échantillons préparés et stockés à l'air, il apparaît que les échantillons massiques de nitrure et carbure de tungstène sont inactifs pour la conversion de CO et manifestent une activité pour la conversion du NO qui reflète en fait un processus de réoxydation de la phase WN ou WC par l'oxygène issu de la dissociation de NO, et recombinaison de l'azote nitrure avec l'azote dissocié ou avec NO pour former N₂ et N₂O.

L'activité est augmentée après plusieurs traitements réducteurs sous hydrogène qui ont pour effet d'éliminer la couche d'oxyde superficielle présente sur l'ensemble des échantillons.

Pour expliquer ces résultats nous pouvons invoquer deux causes différentes :

- les conditions opératoires ne sont pas adaptées à l'étude de nos catalyseurs : absence de prétraitement réducteur pour éliminer la couche d'oxyde superficielle, utilisation d'un mélange trop oxydant contenant un excès de NO, ou encore absence des autres gaz constitutifs du mélange complexe réel (hydrocarbure, hydrogène et eau),

- ou bien les nitrures de tungstène sont intrinsèquement inactifs.

II-3-2 Activité des nitrures de tungstène supportés

A) Activité des échantillons stockés à l'air

2-1 Catalyseurs testés

Nous avons déterminé l'activité catalytique de 2 échantillons supportés respectivement sur Al2O3 (NWA11NP) et TiO2 (NWTiNP) dont nous rappelons les

caractéristiques physiques de surface dans le tableau 28.

Tableau 28 Caractéristiques physiques des surfaces des nitrures de tungstène sur AL203 et TiO2 par XPS

ECHANTILLON	% W NITRURE	% N NITRURE	nN _T n Metal
N WA1 1 NP	60	43	0,068
N W Ti 1 NP	56	60	0,27

2-2 Conditions opératoires

Les tests sont effectués en régime stabilisé à différentes températures variant entre 400 et 600°C sur une prise d'essai de 200 mg du catalyseur dilué avec 800 mg d'alumine qui est plus inerte que la cordiérite.

Les échantillons sont activés 1 heure à 500°C dans le mélange réactionnel après une montée à 500°C (3°C/mn) sous hélium. Ils sont ensuite refroidis à la température de test désirée toujours sous flux réactionnel.

Le mélange utilisé à 0,5 % de CO et 0,56 % de NO présente rappelons le un écart à la stoëchiométrie de 12 % et correspond à un mélange dont le rapport de stoëchiométrie (réducteur/oxydant) est de 0,89.

2-3 Résultats et Discussion

Nous reportons dans le tableau 29 les taux de conversion de CO et NO ainsi que les sélectivités en N₂O obtenus à 512°C sur NWTiNP et les résultats obtenus à 500°C et 600°C sur NWA11NP avant et après un traitement réducteur sous H₂ à 900°C pendant 3 heures puis à 800°C pendant 24 heures.

Nous nous sommes également intéressés à l'activité du NWA11NP sans ajout de diluant ainsi qu'à celle de l'alumine support de NWA11NP que nous avons testé

Tableau 29

Activités et sélectivité des nitrures supportés sur Al₂O₃ et TiO₂ préparés et testés in situ

(réaction 0,5 % CO + 0.56 % NO).

Analyse XPS des échantillons après tests catalytiques.

ECHANTILLON	T° (°C)	TC CO (%)	TC NO (%)	SN2O (%)	ANALYSE XPS		
					% W OXYDE	NT Nmétal	
NWAI 1 NP	512 608	3,7 7,5	5 9	6 11	100	0	
Al ₂ 0 ₃ γ "calcinée" à 500°C Nitruré à 900° C	507 617 506 604	0,6 6 0,4 5	1 9 1 7,5	30 44 0 60			
Al ₂ 03 α diluant	507 608	1 5	4,5 9	24 44			
NWAI 1 NP <u>sans diluant</u>	500	0,2	1,2	18	100	0	
NWAl 1 NP Réduit 3 H à 900°C	514 535 589 600	5 5,8 6,2 7	8 11 21,8 15	0 0 0 0			
NWAI 1 NP réduit 24 h à 800°C	508 516 551 608	6,5 7,2 9 12	6,5 7,5 9 18	0 0 0 0			
NWTi 1 NP	500	0,7	9	0	100	0	

d'abord après activation thermique à 500°C pendant 1 heure puis après un traitement sous NH3 à 900°C pendant 20 heures.

Nous donnons enfin les résultats de l'analyse de surface par XPS après les tests catalytiques (tableau 29).

On peut remarquer que lorsque TCNO est supérieur à TCCO, on a une sélectivité élevée en N₂O et que lorsque la production d'azote est majoritaire le rapport TCNO / TCCO doit être proche de 1.

Il semblerait donc que, dans le cas présent, les taux de conversion de NO supérieurs à ceux de CO obtenus à sélectivité élevée en N₂ témoignent du fait qu'il y a intervention d'une source extérieure d'azote.

L'analyse XPS des échantillons après test catalytique montre par ailleurs que le tungstène est sous forme oxyde et que l'azote a disparu.

Nous pensons donc qu'en présence du mélange oxydant CO (0,5 %) NO (0,56 %) il y a oxydation de la phase nitrure du tungstène par l'oxygène issu de la dissociation du NO et recombinaison de l'azote nitrure lié au tungstène avec l'azote dissocié pour former l'azote détecté en excès dans la phase gaz.

On remarque par ailleurs l'effet positif d'un traitement réducteur sous hydrogène à haute température sur la conversion de CO et de NO ce qui tendrait à montrer que la couche d'oxyde superficielle importante (40 %) à la surface du catalyseur pouvait en partie expliquer la faible activité catalytique décrite précédemment.

- <u>Sur A1203</u> :

Les échantillons supportés sur Al₂O₃ sont globalement inactifs : à 600° C, l'activité de conversion de CO (7,5 %) et de NO (9%) correspond à celle de l'alumine de dilution ou à celle de l'alumine utilisée comme support représentant, ne l'oublions pas, 90 % de la masse totale du catalyseur.

L'échantillon testé à 500°C sans diluant a une activité très faible voire nulle (tableau 29).

On remarque par ailleurs que les taux de conversion de NO sont supérieurs à ceux de CO mais qu'ils ne sont pas en accord avec les sélectivités élevées en N₂ et celles qu'autorise la stoëchiométrie de la réaction.

En effet la réduction de NO par CO peut être décrite par les deux réactions :

(1) CO + NO -----> CO₂ + 1/2 N₂ TC CO = TC NO = TCN₂ SN₂ = 100 **%** 94

(2) CO + 2NO ------> CO₂ + N₂O TC CO = 1/2 TC NO = 1/2 TC N₂O SN₂O = 100 **%**

- <u>Sur TiO2</u>

L'échantillon préparé sur TiO₂ présente à 500° C peu ou pas d'activité de conversion de CO (0,2 %) mais produit pendant 2 heures de l'azote qui correspondrait à 9 % de conversion du NO.

De plus, l'analyse XPS de l'échantillon après test a montré que les raies du Ti2p, O1s et C1s sont dédoublées. L'énergie de liaison du niveau Ti2p3/2 à 460 eV est supérieure à celle du Ti2p à l'état TiO₂ (Ti2p = 458,6 eV). Le carbone C1s présente une raie à énergie de liaison élevée (288 eV) caractéristique du carbonate et la raie de l'oxygène est dédoublée également en un pic à 530,1 eV représentatif d'une forme métallique oxydée et une forme à haute énergie de liaison à 533,15 eV.

Enfin, nous ne détectons plus le niveau N1s de l'azote et le tungstène est sous forme oxyde uniquement. Il semblerait donc qu'à 500°C, la production continue d'azote pendant 2 heures corresponde à une consommation de l'azote de l'échantillon qui conduit d'une part à la dénitruration totale du tungstène et du titane. Le titane est réoxydé sous forme TiO₂ et il y a formation de liaisons complexes entre le titane, l'oxygène et le tungstène (titanate ou tungstate).

2-4 Conclusion

Ces résultats montrent que des échantillons nitrurés de tungstène supportés sur Al₂O₃ sont peu actifs pour la réaction CO + NO mais que ce mauvais comportement catalytique peut en partie être lié au fait que ces échantillons préparés et stockés à l'air présentent en surface une couche d'oxyde qui en l'absence de prétraitement réducteur inhiberait l'activité potentielle du nitrure.

Sur TiO₂ et sur Al₂O₃ il y a réoxydation totale de la phase nitrurée du tungstène en WO₃ et disparition totale de l'azote qui apparaît dans la phase gaz sous forme d'excès d'azote.

Aussi afin de lever l'incertitude du problème de stockage à l'air, nous avons

95

d'une part réalisé des tests in situ c'est-à-dire en préparant et en testant le catalyseur sans remise à l'air. De plus, nous avons effectué des tests à l'Institut Français du Pétrole dans le mélange complexe. Ce sont ces résultats que nous développerons dans la suite de cet exposé.

B) Activité in situ des échantillons

Nous avons donc modifié le montage de façon à pouvoir préparer et tester dans le même réacteur les catalyseurs sans remise à l'air de l'échantillon, nous affranchissant ainsi du problème de la réoxydation de surface et de la nécessité d'un prétraitement réducteur.

3-1 Mise au point des conditions opératoires

Plusieurs types de traitements ont été essayés avant de trouver les conditions à la fois favorables et correctes pour la préparation et les tests in situ des catalyseurs. En utilisant le précurseur supporté sur Al2O3 nous avons testé 3 modes opératoires dont les protocoles sont rassemblés dans le tableau 31.

Tableau 31									
Protocoles opératoires essayés									
pour les tests in situ									

Mode Opératoire et échantillons	Activation Thermique	Nitruration	Retour à basse T°
Mode 1 N WA1 S1	N ₂ -31/h 1h-500°C-100°C	NH3-91/h 350 à 900°C- 30°C/h 10h	Trempe à 500°C sous Hélium non purifié
Mode 2 NWA1 S2	N2-31/h 1h-500°C-100°C	NH3-91/h 350 à 900°C- 30°C/h 10h	Trempe à 200°C sous NH ₃
Mode 3 NWA1 S3	N2-31/h 1h-500°C-100°C	NH3-91/h 350 à 900°C- 30°C/h 10h	. Trempe à 500°C sous NH ₃ puis . Trempe à 200°C sous N ₂ purifié . Balayage sous Hélium 15 mn

- Mode opératoire 1

Le test CO $(0,5 \ \text{x})$ - NO $(0,56 \ \text{x})$ effectué à 500°C sur l'échantillon préparé suivant ce mode opératoire ne donne aucune activité de conversion ni pour CO, ni pour NO.

D'autre part l'analyse XPS de l'échantillon réalisée après test montre que le tungstène est sous forme oxyde et que l'azote n'est pratiquement pas détectable.

L'origine de cette réoxydation pouvant provenir du retour sous hélium non purifiée de 800°C à 500°C, nous avons préparé un échantillon identique que nous avons analysé sans le tester.

L'analyse XPS de cet échantillon révèle également que le tungstène est sous forme oxyde et que l'azote N1s est pratiquement absent (tableau 32). Ceci tend à prouver qu'il y a réoxydation de la phase nitrure lors du balayage entre 500 et 800° C sous hélium contenant des traces d'oxygène (< 5 V pm) et témoigne de ce fait de la faible résistance à l'oxydation des nitrures de tungstène à haute température (500°C - 800° C) qui correspondent d'ailleurs aux températures citées dans la littérature (68).

Mode opératoire 2

Le retour à 200°C sous NH3 et l'absence de traitement sous gaz inerte avant test donne des résultats incohérents avec la réaction CO + NO en raison de la présence de NH3 résiduel en phase gaz et adsorbée qui réagit avec NO et donne des taux de transformation de NO de 50 % à 320°C avec une sélectivité en azote de 47 % et de 100 % en azote à 512°C.

Ceci montre que ce mode de traitement ne convient pas pour l'étude de la réaction CO + NO car NO semble plus facilement réduit par NH3 que par CO sur le nitrure de tungstène, ce qui montre par ailleurs que les nitrures de tungstène pourraient être de bons candidats comme catalyseurs de réduction de NOx par l'ammoniaque.

Finalement ce sont les paramètres du 3ème mode opératoire que nous avons retenus pour les tests in situ qui sont réalisés sur une prise d'essai de 0,5 g de précurseur (WN/A1₂O₃ et WN/TiO₂) sans ajout de diluant.

ECHANTILLON	Energie de liaison (eV)			% W	% N	nW _T nmétal Support	nWT nmétal Support	$\frac{nN_T}{nW_T}$	
	W4f 5/2 Oxyde	W4f 7/2 Nitrure	N1s adsorbé	N1s Nitrure	Oxyde	Nitrure			
N WAI SI	37,8	-	400,5	-	100	0	0,017	0,0015	0,088
NWAI S2	38,7	32,4	400	397,3	50	75	0,0094	0,0059	0,62
NW AI S3	38,1	-	400		0	0	0,032	0,0134	0,42
NWTi S3	~37,6	-	-	396,5	70	79	0,0825	0,2644	3,2

TABLEAU 32 - ANALYSE XPS DES ECHANTILLONS DE NITRURE DE TUNGSTENE SUPPORTESUR ALUMINE ET OXYDE DE TITANE APRES LES TESTS IN SITU
3-2 Résultats et Discussion

Les tests in situ réalisés sur NWA1S3 et NWTiS3 conduisent globalement aux mêmes résultats que sur les échantillons préparés et stockés à l'air (NWA11NP et NWTi1NP) (tableau 32 bis).

Tableau 32 bis Activité et sélectivité des nitrures supportés sur A1203 et TiO2 préparés et testés in situ (réaction 0,5 % CO + 0,56 % NO)

CATALYSEUR	Température	VVH	TC CO	TC NO	SN ₂
WN/A1 ₂ 0 ₃ (NwA1S ₃)	500° C 550°C 600°C	10 000	2,5 4 4	13 15 15	100 100 100
WN/TiO ₂ (NwTiS ₃)	512 ° C	4700	0,5	de 93 % à 15 %	100

- Il n'y a peu ou pas de conversion de CO

- Sur Al₂O₃, la conversion de NO en N₂ est de 2 % à 315°C et varie de 93 % à 15 % en 2 heures de test à 512°C sur TiO₂ (figure 48).

L'azote formé n'est pas le produit de la réduction de NO par CO, mais serait le résultat de la recombinaison de l'azote issu de la dissociation de NO avec l'azote nitrure remplacé par l'oxygène dissocié.

Cette hypothèse est confirmée par l'analyse XPS des échantillons après test qui montre que la réoxydation du tungstène sur Al2O3 est totale et touche 75 % du tungstène dans l'échantillon supporté sur TiO2.

L'azote nitrure a disparu sur NWA1S3 et la raie N1s à 396,5 eV sur NWA1S3 correspond à un azote de type oxynitrure.

3-3 Conclusion

Ces résultats confirment donc ce qui avait été observé sur les échantillons préparés et stockés à l'air. L'absence de prétraitement réducteur pour éliminer la



TC (NO) & 512°C

Figure 48 Pourcentage de conversion de NO en N₂ en fonction du temps sur WN/TiO₂ (à 512°C)

TEST IN SITU WN/TIO2 - CO - NO (0,5%-0,5%)

couche d'oxyde superficielle n'est pas à l'origine de l'inactivité des échantillons.

Il semblerait plutôt que les nitrures de tungstène supportés soient intrinsèquement inactifs pour la réaction CO + NO étudiée dans un mélange oxydant contenant un excès de 12 % de NO.

Aussi avant de conclure sur l'inactivité totale des nitrures de tungstène nous avons testé nos échantillons à l'IFP dans le mélange stoëchiométrique complexe qui contient : les oxydants (O_2 : 0,58 % et NO : 550 ppm), les réducteurs (CO : 0,7 % et HC = 0,05 %), et CO₂ = 10 %, et H₂O = 10 %.

Les catalyseurs NWA11NP testés en montée programmée de températures n'ont manifesté aucune activité de conversion ni pour CO ni pour les hydrocarbures seul NO est transformé.

CHAPITRE III

LES CATALYSEURS A BASE DE METAUX PRECIEUX SUR DES SUPPORTS CARBURES ET NITRURES

III-1 CARACTERISATION DES SUPPORTS

III-1-1 Choix des supports

Dans la perspective d'essayer de supprimer le rhodium dans les pots catalytiques, nous avons tenté de modifier le platine et le palladium pour améliorer leurs performances en comptant sur des effets de support bénéfiques.

Les supports ont été sélectionnés parmi les composés carbures et nitrures présentant la meilleure résistance à l'oxydation à haute température entre 700 et 900°C. Ces produits sont commercialisés par les céramistes industriels dont les sociétés sont : "Céramiques et composites", HCST/Stark et Metabap.

Dans un premier temps, notre choix a été guidé par la bibliographie existant sur la résistance à l'oxydation des supports autres que les oxydes. Ainsi le carbure de silicium (SiC) s'oxyde à l'air entre 1000 et 1150°C en formant une couche de silice protectrice qui limite la diffusion de l'oxygène dans le matériau jusqu'à 1450°C (68). Toutefois, il faut préciser qu'à l'état de poudre micronique le carbure de silicium peut être transformé rapidement en silice dès 600-700°C par oxydation chimique sèche.

Les poudres de nitrure de silicium Si $_3N_4$ commencent à s'oxyder à 800°C sous air et dès 700°C sous vapeur d'eau (70). Il est même signalé qu'un échantillon de 13 m²g⁻¹ ne présente que 3,5 % d'oxydation après 5 heures à 1000°C sous air (71).

Des poudres de carbure de chrome (Cr_3C_2) de granulométrie de 2 µm sont stables à l'air jusqu'à 800°C (72, 74, 76) température à laquelle il y a début d'oxydation et formation d'une couche non poreuse d'oxydes (75) qui limite l'oxydation jusqu'à 1200°C. En présence de vapeur d'eau, il y a début d'oxydation dès 500°C.

Une couche passivante d'oxyde TiO₂ + Ti₂O₃ est également formée dès 600°C sur des poudres de TiC. Au-delà de 800°C, la couche d'oxyde superficielle subit des modifications texturales qui ne protège plus le carbure de titane de l'oxydation (76, 77, 78) et l'on note 90 % d'oxydation à 900°C en une heure.

Enfin, le carbure de tungstène WC et le carbonitrure de titane (TiCN) sont parmi les matériaux à base de carbure et nitrure les plus sensibles à l'oxydation. En effet, le carbure de tungstène $(1 \ \mu m, 0.27 \ m^2/g)$ commence à s'oxyder dès 500°C (79, 80) et est oxydé totalement sous air à 530°C (81) bien que le carbure de tungstène soit l'un des plus sensibles à l'oxydation, nous l'avons cependant sélectionné afin de le comparer à l'échantillon de carbure de tungstène d'aire spécifique plus élevée, préparé au laboratoire.

III-1-2 Caractérisation physico-chimique des supports

2-1 Composition chimique massique et aire spécifique

Les caractéristiques physiques des supports utilisés (granulométrie, densité, aire spécifique) et leurs compositions chimiques sont rassemblées dans le tableau 33. Ils ont fait l'objet d'une étude de diffraction par rayon X réalisée à l'IFP, qui n'a pas révélé la présence de phases oxydées cristallisées sur les supports neufs.

IADLEAU 33								
Caractéristiques physico-chimiques								
des supports neufs								

Supports	Origine	Aire BET (m ² /g)	G µm	d	Composition atomique
SiC	Céramique et Composites	4,3	3	3,2	SiC 1,03 00,008
Si3 N4	Céramique et Composites	12,5	1	3,17	Si N 1,34 O0,007
Cr 3C2	Métabap	<1	45,90	6,7	Cr C _{0,628} O _{0,002}
TiC	Métabap	1,5	2	4,9	Ti C _{0,98} O _{0,022}
TiCN	Métabap	2	1,8		Ti C _{0,52} N _{0,47} O _{0,021}
WC	Métabap	<1	10	15,6	WC _{1,15} O _{0,001}
WC - 4	labo	11,7			₩C _{0,5} 0 _{0,6}

G = granulométrie d = densité

2-2 Analyse de surface par XPS

Les supports neufs ont également été étudiés par XPS afin de déterminer l'état d'oxydation de la surface et nous reportons dans le tableau 34 d'une part, les énergies de liaison des espèces caractéristiques du métal ainsi que les abondances relatives des phases détectées et d'autre part le rapport atomique de surface nOT/n métal total.

SUPPORT	Non métal	Energie ((E1, mé	nO _{Total} ⁿ Métal	nO _{Total} n _{Métal}	
		Oxydé	Réduit	XPS	Massique
SiC	283,1	Si 2p=103,6 8%	Si2p = 100,6 92 %	0,41	0,008
Si3N4	397,5	-	Si2p = 101,7 100 %	0,268	0,007
Cr ₃ C ₂	283,6	Cr 2 P1/2=587,8 80%	Cr2p3/2=575,2 20 %	2,4	0,002
TiC	281,9	Ti2p3/2=458,7 41 %	Ti2p3/2=454,7 59 %	1,66	0,02
WC	283,2	W415/2 = 37,6 24 %	W4f 7/2=31,8 76 %	1,3	0,012
WC-4 labo	283,6	W41 7/2=36,1 50 %	W417/2=32,3 50%	1,6	0,6

TABLEAU 34 Analyse XPS des supports neufs

On constate que bien que les échantillons commerciaux contiennent peu d'oxygène dans la masse, ils présentent tous une couche d'oxyde superficielle d'importance variable : Si3N4 est le moins oxydé et le carbure de chrome comporte, contre toute attente, $\delta 0$ % de chrome sous forme oxyde qui correspondrait à un oxyde CrO₃ et un rapport atomique O_T/Cr 1200 fois supérieur en surface que dans la masse. SiC, TiC et WC présentent respectivement δ %, 24 % et 41 % de phase oxyde superficielle. 2-3 Etude de la résistance à l'oxydation des supports neufs

Des analyses thermogravimétriques (ATG), thermogravimétriques différentielles (DTG) et des analyses thermiques différentielles (ATD) ont été effectuées à l'Institut Français du Pétrole.

Elles sont réalisées sous air sec entre la température ambiante et 1100°C à 5°C/mn. Un palier de 30 mn est effectué en fin d'expérience à 1100°C.

L'analyse thermogravimétrique (ATG et DTG) permet de suivre l'évolution de la transformation chimique se traduisant par une variation de poids, lors d'une variation linéaire de la température en fonction du temps.

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de mettre en évidence les transformations affectant un échantillon lorsque celles-ci s'accompagnent d'un effet calorifique. Elle complète l'analyse thermogravimétrique et permet aussi de révéler certaines transformations invisibles en thermogravimétrie : transformations polymorphiques, fusion, etc...

Ces exemples d'analyses sont donnés qui montrent que pour TiC, dans les conditions d'expérience, l'oxydation procède au moins en deux étapes : entre 250°C et 550°C, il y a formation d'un oxycarbure de formule approchée TiCO,800,14 avec un maximum détecté par la DTG à 465°C puis transformation totale en TiO2 entre 525 et 960°C. Ces données sont précisées dans le tableau 35.

Le carbure de tungstène WC s'oxyde par contre en une seule étape entre 450° C et 790°C pour former WO3, le maximum étant à 667°C. Enfin pour Si3N4 qui avec SiC et Cr3C2 sont les 3 composés les plus stables vis-à-vis de l'oxydation : le tableau 34 montre qu'il n'y a pas ou peu d'oxydation jusqu'à 900°C sur les 3 échantillons, Cr3C2 commençant à s'oxyder vers 860°C.

En déterminant les températures correspondantes au début de dérive de la ligne de base de la DTG, on peut estimer les températures de début d'oxydation et classer les supports selon la séquence suivante :

> TiC \langle WC \langle Cr₃C₂ \langle SiC \langle Si₃N 250°C 450°C 650°C 900°C

Finalement, on peut dire que Cr3C2, Si3N4 et SiC sont les 3 composés les plus stables vis-à-vis de l'oxydation à haute température et que, bien que TiC

Tableau 35 - RESULTATS DES ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES

ECHANTILLON	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	VARIATIONS DE POIDS		QUANTIT	E DE CO ₂	FORMULE	EFFET ATD
		%	T°C MAX.	%	<u>T°C_MAX.</u>	APPROCHEE	
SiC	20 → 950°C	0,6 %					nas d'effet d'ATD
	950 → 1100°C	2 %					pas denet dAID
		gain total de poids $= 2,6\%$	6				
Si3N4	20 → 900°C	0,0%		Pag de COa		SiaNa ar Oa aa	
	900 → 1100°C	0,66%				513113,95 00,08	Pas d'effet d'ATD
		gain total de poids =0.66 4	%				
Cr ₃ C ₂	20 → 650°C	0,18%					
	650 → 1100°C	17,74 %		860→110	9,8 %	Cr ₃ C _{1,6} O _{1,17}	
		gain total de poids =7,74%	6				
TiC	20 → 250°C	0,04 %					
	250 → 525°C	7,33%	465	315→550°C	13,8% 470	TiC _{0.8} O _{0.14}	Pic exothermique
	525 → 940°C	26,89%	705	550→960°C	57,7% 720	TiO ₂	460
	940 → 1100°C	0,01				-	
		gain total de poids =34,20	5%				
WC	20 → 450°C	0,07 %					Dia avothermique
	450 → 790°C	18,31%	667	530→790°C	24% 680	wo ₃	667°C
	7900 → 1100°C	0,05 %					
		gain total de poids =18,3	6%				

commence à s'oxyder à relativement basse température, il forme un oxycarbure riche en carbone entre 250 et 525°C.

III-2 PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

III-2-1 Rappel bibliographique sur l'utilisation de carbure comme support des métaux précieux.

Les carbures métalliques ont été relativement peu utilisés comme supports de métaux précieux sans doute parce qu'il était difficile de les obtenir avec des aires spécifiques suffisantes pour des applications en catalyse. Mais même dans ces conditions, des chercheurs hongrois (82) eurent l'idée pour la première fois, en 1974, d'utiliser des catalyseurs à base de WC comme support sur lequel de faibles quantités de métaux nobles étaient déposées pour être testés dans l'hydrogénation catalytique en phase liquide.

De même les propriétés mécaniques des carbures telles que la résistance à l'attrition, ont conduit à l'utilisation de catalyseurs à base de nickel supportés sur du carbure de chrome dans des réacteurs à lit fluidizé pour le réformage à la vapeur d'eau du méthane (83).

TEICHNER et al ont utilisé différents carbures de métaux de transition (WC, TiC, TaC, NbC) comme supports de catalyseurs au platine dans l'hydrogénation du benzène (84) et en électrocatalyse dans l'oxydation anodique de l'hydrogène (85). Alors que l'activité intrinsèque du platine dans l'hydrogénation du benzène est constante sur des supports conventionnels (SiO₂, Al₂O₃), sur les carbures, l'activité du platine décroît avec la taille de particule. Cet effet a été attribué par les auteurs à un transfert électronique des carbures vers le platine ce qui lui conférerait des propriétés catalytiques analogues à celles de l'or.

En ce qui concerne les premières utilisations des carbures comme support de métaux de transition dans les pots catalytiques (86), des catalyseurs Ni-Ru-Cr3C2 et Ni-Ru-Rh-Cr3C2 ont été utilisés dans la réduction des oxydes d'azote. L'activité des catalyseurs était augmentée par l'addition de NaCl qui permettait d'augmenter les aires spécifiques et par l'addition de carbone libre pour stabiliser la phase carbure. De nouvelles méthodes de synthèse de SiC avec de grandes surfaces spécifiques ont donné lieu à des applications en catalyse en tant que support. C'est ainsi que VANNICE et al (87) ont obtenu des aires spécifiques de SiC de l'ordre de 50 à $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ par décomposition de silane en phase gaz. Des catalyseurs Pt/SiC et Ni/SiC ont été testés dans la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone. Ils ont montré une remarquable résistance au frittage à haute température (900°C) même en présence d'oxygène. Si le comportement du Pt/SiC semble normal, par contre le Ni/SiC présente une activité très élevée avec une sélectivité de 100 % en méthane.

Plus récemment, LEDOUX et al, (88) ont synthétisé SiC en phase gaz à partir de la génération de SiO gaz un peu au-dessus de 1200°C qui réagit ensuite avec du charbon actif entre 1000 et 1200°C. De la même manière, Mo₂C et WC ont également été obtenu avec des aires spécifiques supérieures à 100 m²g⁻¹. Ces supports ont été utilisés pour préparer des catalyseurs Pt-Rh/SiC et Pt-Rh/SiC-Ce dans la conversion de CO, NO et des hydrocarbures en vue de leur application dans les pots catalytiques. La comparaison avec un Pt-Rh/Al₂O₃ est reproduite dans le tableau 36 d'après la référence 88.

TABLEAU 36 Températures d'allumage des catalyseurs à base de 1% Pt-0,2% Rh dans le mélange réactionnel CO, NO, propane, propène, O₂, H₂O, N₂ (VVH 37500 h⁻¹)

CATALYSEURS	CO	NO	НС	SBET m ² g ⁻¹
Pt-Rh/Al203	232	252	252	116
Pt-Rh/SiC	244	249	252	43
Pt-Rh/SiC-Ce	210	222	236	95

La substitution de l'alumine par le carbure de silicium affecte peu les températures d'allumage en l'absence de cérine mais compte-tenu de leur différence d'aire spécifique donc de leur différence de dispersion, il semble que le support SiC puisse jouer un rôle bénéfique.

-

III-2-2 Préparation des échantillons

2-1 A partir d'une solution aqueuse

Deux échantillons supportés sur SiC, Si $_3N_4$ et sur un carbure de tungstène préparé au laboratoire à partir d'un nitrure de tungstène CHNWF4 (voir chapitre II) ont été préparés par imprégnation avec un excès de solution aqueuse d'acide chloroplatinique (H₂ Pt Cl₆, xH₂O à 40,7 % Pt JOHNSON MATTHEY) contenant la quantité nécessaire de Pt de façon à déposer 1 % en poids de Pt sur le support, suivie d'une évaporation au bain de sable sous agitation constante et séchage une nuit à l'étuve à 100°C avant d'être stockés.

2-2 A partir d'une solution méthanolique

Une seconde série de catalyseurs a été préparée en ajoutant à 5 g de support (SiC, Si $_3N_4$, Cr $_3C_2$, TiC et WC) noyés dans 20 cm³ de méthanol, une solution méthanolique d'acide chloroplatinique contenant la quantité désirée de platine. Le mélange est agité 30 mn à température ambiante à l'évaporateur rotatif puis le solvant est évaporé sous vide à 40°C pendant 3 heures puis à 100°C pendant 2 à 3 heures. La remise à l'air s'effectue progressivement après retour à température ambiante de l'échantillon qui est ensuite placé une nuit à l'étuve à 100°C avant d'être stocké.

Nous nommerons ces catalyseurs de la façon suivante : Pt1 SiC2, Pt1SiN2, Pt1TiC2, Pt1Cr2, Pt1WC2 pour la deuxième méthode de préparation.

Nous avons également préparé Pt0,1 SiN à 0,1 % Pt sur Si3N4 et un échantillon à 1 % de palladium Pd1SiN, ainsi qu'un catalyseur à 1 % de platine déposé sur TiO₂ et WO₃ de faible aire spécifique (TiO₂ < 1 m²/g - WO₃ 3 m²/g).

III-2-3 Caractérisation des catalyseurs

3-1 Mesure de la dispersion du Pt

Les mesures par chimisorption d'hydrogène ne nous ont pas permis de déterminer la dispersion du platine à la surface du catalyseur sauf dans le cas de Pt1TiC où une prise notable d'hydrogène de 24,5 µmol/g donne une dispersion de 96 %. Dans tous les autres cas, les prises d'hydrogène sont nulles ou faiblement négatives, elles sont alors du domaine d'incertitude de la mesure et n'ont aucune signification physique réelle.

3-2 Caractérisation physique de surface par XPS

L'étude XPS des catalyseurs a eu pour objectif de comparer dans la couche visible par XPS l'état d'oxydation du support avant et après imprégnation en étudiant l'évolution de la proportion de la phase oxyde du métal du support et du rapport atomique nOT/n métal. Ces résultats qui reprennent ceux du tableau 34 sont rassemblés dans le tableau 37.

Ils montrent que l'ajout de platine sur SiC et Si $_3N_4$ ne semble pas provoquer d'oxydation en surface : on ne détecte pas de phase oxyde sur Si $_3N_4$ et celle-ci passe de 8 % à 13 % et 10 % suivant que le catalyseur est préparé suivant la première ou la deuxième méthode, et les rapports atomiques nOT/nmétal restent constants.

Par contre les supports TiC, WC et WC4 qui présentent respectivement 41 %, 24 % et 48 % de phase oxyde avant imprégnation, sont fortement oxydés lors de la préparation :

- la phase oxyde passe à 66 % sur Pt1TiC et le rapport nOT/nTi = 2,37 s'approche de celui trouvé sur Pt1TiO₂ (2,75).

- le carbure de tungstène, plus sensible à l'oxydation, s'oxyde de façon plus importante lors de la préparation, la phase oxyde passe à 60 % sur l'échantillon commercial de faible aire spécifique (1 m²/g) et à 90 % pour celui d'aire spécifique plus élevée (11,4 m²/g), préparé au laboratoire.

- les rapports atomiques nOT/nW valent respectivement 2,45 et 2,9 et tendent vers la stoëchiométrie de l'oxyde WO3.

Sur Cr₃C₂, TiC, TiO₂, Si₃N₄ et WC, la raie du platine Pt₄f_{7/2} entre 71,4 et 71,8 eV correspond à la forme réduite Pt[•] du platine alors que celle à 73,5 eV détectée sur Pt1 SiC est plutôt de type oxyde de platine (89,90).

Notons que rien ne permet d'expliquer cette différence. Enfin, on remarque que les stoëchiométries nPt/nmétal du support sont dans un rapport

ECHANTILLON	I	METAL(eV)	Pt4f	f(eV)	nOT ⁿ Metal support	ⁿ Pt ⁿ Metal support
	OXYDE	%	CARBURE	4f5/2	4f 7/2		••
SiC Pt1SiC1 Pt1SiC2	Si2p = 103,6 =103,2 =103,6	8% 10% 13%	Si2P =100,6 =101 =100,6	76,8 76,8	73,5 73,5	0,41 0,27 0,4	0,03 0,02
Si3N4 Pt1SiN1 Pt1SiN2 Pt0,1 Sin			Si2p =101,7 =101,7 =101,9 =101,8	76 75 75,4	72,8 71,8 72,1	0,27 0,31 0,35 0,33	0,009 0,01 0,0008
Cr ₃ C ₂ Pt1Cr	Cr2p3/2=577,8 =577,9	80% 40%	Cr2p3/2=575,5 =575,2	74,3	71	2,4 9,95	0,35
TiC Pt1TiC	Ti2p3/2=458,7 =458,9	41% 66%	Ti2p3/2=454,7 =455,2	74,8	71,6	1,66 2,37	0,06
TiO2 Pt1 TiO2	Ti2p3/2=458,9 =459			74,3	71	2.8 2,75	0,24
WC Pt1 WC WC4 Pt1 WC4	W4f7/2=35,4 =35,4 =36,1 =36,05	24% 60% 48% 90%	W4f7/2=31,8 =31,8 =32,3 =32,35	75,2	71,9	1,3 2,45 1,6 2,9	0,54

TABLEAU 37- Energies de liaison des phases métalliques. Abondance relative de la phase oxyde du support

inverse avec les aires spécifiques, ce qui tend à montrer que la dispersion du platine en surface est sensiblement constante.

3-3 Etude de l'oxydabilité des supports imprégnés par analyses thermiques (T.G. - D.T.G. - A.T.D.)

Des analyses thermogravimétriques (T.G, D.T.G.) et thermiques différentielles (A.T.D.) identiques à celles effectuées sur les supports neufs ont été reproduites sur les supports imprégnés afin d'étudier l'influence de l'ajout de 1 % de Pt sur l'oxydabilité des supports (Tableau 38).

Les résultats d'analyse rassemblés dans le tableau 38 montrent que le comportement des supports vis-à-vis de l'oxydation n'est pas modifié par l'ajout de 1 % de platine.

En effet, les températures de pic de D.T.G. sont identiques sur TiC, WC et Cr_3C_2 les prises de poids sont les mêmes que sur le support imprégné. On enregistre une légère augmentation du gain de poids total sur Pt/SiC qui passe de 2 % à 4,27 % et de 0,66 % à 2,19 % sur les échantillons à base de Si₃N₄ qui ne remet pas en question le fait que ces 2 supports sont ceux qui présentent la meilleure résistance à l'oxydation sous air sec et cela jusqu'à des températures aussi élevées que 1100°C.

III-3 PROPRIETES CATALYTIQUES DES METAUX PRECIEUX (Pt, Pd) DEPOSES SUR DES SUPPORTS NON CLASSIQUES

Dans l'étude des catalyseurs à base de métaux précieux sur alumine, il est apparu un rôle spécifique de l'oxygène du support surtout dans les réactions CO + NO. Du point de vue fondamental, il est intéressant de voir ce que devient cette propriété avec des supports non oxydés à base de carbure et de nitrure. Dans ce but, nous avons testé les catalyseurs à 1 % de Pt sur carbures et nitrures afin de mettre en évidence les propriétés spécifiques de ces nouveaux catalyseurs (notamment l'amélioration de la sélectivité en N₂O à basse température) qui pourraient être valorisables sur le plan industriel, Parmi les catalyseurs préparés nous avons distingué un premier groupe qui n'atteint pas cet objectif, dont les performances sont moins intéressantes que le Pt/Al₂O₃ et un deuxième groupe qui semble plus performant laissant espérer une valorisation possible.

Tableau 38 - RESULTATS D'ANALYSES TG-DTG-ATD SUR LES SUPPORTS IMPREGNES

ECHANTILLON	VARIATIONS DE POIDS		<u> </u>	QUA		EFFET ATD	
	Δ Τ°		T° MAX.	ΔT°		T° MAX.	
Pt 1 SiC	$20 \longrightarrow 200^{\circ}C$ $200 \longrightarrow 340^{\circ}C$ $340 \longrightarrow 1100^{\circ}C$	- 0,06 % - 0,282 % + 4,27% gain total de poids =+ 4,27	317°C %	890 → 1100°C	8,1 %		petit pic exothermique qui commence à 950°C
Pt 1 SiN	20→330°C 330→580°C 580→1100°C	-0,04 % -0,22% +2,19% gain total de poids+2.19 %	407°C	Pas de CO2			Pas d'effet d'ATD
Pt 1Cr	$20 \longrightarrow 180$ $180 \longrightarrow 300^{\circ}C$ $300 \longrightarrow 650^{\circ}C$ $650 \longrightarrow 1100^{\circ}C$	+0,04% +0,15 % -0,06% -0,11% gain total de poids =8,,65%	219°C	190°C → 365°C 440 → 590°C 880 → 1100°C	+0,7% +0,4% +11,6%		petit pic exothermique a222 Petit effet exothermique qui commence vers 900°C
Pt 1 TiC	$20 \longrightarrow 230^{\circ}C$ $230 \longrightarrow 525^{\circ}C$ $525 \longrightarrow 980^{\circ}C$ $980 \longrightarrow 1100^{\circ}C$	-0,03% + 7,92% +25,70% -0,111 gain total de poids + 33,60%	455°C 708°C	375 → 545°C 545 → 1030°C	+ 14,4% + 52%	465°C 720°C	Pic exothermique à 455°C Pic exothermique à 705°C
Pt 1WC	20 → 450°C 450 → 790°C 790 → 1100°C	+ 0,12 % + 18% -0,03 % gain total de poids =118,12%	674°C	450 → 790°C	+ 22,4%	690°C	Pic exothermique 674°C

113

III-3-1- 1er groupe : catalyseurs au platine sur carbures : SiC, WC, TiC

1-1 Prétraitement des catalyseurs

Aux catalyseurs au platine sur carbures, nous avons ajouté les catalyseurs Pt/WO3 et Pt/TiO2 afin de comparer l'effet du support des carbures avec leurs homologues oxydes. Ces derniers ont été activés par chauffage sous hélium à 500°C pendant 6 heures pour le Pt/WO3 et 12 heures pour le Pt/TiO2.

L'échantillon Pt/SiC-1 a subi une activation thermique sous azote à 500°C pendant 12 heures.

Pour tous les autres catalyseurs, une réduction à 500°C sous hydrogène a été effectuée pendant 12 heures. Après cette réduction, l'échantillon a été refroidi rapidement sous hydrogène puis balayé sous hélium à température ambiante pendant une durée suffisamment longue (deux heures environ) pour que l'hydrogène ne soit plus détecté par chromatographie avant le début du test catalytique.

1-2 Réaction CO + NO

a) <u>Pt/SiC</u>

Deux échantillons ont été testés dans la réaction CO + NO. Ils se différencient par le mode d'imprégnation du support par la solution d'acide chloroplatinique. Le Pt SiC1 a été préparé à partir d'une solution aqueuse et le Pt SiC2 à partir d'une solution méthanolique.

Les résultats du tableau 39 montrent que ces 2 catalyseurs sont d'une part moins actifs que le catalyseur à 1 **%** Pt/Al₂O₃ (fig.52) et que la méthode de préparation semble avoir une importance sur l'activité du catalyseur. En effet, les températures d'allumage du CO et du NO sur Pt1SiC2 sont supérieures respectivement de 40°C et 60°C à celles de Pt1SiC1.

Tableau 39. T° d'allumage, T° 50% et 10% de polluants restants.SN₂O à 10% -50% - 80% de conversion de NO pour la réaction CO+NO et CO+NO+0₂ sur Pt/Al₂O₃ et les catalyseurs à 1% Pt déposé sur SiC - WC - WO₃

	ORDRE	REACTIFS	T° ALLUMAGE		'T° 50%	T° 10%	S N2O (%)		
	DU TEST		CO	NO	Pol.rest.	Pol.rest.	TNO=10%	TNO=50%	TNO=80%
Pt/Al_O_	1	CO-NO	410	410	410	440	85% - 235°C	50% - 410°C	10% - 430°C
2 3	2	CO-NO	450	450	450	480	68% - 375°C	45% - 450°C	15% - 470°C
Réduit	3	CO-NO	430	430	440	470	68% - 310°C	50% - 430°C	15% - 450°C
	4	CO-NO-02	290	330	330	350	65% - 295℃	60% - 330°C	10% - 340°C
Pt1SiC-1-	1	CO-NO	430	410	450	470	70% - 310°C	65% - 410°C	55% - 445°C
Réduction	2	CO-NO	450	44()	460	490	75% - 345°C	60% - 440°C	35% - 465°C
	3	CO-NO-02	270	340	415	435	70% - 300°C	60% - 340°C	65% - 400°C
	4	CO-NO	430	410	450	470	60% - 315°C	73% - 410 °C	65% - 445°C
	1	CO - NO	470	470	490	-	40% - 356°C	50% - 470°C	22% - 500°C
Pt1SiC-2-	2	CO-NO	450	450	480	-	65% - 356°C	55% - 450°C	30% - 486°C
	3	CO-NO-02	340	350	350	-	65% - 340℃	25% - 350℃	5% - 380°C
	4	CO-NO	470	470	500	-	60% - 370°C	60% - 470%	30% - 505°C
			200	200	410	550	550 22000	60m 20000	550 1000
			200	280	410	550	33% - 330%	00% - 380°C	55% - 400°C
2012110			280	380	410	000	80% - 310°C	50% - 380°C	50% - 400°C
PILWC	د ۱	CO-NO-02	320	222	380	-	55% - 510°C	650 2700	45% - 570°C
	4	CO-NO	210	2/0	400	•	03% - 300°C	05% - 370°C	55% - 400°C
									· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	1	CO-NO	440	430	550	- 1	50% - 375°C	50% - 430°C	
	2	CO-NO	420	390	470	_ [75% - 340°C	75% - 390°C	60% - 430°C
Pt1WC 4	3	CO-NO	370	350	435	-	90% - 275°C	85% - 350°C	70% - 400°C
	4	CO-NO-02	335	345	420	- 1	70% - 310°C	75% - 340°C	70% - 400°C
								1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	
							· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		{
	1	CO-NO	390	380	425	450	85% - 310°C	80% - 380°C	55% - 415°C
Pt1WO ₂	2	CO-NO-02	310	360	425	445	80% - 310°C	80% - 360°C	50% - 410°C



REACTIONS CO+NO Activités (Fig. 52,54) et Sélectivité en N20 (fig.53)

D'autre part, l'allure particulière des courbes d'activité représentées aux figures 55 - 58 et 61 témoignent de propriétés catalytiques particulières que nous n'expliquons qu'en partie.

Il semblerait en effet que le premier balayage (figure 55) réalisé sur Pt SiC1 activé thermiquement sous N₂ soit représentatif d'un catalyseur à 1 % de platine supporté sur SiC recouvert d'une couche superficielle d'oxyde qui constituerait un réservoir d'oxygène disponible. Celui-ci faciliterait l'oxydation de CO et expliquerait que sur Pt SiC1 le taux de conversion du CO soit supérieur à celui du NO entre 260 et 310°C.

Nous pensons par ailleurs que l'activité du catalyseur décrite par la figure 58 au 4ème balayage (après un 3ème test avec $CO + NO + O_2$) est caractéristique d'un catalyseur sur lequel se serait formée une couche de silice où la quantité d'oxygène disponible serait moins importante ce qui expliquerait que l'excès de CO transformé au cours du 4ème balayage soit beaucoup moins important que lors du 1er.

Cette hypothèse est en accord avec l'analyse XPS du support non imprégné du catalyseur avant test qui révèle que 8 % et 10 % du pic du Si2p est sous forme oxyde et que cette proportion passe à 25 % après test (tableau 38 bis).

Il n'est pas facile d'expliquer pourquoi à partir de 320°C, il y a ralentissement puis stagnation de la conversion de CO jusqu'à 410°C et que le taux de transformation de NO devienne supérieur à celui de CO à partir de 340°C (Figures 55 - 58) mais on peut penser qu'il y a épuisement rapide de l'oxygène du support qui explique le ralentissement dès 320°C et que la stagnation entre 350 et 410°C est liée au fait que d'une part le platine dissocie peu le NO et que d'autre part l'étape M6 de décomposition de N₂O est peu favorisée jusqu'à 410°C. Ceci explique que la conversion de NO soit supérieure à celle de CO et que la sélectivité en N₂O est élevée et constante (fig.59) jusqu'à 400°C environ. Par ailleurs, NO oxyde sans doute superficiellement le carbure de silicium.

Dans le cas du PtSiC2, la courbe d'activité (figure 61) est caractérisée par la conversion rapide de CO et de NO entre 300 et 390°C avec un excès de transformation de CO dû probablement à de l'oxygène disponible issu du support.

L'analyse XPS (tableau 37) montre en effet que 13 % du Si2p est sous forme oxyde.



Activités (Fig. 55,57) et Sélectivité en N20 (fig.56) du catalyseur Pt/SiC (Pt SiC 1, solution aqueuse) (1er cycle de balayage en température)









118





REACTIONS CO+NO

REACTIONS CO+NO

Activités (Fig. 61,63) et Sélectivité en N₂0 (fig.62) du catalyseur Pt/SiC (Pt SiC 2, solution méthanolique)







figure 63 TEST CATALYTIQUE Pt1SiC -2-



120

Tableau 38 bis : Analyse ESCA du support SiC et des catalyseurs à 1% Pt/SiCavant et aprés test catalytique .

CATALYSEUR	NON METAL	METAL		Pt	4f 5/2-7/2	Pt 4f	0 1s
	E. Liaison (ev)	Energie de	e Liaison (ev)	E. Liai	son (ev)	n Pt/n métal	n O / n métal
		Oxyde	"carbure"	Pt 4f 5/2	Pt 4f 7/2		
SIC	C 1s = 283,1	Si 2p = 103,6	Si 2p = 100,6				0,41
		8%	92%				
Pt1SIC -1- avant test	C 1's = 283,2	Si 2p = 103,2 10%	Si 2p = 101 90%	76,8	73,5	0,03	0,27
Pt1SiC -1- aprés test	C 1s = 283,2	Si 2p = 103,6 25%	Si 2p = 100,9 75%	75,2	71,8	0,03	1,83
Pt1SIC -2- avant test	C 1s = 283,2	Si 2p = 103,2 13%	Si 2p = 101 87%	76,7	73,4	0,03	0,41
Pt1SIC -2- aprés test	C 1s = 283,2	Si 2p = 103 25%	Si 2p = 101 75%	75,3	71,9	0,007	1,17

•

Par contre, nous n'expliquons pas la chute de conversion de CO et NO entre 390°C et 430°C au cours de laquelle le taux de conversion de CO reste supérieur à celui de NO contrairement au PtSiC1.

b) Comparaison des catalyseurs Pt/WC et Pt/WO3

Le catalyseur Pt/WC est plus actif que le Pt/Al2O3. Ses températures d'allumage pour le CO et le NO à 380°C sont en effet inférieures de 30°C (tableau 39).

Toutefois, malgré l'allure classique de la courbe d'activité (figure 64), le fait que TCCO soit sensiblement égal à TCNO mais que SN2O soit élevée (> 60 \$) montre qu'il y a du CO oxydé en excès par de l'oxygène issu du support.

Nous pensons que l'activité de ce catalyseur est plutôt représentative d'un catalyseur supporté sur oxyde que sur carbure comme semble le montrer d'une part la similitude des résultats entre Pt/WC et l'équivalent préparé sur oxyde. De même, l'analyse XPS du catalyseur avant test montre, qu'en surface, 60 % du tungstène est sous forme oxyde et que cette proportion est de 70 % après test catalytique (tableau 40).

Seule la sélectivité diffère quelque peu : si l'on compare les figures 65 et 68, on constate qu'à température et conversion égales, la sélectivité en N₂O est plus faible sur Pt/WC que sur Pt/WO₃ ce qui semblerait signifier que les interactions créées entre le platine et WC oxydé en surface sont d'une part différentes de celles créées entre Pt et WO₃ et qu'elles favorisent par ailleurs la dissociation de NO.

Si l'on suit l'évolution de l'activité du catalyseur Pt1WC4 à 1 % de Pt déposé sur un carbure de tungstène d'aire spécifique plus élevée (13,5 m²/g) préparé au laboratoire, on constate que le catalyseur s'active au cours des balayages. La température d'allumage de CO passe de 440°C au 1er balayage à 420°C puis 370°C aux 2ème et 3ème tests : la conversion maximale de CO ne dépasse pas 60 % - 70 % alors que celle de NO, largement supérieure à celle de CO, passe de 70 % à 85 % puis 95 % au cours des différents balayages.



REACTIONS CO+NO Activités (Fig. 64,66) et Sélectivité en N₂0 (fig.65)













TEST CATALYTIQUE Pt1W03 TC NO - % Polluants = f (T°C)



124

CATALYSEUR	C 1S	W 4f	5/2-7/2	Pt 4	f 5/2-7/2	Pt 4f	0 1s
	E. Llaison (ev)	Energie de	- Llaison (ev)	E. Liai	son (ev)	n Pt/n W	n O / n W
		Oxyde	carbure	Pt 4f 5/2	Pt 4f 7/2		
WC	283,2	35,4	31,8				1,36
		24%	76%				
Pt1WC	283,2	35,4	31,8	75,2	71,9	0,54	2,45
avant test		60%	40%				
D (11/0)		0.5.4	04.0		74.0		
Ptiwc	283	35,4	31,8	~ /5	/1,3	0,41.	3,03
aprés test		70%	30%				
WC 4	283,6	36,1	32,3				1,6
		48%	52%				
Pt1WC 4	283,3	36,05	32,35	Perturba	tion de la raie	n 4p 1/2-3/2	2,9
avant test		90%	10%				,
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·							





figure 72 TEST CATALYTIQUE Pt1WC 4





figure 73 TEST CATALYTIQUE Pt1WC 4 TC NO - % Polluants = f (T°C)







Figure 77 - 100 100 80 80 TC CO (%) TC NO (% 60 60 40 40 TC CO (%) TC NO (%) 20 20 0 - 0 100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 T (°C)



128

Enfin, si l'on compare les figures 77 du dernier balayage de Pt1WC4 avec la figure 67 de Pt1WO3 on constate que l'activité de conversion du Pt1WC4 tend à se rapprocher de celle de Pt1WO3.

Ces observations tendent donc à montrer que le WC d'aire spécifique plus élevée est plus sensible à l'oxydation que le carbure de tungstène commercial et qu'au cours des balayages, il y a oxydation progressive du support par NO en WO3 ce qui explique que TCNO soit largement supérieur à TCCO qui stagne et que l'activité finale soit proche de celle de Pt1WO3.

c) <u>Comparaison des catalyseurs Pt/TiC et Pt/TiO2</u>

L'activité du catalyseur Pt1TiC, dont l'analyse ESCA avant test catalytique révèle la présence en surface de 66 **%** de titane sous forme oxyde (tableau 41), semble dépendre fortement de l'état de surface du catalyseur et plus précisément de celle du support.

En effet, si l'on compare les figures 80 et 81 qui décrivent l'activité catalytique de Pt1TiC réduit et non réduit, on constate que la préréduction sous hydrogène à 500°C joue un rôle important sur le comportement catalytique du catalyseur :

. l'allure de la courbe d'activité sur Pt1TiC réduit (figure 81) ne présente aucune particularité notable et n'est pas modifiée au cours des différents balayages même après un test CO + NO + O₂.

ce catalyseur est plus actif d'un facteur 2 environ que le Pt/Al2O3 et se désactive peu au cours des tests (Tableau 42) .

Par contre, la courbe d'activité obtenue sur Pt1TiC non réduit caractérisée par une chute de conversion à partir de 390°C est d'une part peu différente de celle obtenue sur Pt1TiO2, comme le montrent les figures 81, 87 et 90 et subit par ailleurs la même désactivation au cours des balayages successifs (figures 84 - 87 - 90).

Il semblerait donc qu'un traitement réducteur sous H₂ soit nécessaire pour éliminer la couche oxyde de passivation présente en surface du catalyseur et mettre en valeur l'activité et la stabilité de Pt/TiC meilleures que

CATALYSEUR	C 1S	Tl 2p	1/2-3/2	Pt 4	f 5/2-7/2	Pt 4f	0 1s
	E. Llaison (ev)	Energie de	e Llaison (ev)	E. Llais	E. Llaison (ev)		n O / n Tl
		Oxyde	carbure	Pt 4f 5/2	Pt 4f 7/2		
TIC	281,9	458,7	454,7	-			1,66
		41%	59%				
Pt1TIC	282	458,9	455,2	74,8	71,6	0,065	2,37
avant test		66%	34%				
Pt1TIC	282	459					
aprés test		100%		~ 74,1	70,7	n.d.	3,53
						•	
TION		450.0					
1102		458,9					2,8
B+1TIO2		450		74.3	71	0.239	2.75
avant test		455		/4,5		0,238	2,15
	Į						
Pt1TIO2		458.8		≈ 76.8	73.4	nd	3 32
aprés test		100,0		10,0		11.0.	0,02

.

Tableau - 4] - : Analyse ESCA du support TiC et TiO2 et des catalyseurs à 1% Pt/TiC et TiO2 avant et aprés test catalytique .



REACTIONS CO+NO Activités (Fig. 81,83) et Sélectivité en N20 (fig.82) du catalyseur Pt/TiC réduit







figure 83 TEST CATALYTIQUE Pt1TiC Réduit



····	COUDE	DEACTIES TO ALLIMACE			11 50.46	'1" 10 <i>%</i>	S N2() (%)		
		REACTING			Dalwood	Walwaat	(CN1/)-10.4	(1) 1(20 (10)	TNO-80%
	DO 1651				Pol.rest.	1'01.rest.		1140=5070	
D. / 43 . A	1	CO-NO	410	410	410	440	85% - 235°C	50% - 410°C	10% - 430°C
Pt/A1203	2	CO-NO	450	450	450	480	68% - 375°C	45% - 450°C	15% - 470°C
Réduit	3	CO-NO	430	430	440	470	68% - 310°C	50% - 430°C	15%-450°C
	4	CO-NO-02	290	330	330	350	65% - 295°C	60% - 330°C	10%-340°C
·····	1	CU - NU	370	375	410	585	55% - 310°C	58% - 375°C	30% - 420°C
Piltic	2	CO-NO	375	375	420	-	55% - 330°C	55% - 375°C	25% - 440°C
Réduit	3	CO-NO-02	320	350	350	425	55% - 310°C	50% - 350°C	15%-355°C
	4	CO-NO	380	380	410	-	65% - 325°C	60% - 380 °C	30% - 420°C
			.!						
	1	CO-NO	380	380	-		60% - 340°C	75% - 380°C	35%-475°C
			42.0	420	470	-		60%-420°C	
PHITIC	2	CO-NO	510	510	540	-	60% - 370°C	60% - 510°C	10% - 375°C
Non Réduit	3	CO-NO-02	335	360	380	-	70% - 310°C	80% - 360°C	10% - 375°C
	4	CO-NO	410	410	530	-	70% - 355°C	35% - 510%	10% - 570°C
Reduction	5	CO-NO	480	480	520	-		35% - 480%	10% - 560°C
· ·	1	CO-NO	400	390	500	-	75% - 335°C	80% - 390°C	35% - 500°C
PilTiO2	2	CO-NO	400	400	500	-	70% - 335°C	75% - 400°C	25% - 500°C
Reduction	3	CO-NO	450	450	510	- (75% - 330°C	50% - 450°C	10% - 550°C
	4	CO-NO-02	330	390	420	-	90% - 350°C	75% - 390°C	35% - 420°C

Tableau 42. T° d'allumage, T° 50% et 10% de polluants restants.SN₂O à 10% -50% - 80% de conversion de NO pour la réaction CO+NO et CO+NO+0₂ sur Pt/Al₂O₃ et les catalyseurs à 1% Pt déposé sur TiC -TiO₂

:


















TC NO - S N2O = $f(T^{\circ}C)$









١

figure 91 TEST CATALYTIQUE Pt1TiO2



figure 92 TEST CATALYTIQUE Pt1TiO2 TC NO - % Polluants = f (T°C)



celles du catalyseur à 1 **%** Pt/Al₂O₃ ainsi que sa sélectivité en N₂O plus faible que sur Pt/TiC non réduit et Pt/TiO₂.

Par contre, l'absence de traitement réducteur entraîne la formation de liaisons plus fortes entre Ti, O et Pt qu'un traitement ultérieur sous H₂ ne parvient pas à réduire (figure 93).

L'activité du catalyseur est alors gouvernée par les proprietés oxydoréductrices de la phase oxyde présente qui se traduit par une chute ou un palier de conversion dû probablement à la réduction partielle de la phase oxyde du support.

d) <u>Conclusion</u>

Ces résultats montrent donc que :

. l'échantillon préparé sur SiC est moins actif que le Pt/A1203 et que la méthode de préparation a une influence sur les performances du catalyseur.

. la couche oxyde présente à la surface du catalyseur est responsable de l'allure caractéristique des courbes de conversion de CO et NO et en particulier de l'excès de conversion de CO à basse température par rapport à NO.

L'activité observée sur Pt1WC pourrait être représentative de celle d'un catalyseur à base de Pt supporté sur une couche d'oxyde WO3 comme semble le montrer la similitude des résultats obtenus sur Pt1WC et Pt1WO3.

Enfin, l'activité catalytique de Pt1TiC est gouvernée par l'état de la surface du catalyseur et plus précisément du support.

La présence de phase oxyde de titane en surface entraîne une désactivation du catalyseur peu différente de celle observée sur Pt1TiO₂ et due à la réduction partielle de la phase oxyde.

Ces catalyseurs Pt1TiC, Pt1SiC et Pt1WC sont moins sélectifs en N₂O que le Pt/Al₂O₃ et que le Pt déposé sur leurs oxydes correspondant Pt1TiO₂ et Pt1WO₃.

Ces résultats soulignent que la présence d'une phase oxyde en

REACTIONS CO+NO







TEST CATALYTIQUE Pt1TiC Non Réduit (Aprés H2)



figure 95 TEST CATALYTIQUE Pt1TiC Non Réduit (Aprés H2)



surface du support joue un rôle déterminant sur le comportement catalytique des catalyseurs. Ainsi, il semblerait que sur Pt1WC largement oxydé en surface, l'activité catalytique soit plutôt représentative d'un catalyseur sur WO3.

Sur Pt1SiC, la présence d'une phase oxyde semble être responsable de l'allure caractéristique des courbes de conversion avec un excès de conversion de CO par l'oxygène de la phase oxyde et une chute de conversion liée à l'épuisement de celui-ci.

Le comportement catalytique de Pt1TiC est peu différent de celui de Pt1TiO₂ en absence de prétraitement réducteur. L'activité catalytique n'est pas rétablie par un traitement sous H2 en raison de liaisons Pt-O-Ti difficiles à réduire. Par contre, la préréduction du catalyseur montre que l'activité catalytique de Pt1TiC est meilleure d'un facteur 2 environ que celle du Pt/Al₂O₃ et elle reste stable au cours des tests catalytiques.

Ces résultats montrent que la présence d'une phase oxyde en surface du support joue un rôle déterminant sur le comportement catalytique des catalyseurs préparés sur des supports non classiques. C'est ainsi que sur Pt1SiC la présence d'une phase oxyde en surface pouvait être responsable de l'allure caractéristique des courbes de conversion avec un excès de conversion de CO par l'oxygène de la phase oxyde puis une chute de celle-ci liée à l'épuisement du réservoir d'oxygène.

1-3 Réaction CO + NO + O₂

Nous avons vu au chapitre précédent que sur les catalyseurs classiques la présence de l'oxygène dans le mélange a pour effet de favoriser l'oxydation de CO mais d'inhiber l'adsorption de NO et de réduire ainsi sa conversion.

Sur les catalyseurs préparés sur des supports non classiques, il semblerait que la conversion de CO et de NO ainsi que la sélectivité en N₂O dépendent de la nature du support.

a) <u>Les catalyseurs Pt/W03 et Pt/Ti02</u>

L'étude de l'activité catalytique des catalyseurs préparés sur oxydes W03 et TiO2 montre que : . Tant qu'il y a de l'oxygène dans la phase gaz, l'oxydation de CO est rapide et la conversion de NO est faible.

. La consommation totale de l'oxygène gazeux s'accompagne du ralentissement de la conversion en CO et d'une croissance plus rapide de NO en fonction de la température.

. La sélectivité en N₂O est élevée à faible conversion et le reste jusqu'à 400 °C où la conversion de NO est de 75 **%**.

Il semblerait donc que l'oxydation de CO se fasse d'une part via l'oxygène de la phase gaz dont l'adsorption (étape M9) et la dissociation (étape M10) (fig. 34) sur le Pt inhibe celles de NO ce qui explique le retard de la conversion de NO sur CO en fonction de la température et d'autre part en lisière des particules de Pt via l'oxygène issu du support (S1). Puis la libération des sites d'adsorption, liée à la consommation de l'oxygène favorise les étapes M2 et M3 d'adsorption et de dissociation de NO sur le platine par rapport à celles se déroulant en bordure du métal (S2, S3) pour la recharge des lacunes. En conséquence, le ralentissement de la vitesse de recharge des lacunes explique l'augmentation de TCNO et le ralentissement de TCCO dans le cas de Pt1TiO2 (fig. 96) ou la stagnation dans celui de Pt1WO3 (fig. 99).

La sélectivité élevée en N₂O à faible conversion de NO peut être dûe à la création d'une concentration élevée de lacunes d'oxygène qui favorise l'adsorption de NO pour la recharge des lacunes, ou bien, au fait que les interactions créées entre le platine et les oxydes WO₃ ou TiO₂ ne favorisent pas la dissociation de NO.

b) Les catalyseurs Pt/SiC

Dans le cas de PtSiC la différence de comportement catalytique entre Pt SiC l (figure 102) et Pt SiC2 (figure 105) pourrait être due à un état différent de la surface du support ou de la dispersion du platine liées aux modes de préparation différents.

L'allure des courbes de conversion de CO et NO obtenues sur Pt SiC1 ressemble à celle d'un platine supportée sur oxyde (figure 102) avec les caractéristiques suivantes :





100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700





figure 98 **TEST CATALYTIQUE Pt1TiO2**







figure 100



figure 101 TEST CATALYTIQUE Pt1WO3

TC NO - % Polluants = f (T°C) 100 100 80 80 TC NO (%) Polluant 60 60 TC NO (%) 40 40 % % Polluants 20 20 0 ᠇᠇᠇᠇᠊ᢪᢆᡅᢗᢛᠹᢪᠮᡃ +0 100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 T (°C)









T (°C)

. oxydation rapide de CO via l'oxygène gazeux et l'oxygène de la phase oxyde,

. le retard à la conversion de NO sur celle de CO, tant qu'il y a de l'oxygène dans la phase gaz,

. la sélectivité élevée en N2O (figure 103) due à une concentration élevée en lacunes qui favorise l'adsorption de NO,

. le palier de TCCO dû au ralentissement de la vitesse de recharge des lacunes d'oxygène du support par épuisement d'oxygène.

Le catalyseur Pt SiC1 est plus actif que le Pt/A1203 pour la conversion de CO et légèrement moins actif pour celle de NO : la température d'allumage de CO est abaissée de 20°C (270°C) et celle de NO est supérieure de 10°C (340°C).

Par contre la courbe 105 qui décrit l'activité de Pt SiC2 montre que la conversion de CO se fait à températures plus élevées que sur Pt SiC1, avec une température d'allumage à 340°C supérieure de 70°C à celle obtenue sur Pt SiC1. En outre, la grande différence entre ces deux catalyseurs réside dans le fait que la conversion de NO n'est plus inhibée par la présence d'oxygène dans le mélange réactionnel au voisinage de la température d'allumage. Cette différence pourrait s'expliquer si l'on suppose qu'il y a moins de phase oxyde en surface du support SiC2.

La présence de phases carbures pourrait induire des interactions particulières avec le Pt qui favoriseraient la dissociation de NO même en présence d'oxygène. L'étape M7 pour la formation de N2 serait favorisée ce qui expliquerait la faible sélectivité en N₂O. L'étape S3 de recharge des lacunes oxygène serait également plus rapide et résulterait en l'oxydation de CO sans palier ni ralentissement à mesure que l'oxygène est consommé.

c) Les catalyseurs Pt/WC (Pt 1WC et Pt1WC4)

Les résultats du tableau 39 montrent que Pt1WC est moins actif que le Pt/Al₂O₃. Les températures d'allumage de CO et NO à 320°C et 355°C respectivement sont peu différentes de celles obtenues sur Pt/WO₃. L'allure des courbes d'activité et de sélectivité en N₂O ne semble pas manifester de comportement catalytique particulier laissant supposer l'intervention d'une phase oxyde.

En effet, les courbes 108 et 109 montrent que :

- En présence d'oxygène dans la phase gaz, la conversion de NO est retardée par rapport à celle de CO. L'écart de conversion est maintenu à haute température, mais nettement moins que sur Pt ou même Pt-Rh puisque lorsque le taux de conversion de CO est de 50% environ, celui de NO est déjà supérieur à 20%.

- A faible conversion de NO, le peu de NO adsorbé est dissocié, ce qui explique la faible sélectivité en N₂O.

- A mesure que l'oxygène est consommé, l'adsorption de NO est favorisée TCNO augmente et SN₂O augmente.

- Comme pour le Pt/Al2O3, au-dessus de la température d'allumage la sélectivité de N2O chute brutalement.

Par contre, sur Pt1WC4, la présence d'oxygène semble moins inhiber la conversion de NO comme l'indique la figure 111, les deux courbes de conversion étant presque confondues.

De plus, on peut remarquer que le taux de conversion n'atteint pas 100 %. Ces deux particularités peuvent sans doute s'expliquer par le fait que le catalyseur Pt1WC4 d'aire spécifique plus élevée $(13,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1})$ est plus sensible à l'oxydation ce qui diminue la quantité d'oxygène actif disponible pour l'oxydation de CO mais en même temps réduit l'inhibition de NO. Ces faits illustrent bien l'importance du rôle de cet oxygène actif dans le mécanisme réactionnel. De même la lente décroissance de la sélectivité de N₂O qui ne s'annule pas à température plus élevée (500°C) où la conversion de NO est de 100 % peut s'expliquer par le fait que la réoxydation du support empêche la dissociation de NO à la lisière des cristallites de Pt qui déjà dissocient difficilement NO sur la phase métallique et produit ainsi du N₂O même à conversion maximale de NO.

d) <u>Les catalyseurs Pt/TiC (réduits ou non)</u>

Si l'on compare les figures décrivant l'activité sur Pt1TiC non réduit et Pt1TiO₂, on constate que leurs activités de conversion en CO sont identiques





figure 109 TEST CATALYTIQUE Pt1WC



figure 110 TEST CATALYTIQUE Pt1WC







(fig.121) avec une température d'allumage à 330°C. Par contre, la conversion de NO, faible sur Pt1TiO₂ jusqu'à 360°C, c'est-à-dire tant qu'il y a de l'oxygène dans la phase gaz, est moins inhibée par O₂ sur Pt1TiC non réduit. Pt1TiC non réduit est plus actif que Pt1TiO₂ pour la conversion de NO (fig.115), la température d'allumage étant abaissée de 30°C.

Ceci laisse supposer que l'oxygène des phases oxydes présentes en surface de Pt1TiC non réduit, participe à l'oxydation de CO comme sur Pt1TiO₂. D'autre part, la présence de phases carbure favorise la conversion de NO soit en facilitant l'adsorption de NO sur le carbure soit en créant des interactions avec le platine qui favorisent l'adsorption et la dissociation de NO même en présence d'oxygène conduisant ainsi à une sélectivité en N₂O plus faible contrairement au Pt1TiO₂ (Comparaison des figures 97 et 122).

Enfin lorsque l'on compare Pt1TiC réduit et Pt1TiC non réduit (fig. 121,116 et 115 bis), on constate que la conversion de CO se fait plus facilement et sans ralentissement sur Pt1TiC réduit, de même que la conversion de NO (fig. 119) et que la sélectivité en N₂O est plus faible (fig.122 et 117). On peut donc penser que les phases superficielles d'oxyde ou d'oxycarbures facilitent l'oxydation de CO en lisière des particules de platine via l'oxygène du support. La présence de phases carbure peut favoriser l'adsorption de NO d'une part (et/ou) induire des interactions avec le platine qui favorisent la dissociation du NO. Cette dernière hypothèse expliquerait la diminution de la sélectivité en N₂O selon l'ordre suivant:

Pt1TiO2 > Pt1TiC non réduit > Pt1TiC réduit

L'oxygène issu de la dissociation de NO sur le platine pourrait faciliter le mécanisme de recharge des lacunes oxygènes créées sur les phases oxycarbures (avec une espèce oxygène sur le support carbure plus labile et plus réactif) ce qui expliquerait que la conversion soit plus forte et sans discontinuité selon la séquence suivante :

Pt1TiC réduit > Pt1TiC non réduit > Pt1TiO2

Ces résultats montrent que dans un mélange CO + NO + O₂ l'activité et la sélectivité des catalyseurs sur supports non classiques dépendent de la nature et des propriétés oxydo-réductrices des phases présentes à la surface du support.

REACTIONS CO+NO+O2

FIGURE 115

ACTIVITE DE CONVERSION DE NO COMPAREE

Pt1TiO2 - Pt1TiC Non Réduit



REACTIONS CO+NO+O2

FIGURE 115 bis

ACTIVITE DE CONVERSION DE CO COMPAREE

Pt1TiC Réduit - Pt1TiC Non Réduit





figure]]7 TEST CATALYTIQUE Pt1TiC Réduit



figure 118 TEST CATALYTIQUE Pt1TiC Réduit





152

REACTIONS CO+NO+O2

FIGURE 119

ACTIVITE DE CONVERSION DE NO COMPAREE

Pt1TiC Réduit - Pt1TiC Non Réduit



153

REACTIONS CO+NO+O2

FIGURE 120

ACTIVITE DE CONVERSION DE CO COMPAREE Pt1TiO2 - Pt1TiC Non Réduit













Ainsi, les supports oxydes WO3 et TiO2 facilitent l'oxydation du CO en lisière des particules de platine via l'oxygène du support mais ne favorisent pas l'adsorption dissociative du NO ce qui se traduit par un retard de la conversion de NO sur celle de CO et par une sélectivité élevée en N2O.

D'autre part, on a pu remarquer que le comportement catalytique des catalyseurs où les phases oxydes et carbures coexisteraient; dépendait en fait de l'oxydabilité de la phase carbure.

- Sur SiC, par exemple la présence de phase oxyde se traduit de la même façon que sur un catalyseur supporté sur oxyde,

- Sur WC, plus sensible à l'oxydation, il est probable qu'il y ait oxydation du support par NO adsorbé ce qui se manifeste par une même conversion de NO en présence d'oxygène et par une sélectivité en N₂O élevée.

- Sur TiC enfin il semblerait que la création de lacunes au voisinage du platine favorise l'adsorption et la dissociation de NO. Ceci augmente la conversion de NO même en présence d'oxygène et permet l'oxydation de CO en continu (sans ralentissement par manque d'oxygène) en facilitant les mécanismes de recharge des lacunes oxygène des phases superficielles du support.

Finalement, on peut classer l'activité de ces catalyseurs selon la séquence suivante, dans l'ordre croissant des températures d'allumage :

- <u>pour la conversion de CO</u> :

. Pt1SiC1 > Pt/A1₂0₃ > Pt1W03 > Pt1TiC réduit = Pt1WC > Pt1TiO2 = Pt1TiC non réduit . 270°C 290°C 310°C 320°C 330°C > Pt1WC4 > Pt1SiC2 335°C 340°C

- pour la conversion de NO :

. Pt/Al₂O₃ > Pt1SiC1 > Pt1WC4 > Pt1SiC2 = Pt1TiC réduit > Pt1WC 330°C 340°C 345°C 350°C 355°C > Pt1TiC non réduit = Pt1WO₃ > Pt1TiO₂ 360°C 390°C III-3-2 2ème groupe : catalyseurs à base de platine et de palladium sur carbure de chrome et nitrure de silicium

A) Réaction CO + NO

2-1 Catalyseur Pt/Cr 3C2

Ce catalyseur a retenu notre attention, non pas tellement pour son activité catalytique puisque les résultats du tableau 43 montrent qu'au premier balayage les températures d'allumage de CO et NO à 400°C sont comparables à celles du Pt/Al₂O₃ (fig. 124) mais plutôt pour son comportement particulier pour la sélectivité en N₂O, qui semble être dû à la présence du Cr₃C₂.

En effet, les figures 128 et 131 montrent que sur Cr_3C_2 et le premier balayage réalisé sur Pt1Cr, la conversion de NO s'accompagne au départ d'une sélectivité en N₂O nulle qui croît jusqu'à 50 % de conversion de NO puis décroît à conversion de NO supérieure.

Ceci tendrait donc à prouver que le Cr₃C₂ modifie les propriétés électroniques du platine (ou l'interaction métal-support) et favorise la dissociation du NO à basse température. Cela permet par ailleurs à l'étape d'oxydation du CO (M8) de se faire plus facilement ce qui explique l'allure "normale" des courbes de conversion de CO et de NO (leurs courbes de conversion en fonction de la température étant confondues). L'activité et la sélectivité du catalyseur sont conservées au cours des balayages successifs (Tableau 43). Cependant, il semblerait qu'après un séjour prolongé dans l'azote pendant 2 mois, une oxydation superficielle du support se produise désactivant ainsi le catalyseur.

En effet, on constate à la figure 133 qu'au départ il y a un excès de conversion de CO synonyme de la présence d'oxygène disponible inhibitant la conversion de NO. La sélectivité en N₂O varie alors entre 55 % et 65 % pour une conversion de NO variant de 5 à 50 % (figure 134).

D'autre part, les résultats obtenus après réduction sous H_2 (figures 136 et 137) semblent indiquer que cet oxyde est difficilement réductible et on tend finalement à former en surface un oxyde de chrome comme l'indique l'analyse ESCA du catalyseur après test catalytique (tableau 44).







REACTIONS CO+NO Activités (Fig.127,129) et Sélectivité en N20 (fig.128) du support Cr3C2













figure 131 TEST CATALYTIQUE Pt1Cr



figure 132 TEST CATALYTIQUE Pt1Cr



Tableau 43. T° d'allumage, T° 50% et 10% de polluants restants.SN₂O à 10% -50% - 80% de conversion de NO pour la réaction CO+NO et CO+NO+0₂ SUR Pt/Al₂O₃ et les catalyseurs à 1% Pt déposé sur Cr₃C₂

	ORDRE	REACTIFS T° ALLUMAGE		Т° 50%	T° 10%	S N2O (%)			
	DU TEST		CO	NO	Pol.rest.	Pol.rest.	TNO=10%	TNO=50%	TNO=80%
DL (41) 0	1	CO-NO	410	410	410	440	85% - 235°C	50% - 410°C	10% - 430°C
Pt/A1203	2	CO-NO	450	450	450	480	68% - 375°C	45% - 450°C	15% - 470°C
Réduit	3	CO-NO	430	430	440	470	68% - 310°C	50% - 430°C	15% - 450°C
	4	CO-NO-O2	290	330	330	350	65% - 295°C	60% - 330°C	10% - 340°C
	1	CO-NO	450	450	470	650	74% - 395°C	430% - 450°C	8% - 510°C
Cr3C2	2	CO-NO-02	420	420	440	-	35% - 360°C	35% - 420℃	5% - 470°C
	3	CO-NO	430	430	450	-	50% - 375°C	30% - 430°C	8% - 470°C
	1	CO-NO	400	400	420	530	33% - 365°C	35% - 400°C	30% - 420°C
Pt1Cr	2	CO-NO	395	395	415	510	55% - 320°C	50% - 395°C	40% - 415°C
	3	CO - NO	400	400	420	520	43% - 360°C	35% - 400℃	28% - 420°C
2 mois sous N2	4	CO - NO	415	415	430	470	70% - 390°C	45% - 415℃	50% - 430°C
	5	CO-NO-02	360	370	380	400	41% - 345°C	40% - 370℃	15% - 395°C
	6	CO-NO	400	400	410	470	60% - 355°C	60% - 400°C	35% - 415℃
Réduction	7	CO-NO	430	430	450	550	55% - 340°C	50% - 430°C	25% - 450°C
	8	CO-NO-02	350	390	400	420	60% - 340°C	60% - 390℃	40% - 400°C









figure 135 TEST CATALYTIQUE Pt1Cr TC NO - % Polluants = f (T°C)

100 . 100 80 80 TC NO (%) Polluants 60 60 40 TC NO (%) 40 % -0-% Polluants 20 20 0 0 100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 T (°C)









figure = 138 TEST CATALYTIQUE Pt1Cr Réduit TC NO - % Polluants = f (T°C)



Tableau - 44 - : Analyse ESCA du support Cr3C2 et des catalyseurs à 1% Pt /Cr3C2avant et aprés test catalytique.

.

.

CATALYSEUR	C 1s E. Llaison (ev)	Cr 2p Energie de	1/2-3/2 Llaison (ev)	Pt E. Llai	4f 5/2-7/2 Ison (ev)	Pt 4f n Pt/Cr	O 1s n O / n Cr
Cr3C2	283,6	Oxyde 577,8 80%	<u>carbure</u> 575,5 20%	Pt 4f 5/2	Pt 4f 7/2		2,41
Pt1Cr avant test	283,4	577,9 40%	575,2 60%	74,3	71	0,3511	
Pt1Cr aprés test	283,4	577.4 100%		75	71,6	0,0638	3,6

2-2 Catalyseur Pt/Si3N4

Le catalyseur Pt1SiN1 a été préparé suivant la première méthode de préparation et l'analyse ESCA ne révèle pas la présence de phase oxyde de silicium en surface. L'activité de celui-ci est caractérisée par un excès de conversion de CO au premier balayage qui diminue au second pour s'accroître au dernier balayage après un séjour prolongé de 20 jours sous azote.

D'autre part, ce catalyseur semble s'activer après exposition à un milieu oxydant comme le montrent les résultats du tableau 45. En effet, la température d'allumage par exemple, passe de 400°C (fig.142) au premier balayage à 420°C (fig.145) au deuxième mais décroît à 370°C après un test CO + NO + O₂ (fig.148) et à 350°C au dernier balayage sous CO + NO.

La sélectivité en N₂O du catalyseur est caractéristique des propriétés de chimisorption du Pt à savoir une sélectivité en N₂O élevée à faible conversion de NO qui diminue à mesure que la température augmente et que la dissociation de NO est favorisée (fig. 143).

Par contre, les résultats obtenus sur le catalyseur Pt1SiN₂ préparé par la deuxième méthode, témoignent d'un comportement catalytique très particulier (figures 151 - 154 et 157). En effet, la courbe 151 correspondant au premier balayage montre qu'au départ le catalyseur est très actif bien supérieur au Pt/A1₂O₃. Il convertit 90 % de CO et NO entre 300 et 360°C. Mais brutalement à cette dernière température, les conversions de CO et NO chutent à 30 % pour augmenter à nouveau à partir de 380°C. Pendant cette chute, la conversion de CO est légèrement supérieure à celle de NO alors qu'ailleurs les courbes de conversions de CO et NO sont confondues. On pourrait penser qu'une espèce transitoirement stable empoisonne le catalyseur pour les transformations de CO et NO, ce dernier étant plus touché que le CO. Il pourrait s'agir d'une espèce oxyde à la lisière du nitrure et du platine qui bloquerait momentanément les sites d'adsorption dissociative de NO tout en privant d'oxygène, les espèces CO adsorbées. Cette espèce du type Pt-O-Si serait ensuite réduite à plus haute température où l'on retrouve un comportement normal du platine.

De plus, si on compare les courbes suivantes (151, 154 et 157), ce phénomène disparaît au cours des balayages successifs et le catalyseur retrouve son activité initiale élevée mais avec une sélectivité initiale en N₂O moins favorable et plus caractéristique du platine. Il semble qu'il y ait bien eu

Tableau 45. T° d'allumage, T° 50% et 10% de polluants restants.SN₂O à 10% -50% - 80% de conversion de NO pour la réaction CO+NO et CO+NO+0₂ sur Pt/Al₂O₃ et les catalyseurs à 1% Pt et 0,1% Pt ou 1% Pd déposé sur Si₃N₄

	ORDRE REACTIFS		T° ALLUMAGE		T° 50%	T° 10%	S N2O (%)		
	DU TEST		<u> </u>	NO	Pol.rest.	Pol.rest.	TNO=10%	TNO=50%	TNO=80%
	1	CO - NO	410	410	410	440	85% - 235°C	50% - 410°C	10% - 430°C
Pt/A1 ₂ 0 ₃	2	CO-NO	450	450	450	480	68% - 375℃	45% - 450°C	15% - 470°C
	3	CO - NO	430	430	440	470	68% - 310°C	50% - 430°C	15% - 450°C
Réduit	4	CO-NO-02	290	330	330	350	65% - 295°C	60% - 330°C	10% - 340°C
	1	CO - NO	40%	40%			40% - 440°C	12% à 510°C	
Si3N4			à 510℃	à 510°C	-	-	•	à 40% NO	
	3	CO-NO-02	440	460	470	510	20% - 410°C	30% - 460°C	55% - 470°C
	1	CO - NO	400	395	420	470	70% - 330°C	65% - 390°C	20% - 420°C
	2	CO-NO	420	410	430	450	75% - 365°C	65% - 410℃	20% - 440°C
Pt1SiN-1-	3	CO-NO-02	270	290			60% - 285°C	30% - 290°C	10% - 330°C
	4	CO-NO	370	360	390	420	55% - 300°C	70% - 360 °C	45% - 380°C
20 jours sous N2	5	CO - NO	350	350	370	380	65% - 290°C	65% - 350°C	35% - 370°C
	1	CO - NO	350	350	370		60% - 330°C	5% - 350°C	10% - 365°C
			420	420	450	470		60% - 420°C	25% - 460°C
Pt1SiN-2-	2	CO - NO	350	350	350	430	70% - 335°C	50% - 350°C	20% - 400°C
1	3	CO-NO-O2	300	320	320	330	75% - 300°C	50% - 320°C	7% - 330°C
	4	CO - NO	330	330	330	350	55% - 310°C	50% - 330%	80% - 350°C
	1	CO - NO	510	510	-	-		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	2	CO-NO	505	475	520	570	65% - 390°C	60% - 475°C	30% - 520°C
Pt0,1SiN-2-	3	CO-NO-02	330	370	380	390	65% - 350°C	65% - 370°C	25% - 380°C
	4	CO - NO	510	490	520	590	65% - 370°C	50% - 500°C	20% - 530°C
	1	CO - NO	320	320	400	480	55% - 290°C	50% - 320°C	45% - 360°C
	2	CO - NO	315	315	430	490	60% - 280°C	60% - 315°C	60% - 360°C
Pd1SiN	3	CO-NO-02	285	305	400	440	65% - 270°C	65% - 305°C	60% - 325℃
	4	CO - NO	305	305	430	490	60% - 270°C	60% - 305°C	60% - 365°C















T (°C)



Figure 145



Figure 146



Figure 147

TEST CATALYTIQUE PI1SIN TEST CO (0,5%) - NO (0,56%) - N° 2 TC NO - TC N2O = $f(T^{\circ}C)$ 100 100 80 80 TC N20 (% TC NO (%) 60 60 40 40 TC NO (%) 20 TC N2O (%) 20 0 0 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 T (°C)


20

TC NO (%)

20



Figure 150 TEST CATALYTIQUE PI1SIN-1-



















REACTIONS CO+NO Activités (Fig.157,159) et Sélectivité en N20 (fig.158) restructuration des sites actifs du catalyseur avec un autre type d'interaction métal-support avant et après l'apparition de cette chute d'activité du premier balayage. Dans la littérature (88) lorsqu'on chauffe la silice SiO₂ il apparaît à basse température une espèce plus volatile SiOqui se carbure (ou se nitrure plus facilement). Une telle espèce superficielle transitoire pourrait expliquer l'anomalie précédente dans le comportement catalytique du Pt1SiN₂.

Le résultat essentiel est qu'après plusieurs tests le catalyseur Pt1SiN₂ est plus actif que Pt1SiN₁ et nettement meilleur que le Pt/Al₂O₃. En effet, les températures d'allumage de CO et de NO sont abaissées de 80° C par rapport au Pt/Al₂O₃ (de 330 à 410°C).

Par ailleurs il est à noter que l'oxydation superficielle contrôlée par ESCA (tableau 46) après test des catalyseurs $Pt1SiN_1$ et $Pt2SiN_2$ est faible, légèrement supérieure à celle avant test mais les deux échantillons semblent identiques en surface.

2-3 Catalyseur Pt/Si3N4 à 0,1 % de Pt

Afin de tenir compte de l'aire spécifique plus faible de Si $_3N_4$ (12,8 m²/g) par rapport à celle de Al₂O₃ (100 m²/g) nous avons testé un catalyseur à 0,1 % Pt sur Si $_3N_4$ afin de nous rapprocher de la teneur atomique en platine présente sur le Pt/Al₂O₃ (N = 3 atomes/1000 Å) (fig.163).

Les résultats obtenus sur ce catalyseur testé dans les mêmes conditions de masse de catalyseur et de vitesse spatiale que le catalyseur à 1 % de Pt sur Si3N4 montrent que l'activité globale est nettement plus faible.

L'allure des courbes d'activité (160) et de sélectivité (161) semblent indiquer par ailleurs que jusqu'à 410°C, il y a oxydation de CO via une source d'oxygène disponible issu du support qui favorise également la conversion du NO en lisière des particules pour la recharge des lacunes oxygène créées (étapes S2 et S3) du mécanisme réactionnel.

Quand la température augmente, les mécanismes de recharge S2 et S3 sont probablement moins favorisés que ceux se déroulant en surface du métal ce qui entraîne un ralentissement de la vitesse de recharge des lacunes et se traduit par la stagnation de TCCO entre 410°C et 500°C alors que TCNO augmente à mesure que l'adsorption dissociative de NO augmente.

CATALYSEUR	N 1q	SI 2p)	Pt 4	4f 5/2-7/2	Pt 4f	0 1s
	E. Llaison (ev)	Energle de	Liaison (ev)	E. Lial	son (ev)	n Pt/n Sl	<u>n O / n Si</u>
S13N4	397,5	Oxydə	nltrure 101,7 100%	Pt 4f 5/2	<u>Pt 4f 7/2</u>		0,27
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·							
Pt1SIN -1- avant test	397,5		101,7 100%	76	72,8	0,0095	0,31
Pt1SIN -1- aprés test	397,5		101,8 100%	~ 75	71,7	0,009	0,63
Pt1SIN -2- avant test	397,8		101,9 100%	75	71,8	0,0104	0,347
Pt1SIN -2- aprés test	397,1		101,8 100%	~ 74,6	71,3	0,007	0,68
Pt0,1SIN -2- avant test	397,8		101,80 100%	75,4	72,1	0,0008	0,33

.

Tableau - 46 - : Analyse ESCA du support Si3N4 et des catalyseurs à 1% Pt - 0,1%Pt /Si3N4 avant et aprés test catalytique.















REACTIONS CO+NO Activités (Fig.163,165) et Sélectivité en N20 (fig.164) du catalyseur 1% Pt/Al2O3

2-4 Catalyseur Pd/Si3N4

Le catalyseur Pt1SiN s'étant révélé l'un des plus actifs, il était intéressant de tester l'activité catalytique d'un catalyseur à 1 **%** Pd supporté sur Si3N4, le palladium pouvant éventuellement être un candidat de substitution du platine en raison de son coût plus faible.

Les résultats du tableau 45 montrent d'une part que ce catalyseur est plus actif que l'équivalent au platine et qu'il s'active au cours des balayages : ses températures d'allumages de CO et NO à 320°C au premier balayage sont diminuées de 30°C au deuxième balayage sur Pt1SiN₂ et passent à 305°C au troisième balayage.

Le palladium sur alumine est plus actif que le platine et même que le Pt-Rh dans la réaction CO + NO comme le montre la littérature et les travaux de l'Institut de Catalyse dans le Groupement de Recherche "Pots Catalytiques". Ce résultat est donc confirmé également sur nitrure de silicium.

Les courbes de conversion de NO et CO sont confondues au premier balayage avec une sélectivité initiale en N₂O élevée (un peu supérieure à 80 %) (Fig. 167).

Il semblerait, néanmoins, qu'il y ait une oxydation progressive au cours des balayages (fig. 169) qui fait stagner la transformation de CO privé d'oxygène actif du support ou de la phase métallique tout en maintenant une conversion constante en N₂O au voisinage de la température d'allumage. De plus, dans le deuxième balayage, au-dessus de 300° C si la conversion de CO reste constante celle de NO croît normalement avec la température (SN₂O restant constante également) le palladium continue donc à dissocier le NO ou bien utilise le nitrure de silicium comme réservoir d'azote en bordure des cristallites. Ce phénomène disparaît à températures plus élevées où les conversions sont proches de 100 ° et lorsque la sélectivité de N₂O tend vers zéro.

B) Réaction CO + NO + O2

3-1 Catalyseur Pt/Cr₃C₂

Les résultats du tableau 43 montrent qu'avec une température d'allumage de CO à 360°C et de NO à 370°C, ce catalyseur est moins actif que le Pt/Al₂O₃.



T (°C)





REACTIONS CO+NO Activités (Fig.169,171) et Sélectivité en N20 (fig.170)

Cependant la différence d'activité est moins importante pour la réaction CO + NO que pour CO+O2 (ΔT_{CO} =70°C et ΔT_{NO} =40°C). L'activité pour la réduction de NO est diminuée d'un facteur 6 environ pour le Pt/Cr₃C₂ par rapport au Pt/Al₂O₃.

Si l'on compare les figures 130 et 172, on constate que la présence d'oxygène dans le mélange a un effet moins inhibiteur sur la conversion de NO dans le cas du catalyseur sur Cr_3C_2 que sur celui supporté sur Al₂O₃. Il semblerait que cette propriété soit dûe à la nature du support comme en témoigne le test réalisé sur Cr_3C_2 seul (figure 176) qui montre que la conversion de NO se fait sans retard sur celle de CO. Néanmoins, il n'est pas non plus improbable que cette caractéristique observée sur Cr_3C_2 ne soit que le fait d'un processus d'oxydation du support.

Enfin au deuxième balayage (Fig. 175)qui représente le huitième test de la série, le catalyseur probablement plus oxydé en surface comme l'indique l'analyse ESCA du catalyseur après test, a un comportement catalytique un peu différent.

. La conversion de CO se fait plus facilement à basse température probablement en raison de l'oxydation via l'oxygène de la phase oxyde. La température d'allumage est abaissée de 10°C (350°C),

. La conversion de NO est davantage retardée et la sélectivité en N₂O est plus élevée mais reste plus faible que sur Pt/Al₂O₃. Ce qui semblerait indiquer que l'oxyde de chrome en surface à proximité des particules de Pt favorise l'adsorption de NO mais empêche en partie sa dissociation.

3-2 Catalyseurs Pt/Si3N4

Les résultats du tableau 45 montrent que le $Pt1SiN_1$ est meilleur que le $Pt/A1_2O_3$ et $Pt1SiN_2$ pour la conversion de CO et celle de NO selon les séquences suivantes :

<u>Conversion de CO :</u>	Pt1SiN1	>	Pt/A1203	>	Pt1SiN2
Température d'allumage :	270		290		300



T (°C)

۲

Activités (Fig.172,174) et Sélectivité en N20 (fig.173)



100 150 200250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 T (°C)

+ 0

᠇᠇ᡁᢙᡣ᠇᠇ᢩᢙᡚᡣᡃ₽ᠮ

0



<u>Conversion de NO :</u>	Pt1SiN1	>	Pt/A1203	>	Pt1SiN2
Température d'allumage :	290		320		330

Si l'on compare l'allure des courbes de conversion de CO et de NO sur le Pt/Al_2O_3 (figure 179) et sur $PtISiN_1$ (figure 185) et $PtISiN_2$ (figure 188), on constate que l'effet inhibiteur de l'oxygène sur la conversion de NO est notablement moins important sur les catalyseurs supportés sur Si $_3N_4$ que sur Al_2O_3 et qu'il semble plus faible sur $PtISiN_1$ que sur $PtISiN_2$.

Par ailleurs Pt1SiN₁ est moins sélectif en N₂O que Pt1SiN₂ dont la courbe de sélectivité (figure 189) est comparable à celle du Pt/Al₂O₃ (fig.179).

Bien qu'il nous soit difficile d'expliquer ces différences, il semblerait néanmoins que la nature du support ait une influence sur le comportement catalytique des échantillons supportés sur Si3N4 comme en témoigne la figure 182 qui montre que sur le support seul de Si3N4 la conversion NO n'est presque pas inhibée par la présence d'oxygène dans le mélange.

3-3 Catalyseur Pt/Si3N4 à 0,1 % de Pt

Il est intéressant de noter que sur ce catalyseur 10 fois moins chargé en platine et testé avec les mêmes conditions de masse de catalyseur et de vitesse spatiale, les températures d'allumage de CO et de NO ne sont décalées que de 30° C et 50° C respectivement comparées à celles du catalyseur à 1 % de platine, soit une baisse d'activité d'un facteur 5 environ en admettant des énergies d'activation de l'ordre de 30 kcal/mol. Cette diminution d'activité serait plus faible encore avec des énergies d'activation plus basses. Ceci semblerait donc indiquer que ce catalyseur mieux dispersé est finalement plus actif que le 1 % de Pt sur Si3N4. (fig. 185 et 191).

3-4 Catalyseur Pd/Si3N4

Ce catalyseur est légèrement plus actif que le $Pt/A1_{2O_3}$: sa température d'allumage de CO (285°C) est abaissée de 5°C et celle de NO (305°C) de 25°C par rapport à celles du $Pt/A1_{2O_3}$. Il est d'autre part meilleur que le Pt/Si_3N_4 .(fig. 194). Cependant, sa sélectivité en N₂O semble un peu supérieure à celle du Pt/Si_3N_4 à boasse température (fig.195).





Figure 182











REACTIONS CO+NO+02 Activités (Fig.185,187) et Sélectivité en N20 (fig.186) du catalyseur 1% de Pt/Si3N4 PtSiN-1

Figure 185













TC NO - S N2O = $f(T^{\circ}C)$



figure 193 TEST CATALYTIQUE Pt0,1SiN -2-







figure 195 TEST CATALYTIQUE Pd1SiN



TC NO - S N2O = f (T°C)

T (°C)

0

0

figure 196 TEST CATALYTIQUE Pd1SiN TC NO - % Polluants = f (T°C)

50 100150200250300350400450500550600

٠O



191

3-5 Conclusion

L'étude des catalyseurs supportés sur carbure de chrome et nitrure de silicium nous a permis de mettre en évidence un comportement catalytique, pour le platine et le palladium, différent de celui de ces métaux supportés sur alumine. Ce comportement nouveau sur ces supports non classiques en catalyse de postcombustion est probablement dû à la modification des propriétés chimisorptives des métaux en interaction avec les supports non oxydes. De plus, l'optimisation de la dispersion du platine sur le nitrure de silicium permettrait une économie des métaux nobles pour des performances équivalentes.

Enfin, les résultats encourageants obtenus sur le catalyseur au palladium pourraient servir de base à des études plus approfondies qui permettraient d'améliorer les performances notamment en présence du mélange réactionnel complexe comportant des hydrocarbures.

CONCLUSION

Dans la première partie de ce travail, l'étude de l'activité et de la sélectivité des métaux (Pt, Rh) utilisés dans les pots catalytiques, dans les réactions les plus simples CO+NO (en absence ou en présence d'oxygène) a permis d'illustrer et de préciser le mécanisme réactionnel selon le modèle proposé par HARRISON ET COL (24). Celui-ci s'applique aussi bien pour les catalyseurs à base de métaux nobles sur supports classiques que sur des catalyseurs sur supports à base de carbures et nitrures comme on a pu le vérifier dans la dernière partie de ce travail.

D'autre part, la sélectivité en N₂O qui est un polluant important dans les problèmes d'environnement a été systématiquement suivie ce qui permet de définir les conditions optimales pour minimiser la formation de N₂O. On a également montré que N₂O était un produit primaire de la réaction et que la transformation de NO en azote se faisait selon des réactions successives.

Dans un premier temps, la réaction simple CO+NO s'est révélée une sonde chimique intéressante mettant en relief le mode d'action du catalyseur et donnant des informations sur le rôle de chaque constituant : métal, support, promoteur tout en soulignant les caractéristiques qui les différencient.

C'est ainsi qu'on a pu mettre en évidence, au cours de la réaction, par l'allure des courbes d'activité en fonction de la température, que le monoxyde de carbone était oxydé par une espèce d'oxygène venant du support Al203. Cet oxygène actif du support à la périphérie des particules de métal avait déjà été proposé par HARRISON et Col. La labilité de cet oxygène permet également de mieux comprendre le rôle du promoteur qu'est la cérine pour ces réactions par rapport à l'alumine. Nous avons obtenu des courbes à maximum d'activité pour CO et NO à basse température qui correspondent au début de l'épuisement de cet oxygène labile pour les Pt et Pt-Rh sur Al203.contenant du CeO2 qui n'est compensé que lorsque la température augmente (souvent pour tous les catalyseurs au dessus de la température d'allumage), la dissociation de NO devenant alors plus importante. A basse température, qui correspond à la phase du démarrage à froid du pot catalytique, la sélectivité initiale en N20 est voisine de 100% puisqu'alors la formation d'azote adsorbé est faible à la surface du catalyseur : pour deux raisons, à la fois la faible dissociation de NO sur le métal (étape M3) mais aussi l'espèce oxygène du support ou de la cérine active pour l'oxydation de CO occupe les sites qui auraient pu aider à dissocier NO à basse température.

On peut également résumer, comme suit, les caractéristiques essentielles pour obtenir un bon catalyseur à partir des observations expérimentales et du mécanisme proposé :

. le site catalytique doit comporter un métal qui favorise l'adsorption non dissociative du CO et l'adsorption dissociative du NO. Cet objectif présente un caractère contradictoire pour l'optimisation de l'adsorption dissociative : en effet, le métal qui favorise cette adsorption dissociative de NO (à des températures les plus basses possibles) comme le rhodium, aura forcément une liaison plus forte avec CO, ce qui nécessite l'utilisation d'un autre métal avec lequel la liaison CO est optimale (d'où l'adjonction de Pt ou de Pd qui sont plus actifs que le Rh pour l'oxydation du CO comme le montre la littérature).

Pour améliorer les conversions à basse température (démarrage à froid) le métal ne peut pas être le seul élément actif du catalyseur (puisque sur le métal, l'adsorption dissociative se fait à une température relativement élevée). Pour abaisser la température de fonctionnement du pot catalytique, il faut donc que le métal soit "aidé" par le support et un promoteur oxydé qui pourrait dissocier NO à plus basse température (par des lacunes d'oxygène) et oxyder également CO en complément du métal par des atomes d'oxygène actif faiblement liés.

. Le métal doit donc aussi favoriser un transfert d'oxygène rapide du métal vers les lacunes du support (une caractéristique où le rhodium est supérieur au platine (47)).

. D'autre part, le support et le promoteur oxydes doivent présenter des propriétés d'oxydo-réduction telles qu'ils soient aptes à changer de degré d'oxydation rapidement à la plus basse température possible.

Dans une deuxième partie, l'étude exploratoire concernant des essais de catalyseurs à base de carbures et nitrures de tungstène, en tant qu'espèces actives pouvant se substituer aux métaux précieux dans les pots catalytiques, n'a pas abouti à cause de la trop grande oxydabilité de ces matériaux. Les nitrures de tungstène (massiques ou supportés) se sont alors comportés comme des réservoirs d'azote non rechargeables qui vérifiaient quand même les observations précédentes justifiant le mécanisme de HARRISON et Col. Au début de la réaction, les espèces azotées de surface des nitrures étaient consommées avec une très grande sélectivité en N_2 , par contre, comme les nitrures de tungstène s'oxydaient à la fois la dissociation du NO était totalement inhibée et l'oxygène était fixé sous forme d'oxyde donc non réactif.

Dans la troisième partie, l'utilisation des carbures et nitrures résistant à l'oxydation à des températures entre $\delta 00$ et 1100° C, comme supports originaux pour le platine et le palladium, laisse entrevoir des perspectives intéressantes. Les catalyseurs ainsi préparés se sont répartis en deux groupes : ceux qui avaient une activité et/ou une sélectivité inférieures à celles des catalyseurs Pt et Pd sur alumine et ceux qui présentaient des propriétés catalytiques améliorées. Parmi ceux-ci, le nitrure de silicium et le carbure de chrome ont présenté des intéractions favorables avec le Pt et le Pd qui ont augmenté l'activité de ceux-ci par rapport aux métaux supportés sur l'alumine tout en minimisant la formation de N₂O.

Le carbure de chrome (Cr_3C_2) et le nitrure de silicium (Si_3N_4) ont montré un effet de compétition pour l'oxydation de CO moins en faveur de l'oxygène par rapport à NO que celui qu'on observe habituellement. La conversion de NO se fait sans retard en température par rapport à celle de CO. Des études ultérieures seraient nécessaires pour préciser les différences observées notamment dans la mobilité et le rôle inhibiteur de l'oxygène sur ces supports. De même, les résultats encourageants obtenus avec le palladium mériteraient des études approfondies pour mieux comprendre ces autres types d'interaction métal support (carbure, nitrure), différents des interactions métal-oxydes.

PARTIE EXPERIMENTALE

A - PREPARATION DES CATALYSEURS PAR REACTION THERMOPROGRAMMEE

Les synthèses de support et de catalyseurs ont été réalisées sur un montage (fig A.1) permettant d'effectuer les divers traitements suivants :

- prétraitement thermique sous azote
- réduction sous hydrogène purifié
- nitruration sous ammoniac
- carburation sous méthane pur ou mélange H2/CH4
- passivation par un mélange 2% O2/N2 à température ambiante

A.I - PURIFICATION DES GAZ

L'<u>hydrogène</u> de qualité U (Air liquide) est purifié par un catalyseur au platine qui élimine les traces d'oxygène résiduel et un piège à humidité (Interchim) de type tamis moléculaire muni d'un indicateur à changement de coloration.

L'<u>azote</u> est purifié par passage sur un catalyseur à base de cuivre entre 300 et 400°C qui est régénéré périodiquement sous hydrogène à la même température. Il est suivi d'un piège à tamis moléculaire pour éliminer l'eau formée.

<u>Le méthane</u> de qualité N45 est purifié sur tamis moléculaire comme précédemment pour éliminer les traces d'eau résiduelles (inférieure à 5Vpm). L'ammoniac anhydre n'est pas purifié.

A.II - MONTAGE EXPERIMENTAL

Les gaz réactifs sont introduits dans un réacteur longitudinal dynamique à lit fixe (fig. A.1) en acier inoxydable.

Ce réacteur comporte un chemisage en quartz muni d'un fritté pour maintenir les poudres des précurseurs à l'aide d'un bouchon de laine de quartz pour un fonctionnement en lit traversé et non léché.



Figure A.1. Montage expérimental de préparation des catalyseurs par réaction themoprogrammée.

.

Les débits des gaz sont réglés, maintenus constants grâce à des vannes aiguilles de régulation munies de membranes. Il sont mesurés par des débitmètres à bulles de savon avant l'entrée du réacteur et à la sortie de celui-ci.

La régulation thermique du four est assurée par un régulateurprogrammateur de température permettant d'obtenir une variation linéaire de température à vitesse de chauffe constante pour réaliser des réactions thermoprogrammées.

B - MONTAGE DES TESTS CATALYTIQUES

Dans cette partie, la réalisation du montage et la mise au point des conditions expérimentales sont présentées pour l'étude de l'activité des catalyseurs pour les deux réactions modèles CO+NO et CO+NO+O₂ dans des conditions cinétiques.

B.I - Appareillage

La nature corrosive des gaz utilisés a imposé l'utilisation d'acier inox pour tous les éléments composant le montage (tube inox 1/8", vannes, raccords swagelock, manomètres détendeurs (Air liquide) débitmètres massiques (ASM. Qualiflow).

Le montage (fig. B.2) est conçu de telle façon qu'il permette :

1- de faire des prétraitements avant test catalytique (réduction sous hydrogène ou activation thermique sous gaz inerte) ou même des préparations de catalyseurs in situ.

2- de préparer des mélanges gazeux de proportions variables et de les analyser avant test pour obtenir leur composition initiale.

3- de maintenir 1e catalyseur sous flux inerte entre deux tests catalytiques.



Figure B.2. Montage des tests catalytiques pour les réactions CO+NO et CO+NO+O₂.



199

4- d'effectuer des tests en montée de température programmée suivis par analyse chromatographique des mélanges gazeux en sortie de réacteur.

Les débits gazeux sont régulés par des débitmètres massiques (ASM Qualiflow) dont les gammes de mesures sont de 0 à 100 cm³/mn (à ± 1 %) pour le mélange CO+NO et de 0-500 cm³/mn pour le mélange CO+O2. Des contrôleurs de débit (BROOKS, série 8900), à membranes et aiguilles incorporées, régulent les débits des gaz (H_e, H₂, N₂, NH₃). Ils ont été choisis pour assurer un débit constant pour une pression d'utilisation variable et une pression d'alimentation constante.

Le réacteur est placé dans un four dont la température est régulée au moyen d'un régulateur programmateur numérique MINICOR (CORECI) qui permet la programmation d'une vitesse de chauffage de 0,1 à 50°C/mn jusqu'à la température de consigne choisie. Il compare la tension indiquée par un thermocouple de type K (chromel.alumel) dont le point de soudure est placé sur la paroi interne du four à la tension de consigne correspondant à la température désirée. De plus, le régulateur alimente les résistances chauffantes du four d'un signal fonction des paramètres PID imposés, il assure ainsi une régulation de \pm 1°C autour du point de consigne.

La température du lit catalytique est donnée par un second thermocouple placé dans le puits thermométrique du réacteur et est suivie en continu sur un lecteur de température.

Les gaz utilisés pour les tests catalytiques en bouteilles sous pression sont sous forme de mélanges réalisés par la Société Alphagaz (type haute pureté) ce qui nous assure des conditions de tests reproductibles avec des compositions proches de la stoéchiométrie ajustables par dilution.

GAZ	CONCENTRATION MOLAIRE	PRECISION	ECART A LA STOECHIOMETRIE (EXCES D'OXYDANT)
со	5%	0,1%	
NO	5,6 %	0,1 %	12 %
He	QS		
со	6,89 %	0,14%	
02	3,53%	0,07 %	1,23%
He	QS		
со	7%	0,14%	
0 ₂	3,6%	0,07%	1,4%
He	QS		

La composition des mélanges utilisés au cours de cette étude est la suivante :

De plus, d'autres mélanges ont également été utilisés : CO dans l'hélium (5,17% molaire) et NO dans l'hélium (5,5% molaire). L'hélium, l'azote et l'hydrogène sont fournis par Air Liquide. L'hélium utilisé sert à la fois de gaz de dilution pour les tests catalytiques, gaz inerte pour les traitements de catalyseur, gaz vecteur pour le chromatographe.Il est de qualité U (O2~2Vpm - H₂O~3Vpm) et purifié par un purificateur d'oxygène OXYTRAP (ALLTECH-INTERCHIM) régénérable, d'une capacité d'oxygène et de 180 cm³ il élimine l'oxygène à saturation jusqu'à un taux résiduel < 1 ppm mais ne possède pas d'indicateur. Ce purificateur est suivi d'un second purificateur (Gas-Clean oxygen Filter-Chrompack) muni d'un indicateur qui passe du noir au vert quand il est saturé d'oxygène. Il a une capacité de 150 cm³ et permet d'atteindre un taux résiduel de 0,1 ppm en O₂.

L'hydrogène de qualité U $(O_2 \sim 2V \text{ pm} - H_2 \circ 3 \text{ ppm})$ utilisé pour les prétraitements réducteurs est purifié par un oxytrap ; l'eau formée est retenue par un piège à humidité (INTERCHIM) de type tamis moléculaire muni d'un indicateur à base d'oxyde de cobalt qui passe du bleu au rose à saturation.

L'azote U qui sert de gaz de balayage du catalyseur entre deux tests catalytiques, est également purifié par un oxisorb (Messer griesheim) qui élimine l'oxygène jusqu'à < 0,1 ppm par chimisorption sur une surface métallique hautement active. L'eau ainsi formée est enlevée par absorption sur tamis moléculaire. Le réacteur est en quartz, il est muni d'un puits thermométrique et d'un fritté en quartz également. Trois réacteurs identiques ont été utilisés pour tester des séries de catalyseurs différentes afin de limiter toute contamination par des traces éventuelles de catalyseurs très actifs dans les pores du fritté.

B.II - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES

Tous les gaz ont été séparés et identifiés par une seule technique la chromatographie en phase gaz en une seule analyse qui permet de plus une mesure directe de N₂O ce qui n'est pas toujours possible avec d'autres analyseurs de gaz, par chimiluminescence par exemple. L'appareil utilisé est un chromatographe (HEWLETT PACKARD) HP 5830A muni d'un détecteur catharométrique.

II.1 - Principe de la séparation des produits analysés

La colonne de séparation (fig. B3) CTRI, fournie par la Société ALLTECH, se compose de deux colonnes concentriques qui agissent de façon complémentaire. Elle évite les problèmes de jonction et assure la séparation de tous les composés en une analyse de 10 minutes.

La colonne extérieure de 1,8 m (1/4") est remplie de tamis moléculaire 5A et sépare N₂, O₂, CO, NO en retenant CO₂ et N₂O.

La colonne intérieure de 1,8 m (1/8") assure la séparation de CO_2 et N_2O sur porapak Q tandis que les autres composés CO, NO, N_2 et O_2 ne sont pas séparés et donnent un pic composite en tête d'analyse. Les produits sont élués à 30°C sur la colonne balayée par un courant d'hélium purifié de 45 cm³/mn.

Un échantillon des gaz à analyser est injecté automatiquement dans le chromatographe toutes les 10 minutes à l'aide d'un injecteur pneumatique qui actionne une vanne VALCO à 6 voies comportant une boucle d'échantillonage de 5 cm³ balayée en continu par le flux réactionnel.



Temps de rétention(min)





Figure B3 ;Nature et temps de rétention des gaz sortant de la colonne CTR1
II.2 - Conditions d'analyse

Le détecteur certharométrique est chauffé à 150°C et est alimenté par un courant de 150 mA.

a) <u>mélange CO + NO</u>

En absence d'oxygène, NO et CO élués en même temps sur la porapak Q (ler pic composite) sont séparés sur la colonne de tamis moléculaire 5A.

La forme du pic trainant du NO, signalée dans la littérature (91-93) entraîne une sous-estimation de la surface du pic de NO de l'ordre de 5%.

b) mélange CO+NO+O2

La présence d'oxygène dans le mélange entraîne une perte de détection importante du NO et une sous-estimation de la surface du pic de O₂.

Ces phénomènes également observés par plusieurs auteurs (91-94) sont particuliers à l'analyse de NO en présence d'oxygène sur tamis moléculaires et peuvent s'expliquer de la façon suivante : NO est oxydé par O_2 en phase adsorbée en NO₂ qui est alors retenu de façon irréversible sur le tamis moléculaire. Les traces d'oxygène dans le gaz vecteur (He < 5 Vpm) ont le même effet, elles conduisent à sous-estimer la surface réelle de NO et elles entraînent une oxydation parasite supplémentaire non issue de la réaction de NO et CO. L'hélium a donc été purifié à un taux résiduel en oxygène inférieur à 0,1 Vpm par l'intermédiaire d'un oxysorb (Interchim) suivi d'un purificateur indicateur à changement de couleur.

B.III - PROTOCOLE OPERATOIRE DES TESTS CATALYTIQUES

Les conditions opératoires ont été définies pour tenir compte des conditions réelles de fonctionnement des catalyseurs reproduites plus précisément à l'Institut Français du Pétrole. Ces conditions diffèrent de celles mises en oeuvre dans les laboratoires universitaires où le catalyseur est sous forme de poudre. Les catalyseurs testés à l'IFP sont des monolithes de cordiérite recouverts intérieurement d'une fine couche d'alumine (Washcoat) qui supporte la phase active. Celle-ci ne représente que 10% du volume du catalyseur et les vitesses spatiales utilisées (exprimées en VVH) varient entre 25 000 et 100 000 h⁻¹ par rapport au volume total du catalyseur soit en réalité des VVH de 250 000 à 1000 000 h⁻¹ par rapport à la phase active.

Pour les catalyseurs en poudre, la phase active sur alumine est diluée dans la cordiérite broyée ou dans l'alumine α dans un rapport 1/5 afin de reproduire au mieux les conditions de mise en oeuvre sur monolithe. Cependant, les valeurs de vitesses spatiales trop élevées ont été modifiées pour atteindre des VVH de l'ordre de 25 000 h⁻¹ par rapport à la phase active soit un débit total de 5 1/h pour un échantillon de 100 mg de catalyseur. Le diluant représentant les 4/5 de la charge totale du catalyseur. Des tests à blanc avec les diluants seuls, ont été réalisés afin de s'assurer des limites de leur inertie par rapport au mélange réactionnel. Nous avons ainsi vérifié d'abord que le réacteur en quartz était totalement inactif jusque 650°C. La figure B.4 montre que l'alumine α est moins active que la cordiérite pour les réactions CO+NO en absence et en présence d'oxygène. L'alumine α a donc été préférée comme diluant par rapport à la cordiérite.

Les tests catalytiques ont été effectués en montée de température programmée (0,5° ou 1°C/mn) sur une prise d'essai de 200 mg diluée avec 800 mg d'alumine α .

B.IV - EXPLOITATION DES RESULTATS

IV.1 Etalonnage du catharomètre

1.1- Etalonnage absolu

Il a pour but d'étudier quantitativement la réponse du détecteur, donnée par la surface intégrée du pic d'un composé i en fonction de sa pression partielle pour chacun des gaz du mélange analysé.

La surface du pic d'un composé est proportionnelle à la pression partielle pi suivant la relation Si=Ki pi ou Ki est le facteur de réponse spécifique du détecteur pour le composé i. L'analyse des mélanges de compositionconnue dans les gammes de pressions partielles correspondant à celles rencontrées dans les tests catalytiques, permet de tracer les droites Si en fonction de pi (fig.B.5 et B.6) et de déterminer les Ki pour chaque constituant (Tableau B.1). Figure B. 4 Essais de tests à blanc de l'activité des supports cordiérite et alumine α .



206

ETALONNAGE DE CO



ETALONNAGE DE O2



ETALONNAGE DE CO2



Figure B.⁵ Courbes d'étalonnage : Surfaces des pics chromatographiques en fonction de la composition du mélange gazeux analysé (CO, O₂, CO₂).

207

ETALONNAGE DE N2O



ETALONNAGE DE NO



ETALONNAGE DE N2



Figure B. 6 Courbes d'étalonnage : Surfaces des pics chromatographiques en fonction de la composition du mélange gazeux analysé (N₂0, NO,N₂).

TABLEAU B.I

Facteurs de réponse spécifique Ki calculés à partir de la composition des mélanges étalons

COMPOSE	MELANGE GAZEUX ETA LONNE	FACTEUR DE REPONSE SPECIFIQUE (EN UNITE ARBITRAIRE)
ω	5,17% CO dans He	202 000
NO	- 5,5% NO dans He - mélange dans He : 5% CO + 5,6% NO	168 100
0 ₂	mélange dans He : 7 % CO + 306 % O ₂	216 400
N ₂	N ₂ pur dans He	226 000
N ₂ O	mélange dans He	182700
CO2	1% CO ₂ 0,97% N ₂ 0 2,09% CO 1,92% NO	185 600

1.2 - Détermination des facteurs de réponse molaire relatifs

<u>(Ri)</u>

Le traitement quantitafif des résultats d'analyses nécessite la connaissance de ces facteurs. En effet, le signal électrique délivré par le détecteur catharométrique puis intégré sous forme d'un pic pour un composé i provient du déséquilibre du pont de Wheatstone créé par la différence de conductivité thermique entre le gaz vecteur et le composé i sur les résistances thermiques de chacune des branches du pont de mesure.

La réponse du détecteur est donc fonction de :

- la capacité calorifique molaire des composés analysés
- la composition molaire du mélange

- la nature du gaz vecteur

- la sensibilité du détecteur et des conditions d'analyses (Températures, débits...).

Afin de s'affranchir de ces derniers paramètres, les facteurs de réponse molaire sont exprimés en choisissant un composé de référence. Ansi, plusieurs auteurs (95-98) ont déterminé les facteurs de réponse molaire relatifs d'un certain nombre de composés en chosissant le benzène comme référence. Toutefois, les facteurs de réponse de NO et N₂O n'ont pas été répertoriés dans la littérature. Aussi, comme CO est présent dans les mélanges gazeux des tests catalytiques, il a été naturellement choisi comme référence de calcul des facteurs de réponse relatifs. Pour déterminer les facteurs de correction spécifiques relatifs au CO : fi/CO

$$fi/CO = \frac{Si/pi}{S_{co}/pco} = \frac{Ki}{K_{co}}$$

En utilisant le facteur de réponse molaire spécifique donné par ROSIE (95) pour CO par rapport au benzène : R_{co} = 42, nous avons ainsi recalculé Ri de O₂, N₂ et CO₂ qui diffèrent unpeu de ceux donnés dans la littérature.

TABLEAU B.II

Facteurs de réponse molaire relatifs par rapport au CO comparés à ceux de la littérature

Composé	facteur de correction spécifique fi/CO	Facteur de réponse relatif molaire Ri	Ri/benzène (littérature)
ω	1	42	42
CO2	1,0714	45	48
0 ₂	0,9048	38	40
N ₂	0,919	38,6	42
NO	0,8317	35	?
N ₂ 0	1,1188	47	?

* Dans le cas de NO, l'imprécision peut être due à la présence d'oxygène à l'état de traces qui influe sur la détection de NO comme on peut le voir sur la courbe d'étalonnage relative à NO (fig. B.6). Ainsi la pression partielle de tout composé i détecté est donnée en divisant la surface du pic par le facteur de réponse molaire du composé : pi = $\frac{Si}{Ri}$, ce qui permet d'obtenir la composition du mélange.

IV.2 Expression des résultats pour la réaction CO+NO (0,5% CO et 0,56% NO)

Dans la colonne CTR1, l'échantillon à analyser est partagé entre les deux colonnes concentriques. Les produits de la réaction CO+NO sont analysés de la façon suivante(Fig. B.3) :

SUR TAMIS MOLECULAIRE 5A		SUR POPARAK Q	
Composés	Temps de rétention (en mn)	Composés	Temps de rétention
02	2,6	N ₂ , O ₂ , NO,CO	
N ₂	3,23	non séparés	0,9
NO	4,4	(pic composite)	
0	5,1	CH4	1
*CH4	5,8	CO2	1,6
*CO ₂ et N ₂ 0	retenus	N20	2,01

Puisque N₂, NO et CO sont séparés sur la colonne de tamis moléculaire et CO_2 , N₂O et NO₂ (éventuellement) sur la colonne de PORAPAK Q, il faut connaître comment se partage l'échantillon analysé entre les deux colonnes concentriques. Ce coefficient de partage k est déterminé en calculant le rapport de la surface du pic composite (N₂, O₂, NO, CO) sortant de la colonne porapak Q à la somme des pics correspondant à N₂, NO et CO sortant de la colonne de tamis moléculaire. Pour le calcul des pourcentages des différents composants du mélange à analyser, on multipliera les surfaces des pics correspondant à N₂O et CO₂ analysés sur porapak Q par l'inverse du coefficient de partage déterminé précédemment.

a) Les taux de conversion globaux de CO et NO se calculeront à partir des relations.

(1) TC CO (
$$\mathbf{x}$$
) = $\frac{\text{Sco}_2 \times \text{k}/\text{Rco}_2}{(\text{S}_{co})_0/\text{Rco}} \times 100$

(2) T C NO (**x**) =
$$\frac{2k(SN_20/RN_20) + 2(SN_2/RN_2)}{(SNO)_0/RNO} \times 100$$

avec $(SCO)_0$ et $(SNO)_0$ qui représentent les surfaces des pics de CO et de NO à taux de conversion nul.

Les taux de conversion partiels de NO en N_2 0 ou en N_2 s'expriment par les relations

(3) TC N₂O (**x**) =
$$\frac{2 k (SN_2O/RN_2O)}{(SNO)_O/RNO} x 100$$

(4) TC N₂ (**x**) =
$$\frac{2 \text{ SN}_2/\text{RN}_2}{(\text{SNO})_0/\text{RNO}} \times 100$$

On peut aussi exprimer le taux de polluants restant par :

TC polluant (\$) = 100 - TC N₂ (\$)

b) On obtient les sélectivités en produits azotés pour la formation de N_2 et N_2O .

$$"SN_2O" = \frac{TC N_2O}{TC NO} = \frac{2k(SN_2O/RN_2O)}{(SNO)_O/RNO}$$

"SN2" =
$$\frac{\text{TC N}_2}{\text{TC NO}}$$
 = $\frac{2(\text{SN}_2/\text{RN}_2)}{2(\text{SN}_2/\text{RN}_2) + 2 \text{ k} (\text{SN}_2O/\text{RN}_2O)}$

Les résultats expérimentaux ont été traités à l'aide du logiciel EXCEL sur MACINTOSH en utilisant les facteurs de réponse relatifs figurant au tableau B.II.

c) Bilans de matière

- bilan en carbone initial :
$$(BC)_0 = \frac{(SCO)_0}{RCO}$$

- bilan en carbone total : (BC) total = $k(SCO_2/RCO_2) + \frac{SCO}{RCO}$
- bilan en azote initial : $(BN)_0 = \frac{(SNO)_0}{RNO}$

- bilan en azote total : (BN) total =
$$\frac{2 \text{ SN}_2}{\text{RN}_2}$$
 + $\frac{2\text{k SN}_2\text{O}}{\text{RN}_2\text{O}}$ + $\frac{\text{SNO}}{\text{RNO}}$

Le bilan en azote est toujours déficitaire en raison de deux sources d'erreurs dues aux traces d'oxygène dans le gaz vecteur et à la médiocre séparation de NO avec CO à cause d'un pic traînant. <u>Remarque</u>: Pour s'affranchir des erreurs sur l'évaluation de la surface de NO avant réaction, celle-ci est recalculée à partir de celle du CO en fonction du rapport molaire constant existant entre CO et NO (mélange initial de composition fixée) et des facteurs de réponse.

$$(SNO)_0 = \frac{SCO_0}{RCO} \times RNO \times \frac{5.6\%}{5\%}$$

 $d'o\dot{u}$ (SNO)₀ = 0,933 (SCO)₀.

- bilan en oxygène initial :

$$(BO)_{O} = \frac{(SCO)_{O}}{RCO} + \frac{(SNO)_{O}}{RNO}$$

- bilan en oxygène total :

(B0) Total =
$$\frac{2 \text{ k } \text{SCo}_2}{\text{R}_{\text{CO}_2}}$$
 + $\frac{\text{k} \text{SN}_2\text{O}}{\text{RN}_2\text{O}}$ + $\frac{\text{SNO}}{\text{RNO}}$ + $\frac{\text{SCO}}{\text{RCO}}$

Si des traces d'oxygène sont présentés dans le gaz vecteur, SNO est sousestimée et le bilan oxygène total est déficitaire.

d) stoëchiométrie des réactions :

La réaction CO + NO peut avoir lieu selon deux voies :

(a) - CO + NO \longrightarrow CO₂ + 1/2 N₂.

(b) - CO + 2NO \longrightarrow CO₂ + N₂O

Si la réaction se fait selon l'équation chimique (a)

 $TC NO = TC CO = TC N_2.$

Quand les deux réactions interviennent simultanément, on a

alors :

$TC CO = 1/2 TC N_2O + TC N_2$

 $TC NO = TC N_2 + TC N_20$

d'où on peut tirer (c)
$$1 < \frac{TCNO}{TC CO} < 2$$

De plus, on peut écrire cette relation à partir des sélectivités "SN20" et "SN2".

(d)
$$\frac{\text{TC NO}}{\text{TC CO}} = \frac{1}{1/2"\text{SN}_2\text{O"}} + "\text{SN}_2"} = \frac{1}{1 - 1/2"\text{SN}_2\text{O"}}$$

Si les réactions (a) et (b) sont les deux seuls processus intervenant dans le mécanisme réactionnel, les relations (c) et (d) doivent être vérifiées.

IV.3 Expression des résultats pour la réaction $CO+NO+O_2$ (0,75% CO et 0,28% NO, 0,257% O₂)

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, la présence d'oxygène entraîne une perte de détection notable du NO dans les analyses sur la colonne de tamis moléculaire 5A. Pour compenser les défauts de NO et d'oxygène qui en résultent, les modes de calcul des taux de conversion, exposés au § IV-2, seront modifiés selon les modalités suivantes :

1 - Les quantités initiales (avant test) de NO et O_2 devront être calculées à partir de la quantité initiale de CO : (SCO)₀ en fonction des rapports molaires constants existant dans le mélange initial entre CO-NO et CO-CO₂ et des facteurs de réponse molaires.

Ainsi on peut écrire :

$$(SNO)O = \frac{(SCO)_{o}}{42} \times 35 \times \frac{0.28}{0.75}$$
(e)
$$(SNO)_{O} = 0.311 (SCO)_{O}$$

De même (SO₂)O =
$$\frac{(SCO)_0}{42} \times 38 \times \frac{0.257}{0.75}$$

(f) $(SO_2)_0 = 0.310 (SCO)_0$

2 - Les taux de conversion de NO ne peuvent être calculés qu'à partir de N $_2$ et N $_2$ 0

 $TCNO = \frac{2(SN_2/RN_2) + 2(SN_2O/RN_2O)}{(SNO)_0/RNO}$

3 - Les bilans en azote ne peuvent pas être corrigés, par contre, il est nécessaire de corriger les bilans en oxygène.

4 - Les calculs des taux de conversion, des sélectivités et des bilans carbone et azote sont identiques au cas précédent (\$IV.2 sans oxygène).

Par contre, le bilan en oxygène peut s'écrire :

- Bilan initial en oxygène

(g) (BO)_O = $\frac{(SO_2)_O}{RO_2}$ estimée + $\frac{(SNO)_O}{RNO}$ estimée + $\frac{(SCO)_O}{RNO}$

- Bilan total

(h) (BO) tota1 = $\frac{2 \text{ k}(\text{SCO}_2)}{\text{RCO}_2} + \frac{\text{SCO}}{\text{RCO}} + \frac{2 \text{SO}_2}{\text{RO}_2} + \frac{\text{SNO}}{\text{RNO}} + \frac{\text{k} \text{ SN}_2\text{O}}{\text{RN}_2\text{O}}$

5 - Le défaut de NO (soit ΔS_{NO}) ayant réagi sur la colonne avec 02 peut être corrigé partiellement en ajoutant à la surface du pic d'oxygène SO₂ (figurant dans l'expression (h)) la différence des bilans en oxygène (initial et total).

$$\Delta SO_2 = (BN)_0 - (BN)$$
 Total

Celle-ci représente la quantité de NO retenue dans la colonne en raison de traces d'oxygène dans le gaz vecteur.

6 - Le défaut en oxygène ΔSO_2 affectant la valeur de SO_2 dans l'expression (h) peut être estimé en admettant que la quantité d'oxygène qui a disparu sur la colonne (ΔBO)_O dans le mélange initial, a réagi dans un rapport constant avec NO sur le tamis 5A : $\frac{(\Delta BO)_O}{(\Delta BN)_O}$ est constant. Ainsi, il faudra ajouter à la valeur de SO₂ l'expression suivante :

 $\Delta SO_2 = [(BN)_O - (BN)_Total] \times \frac{(\Delta BO)_O}{(\Delta BN)_O}$

C - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

C.I - MESURES DE CHIMISORPTION

Les catalyseurs ont été caractérisés par une série d'expériences volumétriques afin de déterminer leur capacité d'adsorption d'hydrogène.

I.1 Appareillage

Les mesures de chimisorption sont réalisées dans un montage volumétrique à volume constant (figure B. 7.). Ce montage est équipé d'un four piloté par un programmateur de température, d'une jauge de mesure de pression, de type Bourdon (TEXAS INSTRUMENTS) dont la pression est de 10^{-2} torr, et d'un groupe de pompage (pompe à palettes-pompe turbomoléulaire) qui permet d'établir un vide de l'ordre de 10^{-6} torr en régime dynamique.

Nous avons utilisé l'hydrogène, l'azote et l'oxygène de qualité U, et l'hélium N55. Tous les gaz sont purifiés par passage dans des pièges à azote liquide ou carboglace/acétone et stockés dans les ballons en verre.

Le réacteur est une cellule en verre (ou en quartz), dans lequel on place l'échantillon entre deux couches de laine de silice lavée.



- 0₂ : Oxygène `
 - Figure B7 : Schéma du montage volumétrique d'adsorption.

La partie principale de ce montage est celle comprise entre les robinets 1,2,3 et 4. Le volume de cette partie, égal à 25,86 cm³ est déterminé avec précision dans une manipulation séparée (détente d'hélium du volume - étalon primaire, vers le volume considéré du montage).

Le volume étalon peut être évacué et rempli d'un gaz quelconque et mis en communication avec la cellule contenant le catalyseur. Les variations de pression permettent de calculer les variations des quantités de gaz dues à l'adsorption, désorption, oxydation, réduction, etc. (interaction du gaz avec l'échantillon de catalyseur).

I.2 Exploitation des résultats

Après la réduction du catalyseur et son évacuation, on procède à la détermination de l'isotherme d'adsorption d'hydrogène, dont le premier point est déterminé comme suit :

- * Remplissage du volume étalon, V_0 , par l'hydrogène à la pression P_0
- * Mise en contact de l'hydrogène contenu en Vo avec le catalyseur
- * Mesure de la pression de l'hydrogène P_1 dans le volume V_1 (volume de référence V_0 + volume de la cellule V_m "volume mort").

Connaissant P_0 , V_0 , P_1 , V_1 , on calcule n_{H_2} , le nombre de moles d'hydrogène chimisorbé par gramme de catalyseur à la pression P_1 :

$$n_{H_2} = \frac{1}{m.R} \left(\frac{P_0 V_0}{T_0} - \frac{P_1 V_1}{T_1} \right)$$
(1)

où m désigne la masse de catalyseur, R la constante des gaz parfaits et T_O, T₁ dont les températures endegré Kelvin.

On traite de façon similaire les points successifs, obtenant ainsi une isotherme d'adsorption, A=f(P) à température constante.

Habituellement l'ordonnée à l'origine obtenue par extrapolation à pression nulle de la partie linéaire de l'isotherme est considérée comme la quantité de gaz chimisorbée. En supposant que la stoëchiométrie de chimisorption est :

$$H_2 + 2 M_s \implies 2 M_s - H$$
,

le rapport H/M_s est considéré égal à 1 M_s représentant un atome de métal en surface.

On peut ainsi calculer facilement la dispersion du métal :

$$D = \frac{M_s}{M_{total}}$$

C.II - SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (X.P.S.)

II.I PRINCIPE

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X.P.S.) consiste en la mesure précise de l'énergie cinétique (E_C) de photoélectrons émis par un échantillon bombardé avec un rayonnement X monoénergétique hv. Le principe de conservation de l'énergie permet de déduire avec suffisamment de précision l'énergie de liaison (E_L) des électrons suivant la relation :

$$E_{C_i} = hv - E_{L_i}$$
(1)

avec;

 E_{C_i} = l'énergie cinétique des électrons provenant de niveau i d'un élément donné.

 E_{L_i} = l'énergie de liaison du niveau électronique i de l'élément considéré.

hv = l'énergie d'un photon X incident.

II.2 APPAREILLAGE

Le spectromètre est du type KRATOS AEI ES 200 B. (figure C.9).

2.1 Source :

La source de rayons X est la raie $K\alpha_1\alpha_2$ de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 eV. L'appareil ne disposant pas de monochromateur, la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice est de 0,8 eV. La puissance fournie au canon de rayons X est de 300 watts et l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 45°.

2.2 L'analyseur :

L'analyseur est du type dispersif électrostatique hémisphérique, constitué de deux demi-sphères concentriques aux bornes desquelles est appliquée une différence de potentiel variable V.

2.3 Le détecteur :

Les électrons provenant à la sortie de l'analyseur sont ceux ayant l'énergie cinétique choisie. Leur nombre est très faible. Il est amplifié par un multiplicateur d'électrons avant mesure.

2.4 Le vide :

Un vide poussé est nécessaire pour éviter la perte d'énergie des photo-électrons par choc et leur capture par les milieux gazeux ambiant. Celui-ci est de l'ordre de 10⁻⁷ torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

2.5 Mise en œuvre 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 d'échantillon.



11.3 EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1 Analyse qualitative :

Les énergies de liaison électronique sont caractéristiques de la nature des atomes constituants. Leur détermination permet l'identification de ces atomes, donc l'analyse de n'importe quel atome possédant des électrons de coeur. L'X.P.S. permet l'analyse de tous les éléments sauf H et He. De plus, ces énergies de liaison des électrons de coeur peuvent subir de légères modifications suivant l'environnement chimique de l'atome. La mesure de ces déplacements est très importante pour obtenir une information chimique précieuse, en particulier sur le degré d'oxydation. La figure C.10 représente le spectre photoélectronique d'un catalyseur à base de carbure de tungstène sur TiO₂ dans le domaine 470 à 1500 eV. Chaque pic principal correspond à des électrons issus de certains niveaux énergétiques des éléments constituant l'échantillon. Ils peuvent être accompagnés de pics dus à des électrons AUGER dont la caractéristique principal est une énergie cinétique indépendante de l'énergie excitatrice.

Sur le plan pratique, l'échantillon est bombardé sur une surface de l'ordre du cm². Une caractérisation importante concerne la profondeur analysée. Les électrons qui portent l'information intéressante sont ceux qui n'ont subi aucune interaction après leur émission. Ils sont donc issus de couches très superficielles. La profondeur d'analyse dépend donc du libre parcours moyen des électrons (l'atténuation des rayons X est négligeable devant ces profondeurs). Ces libres parcours moyens, fonctions de l'énergie cinétique des électrons varient de 5 à 50 Å entre 50 à 2000 eV. Ils dépendent aussi du matériau, mais moins nettement. Cela nous conduit à dire que l'analyse s'effectue sur une épaisseur de l'ordre d'une cinquantaine d'Angströms au moins.

De plus, la mesure des énergies cinétiques d'électrons issus de différents niveaux électroniques d'un même élément chimique permettra de comparer la composition des premières couches d'un solide (surface) avec celle des couches plus profondes (volume). La relation reliant l'énergie cinétique et l'énergie de liaison doit être corrigée en introduisant la fonction d'extraction du spectromètre ϕ_{sp} :

$$\mathbf{E}_{C_i} = \mathbf{h}\mathbf{v} - \mathbf{E}_{L_i} - \phi_{SD} : \tag{2}$$



Cette fonction ϕ_{sp} peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, le phénomène d'effet de charge peu reproductible rend difficile cette détermination pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs. En effet, le processus de photo-éjection des électrons crée des charges positives à la surface du matériau ; dans le cas d'un conducteur, celles-ci sont neutralisées par contact électrique entre masse et échantillon, mais si ce dernier est mauvais conducteur, les charges électriques superficielles créent un potentiel positif qui ralentit les photoélectrons et par conséquent déplacent les pics vers les plus faibles énergies cinétiques. Cette difficulté est contournée en utilisant un élément de référence qui subit les mêmes effets de charge. On utilise généralement le carbone comme référence et dans le cas où l'échantillon ne contient pas de carbone, on utilise comme référence le carbone de contamination: pic C_{1s} à 285 eV ou par exemple l'aluminium Al_{2p} à 74,8 eV pour les échantillons supportés sur Al₂O₃.

3.2 Analyse quantitative :

L'intensité d'un signal X.P.S. dépend à la fois de la concentration de l'élément considéré et d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux, elle s'écrit :

I=F.n.
$$\sigma$$
. λ .T. $\left(1 - \exp\left(-\frac{z}{\lambda \sin \theta}\right)\right)$ (3)

avec;

- F : flux de photons incidents.
- n : nombre d'électrons par unité de l'élément.
- σ = section de capture
- λ = libre parcours moyen
- T = Facteur de transmission du spectromètre.
- Z = profondeur d'analyse.
- θ = angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon.

L'expression (3) s'écrit pour un matériau d'épaisseur infinie :

$$I = F. N. \sigma. \lambda. T.$$
(4)

Comme il est difficile d'évaluer certains termes (F en particulier), on ne peut avoir accès de façon précise qu'au rapport d'intensités entre le niveau i d'un élément A et le niveau j d'un élément B qui permet de déterminer les rapports atomiques de surface. D'après (4), le rapport d'intensité s'écrit :

$$\frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} = \frac{N_A}{N_B} \cdot \frac{\sigma_{Ai}}{\sigma_{Bj}} \cdot \frac{T_{Ai}}{T_{Bj}} \cdot \frac{\lambda_{Ai}}{\lambda_{Bj}} \quad (5)$$

Dans le cas du fonctionnement du spectromètre ;

$$T = aE_c$$
 où E_C : Energie cinétique de l'électron analysés.
Avec 0,5 < a < 0,8. (99,100)

$$\lambda = b E_c^a$$

ďoù;

$$\frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} = \frac{N_A}{N_B} \cdot \frac{\sigma_{Ai}}{\sigma_{Bj}} \cdot \left(\frac{E_{CA}}{E_{CB}}\right)^{1+a}$$
(6)

Les valeurs de σ sont données par les tableaux de SCOFIELD (101)

d'où :

$$\frac{N_{A}}{N_{B}} = \frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} \times \frac{T_{BJ}}{T_{Ai}} \times \left(\frac{E_{CB}}{E_{CA}}\right)^{1,77}$$

Nous détaillons, dans ce qui suit, les cas où l'exploitation qualitative des spectres et l'estimation quantitive sont rendues délicates en raison d'interférences entre différentes espèces, Ti_{3p} avec $W4_f$ ou Cr_{5s} avec Pt_{4f} où de mélanges d'espèces dans le cas de W_{4f} ou de Ti_{2p} sous formes oxydes et nitrures.

3.3) Corrections dûes au mélange d'espèces dans le cas de W4f.

Le niveau W4f_{5/2-7/2} se présente sous la forme d'un doublet relativement bien résolu sur les échantillons massiques Δ W4f_{5/2-7/2} ~ 2,2 eV et en forte interaction avec le support quand le tungstène est sur Al₂O₃.

Un mélange d'espèce oxyde et nitrure de tungstène est toujours présent en surface mais on peut essayer d'évaluer la propation de phase nitrure en mesurant l'aire du pic $W4f_{7/2}$ (ou du demi pic) situé à l'énergie de liaison la plus faible et en recalculant ensuite la contribution totale du niveau $W4f_{5/2-7/2}$ grâce à la relation (6).

$$\frac{IW_{5/2-7/2}}{IW_{4f_{7/2}}} = \frac{9.80}{5.48} = 1.788$$
 (8) $\sigma W_{4f_{5/2}} = 4.32$
 $\sigma W_{4f_{7/2}} = 5.48$

d'où

$IW4f_{5/2-7/2} = 1,788 \times IW4f_{7/2}$

Le doublet W415/2-7/2 est perturbé par le signal $W5p_{3/2}$ dont la contribution peut être éliminée par la relation :

$$IW4f_{5/2-7/2} = \frac{9,80}{9,80 + 0,811} (IW4f_{5/2-7/2} + IW_{5p_{3/2}})$$

$$\sigma_{5p_{3/2}} = 0.811 \text{ d'où } IW4f_{5/2-7/2} = 0.924 (IW4f_{5/2-7/2} + IW_{5p_{3/2}})$$
 (9)

3.4 Corrections dues au mélange d'espèces dans le cas de Ti2p

On a également observé un mélange d'espèces oxydes et nitrures dans le cas des échantillons préparés sur TiO2.

Le traitement des résultats est alors identique au cas de W4f.

Il consiste à se baser sur la mesure de l'aire du 1/2 pic le moins perturbé : Ti $2p_{3/2}$ pour la forme nitrure et Ti $2p_{1/2}$ pour la forme oxyde et à reconstituer la contribution du pic total grâce aux relations. $\frac{\text{Ti2p } 1/2 - 3/2}{\text{Ti2p1/2}} = \frac{\text{T2p1/2} + \text{T2p3/2}}{\text{T2p1/2}} = \frac{2,69 + 5,22}{2,69} = 2,940$ $\frac{\text{Ti2p } 1/2 - 3/2}{\text{Ti2p3/2}} = \frac{\text{T2p1/2} + \text{T2p3/2}}{\text{T2p3/2}} = \frac{7,91}{5,22} = 1,515$

3.5 Corrections dues aux interférences entre W4f et Ti3p_{3/2}.

Dans le cas des nitrures de tungstène supportés sur TiO₂, il y a interférence entre le pic du niveau Ti $3p_{3/2}$ et la raie du tungstène quand celui-ci est sous forme oxyde aux énergies de liaisons voisines de 37,7 eV.

L'analyse qualitative puis la détermination des phases en présence est alors rendue délicate et l'estimation semi-quantitative des abondances relatives et des stoëchiométries vues de surface n'est qu'une grossière approximation.

Pour annuler la contribution du pic Ti $3p_{3/2}$, on analyse les niveaux Ti $3p_{1/2-3/2}$ d'un échantillon de TiO₂ et on détermine le rapport d'intensité I Ti $3p_{3/2}$ / I Ti $2p_{1/2-3/2}$ qui est égal à une constante $\alpha = 17$ %.

On mesurera ensuite l'aire du pic $Ti2p_{1/2-3/2}$ de l'échantillon analysé et on pourra évaluer l'intensité du pic W4f 5/2-7/2 grâce à la relation (10).

I W4f5/2-7/2 = I w4f + Ti3p - 17 I Ti2p_{1/2-3/2} (10)

Ceci n'est qu'une estimation d'autant que l'intensité du pic Ti2p de l'échantillon est sous estimée en raison du tungstène qui recouvre le support et "masque" le Ti0₂.

3-6 Corrections dûes aux interférences entre W41 et Cr5s

Le même phénomène d'interférence est observé dans le cas des échantillons à 1% Pt/Cr₃C₂. Dans ce cas, il y a interférence entre le niveau du Cr_{5s} et Pt4f_{5/2-7/2} à 71-71,7 eV. On suit la même procédure et l'on détermine que

$$ICr_{5s} = 6$$
 % $I Cr_{2p_{1/2}-3/2}$

Cette intensité est ensuite soustraite à l'aire du pic du platine $Pt4f_{5/2-7/2}$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.P. GROSS, W.F. BILLER, D.F. GREENE and K.K. KEARBY U.S. Patent 3, 370, 914 (1968)
- (2) M. SHELEF and J.T. KUMMER, AICHE 62nd Annual Meeting, Washington D.C. (1969) Paper 138
- (3) J.H. JONES, J.T. KUMMER, K. OTTO, M. SHELEF and E.E. WEAVER, Env. Sci. Techn. 5 (1971) 790
- (4) F.G. DWYER Catalysis Review 6 (2) (1972) 261
- (5) J.T. KUMMER Progress in Energy and Combustion Sci, 6 (1980)177

- J. Phys. Chim. 90 (1988) 4747

- (6) K.C. TAYLOR and J.C. SCHLATTER, J. Catal. 63 (1980) 53
- (7) H.C. YAO, H.S. GANDHI and M. SHELEF, "Metal Support and Metal additive Effects in Catalysts", B. IMELIK (Ed.) ELSEVIER, Amsterdam (1982) 159
- (8) K.C. TAYLOR, "Catalysis and Automotive Pollution Control"
 A. CRUCQ and A. FRENNET (Ed.) Elsevier, Amsterdam (1987) 97
- (9) B.J. COOPER, W.D.J. EVANS and B. HARRISON, "Catalysis and Automotive Pollution Control" A. CRUCQ and A. FRENNET (Ed.) Elsevier Amsterdam (1987)
- (10) H.S. GANDHI and M. SHELEF, "Catalysis and Automotive Pollution Control" A. CRUCQ and A. FRENNET (Ed.) Elsevier Amsterdam (1987) 199
- (11) M. PRIGENT and G. DE SOETE, SAE Paper nº 890492 (1989)
- (12) SE H.OH, J. of Catal. 124 (1990) 477

- (13) W.B. WILLIAMSON, J.C. SUMMERS and J.F. SKOWRON, SAE Paper n[•] 880103 (1988)
- (14) M. CHIRON, "Catalysis and Automotive Pollution Control"
 A. CRUCQ and A. FRENNET (Ed.) Elsevier, Amsterdam (1987) 1

(15) W.C. HECKER and A.T. BELL, J. Catal. 84 (1983) 200 85 (1984) 389

- (16) B.K. CHO, B.H. SHANKS and J.E. BAILEY, J. Catal. 115 (1989) 486
- (17) R.W. Mc CABE and C.J. WUNG, J. Catal. 121 (1990) 422
- (18) H.C. YAO and Y.F. YU YAO, J. Catal. 86 (1984) 254
- (19) Y.F. YU YAO, Ind. Eng. Chim. Prod. Res. Dev. 19 (1980) 293
- (20) H. SHINJOH, H. MURAKI and Y. FUJITANI, "Catalysis and Automotive Pollution Control" A. CRUCQ and A. FRENNET (Ed.) Elsevier Amsterdam (1987) 187
- (21) G. PIRUG, H.P. BONZEL, J. Catal. 50 (1977) 64
- (22) S.J. TAUSTER and L.L. MURRELL, J. Catal 41 (1976) 192
- (23) D. LORIMER and A.T. BELL, J. Catal. 59 (1979) 223
- (24) B. HARRISON, A.F. DI WEL and C. HALLETT, Platinum Metal Review 32 (1988) 73
- (25) M.L. POUTSMA, L.F. ELEK, P.A. IBARIA, A.P. RISCH and J.A. RABO, J. Catal. 52 (1978) 157
- (26) J.A. RABO, A.P. RISCH and M.L. POUTSMA, J. Catal. 53 (1978) 295
- (27) K. OTSUKA, M. KUNITOMI, J. Catal. 105 (1987) 525

- (28) F. SOLYMOSI, J. SARKANY and A. SCHAVER, J. Catal. 46 (1977) 297
- (29) R.F. VAN SLOOTEN and B.E. NIEUWENHUYS, J. Catal. 122 (1990) 429
- (30) M.K. UNTLAND, J. Catal. 31 (1973) 459
- (31) E.I. ALTMAN and R.J. GORTE, J. Catal. 46 (1977) 297
- (32) W. GROENENDAAL, "Catalysis and Automotive Pollution Control I" - A. CRUCQ and A. FRENNET (Editors) ELsevier, AMSTERDAM (1987) 81
- (33) M.C.F. STEEL, "Catalysis and Automotive Pollution Control II" A. CRUCQ (Editor) Elsevier, Amsterdam (1991) 105
- (34) G.J. BARNES, "Catalysts for the Control of Automotive Pollutants" Advances in chemisty series 143, ACS Washington (1975) 72
- (35) J.M. MULLER et F.G. GAULT, Bull Soc. Chim. Fr. 2 (1970) 416
- (36) J.S. SINFELT and D.J.C. YATES, Nature 229 (1971) 27
- (37) R.B. LEVY and M. BOUDART, Science 181 (1973) 547
- (38) L. LECLERCQ, "Non-metallic Pseudometals" in "Surface Properties and Catalysis by Non-Metals" J.P. BONNELLE,
 B. DELMON, E. DEROUANE Editors, Reidel Pub. Company NATO ASI series (1983) 433
- (39) S.T. OYAMA, Ph. D. Dissertation, Stanford University, Stanford CA, USA (1981)
- (40) L. VOLPE and M. BOUDART, J. Solid State Chem. 59 (1985) 332
- (41) L. VOLPE and M. BOUDART, J. Solid State Chem. 59 (1985) 348

- (42) S.T. OYAMA, J.C. SCHLATTER, J.E. METCALFE III, and J.M. LAMBERT, Jr., Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 1639
- (43) SE H. OH, B.F. FISCHER, J.E. CARPENTER, D.W. GOUDMAN, J. Catal. 100 (1986) 360
- (44) S.B. SCHWARTZ, G.B. FISCHER, L.D. SCHMIDT, J. Phys. chem. 92(1988) 389
- (45) B.A. BANSE, D.T. WICKHAM, B.E. KOEL, J. Catal. (1989) 238
- (46) R. M. LAMBERT, C.M. LOMRIE, Surf. sci. 46 (1974) 61
- (47) S. KACIMI, Thèse de l'Université de Poitiers, 7 septembre 1989
- (48) H.C. YAO and Y.F. YU YAO, J. Catal. 86 (1984) 256
- (49) Y.F. YU YAO, J. Catal. 87 (1984) 152
- (50) M. GRUNZE, C.R. BRUNDLE, D. TOMANEK, Surf. Sci. 126 (1983) 112
- (51) C. EGAWA, S. NAITO, K. TAMARU, Surf. Sci 131 (1983) 49
- (52) C.D. WAGNER, W.M. RIGGS, Handbook of X-ray Phatoelectron Spectroscopy Perkin Elmer Eds
- (53) R.J. COLTON, J.W. RABALAIS, Inorg Chim 15 (1976) 237
- (54) J.C. FUGGLE and N. MARTENSSON, J. Electron. Spectrosc. 21 (1978) 275
- (55) J.C. VEDRINE, G. HOLLINGER and T.M. DUC, J. Phys. Chem. 82 (1978) 1515
- (56) A. RODERO PhD "X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Supported Transition Metal Catalysts and Electron Transfer in Carbides, Borides and Solicides" University of South Florida (1976)

(57) M. KAMAL, Thèse de l'Université de Lille, 15 juillet 1992

- (58) J.S. LEE, L. VOLPE, F.H. RIBEIRO and M. BOUDART J. Catal. 112 (1988) 44
- (59)G. HOLLINGER, Thèse de l'Université de Lyon (1979)
- (60) B.A. DE ANGELIS, M. SCHIAVELLO, J. Solid State Chem 21 (1977) 67
- (61) Y. M. SHULGA, V.N. TROITSKII, M.I. ALVAZOV Zhumal Neorganicheskoi Khimie, 21 (1976) 2621
- (62) H. HOCHST, R.D. BRINGANS, The American Physical Society Vol . 25, nº 12 (juin 1982)
- (63) S.L. BERNASEIK, B.M. BIWER, Appl. Surf Sci. 25 (1986) 41
- (64) T.H. FLEISCH, R. HICKS, A.T. BELL, J. Catal. 87 (1984) 398
- (65) J. C. SUMMERS, A. AUSEN, J. Catal. 59 (1979) 131
- (66) P. MERIAUDEAU, J.F. DUTEL, M. DUFAUX, C. NACCACHE, Studies in Surface Science and Catalysis 11 (1982) 95
- (67) J.A. HORSLEY, J. Am. Chem. Soc. 102 (1979) 2870
- (68) X. NGUYEN DU, "Les Matériaux Réfractaires et leurs applications en MHD" Rapport Institut Français du Pétrole Division "Application, Combustion, Industrielle" D954 (1965)
- (69) PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale Ed. MASSON (1960)
- (70) G. V. GOLUBKOVA, A.P.. TEMNIKOVA, R.A. KHABIBULIN, Izv Sib. Otd Akad Nauk SSSR Ser. Khim Nauk 6 (1984) 47
- (71) C. GRESKOVICH, J.A. PALM. Ceram. Bull 59, Nº 11 (1980) 1155

- (72) V.A. LAVRENKO, A.P., POMYTKIN, Doki. Akad. Nauk SSSR, 221
 (1) (1975) 130
- (73) J.N. CLARK, R.D. GLASSON, S. AMARASIRI, A. JAYAWEERA Thermochimica Actor, 103 (1986) 193
- (74) D.W. MAC KEE, Carbon 24, n° 3 (1986) 331
- (75) V.A. LAVRENKO, Y.G. GOGOTSI, Izv. Akad Nauk SSR Neorg Mater, 21 (2), (1985) 258
- (76) J.N. CLARK, D.R. GLASSOW, A. JAYA WEERA, Revue de Chimie Minérale 24 (6) (1987) 654
- (77) R.W. STEWART, I.B. CUTLER, J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967) 176
- (78) R.N. Mc NALLY, P. BARDHAN, J. Mater. Sc. 18 (1983) 1213
- (79) R. ROEBUCK, E.G. BENNETT, E.A. ALMOND, M.G. GEE, J. Mater. Sci. 21 (1986) 2033
- (80) L.C. DUFOUR, J. SIMON, Bull Soc. Chim. Fr., 9 (1968) 3643
- (81) A.E. NEWKIRK, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 4521
- (82) G. VERTES, G. HORANYI and G. KISS, Acta Chim. Acad. Sci. Hungar 83 (2), (1974) 135
- (83) A.V. OSOKIN, I.P. MUKHLENOV, S.S. ORDANYAN,
 O.A.. DEGTYAREV, Geterog. Katal. Protsessy, Vzvesherman Filtruyushchem Sloc, (1978) 79
- (84) M. ASTIER, A. BERTRAND, S.J. TEICHNER, Bull Soc. Chim. Fr, 5-6 (1980) 205
- (85) M. ASTIER, A. BERTRAND, S.J. TEICHNER, M. LEVART,
 G. BRONOEL Bull Soc. Chim. Fr, 7-8 (1980) 311

- (86) A. OHI, K. TSUCHIMOTO, E. ISHIMATSU, H. AOYAMA,
 M. SUZUKI, N. YAMAKI, Jidosha Gijutsukai Ronbunshu
 21 (1980) 105
 Ibid 21 (1980) 111
- (87) A. VANNICE, Y-L. CHAO and R.M. FRIEDMAN, Appl. catal. 20 (1986) 91
- (88) M.J. LEDOUX and C. PHAM-HUU, Catalysis Today 15 (1992) 263
- (89) K.S. KIM, N. WINDGRAD and R.E. DAVIS, J. Am. Chem. Soc 93 (1971) 6296
- (90) G.M. BANCROFT, I. ADAMS, L.L. COATSWORTH, L.D. BENNEWITZ, J.D. BROWN and W.D. WESTWOOD, Anal. Chem. 47 (1975) 586
- (91) R.N. DIETZ, Anal. Chem.Vol. 40 nº 10 (1968) 1576.
- (92) R.M. BETHA and M.C; MEADOR, J. Chromatogr. Sci. 7 (1969) 655.
- (93) W.E. ADDISON and R.M. BARRER, J. Chem.Soc. (1955) 757.
- (94) A. AMIRNAZMI, J.E. BENSON and M. BOUDART J. Catal. 30 (1973) 55.
- (95) D.M. ROSIE, A.E. MESSNER, J.W AMY, P.A. ARGABRIGHE, Anal. Chem., Vol. 31, n^o2 (1959) 231.
- (96) R. KAISER, "Gas Phase Chromatography" Vol.3, Ed Butterworths (1963).
- (97) W.A. DIETZ, J. Of Gas Chromatogr. (1967) 6871.
- (98) J. NOVAK, "Advances in Chromatography", Ed. J.C. Gidding R.A. Keller, M. Dekker, New York 11,2 (1971) 69.

(99) M.F. EBEL, Surf. Interface Anal. 2 (1980) 173.

(100) D. BRIGGS, "Handbook of X-ray and U.V. Photoélectron Spectrocopy", D. BRIGGS (Ed), Heyden, London (1977) 153.

(101) J.H. SCOFIELD, J. Electr. Spectr. 8 (1976) 129.

